

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ.

И.В.Довгань, И.Н. Аксенова (ОГАСА, Одесса, Украина).

Модификация мягких пород древесины полимерами для получения новых композиционных материалов приобретает все большее значение в связи с расширением объема применения этих материалов в строительстве [1]. Однако технологические аспекты получения композитов имеют ряд не до конца выясненных особенностей и требуют уточнения [2,3].

В данной работе исследована возможность получения древесно-полимерных композиционных материалов с помощью малотоксичных фенолальдегидных связующих для их использования при получении пиломатериалов.

Для выяснения технологических режимов получения композитов обработку древесины проводили так, чтобы обеспечить равномерное повышение физико-механических показателей древесины по всей длине образца.

В качестве исходного материала для изготовления экспериментальных образцов использовали древесину березы с влажностью 5-7 %. Образцы плотностью 480-485 кг/м³ изготавливали размерами 20x20x200 мм. Часть образцов пропитывали смолами в абсолютно сухом состоянии, часть - после частичного увлажнения.

Для получения древесно-полимерных композитов использованы малотоксичные смолы марок СФ-3024 "Б" и СФ-3024 "Б-20", алкилрезорцинформальдегидная смола ДФК [4] и фракции фенолоспиртов, характеристика которых дана в табл. I.

Фенолформальдегидные смолы марок СФ-3024 "Б" и СФ-3024 "Б-20" являются стандартными для производства древесноволокнистых плит. По физико-химическим свойствам смола марки СФ-3024 "Б-20" не отличается от смолы СФ-3024 "Б", за исключением содержания в ней сухого остатка (см. табл. I).

МФФ-модифицированная фенолальдегидная смола на основе лигнина водорослей с низким содержанием фенола и формалина, изготовлена на кафедре химии и экологии Одесской Государственной Академии строительства и архитектуры [5].

В опытах использованы также фенолоспирты СФ НПО "Азот" (г. Днепропетровск) и фенолоспирты ВСФ, полученные при экстракции водорослевого сырья по методу, разработанному в ОГАСА [5]. Кроме феноло-

спиртов в опытах применяли спиртовой раствор фенолалкилрезорциновой смолы ДФК-12.

Таблица I

Характеристика использованных смол

Вид смолы	! Сухой остаток ! % !	! Вязкость ! по ВЗ-4, с !	! Свободный ! фенол, % !	! Свободный ! формальде- ! гид, %
СФ-3024 "Б-20"	25,0	12,0	0,05	0,1
СФ-3024 "Б"	36,0	17,0	0,05	0,1
МФФ	34,0	15,0	0,03	0,08
ДФК-12	32,6	14,0	0,05	0,1
СФ	50,4	15,0	0,36	0,1
БСФ	52,0	15,0	0,06	0,1

Эта смола представляет собой продукт ступенчатой концентрации фенола и алкилрезорциновой фракции водорастворимых фенолов с формальдегидом в присутствии гидроксида натрия [4].

Для изучения режимов, обеспечивающих наиболее равномерную обработку древесины березы, мы изучали кинетику ее обработки в зависимости от следующих основных факторов: полимерного состава композита, исходной влажности древесины в пределах от 0 до 25 %, продолжительности процесса обработки в пределах 0,5 - 24 ч, давления жидкости

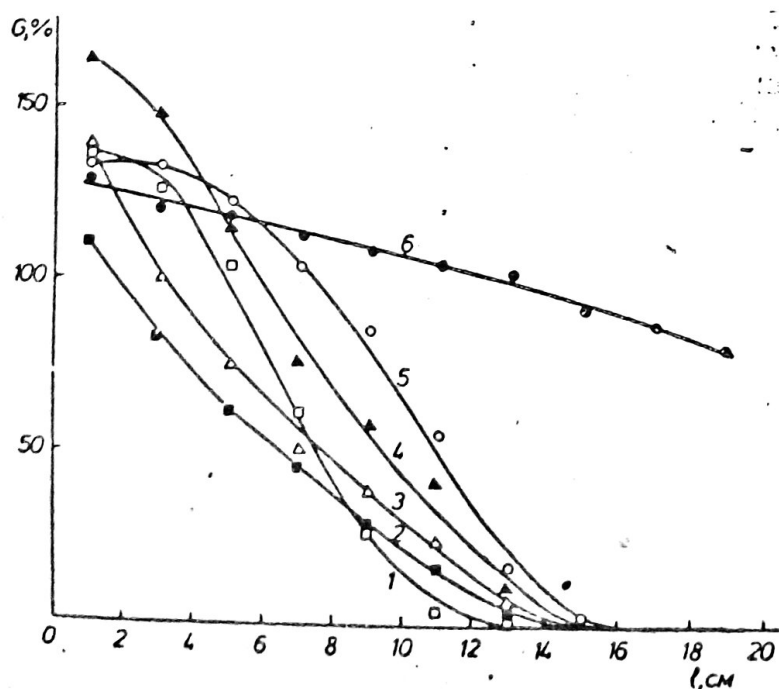
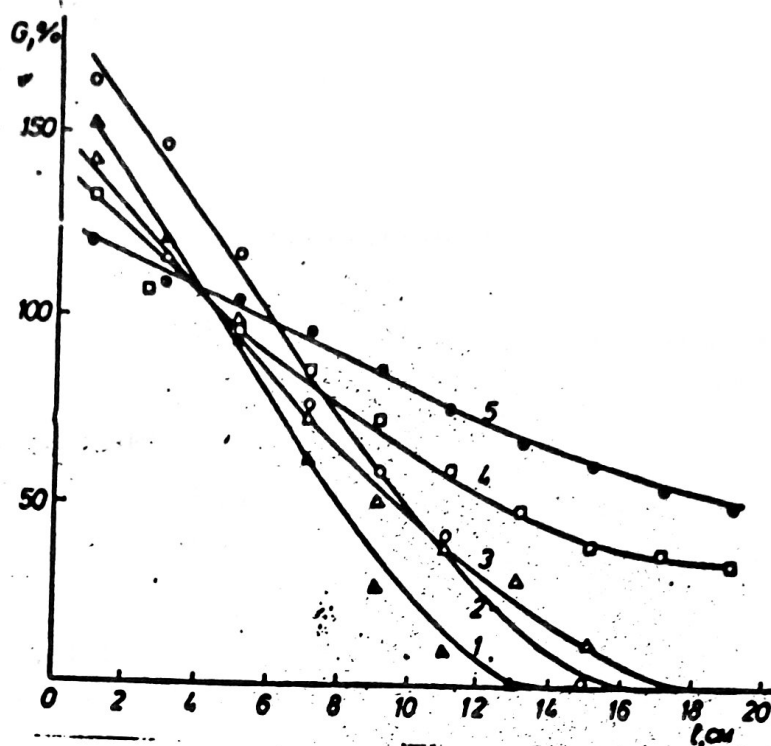


Рис. I Зависимость степени обработки древесины G по длине образца l от видов смолы: 1 - СФ-3024 "Б-20"; 2 - МФФ; 3 - БСФ; 4 - СФ; 5 - СФ-3024 "Б"; 6 - ДФК-12. Параметры обработки: влажность 0%, давление 0,1 МПа; время - 2 ч.

Рис. 2. Зависимость степени обработки древесины G по длине образца l от исходной влажности:
 1 - 6,4 %; 2 - 0 %;
 3 - 10 %; 4 - 15 %; 5 - 24%
 Параметры обработки:
 давление 0,1 МПа;
 время 2 ч.



от 0,1 до 1 МПа.

Перед обработкой испытываемые образцы покрывали защитным слоем эпоксидной смолы ЭД-15 с 10% отвердителя - полиэтиленоламина - за исключением одной торцевой поверхности, предназначенной для введения полимера, и вакуумировали в течение 30 мин.

Для определения равномерности обработки древесины смолами обработанные образцы разделяли по длине на 10 равных частей - сегментов (рис.1-4), степень обработки (G) которых определяли отношением массы поглощенной смолы к массе исходной древесины в абсолютно сухом состоянии (%):

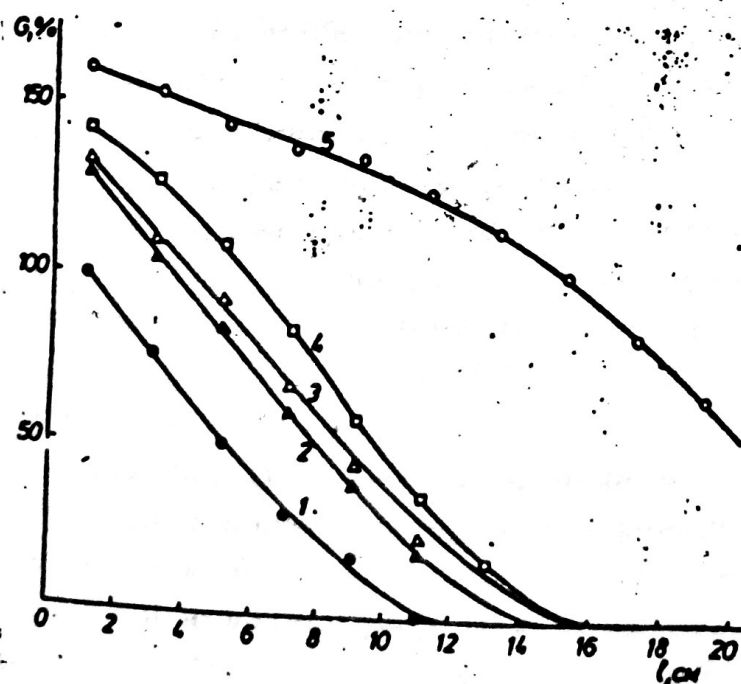


Рис. 3. Зависимость степени обработки древесины G по длине образца l от продолжительности обработки:

1 - 0,5 ч; 2 - 1 ч; 3 - 2 ч;
 4 - 5 ч; 5 - 24 ч

Параметры обработки:
 влажность 0%; давление 0,1 МПа

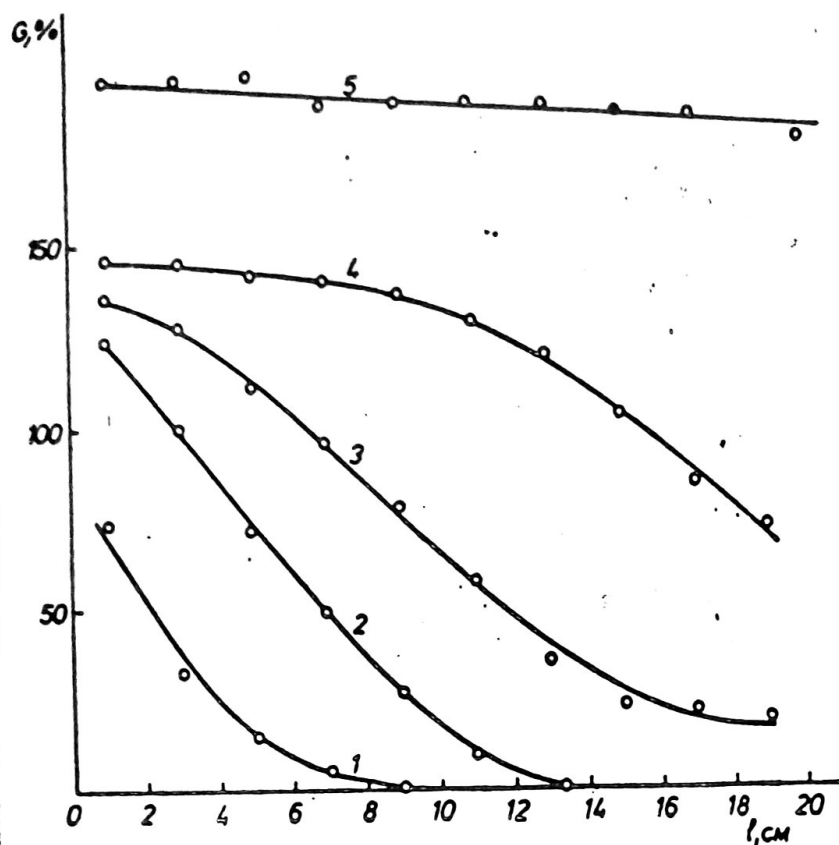


Рис. 4. Зависимость степени обработки древесины G по длине образца от избыточного давления жидкости:

1 - 0 МПа; 2 - 0,2 МПа;
3 - 0,4 МПа; 4 - 0,8 МПа;
5 - 1 МПа.

Параметры обработки:
влажность 0 %;
время - 2 ч.

$$G = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \cdot 100 \% \quad (1)$$

где - M_1 - масса сегмента абсолютно сухой исходной древесины, г;

M_2 - масса сегмента обработанной смолой древесины, г.

Равномерность обработки древесины (P) оценивали отношением степени обработки конечного сегмента образца к начальному (%):

$$P = \frac{G_k}{G_n} \cdot 100 \% \quad (2)$$

где G_k - степень обработки конечного сегмента обработанного образца, %;

G_n - степень обработки начального сегмента обработанного образца, %.

Максимальная (100%) равномерность обработки древесины наступает при условии $G_k = G_n$; если $G_k = 0$, равномерность обработки отсутствует.

Физико-механические свойства (водостойкость, твердость) обработанной древесины определяли после отверждения смолы при температурах 120-150°C в соответствии с требованиями ГОСТа И1488-85 и И1498-85.

Исследования показали, что основные технологические затруднения появляются при обработке древесины фенолальдегидными полимерами в виде водных растворов, так как не удается достичь равномерности введения полимерного состава в древесину. Это связано, по-видимому, с разбуханием элементов торуса и аспирации части пор клеточной стенки древесины. Выбранные фенолальдегидные полимеры (см. табл. I) за время обработки, равное 2 ч, при давлении 0,1 МПа проникают в абсолютно сухую древесину через торцовую поверхность лишь на некоторую глубину образца (см. рис. I).

При анализе результатов обработки древесины березы выбранными полимерными составами (см. табл. I) и при определенных режимах установлено, что наибольшая равномерность обработки по длине образца наблюдается в случае спирторастворимой смолы ДФК-12 и составляют 59 % (см. рис. I, кривая 6). По-видимому, это обусловлено применяемым растворителем — смола ДФК-12 является спиртовым раствором продуктов конденсации алкилрезорцинов (см. табл. I). Выбранные водорастворимые смолы (см. табл. I) в указанных условиях не обеспечивают равномерность обработки абсолютно сухой древесины по длине образцов (см. рис. I, кривая I-5).

При изучении влияния влажности на процесс обработки древесины использовали раствор фенолоспиртов в 50%-ной концентрации.

Полученные данные (см. рис. 2) свидетельствуют о том, что при влажности древесины выше 15 % фенолоспирты распределяются более равномерно, хотя максимально возможное содержание полимера с ростом влажности древесины снижается из-за насыщения клеточной степени древесины водой. Так, максимальная степень обработки образцов с исходной влажностью 10% по сравнению с абсолютно сухой древесиной уменьшалась на 21%, а для образцов с влажностью 24% — на 45%. Наивысшая равномерность обработки получена для образцов с влажностью 24 % (см. рис. 2) и равна 42 %.

Процесс обработки древесины водными растворами смолы длительный и лишь в течение 20-24 ч выявляется равномерность распределения фенолоспиртов по всей длине образца, о чем свидетельствует показатель равномерности обработки, равный 42% при максимальной степени пропитки начальных сегментов, составляющей 160%, и конечных — 67% (см. рис. 3, кривая 5). В данном случае может происходить также селективная сорбция воды клеточной стенкой, поэтому с практической точки зрения значительно увеличивать время обработки нецелесообразно.

На степень и равномерность обработки древесины фенолальдегидными полимерами существенно влияет давление внутри колбы для обработки (см.рис.4).Так, при избыточном давлении, равном 1 МПа, за 2 ч обработки равномерность ее по всей длине образца составляет 88,7 % при степени обработки начальных сегментов, равной 195%, и конечных - 173%.Содержание полимера в древесине при указанном режиме составило 70-80% от массы абсолютно сухой древесины.Обработки древесины березы фенолоспиртами с их поликонденсацией позволяет получить материал, который по ряду физико-механических свойств значительно превосходит исходную древесину [6].Наибольшее влияние обработка фенолоспиртами оказывает на повышение водостойкости и твердости древесины.Из рис.5 (кривая 1 и 2) видно, что с изменением содержания полимера в древесине от 0 до 70% объемное разбухание образцов за 24 ч уменьшается с $16 \pm 2,9$ до $5,5 \pm 0,8$ %, водопоглощение соответственно - с $58 \pm 5,4$ до $17,8 \pm 3,9$ % (указаны средние арифметические и их границы 95%-го доверительного интервала).

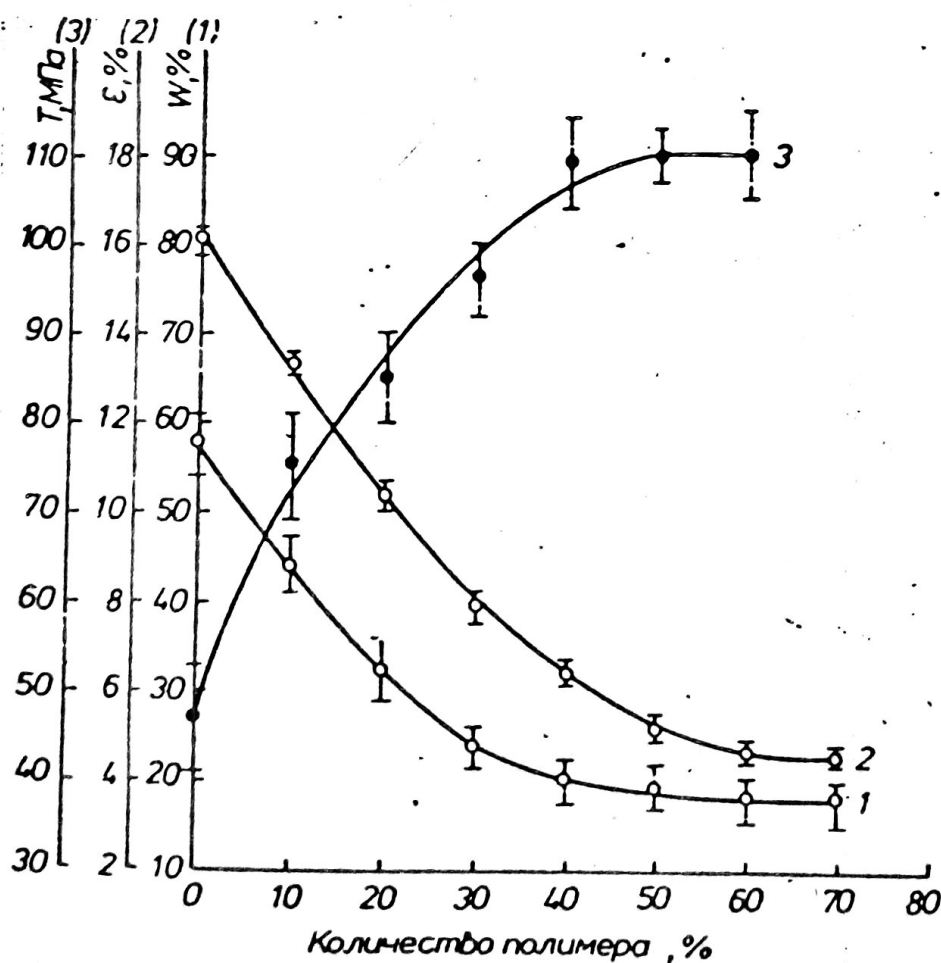


Рис.5.Зависимость физико-механических свойств модифицированной древесины березы от количества введенного полимера:
 1- водопоглощение за 24 ч; 2-разбухание по толщине за 24 ч:(E); 3- торцовая твердость (T), МПа.
 Параметры обработки: влажность С%; давление 1 МПа; время 2ч; Температура отверждения смолы- 140° в течение 2 ч.

Особенно резкое уменьшение водопоглощения и разбухания образцов наблюдается при содержании полимера, равном 40-50% (см.рис.5). Дальнейшее повышение содержания полимера в древесине неэффективно. Так, например, с изменением содержания полимера в древесине в пределах 50-70% показатели водопоглощения и разбухания образцов уменьшаются соответственно на 0,70-0,55 % (см.рис.5, кривые 1,2). Таким образом, анализ полученных результатов показал, что в максимально насыщенной отвержденной смолой древесине березы уменьшается водопоглощение в 3,2 раза, объемное разбухание - в 3,5 раза по сравнению с исходной древесиной (см.рис.5).

Исследования показали, что в обработанной полимерами древесине березы значительно повышается твердость. Из рис.5 (кривая 3) видно, что с изменением содержания отвержденной смолы в древесине от 0 до 60% торцовая твердость увеличивается с $47,4 \pm 1,9$ до $110,1 \pm 6,1$ МПа (для абсолютно сухой древесины). Наивысшая твердость древесины березы достигается при содержании смолы, равном 40-50%, дальнейшее насыщение смолой древесины независимо от ее влажности незначительно (на 0,5-0,6 МПа) увеличивает ее твердость. Поскольку дальнейшее увеличение количества полимера не оказывает существенного влияния на свойства композиционного материала, то введение в древесину свыше 50% смолы в целях стабилизации ее формы не рекомендуется (см.рис.5.).

Таким образом, проведенные исследования показали, что модификация мягких пород древесины фенолальдегидными полимерами при равномерном насыщении отвержденной смолой в количестве до 50% позволяет увеличить твердость материала в 2,3 раза, водостойкость в 3,2-3,5 раза по сравнению с исходной древесиной. Дефицитные фенолальдегидные смолы марки СФ могут быть заменены фенолсодержащими отходами переработки водорослей и других видов растительного сырья. [7]. С экологической точки полученные пиломатериалы, модифицированные отходами переработки водорослей, отличаются низким содержанием свободного фенола и формальдегида [5,8], и могут быть рекомендованы для отделочных работ в лечебных и детских дошкольных учреждениях.

Список литературы.

1. Вихров В.Е. Термохимическая модификация древесины синтетическими смолами.- В кн.: Модификация древесины синтетическими полимерами.

Минск, 1973, с.9-26.

2. Пауль Э.Э., Вихров В.Е. О применении модифицированной древесины в строительстве.- В кн.: Модификация древесины синтетическими полимерами. Минск, 1973, с.95-99.
3. Эдай санте К.К. Способ получения древесины, упроченной синтетической смолой.- Изобрет. за рубежом, 1977, №II, вып. 12 с.15-16.
4. Кристьянсон П.Г., Кийспер К.Р. Спаркопф Ю.А. Алкилрезорциновые клеи ДФК для склеивания древесины.-Деревообрабатывающая промышленность, 1980, №9, с.19-20.
5. Довгань И.В. Лигнины водорослей и морских трав.- Диссерт. на соиск. ученой степени докт.хим.наук.Одесса, 1993, с.165-179.
6. Пауль Э.Э. Физико-механические свойства древесины, модифицированной фенолоспиртами.-В кн.: Пластификация и модификация древесины.Рига, "Зинатне", 1980, с.77-82.
7. Лавничак М., Медведева Е.И., Довгань И.В. Обоснование использования лигноподобных соединений водорослей для получения материалов заданных свойств.- Материалы УШ Международного симпозиума "Древесно-полимерные композиционные материалы и изделия".- Гомель, 1991.- с.26-29.
8. Довгань И.В., Медведева Е.И. Отходы переработки морских водорослей - вторичное сырье для получения теплоизоляционных материалов.-В кн.:Научно-технический прогресс в технологии строительных материалов.- Алма-Ата, 1991.- с.13-18.