

УДК 674.812.06.02

**В.А. Шамаев, В.В. Златоустовская, А.С. Копытин**

Воронежская государственная лесотехническая академия

Шамаев Владимир Александрович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Воронежский государственный университет, доктор технических наук, профессор кафедры древесиноведения Воронежской государственной лесотехнической академии. Имеет более 1100 печатных трудов в области древесиноведения и модифицирования древесины. Тел.: (4732) 53-67-22



Златоустовская Вероника Витальевна родилась в 1986 г., окончила в 2008 г. Воронежскую государственную лесотехническую академию, аспирант кафедры древесиноведения ВГЛТА. Тел.: 8-951-540-13-25

Копытин Александр Сергеевич родился в 1984 г., окончил в 2007 г. Воронежскую государственную лесотехническую академию, аспирант кафедры древесиноведения ВГЛТА. Тел.: (4732) 53-67-22

## **СТАБИЛИЗАЦИЯ ФОРМ И РАЗМЕРОВ ПРЕССОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Предложено повышать формоустойчивость прессованной древесины введением в нее перед прессованием стабилизаторов (уротропин, малеиновая кислота, карбамидоформальдегидный олигомер, карбамидоформальдегидная смола).

*Ключевые слова:* древесина, модифицирование, стабилизация, химические способы.

Прессование древесины относится к перспективным способам модифицирования. Основным недостатком получаемого материала является его повышенная формоизменяемость, в 10–15 раз превышающая разбухание и усушку по сравнению с натуральной древесиной. Предложено много способов стабилизации форм и размеров прессованной древесины [3–5, 8].

В России и Китае основной способ модифицирования – пропитка древесины мягких лиственных пород водным раствором карбамида с последующим одновременным прессованием и сушкой [6, 7], в результате чего материал приобретает физико-механические и декоративные свойства древесины дуба, махагони и самшита. Для стабилизации формы и размеров такой модифицированной древесины добавляют стабилизаторы, ускоряющие процессы сшивания карбамида с компонентами древесины. Ранее нами в качестве таких добавок использовались отходы производства каучука (КоРТ, КоРС, КоРБ), метилendiизоцианат, кремнийорганические соединения, полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт [6, 7].

В данной работе было предложено использовать уротропин (гексаметилентетрамин). Для этого древесину пропитывают раствором карбамида до его содержания 10...15 % от массы сухой древесины с последующей сушкой под давлением при температуре от 90 до 120 °С. При этом пропитку древесины осуществляют в растворе карбамида, содержащем 6...10 % уро-

тропина от массы сухого карбамида при рН 6,4...6,5, а давление при сушке поддерживают на постоянном уровне – 0,8 МПа [1].

Пропитка древесины раствором карбамида, содержащим 6...10 % уротропина от массы сухого карбамида в слабокислой среде, приводит к тому, что в процессе сушки при температуре 90...120 °С уротропин реагирует с карбамидом, образуя олигомеры, которые соединяются с компонентами древесины. В результате этого уплотненная древесина приобретает формостабильность в среде с переменной влажностью. На рис. 1 представлен график зависимости объемного разбухания  $\Delta V$  древесины в воде в течение 30 сут от содержания в растворе уротропина  $C_{ур}$ .

Предложенный способ осуществляется следующим образом. В 30 %-й раствор карбамида добавляют уротропин в количестве 6...10 % от массы сухого карбамида и кислоту (например соляную) до получения раствора, имеющего рН 6,4...6,5. Затем в полученный раствор помещают заготовки древесины и выдерживают до достижения содержания в них карбамида, равного 10...15 % от массы сухой древесины. После этого заготовки извлекают из раствора и помещают в установку для сушки под давлением. Процесс сушки заготовок проводят при постоянном давлении в диапазоне 0,5...1,2 МПа до 3...5 %-й влажности при изменении температуры от 90 до 120 °С. В итоге получают модифицированную древесину плотностью 800...1200 кг/м<sup>3</sup> с объемным разбуханием 22...25 %.

Близкий по стабилизации результат получается при использовании форконденсата карбаминоформальдегидного олигомера [2]. В этом случае пропитку древесины осуществляют в 30...40 %-м водном растворе карбамида, содержащем 10...12 % форконденсата карбаминоформальдегидного олигомера по отношению к массе сухого карбамида, а температуру в конце сушки доводят до 130 °С. Для модифицирования древесины используют водные дисперсии карбаминоформальдегидных смол. Использование смол требует для получения формостабильной древесины введения 70...100 %-й дисперсии смолы от массы сухой древесины, в результате чего сам материал становится токсичным и дорогим. Введение смеси карбамида и формальдегида было неэффективно, так как реакции поликонденсации происходили неуправляемо, часто начинаясь еще в пропиточном растворе, и процент формостабильной древесины не превышал 15.

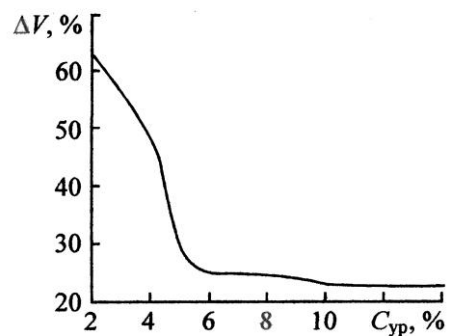


Рис.1. Зависимость объемного разбухания  $\Delta V$  от содержания уротропина  $C_{ур}$  (в процентах от массы сухого карбамида)

Использование форконденсата позволило исключить реакцию поликонденсации в пропиточном растворе и проводить ее в сухой древесине, влажность которой станет менее 30 %. К этому моменту древесина уже проходит стадию прессования. Карбамид, как пластификатор, уже сыгравший свою роль, в процессе дальнейшей сушки при температуре 120...130 °С вступает в реакцию с форконденсатом и компонентами древесины, образуя неплавкие и нерастворимые продукты сшивки, придающие формостабильность древесине. Повышение температуры в конце сушки более 130 °С нецелесообразно, так как начинается процесс деструкции продуктов поликонденсации и снижается формостабильность древесины. Нижний предел содержания форконденсата (10 %) обусловлен эффективностью формостабилизации прессованной древесины на уровне натуральной древесины твердых пород, т. е. 14...16 %, верхний предел (12 %) – тем, что при большей концентрации форконденсата реакции поликонденсации происходят с меньшим выходом, появляется свободный формальдегид и материал становится токсичным (эмиссия 300 мг/л). Поэтому содержание форконденсата в древесине не должно превышать 1,5 % от массы абсолютно сухой древесины.

Реакцию осуществляют следующим образом. В 30...40 %-й водный раствор карбамида добавляют 10...12 % форконденсата от массы сухого карбамида. Заготовки из сырой древесины загружают в раствор и проводят пропитку с торца под давлением 0,8 МПа до содержания карбамида 10...15 % от массы абс. сухой древесины. После этого заготовки высушивают до влажности 4...5 % под механическим давлением 0,6...1,0 МПа при температуре от 100 до 130 °С. В результате получают модифицированную древесину плотностью 800...1100 кг/м<sup>3</sup>, имеющую максимальное объемное разбухание в воде 14...16 %, т. е. на уровне натуральной древесины твердых пород.

Наилучший результат по стабилизации форм и размеров прессованной древесины получен при использовании водного раствора малеиновой кислоты.

Учитывая, что малеиновая кислота является двухосновной, наличие двух видов функциональных групп (кислотных и двойной связи) в молекуле малеиновой кислоты дает ей возможность принимать участие в реакциях полимеризации и поликонденсации. Древесина состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, содержащих гидроксильные группы. Таким образом, в пропитанной малеиновой кислотой древесине может происходить реакция поликонденсации, при которой реакционные группы малеиновой кислоты будут соединяться с компонентами древесины, образуя сложные

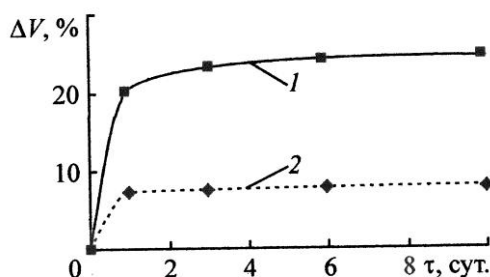


Рис. 2. Объемное разбухание модифицированной древесины: 1 – обработка уротропином; 2 – малеиновой кислотой

эффиры в результате реакции конденсации, а также и реакции с участием двойной связи малеиновой кислоты. При этом процесс конденсации может протекать и на межмолекулярном уровне с образованием сшитых структур, придающих формостабильность уплотненной древесине и снижающих ее объемное разбухание.

На рис. 2 представлен график зависимости объемного разбухания  $\Delta V$  древесины от времени  $t$  пребывания ее в воде.

Предложенный способ пропитки осуществляется следующим образом. Заготовки древесины пропитывают 40 %-м раствором малеиновой кислоты методом «с торца» под механическим давлением 0,8...1,2 МПа при комнатной температуре пропиточного состава (18...25 °С) в течение 1...2 мин, что позволяет произвести сквозную пропитку и достичь 10...15 %-го содержания в них пластификатора от массы сухой древесины. Пропитанные заготовки высушивают до влажности 15...20 % и прессуют поперек волокон при давлении 15...20 МПа в течение 1...2 мин. После прессования заготовки в пресс-формах высушивают до влажности 4...5 % при температуре 110...120 °С. Далее их извлекают из форм и подвергают термообработке при температуре 160...170 °С в течение 4...5 ч.

Ниже приведен пример практической реализации данного способа стабилизации прессованной древесины.

К торцу березовой заготовки размерами 50×50×100 мм подводят 40 %-й водный раствор малеиновой кислоты и производят пропитку с торца под давлением 0,8 МПа до появления с противоположного торца раствора малеиновой кислоты. Содержание малеиновой кислоты составляет 13 % от массы сухой древесины. Заготовки высушивают до влажности 15...20 % и осуществляют прессование поперек волокон при давлении 15 МПа. Затем заготовки вместе с пресс-формами высушивают при температуре 120 °С до влажности 4 % и подвергают термозакаливанию при 160 °С в течение 5 ч. После охлаждения заготовки извлекают из пресс-формы и проводят испытания.

Характеристика свойств получаемого материала приведена ниже.

Содержание модификатора.....	13 %
Температура термообработки.....	160 °С
Плотность.....	1250 кг/м <sup>3</sup>
Объемное разбухание.....	7,8, %
Торцовая твердость.....	159 МПа

Таким образом, исследованиями установлено, что применение малеиновой кислоты для модификации и проведение процесса прессования позволяют получить древесину, обладающую повышенной плотностью и объемным разбуханием, не превышающим 10 %. Это повышает формостабильность изделий из древесины и эффективно защищает их от воздействия воды.

Для того, чтобы выяснить возможно ли получение полностью стабильной прессованной древесины, не имеющей изменения размеров в среде с переменной влажностью, необходимо решить триединую задачу. Стабилизацию в этом случае необходимо проводить на трех уровнях строения дре-

весины: на уровне элементарных молекул и функциональных групп ингредиентов древесины; на уровне макро- и микрофибрилл, составляющих клеточную стенку; на уровне геометрии клеток древесины, меняющих конфигурацию в процессе прессования.

На первом уровне необходимо блокировать гидроксильные группы целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, ответственные за гидрофильность древесины. Это решается исчерпывающим ацелированием древесины, например, уксусным ангидридом.

На втором уровне следует подвергнуть сшивке макромолекулы целлюлозы, формирующие микрофибриллы, лишив их возможности взаимного перемещения. Для этого важно пропитать древесину мономером или олигомером, проникающим в клеточную стенку, с последующей полимеризацией. Это решается пропиткой древесины фенолформальдегидным олигомером (фенолоспиртами) с последующим отверждением.

Наиболее труден третий уровень, когда необходимо стабилизировать клетки древесины, сплюснутые в результате прессования, поскольку при их распрямлении происходит основная деформация разбухания древесины (более 80 % общей). Сплюснутые клетки и сосуды находятся в напряженном состоянии и при попадании влаги стремятся к возвращению природной формы. Для их стабилизации необходимо создание в люменах пространственной трехмерной сетки с обязательной сшивкой ее с функциональными группами древесины. Как известно, такую сетку образуют при отверждении фенолоспирты, реагирующие с активными группами ингредиентов древесины.

Данная гипотеза была проверена экспериментально. Заготовки прямоугольной формы из древесины мягких лиственных пород влажностью 10...15 % подвергают исчерпывающему ацелированию избытком уксусного ангидрида в течение 48 ч. После этого образовавшуюся в древесине уксусную кислоту и избыток уксусного ангидрида удаляют высушиванием в сушильной камере при температуре 80...100 °С. Прирост массы ацетильных групп составляет 25...30 % (степень конверсии гидроксильных групп древесины 85...95 %). Вместо уксусного ангидрида можно использовать обработку кетоном в течение 10 ч. При этом операция сушки отпадает. Высушенные заготовки под давлением пропитывают 46 %-ми водными растворами фенолоспиртов до прироста массы раствора 80...100 %, после чего их обезвоживают над пентаоксидом фосфора до влажности 10...12 %. Прирост массы фенолоспирта в пересчете на сухую древесину составляет 36...42 % по сухому остатку.

Полученный материал прессуют в пресс-формах до плотности более 1200 кг/м<sup>3</sup>. Если плотность прессованной древесины менее 1200 кг/м<sup>3</sup>, то полости клеток сплюснуты недостаточно и сшивка их продуктами поликонденсации фенолоспиртов происходит не полностью. Спрессованные заготовки подвергают термической обработке при температуре 110...140 °С.

Продолжительность отверждения фенолоспиртов составляет 6...10 мин на 1 мм толщины прессованной заготовки (при температуре соответственно 140 и 110 °С). Предельное объемное разбухание модифицированной таким образом древесины составило 0,6 %, предельное водопоглощение – 6 %. В таблице приведены свойства древесины, совместно обработанной уксусным ангидридом и фенолоспиртами, в сравнении со способами модифицирования, когда древесину обрабатывают только ацетилизацией или только фенолоспиртами.

Интересно отметить, что суммарный эффект стабилизирующего влияния фенолоспиртов и ацетилизации по разбуханию должен составить

Обработка прессованной древесины	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Степень ацетилизации	Содержание фенолоспиртов в древесине	Объемное разбухание	Водопоглощение
Уксусным ангидридом	1200	22	–	15,0	18
Фенолоспиртами	1010	–	120	6,0	23
Уксусным ангидридом и фенолоспиртами	1200	23	100	0,6	6

4,3 %, по водопоглощению – 10,3 %.

Сравнив данные этой таблицы с характеристиками получаемого материала (см. с. 119), имеем фактически синергический эффект от совместного воздействия фенолоспиртов и ацетилизации, превышающий расчетный по разбуханию в 7 раз, по водопоглощению в 2 раза. Наиболее стабилизирующим фактором для прессованной древесины является обработка фенолоспиртами. Совместное воздействие ацетилизации и фенолоспиртов по сравнению с обработкой только фенолоспиртами позволяет снизить водопоглощение в 4 раза, набухание – в 10 раз. Для нестабилизированной прессованной древесины эти показатели составят соответственно 30 и 200 раз.

Таким образом, рассмотренный способ химической стабилизации карбамидоформальдегидным олигомером позволяет получить практически стабильную прессованную древесину, формоизменяемость которой находится на уровне температурных изменений материалов.

#### *Выводы*

1. Из рассмотренных химических способов стабилизации форм и размеров прессованной древесины для практического использования можно рекомендовать применение карбамидоформальдегидного олигомера, позволяющего получить модифицированную древесину с объемным разбуханием меньше, чем у натуральной древесины.

2. Подтверждена гипотеза о получении модифицированной древесины, практически стабильной в среде с переменной влажностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2131351 РФ, МПК В 27 К 3/50. Способ получения модифицированной древесины [Текст] / Ткаченко В.И., Канцелярист Д.В., Шамаев В.А. [и др.]. – Заявл. 19.11.97; опубл. 10.06.99, Бюл. № 18. – 3 с.
2. Пат. 2229377 РФ, МПК В 27 К 3/50. Способ получения модифицированной древесины [Текст] / Шамаев В.А., Лихачева Л.Б., Сафронов Н.Г. – Заявл. 06.12.2001; опубл. 27.05.2004, Бюл. № 15.
3. Стабилизация размеров древесины низкомолекулярными полимерами [Текст] / М.С. Глазков [и др.] // Механика композиционных материалов и конструкций. – 1998. – Т. 4, № 3. – С. 201–208.
4. Шамаев, В.А. Влияние полимерных добавок на стабилизацию обработанной мочевиной прессованной древесины [Текст] / В.А. Шамаев, Н.Н. Буренина, С.С. Никулин // Химия древесины. – 1988. – № 2. – С. 96–110.
5. Шамаев, В.А. Модификация древесины [Текст] / В.А. Шамаев. – М.: Экология, 1991. – 128 с.
6. Шамаев, В.А. Строение и свойства модифицированной древесины [Текст] / В.А. Шамаев // Строение, свойства и качество древесины: тр. IV междунар. симпозиума. – Т. 1. – С.-Петербург, 2004. – С. 390–392.
7. Шамаев, В.А. Химико-механическое модифицирование древесины [Текст] / В.А. Шамаев. – Воронеж: ВГЛТА, 2003. – 260 с.
8. Shamaev, V.A. Modifikacja drewna monchnikiem [Text] // Zestyty problem we Posterow Nauk Rolniczych, 1987. – S. 212–232.

Поступила 07.12.09

V.A. Shamaev, V.V. Zlatoustovskaya, A.S. Kopytin  
Voronezh State Forestry Engineering Academy

#### **Stabilization of Forms and Dimensions of Pressed Wood by Chemical Methods**

It is proposed to enhance the shape ability of pressed wood by introducing stabilizers before pressing (urotropine, maleic acid, urea-formaldehyde oligomer, urea-formaldehyde resin).

Keywords: wood, modification, stabilization, chemical methods.

---