

634.946
П-21

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМЕНИ С. М. КИРОВА

На правах рукописи

Э. Э. ПАУЛЬ

**ИССЛЕДОВАНИЕ
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ДРЕВЕСИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ФЕНОЛОСПИРТАМИ**

(СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 061 563, ЛЕСОВЕДЕНИЕ)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата сельскохозяйственных наук

МИНСК, 1969 год

634-976
П-21

ИХН

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
Б С С Р

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени С.М.КИРОВА

На правах рукописи

Пров. 1969 г.

Э.Э.ПАУЛЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДРЕВЕСИНЫ,
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛОСПИРТАМИ
(Специальность 06.563, лесоведение)

218790

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой
степени кандидата сельскохозяйствен-
ных наук

БИБЛИОТЕКА БТИ
имени С.М.КИРОВА

Минск, 1969 год

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте
имени С.М.Кирова.

Научный руководитель – доктор сельскохозяйственных наук,
профессор В.Е.Вихров.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук Б.Н.Уголев.

Кандидат сельскохозяйственных наук, доцент В.П.Григорьев.

Ведущее предприятие – Минский завод строительных деталей
№ 1.

Автореферат разослан " ____ " _____ 1969 г.

Защита диссертации состоится " ____ " _____ 1969 г.
на заседании Совета Белорусского технологического института
имени С.М.Кирова, г.Минск, ул.Свердлова, 13 а, корпус 4,
аудитория 220.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ваши отзывы и замечания по автореферату просим направлять
в двух экземплярах с заверенными подписями по адресу Ученого
Совета.

Ученый секретарь

И. П. БЛИЦОВА

В В Е Д Е Н И Е

Исторические решения XXIII съезда КПСС в новый пятилетний план развития народного хозяйства СССР призваны обеспечить дальнейшее продвижение нашего общества по пути технического прогресса.

В решении многих практических задач большая роль отводится в древесине, являющейся универсальным материалом большого народнохозяйственного значения. Несмотря на широкое внедрение железобетона, пластиков и других материалов, данные статистики показывают, что заготовка и потребление древесины в различных областях народного хозяйства не только не сократилось, но продолжает расти из года в год, и по подсчетам экономистов потребность в деловой древесине к 1980 г. почти удвоится по сравнению с 1965 годом.

В современных условиях древесину широко используют в строительстве промышленных и гражданских сооружений, при гидротехнических работах, в горнорудной промышленности, мебельном производстве, в машиностроении и т.д.

Сильно возрастающее потребление и дефицит в высококачественной древесине заставляют искать радикальные пути удовлетворения нужд народного хозяйства в ней.

Потребность в древесине можно удовлетворить не только за счет увеличения объема лесозаготовок, но и путем продления сроков ее службы, улучшения физико-механических свойств, а также вовлечением в результате модификации в сферу широкого потребления малоценных древесных пород.

В общем комплексе мероприятий, направленных на решение проблемы обеспечения народного хозяйства в древесине, особое место занимает обработка древесины различными химическими реагентами; в настоящее время — это в основном пропитка алтисептинами и антипиренами с целью ее защиты от загнивания и огня. Однако области применения древесины и требования к ее качеству непрерывно расширяются, а поэтому поиски новых способов модификации свойств натуральной древесины весьма актуальны.

В последние годы как в СССР, так и за рубежом большое

внимание уделяется вопросам модификации древесины путем ее пропитки синтетическими смолами и мономерами с последующей поликонденсацией или полимеризацией их в древесине под действием термического, термо-каталитического, радиационного или другого воздействия, что позволяет получать новые древесно-пластические материалы с улучшенными по сравнению с натуральной древесиной и даже новыми ценными свойствами.

Особенностью данного этапа работ по модификации древесины полимерами является поисковый характер исследований - отыскание наиболее эффективных составов для модификации древесины и изучение свойств полученных материалов.

Настоящее исследование посвящено изучению возможности и целесообразности получения нового древесно-пластического материала на основе пропитки натуральной древесины водными растворами низкомолекулярных продуктов поликонденсации фенола с формальдегидом, так называемыми фенолоспиртами.

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и приложения.

Содержание диссертации изложено на 208 стр. машинописного текста, иллюстрированного 33 таблицами и 48 рисунками. Список использованной литературы включает 248 наименований, в том числе 60 иностранных.

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ диссертации дается описание недостатков древесины как материала и рассматриваются известные способы их устранения, а также обосновывается необходимость проведения дальнейших исследований по разработке методов улучшения и придания новых свойств древесине с целью расширения сферы ее применения.

Основными недостатками древесины являются: анизотропия свойств, гигроскопичность, размеро-формоизменяемость и снижение прочности при увлажнении, слабая стойкость к биологическим разрушителям и химически агрессивным средам, возгорание.

Придание древесине водо-влагостойкости является решающим фактором в общем комплексе мероприятий по ее модификации, так как по существу борьба с вредным действием различных физических, химических и биологических факторов, снижающих техниче-

кие свойства древесины, сводится к снижению ее гидрофильных свойств.

В работе подробно рассматриваются существующие способы защиты древесины от водо-влажпоглощения и методы, повышающие стабильность ее формы и размеров при увлажнении. В частности, подробно рассмотрены и дана критическая оценка таким методам, как внешнее покрытие древесины лаками, красками, олифой; пропитка древесины инертными к воде веществами (парафином, битумом, каучуком, серой, канифолью, воском, петролатумом, флегмой, металлическими сплавами и другими веществами); обработка древесины сахаром и сорбитом, растворам минеральных солей; методы, основанные на этерификации гидроксильных групп компонентов древесины; методы, позволяющие уменьшить гигроскопичность древесины путем ее термической обработки и пропиткой синтетическими смолами и др.

При рассмотрении указанных методов цитируются работы Чулицкого Ч.И., Лекторского М.И., Стрелачевского Н.И., Рассадной Е.И., Хухряевского П.И., Солечника Н.Я., Гавели С.В., Серовского П.С., Берлина А.А., Манмаедова И.И., Фоломина А.И., Давыдовой О.Д., Клинова И.Я., Шинкова В.П., Галлая Я.С., Андриянова К.А., Стабичова В.И., Лушазва Е.М., Стайна А., Седорга Р., Кольмана Ф. и других.

Большинство известных методов повышения влаго- и водостойкости древесины, а следовательно, и улучшения ее физико-механических свойств или малоэффективны (поверхностные покрытия, пропитка древесины инертными к воде веществами, термическая обработка), или при достаточно хорошем эффекте сложны в технологическом отношении и экономически невыгодны (этерификация, обработка формальдегидом, минеральными солями и др.).

Особое внимание в обзоре литературы уделяется исследованиям, посвященным модификации свойств натуральной древесины путем ее пропитки синтетическими смолами и мономерами и, в частности, работам Иссинского П.А., Рассадной Е.И., Иванова Ю.И., Выхрова В.Е., Царова В.Л., Чудинова Б.С., Зайвиль В.А., Маржарьянца В.П., Солечника Н.Я., Фрейдина А.С., Романова Н.Т., Павфиловой В.А., Белого В.А., Аппенкова В.Ф., Сосни-

ной А.А., Стайма А., Себорга Р., Кенага Д., Келлера Е., Гольштейна Е. и др.

Модификация древесины полимерами открывает новые возможности комплексного изменения ее свойств в желаемом направлении и получения принципиально новых древесно-пластических материалов.

В настоящее время на основе наполнения натуральной древесины полимерами предложено несколько способов получения новых материалов, отличающихся в основном видом вводимой смолы и способом инициирования процесса полимеризации или поликонденсации.

Однако наиболее рельефно определялись два основных направления: первое - модификация по радиационно-химическому и второе - по термо-химическому способам.

Материалы, полученные на основе указанных способов, отличаются повышенной водо-влажностойкостью, стабильностью формы и размеров, значительной прочностью и другими ценными качествами, имеют большие перспективы применения во многих областях промышленности и строительстве, но мало изучены и промышленная технология их получения еще недостаточно разработана.

Дальнейшие исследования в этой области должны быть направлены на совершенствование наиболее перспективных и разработку новых методов модификации древесины полимерами. При этом, как показали исследования Вихрова В.Е., Чудинова Б.С., Сосниной А.А., Стайма А. и др., наилучший эффект модификации наблюдается в том случае, если вводимые в древесину модификаторы обладают небольшим молекулярным весом и могут проникать не только в полости сосудов и межклеточные пространства, но и в клеточные стенки древесины.

ВО ВТОРОЙ ГЛАВЕ дается обоснование выбора модифицирующего агента и его характеристика, особенности изготовления опытных образцов из древесины, а также излагаются общие методические положения, принятые при проведении исследований.

• В качестве модификатора, исследуемого нами, использовались фенолоспирты - первичные низкомолекулярные продукты конденсации фенола с формальдегидом в щелочной среде.

Выбор фенолоспиртов обосновывается тем, что с точки зрения пригодности для пропитки древесины они имеют ряд преимуществ по сравнению с другими синтетическими смолами и мономерами, а именно: 1) полимерные материалы на их основе обладают высокими физико-механическими свойствами; 2) в результате проведенных опытов было установлено, что среди многих опробованных смол и мономеров фенолоспирты дали наиболее высокие результаты по стабилизации формы и размеров древесины; 3) фенолоспирты, обладая хорошей растворимостью в воде, исключают применение органических растворителей и позволяют регулировать содержание полимера в древесине путем пропитки растворами соответствующих концентраций; 4) невысокая вязкость водных растворов фенолоспиртов позволяет глубоко и равномерно пропитывать древесину даже при применении простейших методов пропитки, а также применять режимы пропитки, разработанные для водорастворимых антисептиков; 5) имеют промышленное многотоннажное производство (Кемеровский и Орехово-Зуевский заводы "Карболит") и сравнительно низкую стоимость; 6) после пропитки древесины получается материал с чистой и гладкой поверхностью, не требующей дополнительной операции по удалению наплывов и подтеков, что часто имеет место при применении более вязких синтетических смол и мономеров; 7) для инициирования процесса поликонденсации не требуется добавления катализаторов, что позволяет многократно и длительное время использовать исходные растворы, не опасаясь их загустения; 8) фенолоспирты не летучи, не огнеопасны; 9) способ получения фенолоспиртов настолько прост и не требует сложной аппаратуры, что может быть налажен на месте их потребления; 10) при нагревании фенолоспирты поликонденсируются с образованием нерастворимого, неплавкого, весьма прочного и водостойкого полимера.

В настоящей работе с целью получения стандартного продукта применялись фенолоспирты, синтезированные нами в лаборатории по рецептуре и технологии, принятой для промышленного производства с последующей проверкой их качества и соответствия техническим условиям.

Для пропитки крупногабаритных промышленных изделий применя-

лись фенолоспирты, поставляемые Кемеровским заводом "Карбо-лит".

С целью выяснения влияния содержания в древесине полимера на те или иные ее свойства для пропитки применялись водные растворы фенолоспиртов следующих концентраций: 5, 10, 20, 35 и 50%, в результате чего была получена модифицированная древесина с различной степенью содержания в ней полимера. Установлено, что зависимость между концентрацией пропитывающего раствора и содержанием полимера в древесине подчиняется сложному криволинейному закону.

В качестве объекта исследований была выбрана древесина березы, отличающаяся равномерным строением и хорошей пропитываемостью, что способствовало равномерному и глубокому распределению полимера в материалах. Кроме того, древесина березы является одной из наиболее распространенных древесных пород, но из-за ряда недостатков, например, слабая биостойкость, не находит широкого применения.

Некоторые исследования выполнялись нами и на заболонной древесине сосны.

Поскольку исследования носили сравнительный характер, то особое внимание уделялось подбору однородного исходного материала. Для этого была разработана специальная методика изготовления образцов, согласно которой по каждому виду испытаний контрольные и подлежащие пропитке образцы выбирались из одного кряжа и одной и той же возрастной зоны.

Ввиду отсутствия в период проведения нами основных экспериментальных работ специальной методики по определению физико-механических показателей модифицированной древесины и в связи с тем, что исследования носили сравнительный характер, изучение свойств модифицированной древесины проводилось по стандартной методике для натуральной древесины (ГОСТ II483-63 - ГОСТ II499-65)^{XX}.

^{XX}) Методика для определения физико-механических свойств модифицированной древесины была разработана под руководством проф. Ю. М. Иванова в 1966 г., т.е. позже начатых нами исследований.

В некоторых случаях имели место отступления от указанных ГОСТ'ов, о чем в работе дается соответствующее обоснование.

Для исследований, не предусмотренных ГОСТ'ом, методика разрабатывалась нами и исследования выполнялись на приборах собственной конструкции.

Перед пропиткой растворами фенолоспиртов образцы исходной древесины обязательно высушивались при температуре $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$ до абсолютно сухого состояния, что было необходимо для более точного определения содержания полимера в древесине.

Содержание полимера в древесине (S) определялось по приращению ее плотности в результате модификации и вычислялось по формуле:

$$S = \frac{\rho_{\text{пол}} - \rho_0}{\rho_0} \cdot 100\%,$$

где $\rho_{\text{пол}}$ - плотность древесины после модификации в абсолютно сухом состоянии;

ρ_0 - плотность исходной древесины в абсолютно сухом состоянии.

Для оценки влияния на свойства древесины только введенного полимера и исключения фактора влажности сравнительные испытания свойств натуральной и модифицированной древесины проводились в абсолютно сухом состоянии.

Однако в практическом отношении более важно оценить эффект модификации при совместном влиянии введенного полимера и эксплуатационной влажности. Поэтому основные механические показатели модифицированной древесины изучены нами также в воздушно сухом и насыщенном водой состояниях.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались общепринятым методом математической статистики.

Количество опытных образцов в каждом эксперименте взято исходя из получения точности исследований, не превышающей 5%.

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ излагается технология получения модифицированной древесины.

Технологический процесс получения модифицированной древесины на основе пропитки натуральной растворами фенолоспиртов не является сложным и состоит из следующих основных операций:

1) подготовка исходной древесины (в нашем случае изготовление образцов для различных видов испытаний и заготовок для промышленных изделий и деталей); 2) пропитка соответствующими растворами фенолоспиртов; 3) обезвоживание (сушка) пропитанных образцов; 4) термообработка при температуре 120°C с целью полной поликонденсации смолы. При получении стабилизированно-прессованной древесины перед термообработкой вводилась дополнительная операция по прессованию.

Пропитка древесины в процессе ее модификации является наиболее ответственной технологической операцией, так как от полноты и равномерности пропитки зависят свойства материала.

С целью интенсификации процесса инфильтрации пропитываемого раствора в древесину, пропитка осуществлялась по способу полного поглощения (вакуум глубиной 720-740 мм рт.ст., давление - 8-10 атм), для чего была сконструирована и изготовлена лабораторная универсальная пропиточная установка. Продолжительность вакуумирования - 20 минут, выдержка под гидростатным давлением от 0,5 до 6 часов в зависимости от размеров пропитываемых образцов и заготовок древесины.

Однако, как показали наши исследования, растворы фенолоспиртов ввиду их сравнительно невысокой вязкости (5-15 спз. в зависимости от концентрации раствора) и хорошей смачиваемости легко проникают в древесину и при применении более простых способов пропитки (вымачивание в ваннах, пропитка под атмосферным давлением с предварительным вакуумированием и др.), что очень важно при налаживании производства модифицированной древесины на местах ее потребления.

Другой важной технологической операцией является сушка пропитанных образцов и заготовок древесины, поскольку древесина в результате пропитки в значительной степени насыщается водой, содержащейся в растворах фенолоспиртов. В принципе сушку древесины, пропитанную растворами фенолоспиртов можно осуществлять принятыми в сушильном деле способами, в том числе, как показали наши предварительные опыты, и токами высокой частоты.

Вопросам сушки пропитанной фенолоспиртами древесины в

работе уделено особое внимание, поскольку сушка в данном случае имеет свои специфические особенности. При сушке древесины, пропитанной водными растворами фенолоспиртов, параллельно протекают два процесса — удаление воды и осмоление фенолоспиртов, интенсивность которых зависит от температуры. При сравнительно высоких температурах в наружных слоях древесины, раньше и лучше прогреваемых, степень поликонденсации фенолоспиртов значительно выше, чем во внутренних, вследствие чего полимер, образовавшийся в поверхностных слоях древесины, может затруднить дальнейшее удаление воды из внутренних слоев и как следствие повлечь образование глубоких трещин внутри древесины. Особенно это характерно для крупных заготовок и изделий из древесины. Следовательно, процесс удаления воды из древесины, пропитанной фенолоспиртами, должен опережать процессы поликонденсации смолы, т.е. основное количество воды должно удаляться при температуре не выше 60–75°C, при которой поликонденсация фенолоспиртов протекает медленно.

Поэтому для устранения возникновения значительных внутренних напряжений обезвоживание модифицированной древесины следует вести этапными режимами: вначале подсушивать при низких температурах, а затем досушивать высокотемпературными режимами.

Сушка опытных образцов и заготовок осуществлялась в два этапа: вначале при температуре 75°C до конечной влажности образцов 10–15% и затем при температуре 100°C до влажности 2–4%.

Для определения продолжительности сушки на каждом этапе нами была изучена кинетика обезвоживания различных по форме, размерам и степени пропитки образцов, применявшихся в наших исследованиях, на основании чего были построены кривые сушки и установлена оптимальная продолжительность обезвоживания для каждого конкретного случая. Общая продолжительность обезвоживания пропитанных образцов в зависимости от их вида и начальной влажности составила от 25 до 50 часов.

Всушенные до влажности 2–4% образцы и заготовки древе-

шины подвергались дальнейшей термообработке при температуре 120°C для полной поликонденсации введенной смолы. Применять более энергичную термообработку мы считали нецелесообразным опасаясь деструкции древесины, хотя процесс поликонденсации фенолоспиртов при более высоких температурах завершается значительно быстрее.

В качестве критерия при определении продолжительности термообработки был принят показатель предела прочности при сжатии вдоль волокон, который с увеличением времени нагрева должен повышаться, достигнув своего максимального значения при полном отверждении смолы. С этой целью из центральной части обезвоженных и термообработанных при 120°C в течение различного времени образцов и заготовок выпиливались образцы на сжатие и испытывались на предел прочности согласно требованиям ГОСТа II492-65.

На основании полученных данных была установлена зависимость времени термообработки от формы, размеров и степени наполнения образцов и заготовок древесины. Установлено, что в зависимости от вида образцов и степени их пропитки продолжительность термообработки при 120°C составляет в пределах от 0,5 до 5 часов.

В некоторых случаях для убедительности в правильности принятого метода оценки полноты поликонденсации введенной смолы степень отверждения полимера проверялась путем экстрагирования смолы из измельченного образца модифицированной древесины этиловым спиртом в аппарате Сокслетта.

На основании принятых и установленных нами оптимальных параметров процесса пропитки, обезвоживания и термообработки проводилось изготовление образцов и деталей из модифицированной древесины для лабораторных и эксплуатационных испытаний.

В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ приводится характеристика физических свойств модифицированной древесины.

Модифицированная фенолоспиртами древесина представляет собой качественно новый материал, обладающий рядом улучшенных и новых свойств по сравнению с натуральной древесиной.

Отличительной чертой этого материала по сравнению с широко известными древесными пластиками (ДСП, дельта-древесина, композиционные пластики и т.д.) является полное сохранение клеточной структуры, которая заполнена полимером.

Из физических свойств модифицированной древесины изучались: плотность, способность к влаго-водопоглощению и их кинетика, разбухание и его кинетика, а также водопроницаемость.

В таблице I приводятся результаты изучения основных физических свойств модифицированной древесины.

Из таблицы видно, что пропитка древесины фенолоспиртами значительно изменяет многие ее физические свойства.

Плотность модифицированной древесины возрастает пропорционально количеству введенного полимера. Однако это увеличение сравнительно невелико и в случае применения высококонцентрированного раствора (50%) составляет всего 35-40%.

Водопоглощение древесины в результате модификации снижается в 3,3 раза, гигроскопичность в 1,6 раза. Особенно резко падает водопроницаемость, которая меньше, чем у натуральной древесины в 8,8 раза.

На основании экспериментальных данных выведены эмпирические зависимости между содержанием полимера в древесине и ее водо-влагопоглощением и дано объяснение физической сущности наблюдаемых явлений.

Кроме того, результаты экспериментов позволили построить диаграмму зависимости равновесной влажности модифицированной древесины от содержания в ней полимера и относительной влажности окружающего воздуха.

На основании теоретических расчетов и последующей опытной проверки выведена формула для определения максимальной водоемкости модифицированной древесины в зависимости от ее плотности и содержания полимера.

При изучении кинетики водо- и влагопоглощения установлено, что пропитка древесины фенолоспиртами не только уменьшает абсолютные значения максимального водо- и влагопоглощения, но значительно уменьшает и процессы диффузии воды в древеси-

ну: чем выше степень содержания полимера в древесине, тем больше требуется времени для достижения образцами равновесной влажности при влагопоглощении или максимального насыщения водой в процессе водопоглощения, т.е. модифицированная древесина обладает большей инертностью к воде. Особенно это заметно проявилось при изучении динамики изменения влажности натуральной и модифицированной древесины на открытом воздухе (под навесом) в течение года в условиях г.Минска. В результате было установлено, что годовая амплитуда колебаний влажности модифицированной древесины березы уменьшается более, чем в 5 раз (таблица 2).

Весьма ценным свойством модифицированной древесины является ее сравнительно высокая стабильность формы и размеров. Причем, значительный стабилизирующий эффект наблюдается даже при небольшом содержании полимера в древесине: при содержании около 5% полимера разбухание в воде уменьшается в 2 раза, а при 10-15% - более, чем в 5 раз.

Установлено, что введение в древесину полимера в целях стабилизации свыше 10-15% нецелесообразно, поскольку дальнейшее увеличение его содержания не оказывает заметного стабилизирующего эффекта. Это объясняется тем, что при введении в древесину 10-15% полимера почти весь он находится в клеточных стенках, а при более высоком содержании осаждается также и в полостях клеток, где мало влияет на снижение разбухания древесины.

В условиях атмосферного увлажнения модифицированная фенолоспиртами древесина может характеризоваться как практически размероустойчивый материал, поскольку годовая амплитуда изменения ее размеров не превышает 0,8% (табл.2), в результате чего колебания размеров в течение года по сравнению с натуральной древесиной приобретают сглаженный, менее рельефный характер (рис.1).

Стабилизирующий эффект фенолоспиртов основан прежде всего на их способности проникать в клеточную стенку древесины и увеличивать в процессе пропитки ее объем. Последующее образование полимера внутри клеточной стенки в результате

Физические свойства древесины березы, модифицированной фенолоспиртами

Таблица 1.

Характер обработки древесины	Плотность, г/см ³		Сомер-жане		Влагопоглощение		Водопоглощение		Максимальное разбухание при водопоглощении, %		Водопроницаемость в радиальном направлении, см ³ /сутки	
	до модификации	после модификации	поперечная	по продольной	за 60 суток, %	за 30 суток, %	в тангентальном направлении	в радиальном направлении	по объему	направлению	по объему	направлению
Немодифицированная	0,633	-	-	-	29,5	118,9	12,3	8,4	21,7	0,68	-	-
Пропитанная 5%-ным раствором фенолоспиртов	0,632	0,656	3,8	-	94,5	6,9	5,0	12,2	-	-	-	
Пропитанная 10%-ным раствором фенолоспиртов	0,642	0,679	5,7	26,5	80,9	4,4	3,1	7,6	-	-	-	
Пропитанная 15%-ным раствором фенолоспиртов	0,643	0,691	7,4	-	76,0	3,5	2,5	6,1	-	-	-	
Пропитанная 20%-ным раствором фенолоспиртов	0,643	0,711	10,5	22,2	70,5	2,7	2,0	4,8	-	-	-	
Пропитанная 30%-ным раствором фенолоспиртов	0,644	0,735	14,1	-	58,9	2,4	1,8	4,2	-	-	-	
Пропитанная 40%-ным раствором фенолоспиртов	0,638	0,776	21,7	20,5	48,8	2,1	1,6	3,7	-	-	-	
Пропитанная 50%-ным раствором фенолоспиртов	0,634	0,860	35,4	18,1	36,9	2,1	1,6	3,7	0,08	-	-	

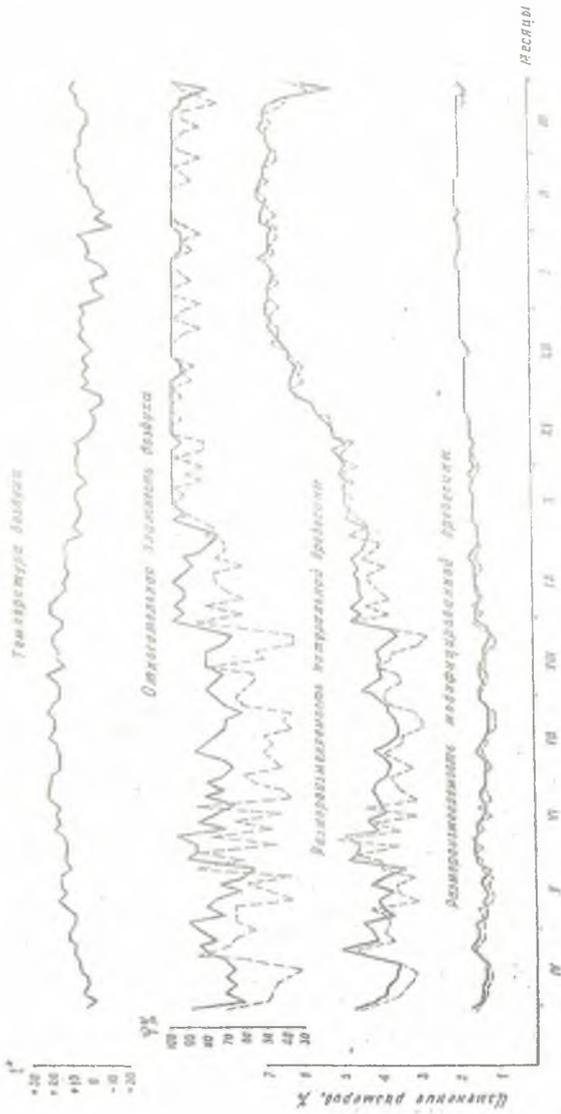


Рис. 1. Колебания размеров натуральной и модифицированной древесины в тангентальном направлении при выдерживании на открытом воздухе в течение года. Сплошная линия — внутренние наблюдения (00-7), пунктирная — веберные (19-00). Температура воздуха дана среднесуточной.

807812

Влияние пропитки древесины растворами фенолоксилиров на изменение ее влажности и размеров при нахождении на открытом воздухе (под навесом) в течение года.

Таблица 2

Порода	Характер обработки древесины	Содержание влаги, %		Абсолютная влажность древесины, %		Годовая амплитуда колебаний влажности, %		Удельные размеры годовых колебаний, %		Годовая амплитуда колебаний размеров, %	
		минимум	максимум	минимум	максимум	минимум	максимум	минимум	максимум	минимум	максимум
Сосна	Непропитанная	-	22,1	8,8	13,3	7,0	2,7	4,3			
	Пропитанная 10%-ным раствором фенолоксилиров	9,7	14,1	5,6	8,5	3,9	1,5	2,4			
	Пропитанная 25%-ным раствором фенолоксилиров	26,2	7,0	3,7	3,3	1,8	1,0	0,9			
Береза	Непропитанная	-	22,5	6,0	16,5	7,4	2,2	5,2			
	Пропитанная 10%-ным раствором фенолоксилиров	7,7	13,2	4,0	9,2	3,4	1,3	2,1			
	Пропитанная 25%-ным раствором фенолоксилиров	17,3	7,8	4,6	3,2	2,0	1,2	0,8			

термической обработки фиксирует размеры древесины в набухшем состоянии и тем самым уменьшает размероизменяемость древесины в процессе ее водо- и влагопоглощения.

В работе теоретически обосновано и экспериментально доказано, что пропитка древесины фенолоспиртами позволяет устранить только деформации разбухания, вызываемые влагой, образующейся в субмикрокапиллярах древесины в результате капиллярной конденсации.

Предотвратить разбухание древесины, вызываемое адсорбционной влагой (5-6%), пропиткой фенолоспиртами невозможно, поскольку эта влага заполняет те субмикрокапилляры, в которых из-за величины молекул попадание и осмоление фенолоспиртов затруднено.

Кроме того, показано, что при применении феноло-формальдегидных смол с целью стабилизации формы и размеров древесины наилучший стабилизирующий эффект дает смола с низкой степенью поликонденсации, что объясняется их лучшим проникновением в клеточную стенку. Установлено, что зависимость между степенью поликонденсации смолы и соответствующим стабилизирующим эффектом подчиняется экспоненциальному закону.

Проведенные исследования показали также, что фенолоспирты успешно могут применяться для стабилизации размеров не только натуральной, но и прессованной древесины. Низкая формоустойчивость прессованной древесины ограничивает области ее применения. Поэтому изыскание эффективных способов стабилизации ее размеров является важной практической задачей.

В работах Рассединой Е.Н., Белого В.А., Анненкова В.Ф. показано, что введение полимерных наполнителей в прессованную древесину является одним из радикальных путей стабилизации размеров, повышения водо-влагостойкости и нагрузочной способности деталей машин из прессованной древесины.

Пропитка древесины фенолоспиртами с последующим ее прессованием позволила получить стабилизированно-прессованную древесину, максимальная распрессовка которой при нахождении в воде составляет всего лишь 7-8%, в то время как прессованная непропитанная распрессовывается почти полностью.

В ПЯТОЙ ГЛАВЕ диссертации излагаются результаты механических испытаний полученного материала.

Механические характеристики модифицированной древесины являются весьма важным критерием оценки эффективности модификации.

В процессе выполнения работы были изучены следующие механические свойства модифицированной древесины: твердость, прочность при сжатии, статическом и ударном изгибах, скалывание и модуль упругости при статическом изгибе, цифровые показатели которых приведены в таблице 3.

По результатам наших исследований на основании обработки экспериментальных данных в диссертации проведены графические зависимости влияния содержания полимера на механические свойства и дано математическое выражение полученных зависимостей. При этом установлено, что между прочностью модифицированной древесины и содержанием в ней полимера существует высокая корреляционная зависимость.

Модификация древесины фенолоспиртами по равному влияет на различные виды прочности. Наиболее значительно возрастает твердость модифицированной древесины, которая превышает твердость натуральной в 2,7 раза; предел прочности при сжатии вдоль волокон увеличивается в 1,6 раза; скалывание повышается в 1,2 раза.

Предел прочности при статическом изгибе натуральной и модифицированной древесины при испытании в абсолютно сухом состоянии практически одинаков, хотя, как видно из таблицы 3, при значительном содержании полимера сопротивление статическому изгибу модифицированной древесины незначительно, примерно на 4,3%, меньше, чем у контрольных образцов. Однако это снижение не является достоверным.

Модуль упругих деформаций при статическом изгибе возрастает незначительно — в 1,1 раза.

Отрицательным явлением при модификации древесины фенолоспиртами является падение удельной работы при ударном изгибе древесины. По нашим данным, удельная работа при ударном изгибе древесины березы при максимальном содержании полимера

Натуральная	-	636	418	286	950	519	181	1617	1098	589	0,50	0,41	168	89	109
Пропитанная 10%-ным раствором ФС	5,4- -8,1	871	610	403	1149	766	373	1368	1181	702	0,45	0,38	-	-	113
Пропитанная 20%-ным раствором ФС	13,8- -17,5	1048	749	612	1282	966	457	1611	1230	768	0,44	0,33	-	-	120
Пропитанная 35%-ным раствором ФС	22,2- -28,5	1380	965	708	1354	996	607	1561	1275	998	0,36	0,32	-	-	124
Пропитанная 50%-ным раствором ФС	36,7- -42,2	1704	1275	925	1363	1124	758	1547	1368	1098	0,30	0,28	193	118	133
		267,9	305,0	323,4	164,3	216,3	418,7	95,7	124,6	136,4	60,0	68,3	114,9	132,6	122,0

Примечание: в числителе даны абсолютные значения прочности, в знаменателе — в процентах к прочности натуральной древесины; W_с — абсолютно сухое состояние древесины, W_в — воздушно-сухое состояние, W_м — при максимальной влажности.

тура гриба *Coniophora cerebella*, полученная из ЦНИИМОД и размноженная на кафедре древесиноведения БТИ им.С.М.Кирова. Степень разрушения определялась по потере массы образцов после 4-х месячного их выдерживания на указанной культуре.

Исследования показали (таблица 4), что модифицированная древесина обладает высокой стойкостью против гниения.

Таблица 4.

Результаты сравнительных испытаний на биостойкость натуральной и модифицированной фенолоспиртами древесины

Характер обработки	Содержание полимера, %	Потеря массы древесины через 120 суток, %	Обрастание мицелием
Натуральная древесина	-	56,8	Полное
Пропитанная 5%-ным раствором ФС	5,6	1,8	Незначит.
Пропитанная 10%-ным раствором ФС	10,8	1,2	Отсутств.
Пропитанная 35%-ным раствором ФС	28,7	0,9	Отсутств.
Пропитанная 50%-ным раствором ФС	46,2	1,0	Отсутств.

Если за время опыта образцы из натуральной древесины полностью обрастали мицелием гриба, утратили механическую прочность и потеряли в массе более, чем наполовину (56,8%), то пропитанные уменьшились в массе не более как на 0,9-1,8% и полностью сохранили свою прочность. Причем, значительная биостойкость наблюдается уже при пропитке древесины 5%-ным раствором фенолоспиртов (потеря массы - 1,85%).

Полное отсутствие внешних признаков разрушения и гниения внутри древесины при рассмотрении под микроскопом позволяет рассматривать незначительную потерю массы модифицированными образцами не как разрушение древесины грибом, а как

уменьшение массы образцов в результате различных физических и механических воздействий, неизбежных в процессе опыта (сушка, удаление мицелия с нижней поверхности образцов, взвешивание и др.).

Защитный эффект такой древесины объясняется отсутствием достаточного количества в ней воды и воздуха, необходимых для роста и развития грибов, а также присутствием следов свободного фенола.

Исходя из результатов микологических исследований, можно сделать вывод, что пропитка древесины фенолоспиртами придает ей абсолютную грибостойкость.

В СЕДЬМОЙ ГЛАВЕ на основании теоретических предпосылок и полученных экспериментальных данных рассматриваются области возможного эффективного применения модифицированной фенолоспиртами древесины и технико-экономические соображения.

Модифицированная древесина может найти применение прежде всего в машиностроении, где требуется высокая точность обработки деталей и их формоустойчивость; например, для изготовления моделей в литейном производстве, где обычная древесина из-за увлажнения во время пребывания в формовочных землях изменяет свою форму и размеры.

Производственные испытания показали, что в машиностроении модифицированная древесина может быть применена в качестве материала для подшипников скольжения и различных направ. лющих, работающих в условиях абразивной среды и затрудненной смазки. В частности, подшипники из модифицированной древесины успешно могут эксплуатироваться в роликоопорах ленточных транспортеров для подачи абразивных материалов (цемента, песка, угольной пыли, формовочной земли и др.), в текстильных машинах, в сельскохозяйственных машинах и других случаях, заменяя дефицитные и дорогостоящие материалы.

В строительстве модифицированная древесина может эффективно применяться в тех случаях, где деревянные элементы конструкций или детали подвергаются периодическому или постоянному увлажнению (оконые переплеты, витражи, паркет, градирни, морские эстакады, мосты, элементы конструкций цехов и

оборудования химических производств и т.д.). Проверка эксплуатационных качеств паркета, изготовленного из модифицированной древесины мягких лиственных пород и уложенного в одном из производственных цехов Бобруйского ФанДОК'а показала что несмотря на тяжелые условия эксплуатации (периодическое увлажнение, постоянное истирание), пол из модифицированного паркета находится в лучшем состоянии по сравнению с паркетом из древесины дуба.

В судостроении модифицированная древесина может быть использована для изготовления переборок, зашивки бортов, устройства палубных настилов и подшипников гребных валов.

Испытания модифицированной древесины на пробивное напряжение показали, что модифицированная древесина обладает хорошими диэлектрическими свойствами и может применяться в электротехнических машинах и аппаратах.

По данным лабораторных исследований, выполненных кафедрой органической химии БТИ им.С.М.Иерова и результатам промышленно-испытаний на комбинате "Бевефоникаль" (г.Монтегорск, Мурманской обл.), установлено, что модифицированная древесина успешно может применяться для изготовления катодных диафрагм в электролизных ваннах при производстве никеля.

Особенно эффективно применение модифицированной древесины в строительстве градирен - водоохлаждающих устройствах тепловых электростанций. Основным материалом для сооружения градирен в настоящее время служат древесина. Однако амортизационный срок службы обычной древесины в градирнях (в оросителе) не превышает 5-6 лет. Применение модифицированной древесины позволит повысить эксплуатационный срок оросителей градирен как минимум в 4-5 раз.

Экономический расчет, приведенный в диссертации, показывает, что в этом случае ежегодная экономия по стране составит около 6 млн.руб.

В настоящее время производство древесины, модифицированной фенолоспиртами, для наиболее ответственных элементов конструкций градирен налаживается на одной из крупнейших тепловых электростанций СССР - Минской ТЭЦ-3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В итоге проведенных исследований по изысканию возможности модификации древесины фенолоспиртами с целью улучшения ее физико-механических свойств получены следующие результаты.

1. Доказана возможность и целесообразность улучшения комплекса физико-механических свойств натуральной древесины путем пропитки феноло-формальдегидным олигомером - фенолоспиртами.

2. Разработана принципиальная технология получения модифицированной древесины на основе пропитки натуральной фенолоспиртами.

3. Изучено влияние модификации древесины фенолоспиртами на ее основные физические свойства, в результате чего установлено, что модифицированная древесина обладает повышенной водо-влажностойкостью, значительной стабильностью формы и размеров и замедленными процессами диффузии воды. Плотность при этом возрастает на 30-40%.

4. Показано, что наилучшая влагостойкость и высокая стабилизация размеров модифицированной древесины обнаруживается при ее службе в условиях переменного увлажнения.

5. Теоретически обосновано и экспериментально доказано, что высокая и устойчивая во времени стабилизация формы и размеров модифицированной древесины объясняется способностью фенолоспиртов проникать в клеточные стенки древесины и изменять их физическое состояние. Найдена зависимость между степенью поликонденсации феноло-формальдегидных смол и их стабилизирующим эффектом.

6. Установлена принципиальная возможность применять фенолоспирты для стабилизации размеров и упрочнения прессованной древесины.

7. Изучено влияние модификации на механические свойства древесины. Показано, что механические свойства модифицированной древесины находятся в линейной зависимости от содержания полимера.

Наибольшее влияние модификация оказывает на твердость древесины и предел прочности при сжатии вдоль волокон, меньше

на скалывание. Предел прочности при статическом изгибе практически не изменяется. Возрастание модуля упругости указывает на повышенную жесткость материала. Прочность на удар модифицированной древесины с увеличением содержания полимера уменьшается. Однако это снижение становится достоверным при пропитке древесины растворами фенолоспиртов в 20-30% и выше.

8. Сравнительные испытания механических свойств натуральной и модифицированной древесины во влажном состоянии показали, что в этом случае эффект модификации оказывается значительно большим, чем в абсолютно сухом состоянии. Это обстоятельство надо отнести исключительно за счет меньшего влияния влажности на прочность модифицированной древесины.

9. Микологические исследования показали, что модифицированная древесина абсолютно не поддается воздействию дереворазрушающих грибов.

10. Результаты наших исследований дают нам основание полагать, что модифицированная фенолоспиртами древесина может успешно применяться в ряде областей промышленности и строительстве, особенно в тех случаях, где от материала требуется водо-влажностойкость, стабильность размеров, стойкость к биологическим, химическим и атмосферным воздействиям.

11. Экономический подсчет показывает, что применение модифицированной древесины только при строительстве и ремонте градирен позволит по стране ежегодно экономить около 6 млн. руб. и более 40 000 м³ сортовых пиломатериалов.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Снижение набухания древесины растворами фенолоспиртов. Сб. "Вопросы лесоводства и лесоведения". Минск, "Высшая школа", 1965.
2. Модифицированная древесина и перспективы ее использования. Минск, Изд. ИНТИП, 1966.
(В соавторстве с В.Е. Вихровым, Ю.И. Холькиным, М.Э. Эрдман).

3. Уменьшение размеров изменчивости древесины на открытом воздухе. Сб. "Вопросы лесоводства и лесоэксплуатации". Минск, "Высшая школа", 1967.
4. Модификация свойств натуральной древесины пропиткой синтетическими смолами. "Совершенствование техники и технологии производства" (тезисы докладов научно-технической конференции БТИ им.С.И.Кирова). Минск, 1967. (В соавторстве с В.Е.Вихровым).
5. Модификация древесины синтетическими смолами. Сб. "Вопросы лесного хозяйства, лесной и химической промышленности". Минск, "Высшая школа", 1967. (В соавторстве с В.Е.Вихровым).
6. Модификация древесины синтетическими смолами. Журн. "Деревообрабатывающая промышленность", 1968, № 5. (В соавторстве с В.Е.Вихровым).
7. Физико-механические свойства древесины, модифицированной фенолоспиртами. "Получение и применение в народном хозяйстве пластифицированной древесины и изделий из нее". Рига, 1968. (Тезисы доклада).
8. Улучшение физико-механических свойств древесины путем ее модификации полимерами. Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции молодых ученых 23-25 декабря 1968 г. Гомель.
9. Физико-механические свойства древесины, модифицированной фенолоспиртами. Сб. "Получение и применение в народном хозяйстве пластифицированной древесины и изделий из нее". Рига, (в печати).
10. Исследование биостойкости древесины, модифицированной фенолоспиртами. Киев, УкрНИИМОД, (в печати).
11. Новые методы улучшения свойств древесины. (В соавторстве с В.Е.Вихровым, С.И.Карповичем и Ю.В.Вихровым. Народная Республика Болгария, в печати).

Основные результаты работы доложены и
обсуждены на следующих научно-технических конференциях

1. Научно-техническая конференция, посвященная 50-летию Великой Октябрьской социалистической революции, БТИ им.С.М.Кирова, Минск, 1967.
2. Всесоюзное совещание "Получение и применение в народном хозяйстве пластифицированной древесины и изделий из нее", Рига, ноябрь, 1968.
3. Республиканская научно-техническая конференция молодых ученых, Гомель, декабрь, 1968.
4. Научно-техническая конференция Белорусского технологического института им.С.М.Кирова по итогам научных работ за 1968 год, Минск, 1969.

АТ 11923. Зан 206, Тир. 150 экз., 25.9.1969 года,
БТИ имени С.М.Кирова, г. Минск, Свердловца 13.