

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД ПОЛИМЕРАМИ

О.Н.МУНТЬЯНОВА
E.mail. ksucta@elcat.kg

Полимер модификаторун колдонуп, жумшак жалбырактуу жыгачтардын түрлөрүнүн катуулук сапатын чыңдоо ыкмалары каралган

Рассматривается способ улучшения прочностных характеристик мягких лиственных пород древесины путем модифицирования полимера.

It is considered the way of improving of strong characteristics of soft leaf kind of tree in a way of modification by polymers.

По техническим свойствам древесина тополя и других мягколиственных пород – осины, ольхи – имеет ряд недостатков, ограничивающих ее применение в строительстве. Она быстро гнивет из-за отсутствия смолистых веществ, растрескивается при высыхании, имеет невысокие прочностные показатели. Для устранения этих недостатков требуется дополнительная обработка древесины, и особо эффективная – синтетическими полимерами. Это новое, прогрессивное направление в технологии защиты древесины.

Сейчас многие деревообрабатывающие предприятия выпускают изделия из незащищенной древесины, т.е. не пропитанной даже традиционными антисептиками, хотя требования защиты деревянных конструкций заложены в существующих нормах. Естественно, что детали из незащищенной мягколиственной древесины выходят из строя уже в первые годы эксплуатации.

По мере увеличения доли лиственных пород в общем объеме лесоматериалов для строительства потери от недостаточной защиты древесины будут возрастать. Это требует самых срочных мер по внедрению более прогрессивных способов защиты, в том числе модифицирования древесины.

Сущность модифицирования древесины состоит в том, что заготовки из березы, ольхи, осины, тополя пропитываются мономерами или низковязкими олигомерами, которые затем переводятся в твердое состояние и отверждаются под действием тепла, химических реагентов или ионизирующих излучений. Соответственно, различают термохимический и радиационно-химический методы модифицирования древесины.

Для модифицирования древесины используют феноло-альдегидные, аминок-альдегидные, фурановые, полиакриловые, полиэфирные, кремнийорганические и другие полимеры, олигомеры, органические мономеры: стирол, метилметакрилат, акрилонитрил, мочевины, а иногда и минеральные вещества: серу, бишофит, хлорид магния, кремнефтористый аммоний.

После модифицирования повышаются прочность, твердость, износостойкость, химическое сопротивление, био- и огнестойкость материала. Наиболее эффективно модифицировать древесину с низкими начальными показателями физико-механических свойств, характерными для малоценных мягких лиственных пород.

Технология модифицирования включает подготовку древесины, подготовку модификатора, пропитку древесины, сушку и термообработку пропитанных заготовок. Подготовка древесины заключается в подборе заготовок, формировании пакетов, загрузки их на тележки или в контейнеры для подачи в сушильные камеры. Сушка производится при невысокой (55-70 °С) температуре, специально установленной для лиственных пород.

Допускается сушить тонкие 19-28 мм заготовки при строгом контроле режима тепловой обработки.

Подготовка модификатора заключается в разбавлении олигомера водой до концентрации 30-40 %. Так подготавливают фенолоспирты, карбамидные смолы, концентрированные дисперсии. В случае использования фурановых олигомеров и водонерастворимых фенольных смол их растворяют малолетучим растворителем. Модификатор доводят до условной вязкости 11-14 с, измеряемой вискозиметром ВЗ-4 при температуре 20 °С. Для хранения и расхода разбавленных модификаторов служат емкости, расположенные в отдельном вентилируемом помещении; там же располагаются резервные емкости, служащие для возврата неизрасходованного при пропитке модификатора.

Для пропитки могут также применяться многокомпонентные растворы, например, смесь фенолоспиртов с дивинилстирольным латексом и поверхностно-активной добавкой; смесь фенолоспиртов с поливинилацетатной дисперсией; фенолоспирты, пластифицированные сульфанолам, сульфатно-дрожжевой бражкой, черными сульфатными щелоками; карбамидные смолы с терпеновой добавкой и др. В этих случаях в цехе устанавливают дополнительные емкости, а для приготовления растворов используют лопастной или пропеллерный смеситель. Количество латексной добавки, достаточное для получения оптимального сочетания свойств модифицированной древесины, определяется методом «створа».

Под давлением высушенные заготовки загружают в пропиточный цилиндр пакетами, сформованными соответственно габаритам цилиндра. Древесина заполняет примерно половину его объема; в то же время объем расходных емкостей должен примерно в 3-4 раза превышать объем свободного пространства в цилиндре для обеспечения маневренности всего процесса.

Перед подачей раствора олигомеров при пропитке по способу полного поглощения в цилиндре создается разрежение глубиной $8,6-9,4 \cdot 10^4$ Па. После достижения заданного вакуума древесина в цилиндре выдерживается в течение расчетного, зависящего от длины заготовок, времени при работающем вакуум-насосе.

Раствор олигомера, подаваемый насосом или самотеком из расходной емкости, целиком заполняет пропиточный цилиндр, после чего вакуум-насос отключается. Включается компрессор, создающий избыточное давление 0,8-0,9 МПа. Продолжительность выдержки при указанном давлении определяется расчетом.

После пропитки следуют сушка и термообработка пропитанных заготовок: сначала материал нагревается при 100%-ной влажности воздуха или пара, затем влажность уменьшается до 30-35 %. На следующем этапе сушки влажность материала доводится до 20-25 %. Между этими двумя и последующими этапами материал кратковременно подвергается термовлагообработке для снятия напряжений. Всего проводится 4 этапа сушки, после чего влажность пропитанной древесины не превышает 10 %.

По сравнению с трехэтапным режимом сушки натуральной древесины по ГОСТ 19773-74 четвертый этап сушки и термовлагообработки модифицированной древесины необходим потому, что в ней возникают более значительные внутренние напряжения, чем в натуральной. Сушка пропитанной древесины производится в отдельной камере.

После сушки древесину подвергают термообработке при 100-120 °С, необходимой для полного отверждения полимера. Термообработку проводят горячим воздухом в течение 2-4 ч, затем на короткое время спускают воздух с влажностью 100 % для снятия усадочных напряжений. Последующее охлаждение модифицированной древесины происходит постепенно до температуры 30-40 °С в закрытой камере. После выгрузки из камеры модифицированная древесина выдерживается в течение одних суток на площадке при температуре 18-200 °С и только затем подается на механическую обработку.

Остатки растворов, не пригодные для дальнейшего использования, собираются в отстойник, изолированный от общей канализации. Жидкие остатки ликвидируют методом полного отверждения с последующим захоронением продукта.

В отличие от традиционной пропитки древесины минеральными антисептиками или антипиренами модифицирующий агент мономер, олигомер, раствор или дисперсия полимера, а так же, как и их смеси, не только заполняет поры в древесине, но и взаимодействует с составляющими ее веществами, образуя при этом новый композиционный материал, обладающий комплексом ценных свойств. В итоге значительно ограничиваются такие недостатки древесины, как набухание и сушка, коробление и растрескивание, загнивание и возгорание, но сохраняются или повышаются прочность, сопротивление истиранию, действию агрессивных сред.

Созданные на основе модифицированной древесины новые виды изделий и конструкций применены на ряде промышленных предприятий и в строительных организациях республик Центральной Азии. Перспективной областью применения модифицированной древесины является сельскохозяйственное производство, где требуются материалы повышенной стойкости против действия коррозионных сред животноводческих и кормозаготовительных сооружений. В настоящее время основана технология применения модифицированной древесины в полах, дверях, ограждениях, покрытиях зданий, опалубке.

Кроме повышения долговечности строительных изделий и конструкций модифицирование древесины лиственных пород способствует решению экологических проблем. Например, увеличение объемов рубки березы и осины способствует очистке и оздоровлению лесов. Кроме того, модифицирование древесины предусматривает использование отходов химических производств и, следовательно, уменьшение вредных выбросов в окружающую среду.

Лесохозяйственные, структурные и механические особенности древесины тополя

Центральной проблемой научных исследований в области лесного хозяйства в настоящее время считается ускоренное выращивание деревьев для промышленного использования. Длительный рост деревьев исчисляется обычно 80-100 годами, не удовлетворяет возрастающую народно-хозяйственную потребность в древесине.

Тополь растет вблизи поселений, в городах, вдоль дорог, и его древесина издавна используется в городском и сельском хозяйстве. Высота деревьев достигает 40-45 м, диаметр – 0,5-0,75 м. Обычно тополь хорошо растет до 50-60 лет, затем рост его замедляется, ствол омертвевает. Возраст товарной спелости тополей ограничивается 30-40 годами.

В условиях жаркого сухого климата Центральной Азии тополь уже в 10-летнем возрасте достигает 15-18 м высоты и 18-20 см в диаметре, в 30-летнем – соответственно 20 м и 50-60 см, а в возрасте 40 лет – 25 м и 60-70 см. Если имеются ввиду изделия для временных ограждений, опалубки, щитов пола, то заготовки тополя для распиловки на бруски и рейки с последующим склеиванием в изделия можно производить в 10-15-летнем возрасте.

В соответствии с агротехническими правилами тополевые рощи с поливом выращиваются с плотностью до 10 тыс. деревьев на 1 га. Тополь, растущий на плантациях, имеет правильный цилиндрический ствол, высоко очищенный от сучьев. Древесина тополя мягкая с беловатой или слегка коричнево-белой заболонью и желтым или темным ядром. Годичные кольца широки и ровны в очертаниях. Сосуды, видимые при помощи лупы, равномерно распределены по годичному кольцу и лишь изредка расположены короткими радиальными рядами. Сердцевинные лучи, как правило, узкие.

Таким образом, древесина тополя среднеазиатского, добываемая с агротехнических лесонасаждений, вполне пригодна как сырье для пропитки изделий, поскольку ее сосудистая система чрезвычайно развита.

Древесину тополя можно пропитывать маслами, смолами, расплавом серы, растворами полимеров для изготовления различных строительных изделий, в том числе и

индустриальных полов, несмотря на то, что по действующим стандартам для строительных деталей из лиственных пород применяются, в первую очередь, береза и осина. В отношении других пород говорится, что их можно применять, если они по механическим свойствам не уступают осине.

По справочным данным механические свойства тополя разных видов ниже по сравнению с осиной примерно на 10 %. По стойкости к загниванию тополь уступает осине. У него меньше прочность при изгибе – 61 МПа против 68,5 МПа у осины, при скалывании вдоль волокон – 6,6 МПа против 7,8 – у осины, значительно ниже сопротивление ударному изгибу – 0,19 кДж/м² против 0,41 у осины, но, примерно, одинаковая поперечная твердость – 17 и 17,5 МПа. Значения твердости приведены при влажности древесины 15 %. Из этих данных следует, что тополь может применяться для строительных изделий только после модифицирования полимерными составами или серой.

Рекомендуется брать следующие усредненные показатели физико-механических свойств древесины тополя как исходные при модифицировании:

– прочность при сжатии вдоль волокон, МПа	– 42	
– прочность при растяжении, МПа	– 94	
– модуль упругости при изгибе, ГПа	– 9-15	
– торцевая твердость, Н/мм ²	–25-31	
– средняя плотность, кг/м ³	– 480	
– водопоглощение через 50 суток, %	– 258	
– коэффициент разбухания объемный, %	– 0,46	
	радиальный, %	– 0,14
	тангенциальный, %	– 0,3
– средняя влажность в свежесрубленном состоянии, %	– 93	

для сравнения: у ели – 91, у осины – 85, у березы – 68.

Показатели свойств тополя приведены при влажности древесины 12 %, соответствующей тому уровню, при котором определяются расчетные показатели прочности модифицированной древесины.

Физико-механические свойства модифицированной древесины тополя

Известно, что прочность при сжатии поперек волокон наиболее отчетливо реагирует на содержание модификатора и деструктивные изменения в модифицированной древесине. Для оценки эффективности модификатора определена прочность при сжатии древесины тополя, пропитанного несколькими вариантами состава.

Таблица 1

Сжатие древесины тополя, пропитанной несколькими вариантами состава

Компоненты состава	Варианты содержания, масс%					
	1	2	3	4	5	6
Карбамидная смола	85	79	73	67	61	55
Бутадиенстирольный латекс	5	7	9	11	13	15
Фенолоспирты	10	14	18	22	26	30
Общее содержание, масс%	100	100	100	100	100	100

Особенность варьирования в том, что по мере убывания количества карбамидной смолы в составе возрастает процент содержания латекса и фенолоспиртов. Последние согласно уравнению регрессии влияют на древесину тополя больше, чем карбамидная смола.

Из следующей таблицы видно, что по мере возрастания доли фенолоспиртов прочность образцов увеличивается. Для подтверждения этого эффекта испытаны образцы,

пропитанные только фенолоспиртами при степени поглощения, приблизительно эквивалентной содержанию фенолоспиртов в древесине, пропитанной комплексным составом. Точное соответствие степени пропитки в первом и втором случаях оказалось невозможным ввиду неуправляемости процесса из-за случайных отклонений анатомического строения древесины в разных образцах. Однако отклонения не превышали 5-7 %.

Таблица 2

Прочность при сжатии поперек волокон древесины тополя, пропитанного различными вариантами комплексного модификатора

Варианты состава	Соотношение компонентов	Предел прочности при сжатии, МПа		
		в сухом состоянии	после вымачивания	после вымачивания-высушивания
1	85:5:10	8,8	6,1	8,5
2	79:7:14	9,1	6,8	8,9
3	73:9:18	9,8	7,3	9,3
4	67:11:22	11,2	8,0	10,2
5	61:13:26	12,0	8,9	11,2
6	55:15:30	13,2	11,2	11,9

Испытания показывают, что рост прочности древесины после пропитки фенолоспиртами с возрастающей степенью поглощения примерно соответствует таковому при пропитке комплексным составом с возрастающей в нем долей фенолоспиртов.

Таблица 3

Прочность при сжатии поперек волокон древесины тополя, пропитанной фенолоспиртами

Варианты состава	Соотношение компонентов	Предел прочности при сжатии, МПа		
		в сухом состоянии	после вымачивания	после вымачивания-высушивания
1	85:5:10	8,8	6,1	8,5
2	79:7:14	9,1	6,8	8,9
3	73:9:18	9,8	7,3	9,3
4	67:11:22	11,2	8,0	10,2
5	61:13:26	12,0	8,9	11,2
6	55:15:30	13,2	11,2	11,9

У образцов, пропитанных только фенолоспиртами, прочность растет быстрее по мере поглощения полимера как свидетельство более значительного укрепления клеточных стенок, чем при пропитке комплексным составом. В области 22%-ного поглощения прочность образцов того и другого вида совпадает. Следовательно, 22%-ное содержание фенолоспирта в древесине тополя можно считать эквивалентным пропитке 100%-ным комплексным составом.

С целью упрощения технологических расчетов наиболее удачным представляется состав по варианту 4, в котором содержится 22 мас.% фенолоспиртов. В этом случае при 100%-ном поглощении состава на долю фенолоспиртов приходится 22 %. Для древесины тополя 100%-ное поглощение полимеров не является завышенным. Если плотность исходной древесины в сухом состоянии 360 кг/м^3 , то после пропитки и термоотверждения плотность составит 720 кг/м^3 .

Водостойкость

Рост водостойкости происходит в несколько этапов: при начальном поглощении – 50-80 %, когда объем древесины заполнен полимером на небольшую часть 14-17 %, прочность на сжатие сухой модифицированной древесины на 25-34 % выше, чем увлажненной. В области интенсивного поглощения, составляющего 100-150 %, прочность сухой древесины выше на 10-20 %, а при большом поглощении, близком к максимуму, 200 % – всего на 2-3 %.

Таким образом, водостойкость древесины тополя значительно повышается при оптимальном, среднем поглощении модификатора 100-120 %. Учитывая весьма маленькую плотность сухого тополя (360 кг/м^3), расход модификатора для достижения высокой водостойкости оказывается небольшим: $350\text{-}420 \text{ кг/м}^3$, или 270-320 л.

Прочность при изгибе

К числу важных эксплуатационных показателей модифицированной древесины относится прочность при изгибе. Если показатели прочности при сжатии весьма чувствительны к содержанию модификатора и могут повышаться в несколько раз по сравнению с исходной древесиной, то прочность при изгибе имеет некоторый предел, после которого степень поглощения модификатора уже не имеет особого значения. При испытании на изгиб древесины березы, модифицированной фенолоспиртами, прочность повышается в среднем в 1,3-1,5 раза. Аналогичные результаты получены при испытании на изгиб древесины, модифицированной фурановыми соединениями.

В то же время имеются данные, что при добавлении в фенолоспирты 5-10 % бутадиенстирольного латекса прочность модифицированной древесины на изгиб возрастает больше, чем в 1,5 раза. Этот эффект объясняется пластификацией фенолоспиртов глобулами каучука, содержащимися в латексе, снижением хрупкости модифицированной древесины и улучшением ее сопротивления изгибу в упруго-эластической стадии. Аналогичный эффект получен при модифицировании древесины тополя комплексным составом, содержащим фенолоспирты. При поглощении 100-150 % состава прочность при изгибе в сухом состоянии возрастает в 1,5-1,6 раза, а в увлажненном – в 1,8-2,5 раза по сравнению с исходной непропитанной древесиной.

В отличие от сжатия поперек волокон прочность при изгибе возрастает наиболее интенсивно при поглощении от 50 до 150 %, что в переводе на долю фенолоспиртов составляет 14-33 %. Это обычный интервал поглощения фенолоспиртов при модифицировании мягколиственных пород. Более высокое поглощение комплексного модификатора – до 200-220 % – не имеет практической необходимости, так как стенки и полоски клеток заполняются до отказа и излишек модификатора откладывается в крупных сосудах, не оказывая существенного влияния на прочность при изгибе.

Заключение

Прочность модифицированной древесины тополя в 1,5-2,0 раза больше по сравнению с исходной, твердость приближается к показателям березы, бука и других твердолиственных пород, используемых в паркетных покрытиях пола. Примечательно, что твердость модифицированной древесины тополя мало снижается при действии воды, т.е. материал обладает повышенной водостойкостью, необходимой для устройства полов, опалубки, наружных конструкций. Коэффициент водостойкости составляет 0,73-0,88. При содержании модификатора в древесине не менее 100 % древесина тополя становится трудногорючей – по стандартным оценкам. Антипиренные свойства древесине придают карбамидный полимер и фенолоспирты, составляющие 85-95 % массы модификатора.