

6
А-63

МИНИСТЕРСТВО БЫТОВОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ НАСЕЛЕНИЯ РСФСР

МОСКОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

В.Д.ПЕРФИЛЬЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА НОВОГО
КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПУТЕМ ПРОПИТКИ
ДРЕВЕСИНЫ РЕЗОЛЬНОЙ СМОЛОЙ

Специальность 05.349

"Технология специальных производств"
(применение полимеров в быту)

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва, 1971

МИНИСТЕРСТВО БЫТОВОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ НАСЕЛЕНИЯ РСФСР.

МОСКОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

В.Д.ПЕРФИЛЬЕВ

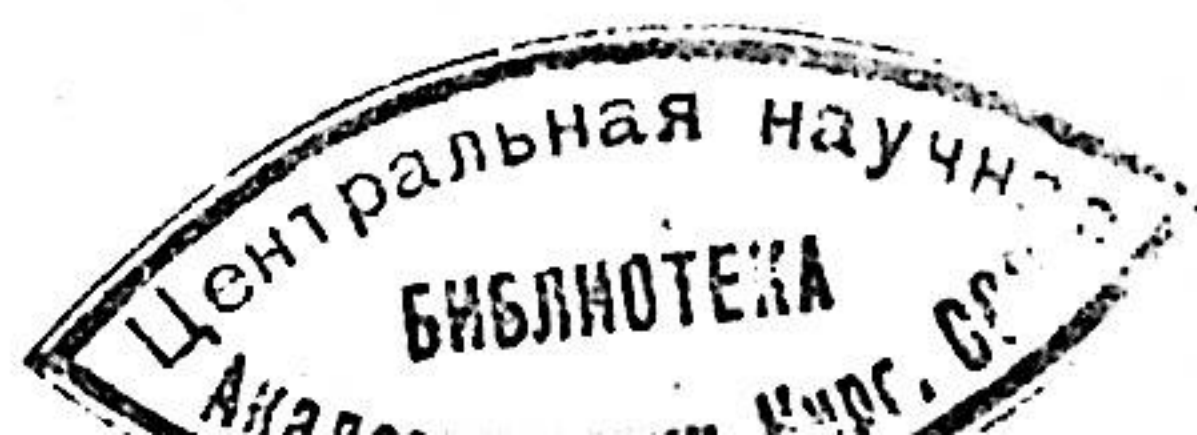
ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА НОВОГО
КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПУТЕМ ПРОПИТКИ
ДРЕВЕСИНЫ РЕЗОЛЬНОЙ СМОЛОЙ

Специальность 05.349

"Технология специальных производств"
(применение полимеров в быту)

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва, 1971



Работа выполнена в Московском технологическом институте.

Научные руководители:

кандидат технических наук,
доцент МУРАВЬЕВ В.С.

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
НИКИФОРОВ Ю.Н.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, и.о.
профессора КАМЕНСКИЙ И.В.

кандидат химических наук
КОНДРАТЬЕВ Л.Т.

Ведущая организация: Всесоюзный научно-исследовательский
институт новых строительных материа-
лов.

Автореферат разослан " 8 " июня 1971 г.

Защита диссертации состоится " _____ " _____ 1971 г. на за-
седании Ученого Совета Московского технологического инсти-
тута. (Московская обл., ст.Тарасовская, пос.Черкизово,
ул.Главная, 99).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МТИ.

Ученый секретарь Совета МТИ

к.э.н., доцент

САПОЖНИКОВА В.Н.

Саша

В В Е Д Е Н И Е

Последние десятилетия характеризуются дальнейшим нара-
станием темпов развития техники и промышленности. В связи
с этим непрерывно увеличивается потребность в новых конст-
рукционных материалах с повышенными механическими, техноло-
гическими, эксплуатационными свойствами. Над решением этой
проблемы в СССР и за рубежом трудятся многочисленные кол-
лективы ученых и инженеров.

В настоящее время наблюдается бурный темп развития
синтетических полимеров и применение их для получения кон-
струкционных материалов и различных изделий промышленно-бы-
тового назначения. Практика последних десятилетий показала,
что возможности использования полимеров для этих целей чрез-
вычайно широки. Именно поэтому в последние годы уделяется
большое внимание получению новых конструкционных материалов
путем облагораживания и модификации других, широко распрост-
раненных и недорогих материалов неорганического и органиче-
ского происхождения. Этот путь позволяет удачно сочетать
многие исключительно ценные свойства синтетических полиме-
ров со свойствами широкодоступных материалов. Такое направ-
ление чрезвычайно перспективно, так как дает возможность
разрабатывать и получать новые виды материалов с повышенны-
ми физическими и механическими свойствами. В результате ис-
следовательских работ промышленность и народное хозяйство в
целом получили значительное число ценных новых материалов и
изделий различного назначения.

Сейчас ощущается потребность в дальнейшей работе по
созданию новых конструкционных материалов с использованием
синтетических полимеров. Это позволит более полно использо-
вать такие ценные качества их как высокую стойкость к дей-
ствию агрессивных сред, биостойкость, значительное сопротив-
ление к истиранию, высокую гидрофобность, а также хорошие
диэлектрические показатели. Нам представляется, что получе-
нию новых материалов путем модификации древесины синтетиче-

скими полимерами следует уделять особое значение, поскольку это направление весьма перспективно. Сейчас имеется значительный опыт модификации древесины полимерами, при которой сочетаются положительные свойства исходных материалов.

Так, путем пропитки березового шпона спиртовым раствором бакелитовой смолы марки СБС-I с последующей его укладкой в пакеты и горячим прессованием получают новый материал - лигнофоль. Он используется в качестве конструкционного материала для изготовления различных деталей в машиностроении и получения изделий, к которым предъявляются повышенные требования механических, антифрикционных и диэлектрических показателей. Разновидностями лигнофоля являются дельта-древесина, балинит и лигнофоль графитизированный.

Возможности облагораживания древесины синтетическими полимерами далеко не исчерпаны и при современной совершенной технологии химии полимеров целесообразно этим вопросам уделить больше внимания. Это позволит расширить возможности получения новых материалов для изготовления изделий бытового назначения и соответственно обосновать новые технологии изготовления и ремонта этих предметов.

Представляет интерес получение материала с улучшенными свойствами на основе древесины пропитанной феноло-формальдегидными смолами. Эти смолы имеют относительно невысокую стоимость, растворы их хорошо проникают в древесину и в значительной мере повышают ее свойства.

Предлагаемая работа посвящена исследованию процесса модификации древесины феноло-формальдегидной смолой и изучению свойств полученного материала.

Содержание первой главы

В литературном обзоре приводятся примеры разработки новых конструкционных материалов в различных отраслях народного хозяйства. Показано, что развитие химии синтетических полимеров позволило получить значительное количество модифицированных материалов, отличающихся высокими физическими и механическими свойствами, технологичностью изготовления из них

различных деталей, как бытового назначения, так и используемых в широких масштабах в других областях народного хозяйства. Приводятся примеры замены деталей из дефицитных цветных металлов деталями из полимерных композиций, которые более эффективно работают в условиях высоких температур, агрессивных сред и т.д. Эксплуатация изделий из синтетических полимерных материалов дает экономический эффект и повышает долговечность конструкций.

Особое внимание уделено использованию полимеров для улучшения свойств и получения качественно новых конструкционных материалов из древесины. Этот природный материал используется с давних времен как в натуральном виде, так и обработанный химическими составами с целью повышения биостойкости и огнестойкости. Показано, что обработка древесины химическими реагентами и другими органическими веществами чаще всего улучшает какое-либо одно свойство (биостойкость, огнестойкость). Такие же отрицательные свойства как анизотропность, формоизменяемость, способность поглощать воду и т.д. остаются без изменения.

Пропитка древесины синтетическими полимерными материалами позволяет улучшить комплекс физико-механических свойств. Древесина модифицированная синтетическими смолами становится биостойкой, водо- и влагостойкой, со значительно повышенными механическими и технологическими свойствами. Приведенные в литературе материалы показывают, что вопросу получения конструкционных материалов путем модификации древесины синтетическими полимерами уделяется еще недостаточное внимание. Подтверждением этому является заметная несогласованность приводимых в литературе экспериментальных данных. Так, недостаточно показаны условия модификации, режимы пропитывания, а также характеристика свойств этих материалов. В ряде случаев встречаются противоречивые результаты.

Нам представляется, что получению конструкционных материалов путем модификации древесины синтетическими полимерами следует уделить значительно большее внимание. Этот путь поз-

воляет в настоящее время решить многие вопросы повышения эксплуатационных свойств широкораспространенных в народном хозяйстве материалов, получаемых из древесины. В итоге обзора литературы автор приходит к выводу, что в данном направлении следует продолжить исследования с целью нахождения наиболее эффективных методов модификации древесины синтетическими полимерами.

Теоретическое обоснование

Процесс пропитывания древесины полимерами решено в данной работе объяснить действием избыточного давления диффузии и капиллярного давления. Поскольку размеры капилляров и, тем более, микрокапилляров, в древесине имеют небольшое сечение, делается вывод, что наиболее целесообразно использовать для пропитывания олигомерные продукты, имеющие сравнительно небольшой молекулярный вес. В работе ставится цель модификации древесины термореактивным полимером. Этот путь позволяет получить конструкционный материал с повышенными технологическими свойствами. Автор приходит к выводу, что целесообразно в данном случае продолжить проводимые ранее работы по пропитыванию древесины феноло-формальдегидными смолами резольного типа. Именно поэтому, решено в качестве модифицирующего средства использовать широкоизвестную феноло-формальдегидную смолу СП-2 марки А. Известно, что наиболее эффективно и равномерно пропитывается древесина березы. Это позволяет определить пути получения конструкционного материала с использованием недефицитной широкораспространенной древесины этой породы.

В работе делается вывод, что пропитывание древесины раствором полимера происходит в соответствии с законом Пуазейля. Хотя реальная картина пропитывания весьма сложна, однако, в качестве модели можно представить, что этот процесс протекает согласно закономерности ламинарного движения жидкости в капиллярах:

$$\frac{dM}{dT} = \frac{\pi \cdot z^4}{8 \mu \cdot e} \cdot \Delta p \quad /I/$$

где: $\frac{dM}{dT}$ - скорость насыщения древесины жидкостью;
 z - радиус капилляра;
 e - длина капилляра;
 μ - вязкость жидкости;
 Δp - перепад давления на концах капилляра.

Допускается, что по такому закону будет сказываться роль предварительного вакуумирования образцов древесины и избыточного давления в процессе пропитки их.

Актуальным является вопрос механизма проникновения макромолекул полимера в микроструктуру клеточной оболочки древесины. В работе этому вопросу уделяется особое внимание. Решение данной задачи предлагается найти при проведении специальных опытов по изучению диффузии полимера. Поставленная задача весьма сложна и практически решается путем изучения деформации образцов древесины в процессе насыщения их раствором полимера. Нам представляется, что изучение таких свойств на стадии высушивания пропитанных образцов могут дать исключительно важную информацию о механизме проникновения макромолекул в тонкую структуру клеточной оболочки.

В работе выбрана методика изучения диффузии полимера в древесину, подобная той, что предложена ранее Ивановым Ю.М. при исследовании диффузии однородной жидкости в древесину. Принимается, что механизм диффузии раствора полимера подчиняется уравнению Фика:

$$i = D \frac{dc}{dx} \quad /2/$$

где: i - скорость насыщения;
 D - коэффициент диффузии;
 c - концентрация раствора полимера;
 x - длина пути в направлении диффузии.

Решая задачу изучением деформационных свойств образцов древесины в процессе насыщения их раствором полимера, обосновывается вывод, что коэффициент диффузии может быть определен по следующему соотношению:

$$D = \frac{a^2}{\pi^2} \cdot \frac{\ln \frac{e_m - e_1}{e_m - e_2}}{t_1 - t_2} \quad /3/$$

где: a - толщина образца;

$\epsilon_m; \epsilon_1; \epsilon_2$ - деформация разбухания образца при предельном значении и во времени τ .

Для получения кинетических данных по пропитыванию древесины феноло-формальдегидной смолой предусмотрены специальные исследования. Эти данные позволят получить соотношения, пригодные для расчета процесса пропитывания. В этих же сериях опытов изучена роль отдельных факторов, как глубины предварительного вакуумирования, величины избыточного давления при пропитке, а также длительности процесса насыщения древесины раствором полимера.

Допущено, что скорость нарастания веса образцов древесины при пропитывании обратно пропорциональна времени пропитки и выражается дифференциальным уравнением вида:

$$\frac{d\delta}{d\tau} = A \frac{1}{\tau} \quad /4/$$

где: $\frac{d\delta}{d\tau}$ - скорость изменения веса образца древесины при пропитывании (в расчете на сухой полимер);

A - коэффициент пропорциональности, зависящий от ряда факторов, как порода древесины, ее влажность и плотность, величина избыточного давления и т.д.

Интегрирование уравнения /4/ дает кинетическое соотношение процесса пропитывания:

$$\int_{\delta_0}^{\delta_k} d\delta = A \int_0^{\tau} \frac{d\tau}{\tau} = A \int_{\ln \tau=0}^{\ln \tau} d \ln \tau \quad \text{при } \tau > 1$$

$$\delta_k - \delta_0 = A \ln \tau + B' \quad \text{или} \quad \Pi = 2,3 A \lg \tau + B' \quad /5/$$

где: B' - вес образца после одного часа пропитывания.

Как упомянуто, предварительное вакуумирование способствует ускоренному проникновению раствора полимера в древесину. Автор считает, что действие вакуума будет подчиняться закону Пуазейля, причем поглощение раствора полимера Π будет пропорционально разрежению $\sqrt{}$:

$$\Pi = a \sqrt{ } + \Pi_0 \quad /6/$$

где: a - численный коэффициент, характеризующий действие таких факторов, как порода, способность поглощать раствор данного полимера, влажность, плотность образцов и др.;

Π_0 - поглощение без предварительного вакуумирования.

Есть основание полагать, что и избыточное давление $-\Delta p$ будет действовать аналогичным образом то-есть:

$$\Pi = A \cdot \Delta p + B \quad /7/$$

где: A - коэффициент, характерный для данного режима и условий пропитывания;

B - поглощение полимера при $\Delta p = 0$.

Экспериментальная проверка кинетики насыщения древесины раствором полимера при различных режимах дает возможность подтвердить уравнения /5/, /6/, /7/. Одновременно представляется возможность получения обобщенной зависимости, учитывающей роль всех действующих факторов на процесс пропитки.

В данной работе предусмотрено уделить внимание пропитыванию феноло-формальдегидной смолой образцов древесины различных пород и вскрыть при этом роль плотности и влажности на процесс модификации древесины. Особое внимание решено уделить изучению физико-механических и технологических свойств нового конструкционного материала. В теоретической части работы дается обоснование повышения влаго- и водопоглощения пропитанных образцов, увеличения плотности конструкционного материала по сравнению с плотностью исходных образцов, а также улучшения их механических свойств. Так, в работе предусмотрено проанализировать предел прочности при сжатии образцов вдоль волокон, статическом изгибе; определить удельную работу при ударном изгибе и предел прочности при скалывании.

Особое внимание уделено поведению нового конструкционного материала при истирании, а также при работе его в суровых естественных условиях при многократном последовательном замораживании и оттаивании. Запланированы эксперименты по изучению биостойкости и устойчивости конструкционного материала к действию морской воды и находящихся в ней микроорганизмов и насекомых. Изучена теплопроводность образцов нового конструкционного материала.

В данной главе обосновывается выбор методик и планирование серий экспериментов. Вначале дается характеристика свойств выбранной для работы феноло-формальдегидной смолы СП-2 марки А. Решено основные эксперименты провести на образцах березовой древесины. Далее описаны схемы лабораторной и полупромышленной установок, в которых осуществлялось предварительное вакуумирование образцов древесины, а затем пропитывание их раствором смолы при действии избыточного давления. Здесь же обосновываются режимы сушки и термообработки модифицированных образцов.

При планировании экспериментов предусмотрено выполнение таких серий опытов, которые позволяют выявить роль отдельных факторов на кинетику модификации, а так же получить обобщенные соотношения, пригодные для расчетного определения отдельных основных параметров режима пропитки. Например, расчет поглощения полимера Π при заданных времени пропитки τ , предварительного вакуума N , избыточного давления ΔP , влажности W и плотности ρ образцов древесины.

При изучении физических, механических и технологических свойств предусмотрены испытания согласно существующих ГОСТ и специальных методик. Несколько подробнее описаны эксперименты по исследованию диффузии полимера в микрокапилляры древесины деформационным методом. Уделено внимание исследованию роли предварительного накалывания при пропитке образцов крупного сечения. Все запланированные серии экспериментов сведены в методические сетки и приведены в работе в виде таблиц.

Экспериментальная часть

На первом этапе специальными опытами была изучена роль предварительного вакуумирования при модификации древесины смолой СП-2. Уместно отметить, что в основу экспериментальных работ принят кинетический метод исследования, то-есть анализ влияния изучаемых факторов во времени на способность

древесины поглощать полимер. Такие опыты были проведены с образцами березовой древесины. Предварительное вакуумирование образцов осуществлялось при разрежении 600, 650 и 700 мм рт.ст. Последующая пропитка проводилась при постоянном избыточном давлении 5 ати - в течение 3 часов. Такие параметры выбраны с той целью, чтобы определить наиболее оптимальные и экономичные условия вакуумирования.

Полученные результаты представляют собой восходящие кривые, переходящие, спустя 30-минутное вакуумирование, в горизонтальные прямые линии. Кинетические данные изучались по количеству поглощаемого образцами полимера в расчете на сухой остаток. Параллельно проводились опыты по пропитке образцов без предварительного вакуумирования. В таких опытах спустя 3 часа образцы поглощали 24,2% смолы. Образцы же, предварительно подвергавшиеся вакуумированию при 600 мм рт.ст. в течение 30 минут, увеличивали свой вес после 3-часовой пропитки на 28,2%. При вакууме 650 и 700 мм рт.ст. соответственно увеличивали свой вес на 28,9 и 30,3%.

Анализ данных по величине поглощения от степени предварительного разрежения показал, что после 30-минутного вакуумирования такая зависимость подчиняется практически прямолинейному закону, показанному уравнением /6/:

$$\Pi = 0,022 N + 14,7 \quad /6a/$$

Таким образом, изучаемое явление, как и предполагалось, подчиняется закону Пуазейля (уравнение I).

Следующая серия опытов выполнена с целью изучения влияния избыточного давления на интенсивность пропитывания. При этом образцы из березовой древесины подвергались вакуумированию при 700 мм рт.ст. в течение 30 мин. Автор считает, что такие условия вакуумирования наиболее оптимальны и экономически оправданы. Избыточное давление варьировалось в опытах от 0 до 7 ати. Если при атмосферном давлении к концу второго часа поглощение достигало лишь 22,4%, то соответственно при 3, 5 и 7 ати поглощение возрастало до

28,3; 29,4; 31,1%. Было найдено, что насыщение образцов полимером наиболее интенсивно протекает в течение первого часа пропитки и практически завершается к концу второго часа. Дальнейшая выдержка образцов в пропиточном цилиндре не приводит к повышению поглощения и поэтому нецелесообразна.

Полученные результаты проверены нами на зависимость прироста поглощаемости от величины избыточного давления. Анализ такой зависимости по экспериментальным данным спустя 2-3 часа пропитывания показывает линейную закономерность, подтверждающую уравнение /7/, что также обуславливает соответствие закона Пуазейля /1/ для данного случая. Полученная зависимость имеет следующий вид:

$$\Delta P = P_{\text{изб}} - P_{\text{ат}} = 0,675 \Delta p + 3,875 \quad /7a/$$

Далее проведены опыты по изучению диффузионного фактора при поглощении раствора полимера древесиной. Как отмечалось, методика таких опытов основывалась на измерении деформации образцов в процессе их насыщения раствором смолы СП-2. Получаемые результаты обрабатывались согласно указанной выше методике, с целью определения коэффициента диффузии - D по уравнению /3/. Полученные результаты для различных направлений относительно волокон следующие:

для радиального направления $D \cdot 10^5 = 0,18 \text{ см}^2/\text{сек}$;

для тангенциального направления $D \cdot 10^5 = 0,125 \text{ см}^2/\text{сек}$;

в направлении волокон $D \cdot 10^5 = 3,28 \text{ см}^2/\text{сек}$.

Эти данные показывают хорошую способность феноло-формальдегидной смолы проникать в микрокапиллярную систему древесины. Особенно диффузия раствора полимера значительна в направлении волокон.

На данном этапе специальной серией опытов исследовалась возможность проникновения раствора в микроструктуру клеточных оболочек древесины. Такие эксперименты проведены в виде кинетических исследований по измерению деформации образцов в процессе пропитки, а затем высушивания. При обработке образцов в воде на стадии высушивания они приходили почти к первоначальному состоянию. В целом результаты

этих опытов давали гистерезисную петлю. Иная картина была получена при выдержке образцов в растворе смолы. Набухание их протекало заметно медленнее. Особенно интересен результат, полученный при высушивании образцов. Размеры их не восстанавливались до первоначальных значений. После высушивания деформация этих образцов достигала 50% от максимальной, полученной при пропитывании раствором смолы. Эти данные подтвердили результаты предыдущей серии опытов, показывающей способность раствора полимера диффундировать в микрокапилляры древесины.

В дальнейшей экспериментальной работе автор задался целью провести обобщение роли отдельных важнейших факторов и получить расчетное математическое соотношение. На первом этапе нами уточнена количественная роль глубины предварительного вакуумирования. Поэтому, взамен уравнения /6a/ здесь предлагается более точное соотношение следующего вида:

$$P = \frac{I}{1,8 - 0,00222 \sqrt{V}} + 26 \quad /8/$$

Далее согласно уравнению /5/ установлена взаимосвязь поглощения - P и времени - T . Так, например, при избыточном давлении 5 атм эта зависимость имеет вид:

$$P = 5,66 \lg T + 27,7 \quad /5a/$$

Затем из уравнений /5a/ и /8/ получены обобщенные зависимости следующего вида:

$$(P-26) \cdot (1,8 - 0,00222 \sqrt{V}) = 1,188 \cdot \lg T + B' \quad /9/$$

где: B' - коэффициент, представляющий по физическому смыслу величину $(P-26) \cdot (1,8 - 0,00222 \sqrt{V})$ по истечении первого часа пропитки.

Величина коэффициента B' зависит от избыточного давления, причем зависимость эта нелинейна. Графическая обработка опытных данных, приведенная в диссертации, позволила установить следующее выражение B' .

$$B' = \frac{I}{4,87 - 0,552 \cdot P} - 0,09 \quad /10/$$

Подставляя уравнение /10/ в уравнение /9/, получаем соотно-

шение взаимосвязи P от τ ; N и P :

$$(P-26)(1,8-0,00222N) = 1,188 \lg \tau + \frac{I}{4,87-0,552P} - 0,09 \quad /II/$$

Из данного выражения имеем:

$$P = \frac{1,188 \lg \tau + \frac{I}{4,87-0,552P} - 0,09}{1,8 - 0,00222N} + 26 \quad /IIa/$$

$$N = \frac{1,8}{0,00222} - \frac{1,188 \lg \tau + \frac{I}{4,87-0,552P} - 0,09}{P - 26} \quad /IIб/$$

$$P = \frac{4,87 - \frac{I}{(P-26)(1,8-0,00222N) - 1,188 \lg \tau + 0,09}}{0,552} \quad /IIв/$$

$$\lg \tau = \left[\frac{(P-26)(1,8-0,00222N) - \frac{I}{4,87-0,552P} + 0,09}{1,188} \right] \quad /IIг/$$

На данном этапе в диссертации приводятся несколько примеров расчета основных параметров процесса модификации древесины смолой СП-2. Полученные расчетные данные близки к экспериментальным. Автор осознает, что вышеприведенные формулы не могут оказаться универсальными для всех случаев модификации древесины. Важно отметить, что в работе удалось взаимосвязать в виде математических соотношений все основные параметры процесса модификации. Можно полагать, что в отдельных случаях пропитки древесины общая схема взаимосвязи основных параметров останется такой же и изменятся несколько численные коэффициенты в таких формулах.

Далее изучалось влияние породы на процесс поглощения раствора полимера древесиной. Эти опыты проведены с образцами древесины березы, сосны, ели, лиственницы и осины. Образцы всех пород имели одинаковую влажность ($W=12\%$) и пропитывались по одному режиму ($N=700$ мм рт.ст.; $\tau_N=30$ мин; $P=5$ ати; $\tau_P=2$ часа). Результаты экспериментов показаны в таблице I.

Таблица I

Усредненные экспериментальные данные поглощения смолы древесиной различных пород

Порода и состояние древесины	Поглощение смолы, % (по сухому полимеру)
Сосна (заболонь)	71,5
Сосна (ядро)	11,8
Ель с синевой	41,5
Ель нормальная	11,9
Осина (из периферийной части ствола)	68,2
Осина (из центральной части ствола)	9,4
Берёза (независимо от места по радиусу ствола)	29,7
Лиственница	14,1

Как следует из таблицы I, различие структуры и состояние древесины в значительной мере сказываются на интенсивность процесса поглощения смолы СП-2. Это исследование позволяет сделать вывод, что древесина березы, независимо от того, из какой части ствола по радиусу изготовлены образцы, обладает одинаковой поглотительной способностью. Следовательно, древесина березы является наиболее подходящим материалом для получения модифицированной древесины.

Далее в работе исследовалось влияние влажности $-W$ исходного материала на качество его пропитки. Обнаружено, что с понижением влажности образцов поглотительная способность увеличивается. Закономерность эта имеет прямолинейный характер и может быть выражена уравнением вида:

$$P = -0,305W + 35 \quad /I2/$$

Интересно, что эксперименты по исследованию роли плотности $-P$ образцов на поглотительную способность смолы СП-2 выражается подобной закономерностью, имеющей следующий вид:

$$P = 0,11\rho + 96,6 \quad /I3/$$

Далее автором получено обобщенное выражение зависимости поглощения с учетом как: влажности, так и плотности:

$$P = -0,152 W - 0,055 p + 65,8 \quad /14/$$

Проверка такого уравнения достаточно хорошо подтверждает опытные данные.

Согласно теоретических предпосылок предоставилась возможность получения обобщенной зависимости для расчетного определения поглощения полимера с учетом пяти основных показателей, определяющих режим пропитки:

$$P = \frac{1}{2} \frac{1,188 \lg T + \frac{1}{4,87-0,552 \cdot P} - 0,09}{1,8-0,00222 W} + 13-0,076 W - 0,0275 p + 32,9 \quad /15/$$

Проверка данного соотношения также хорошо подтвердилась.

Следующая группа опытов посвящена изучению роли эффекта накалывания пропитываемых образцов. Установлено, что этот эффект, несмотря на нарушения качества поверхности, позволяет практически почти вдвое увеличить поглощение полимера. Получаемый результат при этом несомненно положителен, поскольку увеличение содержания полимера в значительной мере улучшает физико-механические показатели конструкционного материала. Следует отметить, что операцию накалывания желательно производить при модификации образцов крупного сечения. То же можно рекомендовать при модификации труднопропитываемого материала.

В экспериментальной части уделено внимание исследованию режима термообработки. С этой целью проведены опыты с различным режимом сушки и двух стадий термообработки. В итоге установлено, что операция просушивания очень важна, так как предупреждает возврат поглощенного полимера к поверхности образцов. Подтвердилось также, что первая стадия термообработки должна проходить в сравнительно мягких условиях, примерно, при 90°C в течение 2 часов. Жесткий режим термообработки следует проводить на заключительной стадии при температуре 140°C в течение 30 минут. Исследование степени структурирования смолы СП-2 в процессе термообработки выполнено фотоколориметрическим методом на приборе ФЭК-М. Результаты таких анализов подтвердили пра-

вильность выбранного режима термообработки.

Заключительные серии экспериментов в данной работе проделаны с целью изучения свойств, получаемого конструкционного материала. Вначале анализировалось влагопоглощение образцов нового конструкционного материала. Параллельно проводились такие же опыты с немодифицированной древесиной. При этом получены следующие результаты:

$$\text{для образцов с 30\% полимера -} \\ W_{\text{вл}} = -185,4 \cdot \frac{1}{T_{\text{вл}} + 12} + 15,27 \quad /16/$$

для образцов с 20% полимера -

$$W_{\text{вл}} = -257 \cdot \frac{1}{T_{\text{вл}} + 10} + 24,69 \quad /16a/$$

для немодифицированных образцов -

$$W_{\text{вл}} = -175,4 \cdot \frac{1}{T_{\text{вл}} + 8} + 31,53 \quad /16b/$$

Приведенные соотношения показывают, что характер влагопоглощения для всех образцов имеет универсальный закон. Однако, степень влагопоглощения для пропитанных образцов значительно меньше, нежели для немодифицированных. Так, образцы с 20% полимера по истечению 40 суток поглотили влаги в 1,84 раза менее, чем натуральные; образцы с 30% полимера, соответственно, оказались более стойкими в 2,4 раза.

Аналогичного вида получены результаты и соотношения по водопоглощению. Так, после 40 суток пребывания в воде модифицированные образцы с 20% полимера оказались более устойчивыми в 2,53, а с 30% полимера в 4 раза, нежели исходные, которые поглотили за это время 147% воды.

Полученные результаты подтверждаются данными по линейному разбуханию испытываемых образцов. Так, спустя 40 суток модифицированные (30%) образцы, как в тангенциальном, так и в радиальном направлении были примерно в 2,4 раза более устойчивы к деформации, нежели натуральные. Полученные результаты свидетельствуют о значительном экранировании моди-

фицированного слоя образцов от проникновения в них влаги и воды. Кинетический метод исследования разбухания показал, что за 20 минут пребывания в воде образцы натуральной древесины размером 12х12х8 мм (последний размер вдоль волокон) увеличили свои размеры в среднем тангенциальном направлении на 10%, в радиальном – на 8%. Линейные размеры пропитанных образцов за это время в тангенциальном направлении увеличились на 0,1%, а в радиальном остались без изменения. Это подтверждает хорошую устойчивость к водо- и влагопоглощению модифицированного материала.

Изучение изменения плотности от количества поглощенного полимера проводилось на пяти породах древесины. Характерно, что полученные зависимости для древесины березы, сосны, ели, лиственницы и осины линейны и различаются лишь значением свободных численных коэффициентов. Для образцов из березы это выражение имеет вид:

$$\rho_m = 6,9\Pi + 648 \quad /17/$$

Сходство уравнений позволило получить обобщенное выражение зависимости плотности модифицированной древесины от привеса полимера, которое имеет вид:

$$\rho_m \cdot \left(\frac{\rho_{см}}{\rho_n} \right) = 6,9\Pi + 648 \quad /18/$$

где: $\rho_{см}$ и ρ_n – плотность натуральной "стандартной" (березовой) и испытуемой древесины, кг/м³.

Расчеты по этому уравнению близки к данным, полученным экспериментально. Необходимо отметить, что повышение плотности при модификации сопровождается значительным улучшением механических свойств конструкционного материала.

На следующем этапе изучались механические свойства нового материала. Предел прочности при сжатии вдоль волокон модифицированных березовых образцов – $\sigma_{сж}$ в зависимости от количества поглощенного полимера – Π выразился корреляционным уравнением вида:

$$\sigma_{сж} = 7,64\Pi + 406 \quad /19/$$

Коэффициент корреляции $r = 0,84$. Следовательно, при поглощении полимера порядка 55% основная механическая характери-

стика повышается в 2 раза. Надо отметить, что прочность можно рассчитать, задаваясь поглощением – Π .

Предел прочности при статическом изгибе также повышается с увеличением количества поглощенного полимера. Так, натуральные березовые образцы имели средний предел прочности $\sigma_{изг} = 1043$ кгс/см². Модифицированные же образцы при поглощении 50% полимера повысили прочность на 66%. Математическое выражение зависимости предела прочности при статическом изгибе – $\sigma_{изг}$ от количества поглощенного полимера – Π имеет вид:

$$\sigma_{изг} = 13,77\Pi + 1043 \quad /20/$$

коэффициент корреляции $r = 0,7 \pm 0,049$. Как и предполагалось поглощение феноло-формальдегидной смолы образцами повышает механические свойства по линейному закону.

Аналогичными исследованиями установлены математические выражения повышения предела прочности для модифицированных образцов осины:

$$\sigma_{изг} = 5,1\Pi + 600 \quad /20a/$$

$$r = 0,81 \pm 0,06$$

для сосны:

$$\sigma_{изг} = 5,27\Pi + 705 \quad /20б/$$

$$r = 0,77 \pm 0,054$$

и других испытуемых пород.

Предел прочности при скалывании определялся на модифицированных березовых образцах, пропитанных по различным режимам и, следовательно, имеющих разные количества поглощенной смолы. Испытаниями установлено, что натуральные образцы имели средний предел прочности при скалывании по радиальной плоскости 86 кгс/см², по тангенциальной 109 кгс/см². Модифицированные образцы, с поглощением смолы 40% имели соответственно 136 и 150 кгс/см². Предел прочности при скалывании в радиальной плоскости повысился на 58,1%, в тангенциальной – на 36,7%. Здесь четко обнаруживается уменьшение разницы пределов прочности при скалывании в радиальной и тангенциальной плоскостях с увеличением поглощенного полимера. Этот фактор очень

важен, так как обеспечивается снижение анизотропности модифицированного материала.

Удельная работа при ударном изгибе —А полученного конструкционного материала изучалась также в зависимости от количества поглощенного полимера —П. Математическое выражение полученной закономерности имеет вид:

$$A = 0,0029 \cdot P + 0,37 \quad /21/$$

Коэффициент корреляции $r = 0,714 \pm 0,063$. Исследования показывают, что нарастание предела прочности при ударном изгибе идет медленнее, чем при сжатии и статическом изгибе. Однако и эта характеристика модифицированного материала повышается.

Серия опытов по исследованию механических свойств нового материала показывает, что с увеличением количества поглощенного полимера прочность линейно возрастает. Это явление объясняется тем, что межмолекулярные и межфибриллярные связи в клеточных оболочках древесины усиливаются адгезионными связями, которые придает полимер, перешедший в твердое состояние при термообработке. Микрофибриллы лишаются взаимного смещения и клеточная оболочка становится более монолитной, что повышает прочность древесины в целом. Кроме адгезионной связи, смола, заполняющая капиллярную систему древесины, в твердом состоянии становится механической решеткой. Это также повышает прочность материала, так как прочность отвержденных феноло-формальдегидных смол довольно высока. Явление повышения прочности при сжатии и статическом изгибе в этом случае можно сравнить с повышением прочности увлажненной и замороженной натуральной древесины, а адгезионная связь не допускает понижения удельной работы при ударном изгибе.

Испытаниям на истирание подвергались модифицированные образцы, содержащие 20% полимера. Причем, испытывались образцы, как сразу после модификации, так и после 100 циклов замораживания и оттаивания. Результаты испытаний показали, что модифицированные образцы даже после 100 циклов замораживания и оттаивания остались более стойкими к истиранию, чем натуральные. Так, торцовая поверхность показала в 2 раза, а тангенциальная в 1,1 раза выше стойкость к истиранию, чем

те же поверхности натуральных образцов.

Ввиду частого использования древесины в качестве теплоизоляционного конструкционного материала были проведены испытания ее теплопроводности. Эксперименты показали, что теплопроводность модифицированных образцов практически не отличается от теплопроводности натуральных.

В естественных суровых условиях эксплуатационные свойства модифицированных образцов испытывались в порту Находка. В течение 1 года и 8 месяцев они вместе с натуральными находились на причалах в зоне постоянного прилива и отлива и в зимнее время подвергались попеременному замораживанию и оттаиванию. Кроме того, образцы были подвержены разрушающему действию морских насекомых и микроорганизмов. Испытания показали, что за указанный срок модифицированные образцы полностью сохранили свои свойства; натуральные в сильной степени разрушились от действия насекомых и суровых естественных условий.

Биостойкость модифицированного материала проверялась как в полигонных условиях, так и в лаборатории. За четыре года испытаний, в условиях открытого грунта, пропитанные образцы не изменили своих свойств. (Индекс сохранности 100). Натуральные за это время сильно разрушились. (Индекс сохранности 65). Аналогичные данные получены при испытаниях в лабораторных условиях.

С целью применения в виде теплоизоляционного и облицовочного материала на красильных барках модифицированная древесина испытывалась в течение 1,5 года в производственных условиях на трикотажной фабрике. Одновременно испытывались образцы натуральной древесины. Установлено, что за указанный срок модифицированный материал полностью сохранил свои свойства. Натуральные образцы пришли в негодность от жестких условий эксплуатации. Попеременное намокание и высыхание от действия щелочных или кислотных растворов красителей при переменной температуре в интервале 18-60°C быстро приводит древесину в негодность. Подсчитано, что годовая экономия от внедрения древесины, пропитанной раствором полимера,

только по красильному цеху составит 2800 руб.

Опытное внедрение модифицированного материала осуществлено в порту Находка в качестве теплозащиты для железобетонных причалов. При условии строительства причалов с термозащитой из модифицированной древесины только по Министерству морского флота даст экономический эффект на годовую норму возведения причалов 8732 тыс.рублей. Новый материал может быть применен при строительстве и ремонте деревянных зданий и сооружений, при изготовлении спортивного инвентаря — подошвы лыж, детали лодок, хоккейные клюшки и др. Новый материал можно рекомендовать для изготовления формоустойчивых моделей для литья, элементов градилен, деталей сельскохозяйственных машин и т.д.

ВЫВОДЫ

1. Обоснована и практически подтверждена возможность модификации древесины пропитыванием раствором феноло-формальдегидной смолы с последующим отверждением при повышенных температурах.

2. Теоретически показана и практически подтверждена прямая пропорциональность поглощения полимера древесиной от величины предварительного вакуумирования и избыточного давления.

3. Обоснован и подтвержден опытами механизм диффузии раствора феноло-формальдегидной смолы в микроструктуру клеточной оболочки древесины. Показана и подтверждена возможность наблюдения этого процесса.

4. Объяснены и подтверждены математические соотношения влияния глубины предварительного вакуумирования, величины избыточного давления и длительности процесса пропитывания на степень поглощения полимера древесиной.

5. Разработана и практически обоснована схема расчетного определения поглощаемости полимера древесиной для заданно заданных величин предварительного вакуумирования, избыточного давления и времени пропитки.

6. Дано обоснование, подтвержденное в опытах, влияния

породы, влажности, плотности древесины, а также предварительного накалывания на степень поглощения феноло-формальдегидной смолы. Установлены математические соотношения влияния влажности и плотности исходной древесины на насыщение ее полимером.

7. Дана предпосылка, подтвержденная опытами, значительного снижения влаго- и водопоглощения, разбухаемости модифицированной древесины. Модификация позволяет снизить анизотропность свойств древесины.

8. Приведенное обоснование повышения механических свойств древесины, модифицированной полимером, подтверждено экспериментальными данными. Модифицированная древесина обладает повышенным пределом прочности на сжатие, статический изгиб, скалывание и увеличенным значением удельной работы при ударном изгибе.

9. Экспериментально подтверждена предпосылка повышения стойкости модифицированной древесины к истиранию, поражению микроорганизмами и насекомыми, и влиянию естественных суровых условий эксплуатации. Показано, что модификация не изменяет теплопроводности древесины.

10. В проведенном исследовании обоснована возможность получения нового конструкционного материала путем модификации древесины феноло-формальдегидной смолой. Определены оптимальные условия технологии изготовления материала с заданно заданными физико-механическими и технологическими свойствами. Составлена временная производственная инструкция получения нового конструкционного материала. Проведены производственные и полигонные испытания эксплуатационных свойств и опытное внедрение модифицированной древесины.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Перфильев В.д. Улучшение свойств древесины. Сборник трудов № 13 Московского технологического института. М., 1968.

2. Никифоров Ю.Н., Перфильев В.Д. Снижение водо- и влагопоглощения древесины путем пропитки феноло-формальдегидной смолой. Журнал "Механическая обработка древесины" № 15. М., 1968.
3. Перфильев В.Д. Основные физические свойства древесины, пропитанной феноло-формальдегидной смолой. Сборник трудов № 15 Московского технологического института. М., 1969.
4. Перфильев В.Д. Механические свойства модифицированной древесины. Сборник трудов № 17 Московского технологического института, М., 1969.
5. Перфильев В.Д. Применение модифицированной древесины в гидротехнических сооружениях. Сборник статей Океанологической Комиссии по материалам конференции "О применении железобетона, металла, древесины и пластмассы в морском гидротехническом строительстве на севере СССР. Архангельск, 1971 год (в печати).
6. Перфильев В.Д., Муравьев В.С. Кинетика насыщения древесины феноло-формальдегидной смолой. Сборник трудов № 23 Московского технологического института. Москва 1971 г. (в печати).
7. Муравьев В.С., Перфильев В.Д. О прочности древесины, модифицированной резольной смолой. Сборник трудов № 23 Московского технологического института. Москва 1971 г. (в печати).

Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференциях:

I. Научно-технические конференции по итогам научно-исследовательских работ Московского технологического института в 1967, 1968, 1969 гг.

Всесоюзный научно-исследовательский институт лесоводства
и механизации лесного хозяйства г. Пушкино
Подписано к печати 31/У-71г. Л-71036 Заказ № 120 Тир. 150
