

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВЫМИ СМОЛАМИ ДФК ДРЕВЕСИНЫ

Юрий А. Таннер, Тийт К. Канс, Людмила Н. Никитченко

Таллинский политехнический институт

Целью исследований было установление распределения алкилрезорциновых смол в различных элементах структуры древесины. Испытывалась древесина берёзы и осины. Распределение смол определялось на фотографиях из растрового электронного микроскопа BC-400. Установлено, что исследованные смолы проникают в клеточные стемки.

Композиционный материал, полученный в результате модификации мягколиственных пород древесины алкилрезорциновыми смолами ДФК обладает более высокими прочностными характеристиками, повышенной водостойкостью и меньшей набухаемостью по сравнению с натуральной древесиной [1, 2].

Определенный интерес при этом представляет вопрос, какие структурные изменения произошли в древесине в результате модификации. Чем можно объяснить изменение прочностно механических и физических параметров?

В решении многих вопросов, связанных с созданием и использованием композиционных древесно-полимерных материалов, большое значение придаётся исследованию микро- и макроструктуры последних, что существенно облегчает процесс целенаправленного модификации.

В последние десять-пятнадцать лет для исследования структуры различных материалов стала применяться сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), основными достоинствами которой являются значительная глубина фокуса (на 2 - 3 порядка выше, чем у оптического микроскопа), что позволяет получать четкое объемное изображение неровной поверхности, и относительно простая методика подготовки образцов для исследований.

Объектами для электронно-микроскопических исследований, прово-

димых на сканирующем электронном микроскопе BS-300 („Тесла”, Чехословакия) по методике [3], служили березовые и осиновые образцы из балок размерами $20 \times 80 \times 2400$ и $40 \times 100 \times 300$ мм соответственно *. Первые были пропитаны смолой ДФК-12 на ДОК „Вийснурк” в г. Пярну ЭССР, а последние — смолой ДФК-16 в лабораторном автоклаве.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой проникающей способности смол ДФК-12 и ДФК-16, так как они обнаружены во всех анатомических элементах модифицированной древесины. В клетках либриформа и в сосудах эти модификаторы отверждаются преимущественно в виде пленки, которая образуется не только на стенках, но и на перфорационных перегородках (рис. 1-а). Толщина пленки на торцевом разрезе по периметру сосудов обычно различна, например, 3-4 мкм на одной стороне и 20-25 мкм на противоположной или рядом лежащей.

Отдельные участки сосудов и клеток заполняются смолой полностью при одновременном присутствии пленки на их стенках. Причем, столбик отверженной смолы может быть сплошным (рис. 1-б), а может иметь пустоты. В плоскости сечения, независимо от рассматриваемого разреза образца, они круго- или эллипсообразные, но попадаются пустоты и неправильной формы. Размер их изменяется от 2-6 до 10-25 мкм (рис. 2-а, б).

Отвержение смол в капиллярно-пористой системе древесины в некоторых случаях сопровождается образованием так называемых шариков, которые внутри либо заполнены, либо совершенно пустые, либо пронизаны пустотами. Указанные шарики обнаружены только в сосудах и размещаются они на стенках, покрытых пленкой модификатора (рис. 2-б) или перфорационных перегородках. Обычно сосуд заполнен шариками приблизительно одинакового размера, хотя возможно одновременное присутствие шарообразных образований разного диаметра. Установлено, что рядом лежащие сосуды (но не сомкнутые) могут быть заполнены шариками разного размера. Следовательно, на процесс отверждения смол в древесине оказывают влияние не только их свойства (вязкость, мономерно-олигомерный состав), но и характер движения пропитывающих составов и капиллярно-пористой системе, возможное химическое и физико-химическое взаимодействие с компонентами древесины.

Не вызывает сомнения тот факт, что смолы ДФК проникают в клеточную стенку древесины (рис. 3-а, б) подобно фенолспиртам, полиэфирной смоле КН-II, смолам СБС-II, ФМ-2 и некоторым другим [4].

* Микрофотографии на микроскопе сняты научным сотрудником Таллинского политехнического института У. Л. Каллавус.

Вследствие этого повышается хрупкость древесной ткани, и изломы и сколы исследуемых образцов становятся более гладкими и удобными для электронно-микроскопического изучения (рис. 3в). Проникновение пропиточного состава в клеточную стенку и отверждение там в некоторых случаях сопровождается образованием микротрещин в последней (рис. 3а). Возможно, что это и является причиной повышения хрупкости модифицированной древесины в целом. Для большинства изделий из модифицированной древесины повышение хрупкости, конечно, явление нежелательное. Присутствие полимеров в клеточных стенках, по-видимому, является одной из причин повышения водостойкости модифицированной древесины. Причем, смола ДФК-12, благодаря более равномерному распределению [5], способствует этому в большей степени, чем смола ДФК-16.

С точки зрения изучения особенностей изменения структуры модифицированной древесины под действием нагрузки были проведены электронно-микроскопические исследования мест разрушения образцов, подвергнутых сжатию вдоль волокон.

У натуральной древесины толстые стенки либриформа разрушаются с образованием многочисленных трещин (рис. 4-а). Стенки крупных сосудов и перегородки только деформируются. Последние при этом разрушаются вдоль щелевидных отверстий и отрываются от стенок сосудов.

Характер деформирования перегородок у модифицированной древесины такой же, но разрывы отсутствуют. Под действием нагрузки они приобретают волнообразный вид (рис. 4-б), что надо полагать, обусловлено присутствием модификатора. Пластическая деформация появляется и в пленке полимера, которая покрывает стенки сосудов и клеток (рис. 4-в). Возможно, существует хемосорбционное взаимодействие [6] между последним и древесиной, так как алкилрезорцин-формальдегидные смолы относятся к термореактивным полимерам, обладающим хрупкостью, а характер деформирования их пленок в сосудах и клетках этого не подтверждает. У менее прочных образцов в области разрушения на пленках смолы появляются трещины, но характер деформации стенок и перегородок покрытых пленкой модификатора все же остается пластической. Можно полагать, что появление пластической деформации должно вызвать повышение прочности стенок основных анатомических элементов древесины.

С целью иллюстрации корреляционной связи между особенностями в строении и показателями механической прочности (ПМП) модифицированной древесины была произведена комплексная оценка последних.

При определении ПМП модифицированная смолой ДФК-12 берез-

вая древесина испытывалась на сжатие, статический и ударный изгиб по методике, предложенной в [7], а остальные испытания проводились по соответствующим ГОСТам.

Результаты представлены в таблице 1*.

Результаты определения ПМП

Таблица 1

Наименование показателя	Натуральная береза		Модифицированная смолой ДФК-12 береза		
	Плотность, кг/м ³	Показатель	Плотность исходной древесины, кг/м ³	Содержание смолы, %	Показатель
Сжатие вдоль волокон, МПа	636	82,4	637	27,7	154
Статический изгиб, МПа, в направлениях:					
— радиальном	605	190	657	25,3	231
— тангенциальном	605	182	657	25,3	226
Ударный изгиб, кгм/см ² в направлениях:					
— радиальном	595	0,71	596	33,3	0,58
— тангенциальном	595	0,64	596	33,3	0,51
Скалывание вдоль волокон, МПа, в плоскостях:					
— радиальной	584	9,40	600	34,6	5,58
— тангенциальной	560	11,5	600	34,6	7,05
Раскалывание поперек волокон, кг/см, в плоскостях:					
— радиальной	555	6,2	596	37,5	4,8
— тангенциальной	577	7,6	596	37,5	6,5
Линейное истирание, мм, в плоскостях:					
— радиальной	572	1,09	600	26,0	0,65
— тангенциальной	572	0,75	600	26,0	0,34

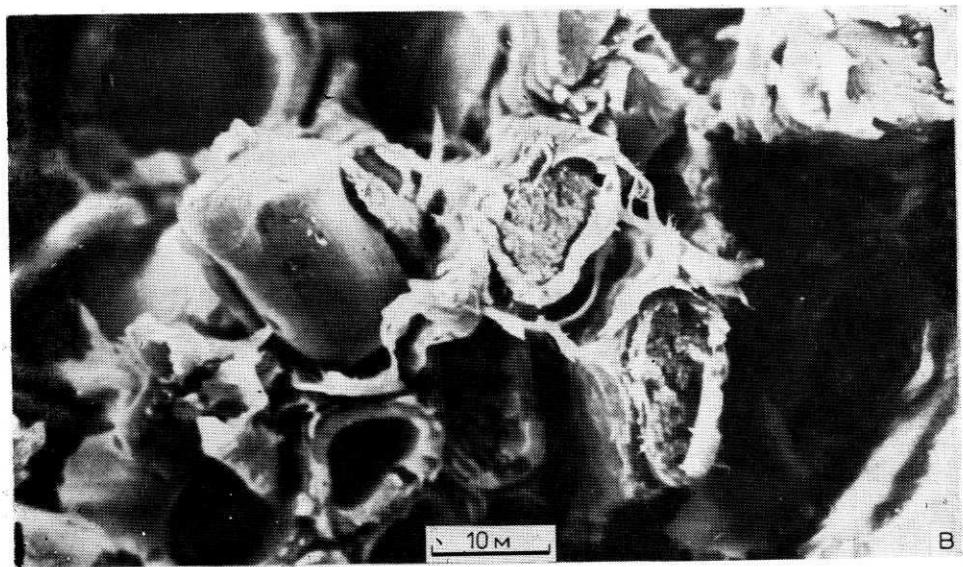
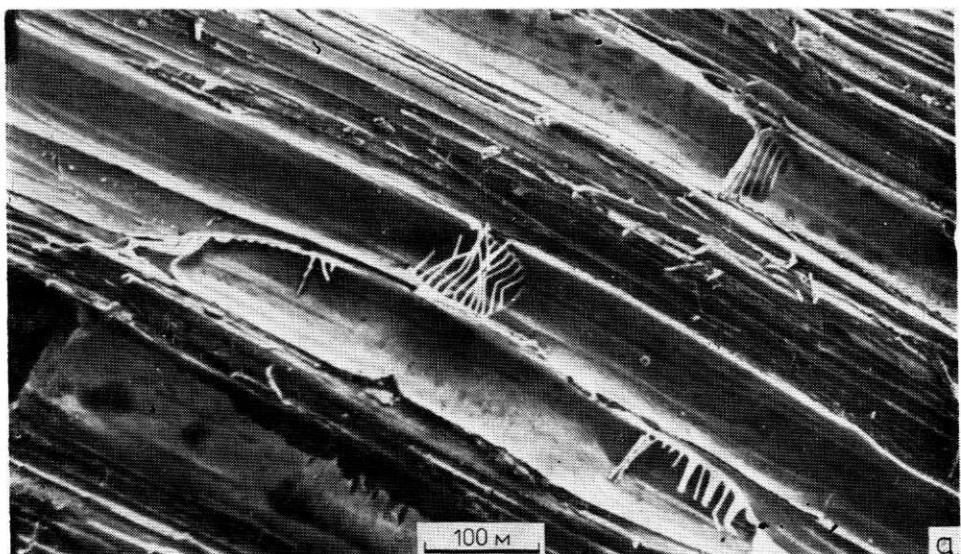
Как и следовало ожидать, эффект модификации заметнее выражается в увеличении прочности при сжатии вдоль волокон — относительное увеличение этого показателя 86,9%.

Уменьшение показателей, характеризующих хрупкость материала (ударный изгиб, скалывание вдоль волокон и раскалывание поперек волокон), по-видимому, объясняется проникновением модификатора в клеточную стенку.

Исходя из вышесказанного, становится ясным, что определением зависимостей ПМП от состава, возраста и технологических параметров модификации с одновременным исследованием строения модификационной древесины путем снятия микрофотографий характерных срезов возможно более обоснованное управление процессом модификации. Следовательно, возможно и сознательное регулирование свойств модифицированной древесины в желаемом направлении.

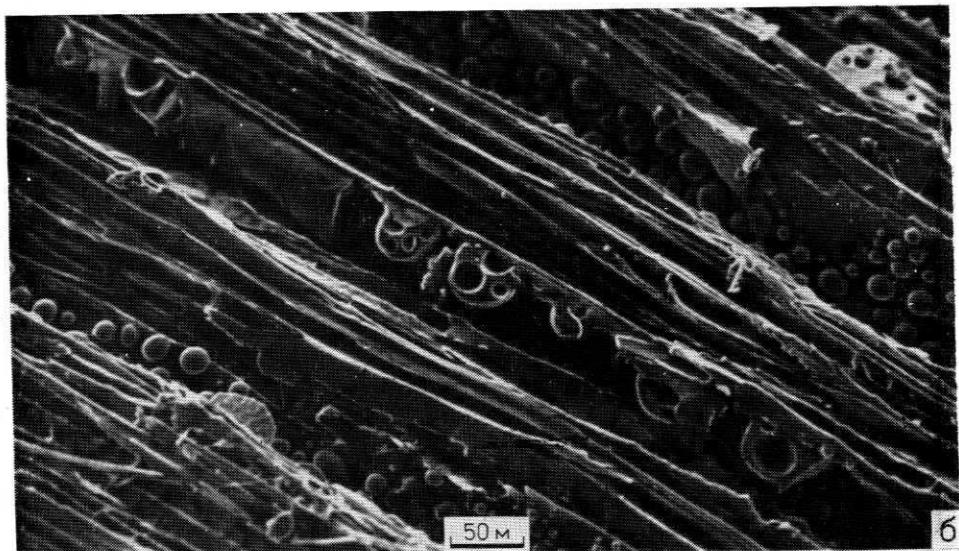
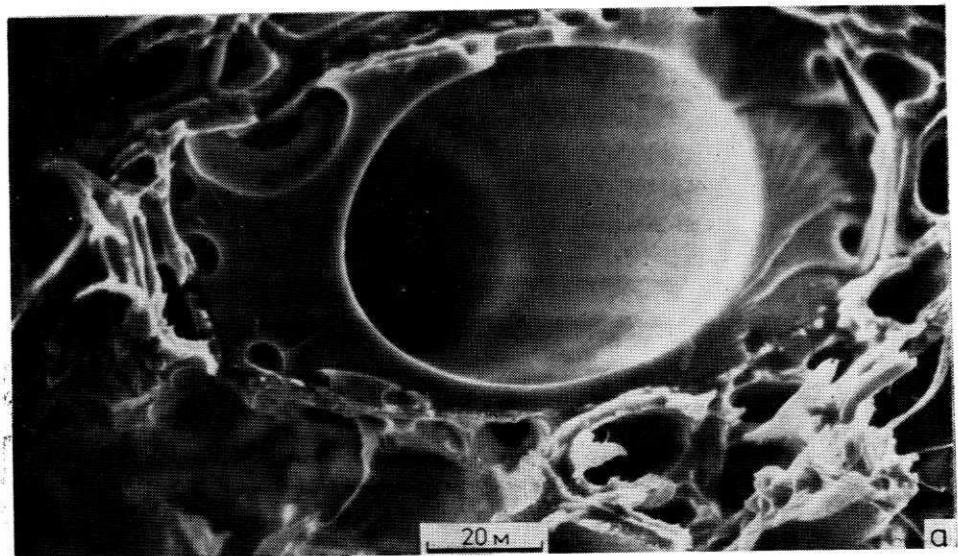
Praca wpłynęła do Redakcji we wrześniu 1983 r.

* Определение ПМП с обработкой данных произвел старший преподаватель Таллинского политехнического института М. А. Рийстоп.



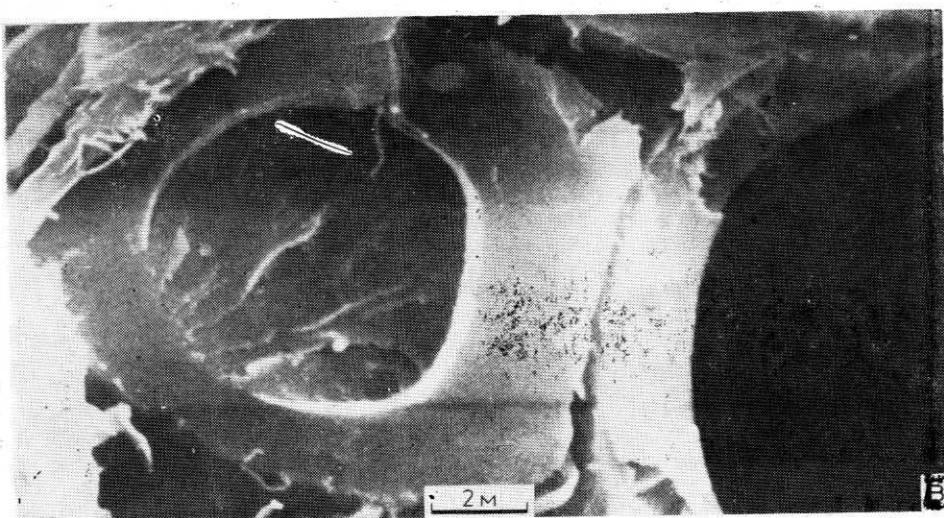
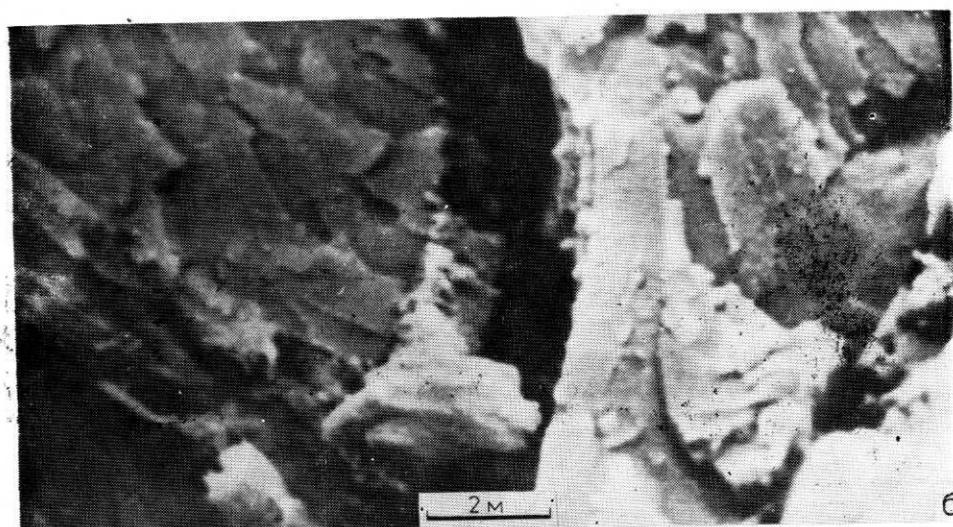
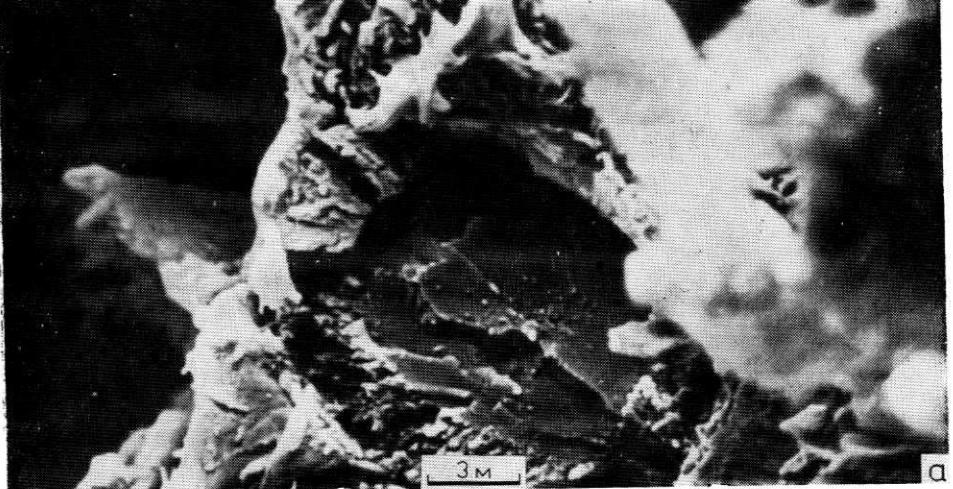
Rys. 1. Mikrofotografia powierzchni drewna brzozowego modyfikowanego żywicą DFK-12. Przekrój: a — promieniowy, b — czołowy

Рис. 1. Микрофотографии поверхности березовой древесины, модифицированной смолой ДФК-12 в разрезах: а — радиальный; в — торцевой



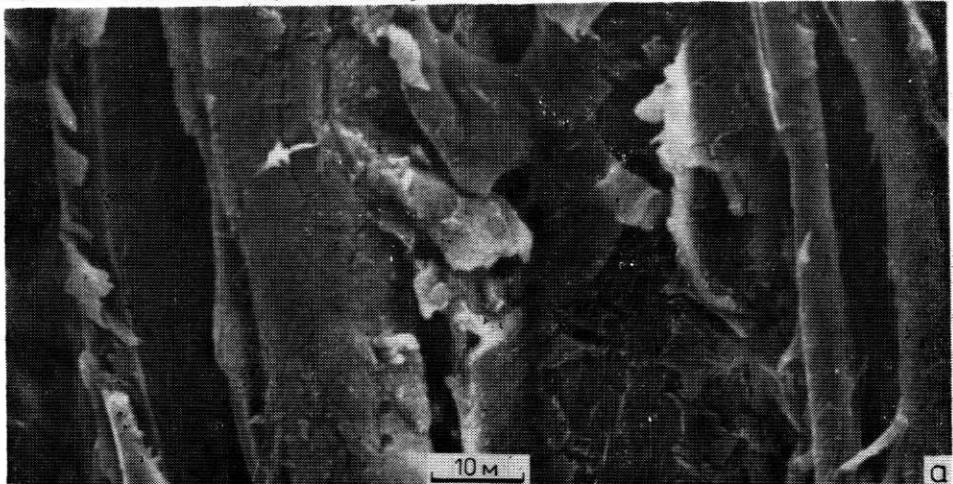
Rys. 2. Mikrofotografia powierzchni drewna osiki modyfikowanej żywicą DFK-16.
Przekrój: a — czołowy, b — promieniowy

Рис. 2. Микрофотографии поверхности осиновой древесины, модифицированной смолой
ДФК-16: а — торцевой разрез; б — тангенциальный разрез

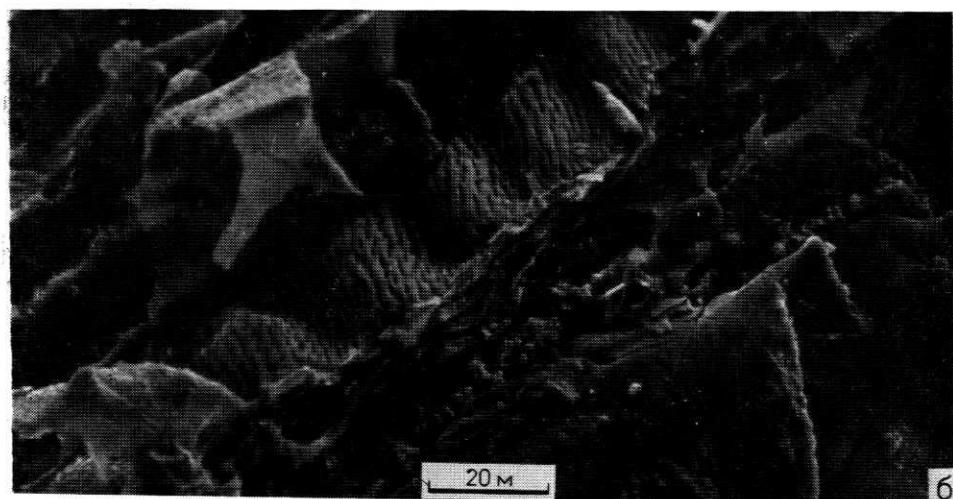


Rys. 3. Mikrofotografia ścianek komorowych drewna brzozowego modyfikowanego żywicą DFK-12: a, b, g — przekrój czołowy

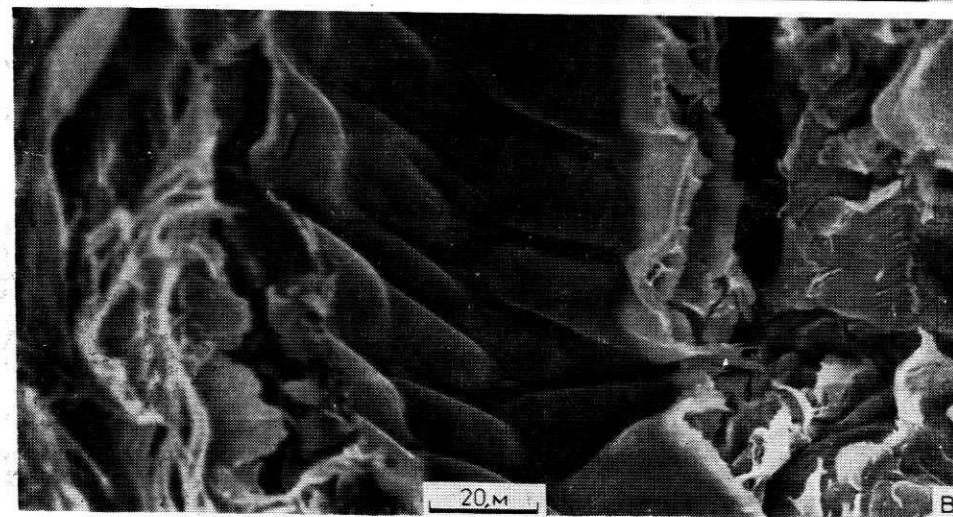
Рис. 3. Микрофотографии клеточных стенок березовой древесины, модифицированной смолой ДФК-12: а, б, г — торцевые разрезы



a



б



в

Rys. 4. Mikrofotografia powierzchni drewna brzozowego po działaniu mechanicznych obciążzeń: a — drewno naturalne, б — drewno modyfikowane

Рис. 4. Микрофотографии поверхности березовой древесины после механического воздействия: а — натуральной; модифицированной б, в — смолой ДФК-12

ЛИТЕРАТУРА

1. Kijksler K. R., Kap T. K., Kristjanson P. G., Tanner J. A.: *Zywice alkilrezorcynowe do termochemicznej modyfikacji drewna. Modyfikacja drewna*. Poznań 1979, s. 43 - 51.
2. Кийслер К. Р., Кристьянсон П. Г., Таннер Ю. А., Бабаоя Ю. Ф.: Основи за синтезиране на алкил-резорцинови смоли ДФК и прилагането им за термохимично модифициране на дървесината. — В кн.: Модифициране и химично преработаване на дървесината. София 1981, с. 50 - 56.
3. Таннер Ю. А., Никитченко П. А., Каллавус У. Л.: Исследование древесины, модифицированной алкилрезорциновыми смолами ДФК с помощью сканирующего электронного микроскопа. — Химия древесины, 1982, № 3, с. 106 - 110.
4. Вихров В. Е.: Термохимическая модификация древесины синтетическими смолами. — В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции по современным проблемам древесиноведения. Минск 1971, с. 180 - 182.
5. Клузе Э. Э., Цекулина Л. В.: Современные проблемы древесиноведения. Воронеж 1981, с. 237 - 238.
6. Басин В. Е., Берлин А. А.: Проблемы адгезионной прочности. — Механика полимеров, 1970, № 2, с. 303 - 310.
7. Методы физико-механических испытаний модифицированной древесины. М., Стройиздат, 1973.

BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI DREWNA MODYFIKOWANEGO ŻYWICAMI
ALKILOREZORCYNOWYMI DFK

S t r e s z c z e n i e

Badania wykonano przy użyciu drewna brzozy i osiki, stosując do modyfikacji żywice alkilrezorcynowe.

Wykonane zdjęcia za pomocą mikroskopu skaninguowego wykazały, że badane żywice wykazują dużą zdolność penetracji do wszystkich elementów składowych struktury anatomicznej drewna. W wolnych przestrzeniach struktury drewna stwierdzono schładzanie się czynnika modyfikującego głównie w postaci błon polimeru przylegającego do ścian komórkowych.

Naczynia są wypełnione tworami kulistymi o różnej średnicy. Zaobserwowano fakt przenikania żywic DFK do ścian komórkowych, co w następstwie ich utwarzania sprzyja powstaniu mikropęknictw w ścianach komórkowych, które obniżają wytrzymałość otrzymanego kompozytu na obciążenia dynamiczne.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF WOOD MODIFIED BY MEANS OF ALKYLRESORCIN RESINS DFK

S u m m a r y

The investigation were performed on birch and aspen wood. The wood was modified by means of alkylresorcin resins. Microphotographies done on electron scanning microscope have proved, that investigated resins have good ability to penetrate into all components of anatomical structure of wood. One confirm, that in free spaces in wood the polymer is formed in shape of thin film adhering to cell walls.

The vessels are filled with ball-shaped polymer particles of different diameters. The penetrating of DFK-resins into cell walls was observed. After the curing there arise micro-cracs in cell walls as the result of this penetrating. Therefore the strength against dynamic loadings is lowe red.