

MODYFIKACJA DREWNA WSTĘPNIE HYDROLIZOWANEGO

Juro Ladomerský, Józef Pajtík

Katedra Chemii i Chemicznej Technologii Drewna VSLD w Zwoleniu
Maciej Ławniczak

Katedra Mechanicznej Technologii Drewna AR w Poznaniu

1. WSTĘP

Częściowa hydroliza drewna jest sposobem obróbki wykorzystywanym między innymi do wytwarzania tworzyw drzewnych o zwiększonej stabilności wymiarowej [4,5,9]. W zależności od rodzaju hydrolizy (hydromoduł, ciśnienie, temperatura, katalizator) zmienia się zakres stabilności wymiarowej drewna oraz jego higroskopijność [7,8]. W następstwie hydrolizy [6-9] wskutek przemian chemicznych i aktywacji celulozy oraz możliwości zwiększenia jej reaktywności [10-11] mogą zmienić się warunki powstawania kompozytów drewno-polimer. W związku z tym, uznano za uzasadnione przeprowadzenie doświadczeń zmierzających do wykazania wpływu wstępnej hydrolizy drewna na jakość wytwarzanych kompozytów drewno-polimer.

2. MATERIAŁ DOŚWIADCZALNY

Do badań użyto drewna buka i olszy w postaci graniaków o wymiarach 50 x 50 x 200 mm, które po wyrobieniu przechowywano w wodzie.

Graniaki maksymalnie mokre poddano hydrolizie przez zalanie 4-procentowym roztworem kwasu fosforowego (H_3PO_4) przy hydromodułu 1:6 na okres 5 dni. Następnie graniaki przez 5 godzin ogrzewano we wrzącym roztworze kwasu fosforowego. Po obróbce graniaki opłukano wodą destylowaną, a następnie suszono powietrzem do wilgotności $12 \pm 2\%$.

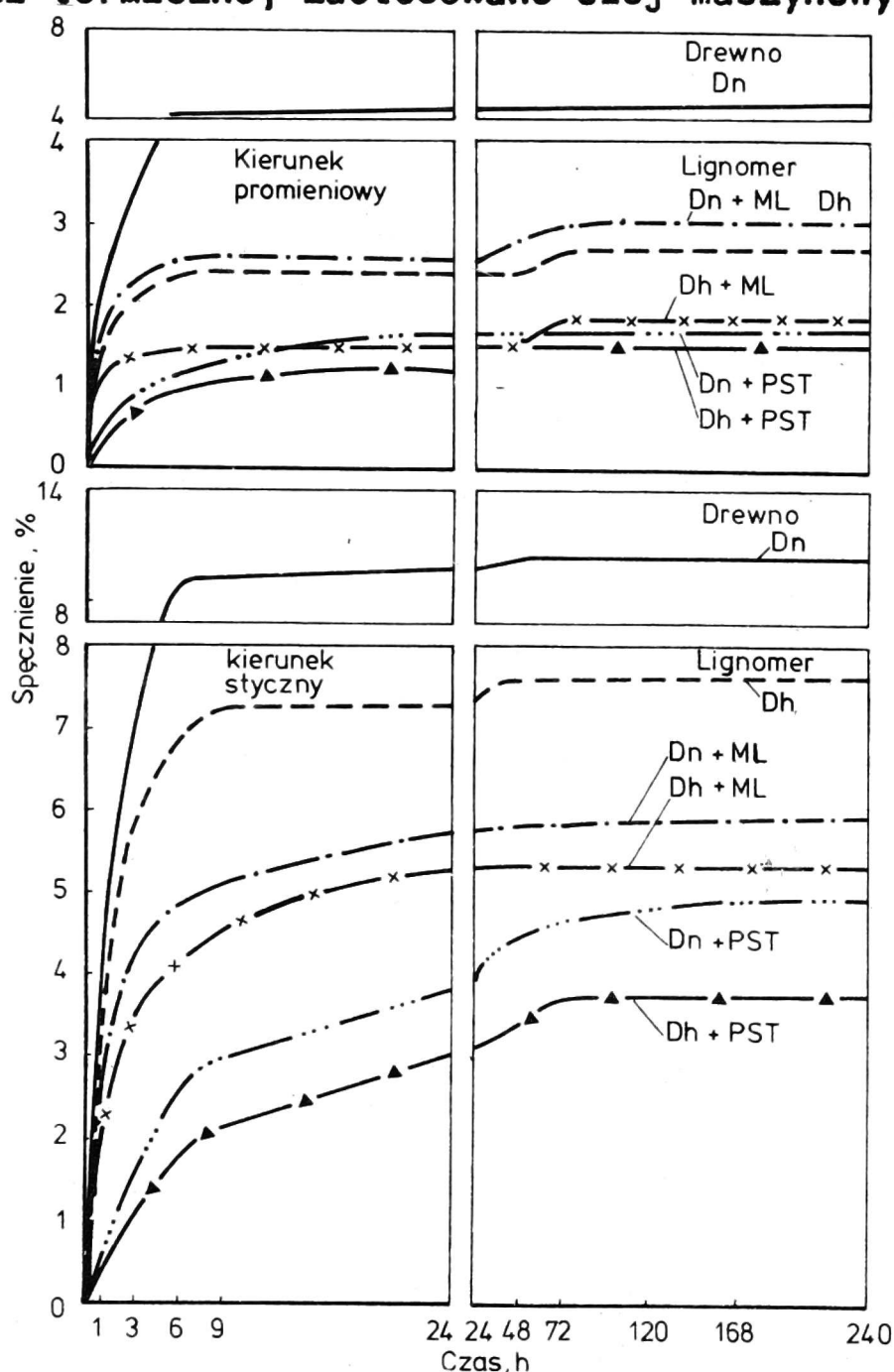
Do zmodyfikowania graniaków użyto monomeru styrenu z dodatkiem trzech inicjatorów w ilości 1,5 cz. wag. na 100 cz. wag. styrenu. Ponadto użyto zestawu żywic aminowych o składzie:

40 cz. wag. - Melasil K-1, stanowiący 90-procentowy roztwór żywicy melaminowo-formaldehydowej eteryfikowanej metanolem w rozpuszczalniku organicznym,

20 cz. wag. - Melaform WM-100 - produkt kondensacji żywicy melaminowej i formaldehydu eteryfikowanego alkoholem metylowym o 46-procentowej zawartości suchej masy,

40 cz. wag. - Antimnol WMS, będący żywicą mocznikowo-formaldehydową również eteryfikowaną metanolem o 50-procentowej zawartości suchej masy. Jako utwardzacza na 100 cz. wag. żywicy użyto 1 cz. wag. katalizatora KSB.

Do obróbki termicznej zastosowano olej maszynowy nr 26.



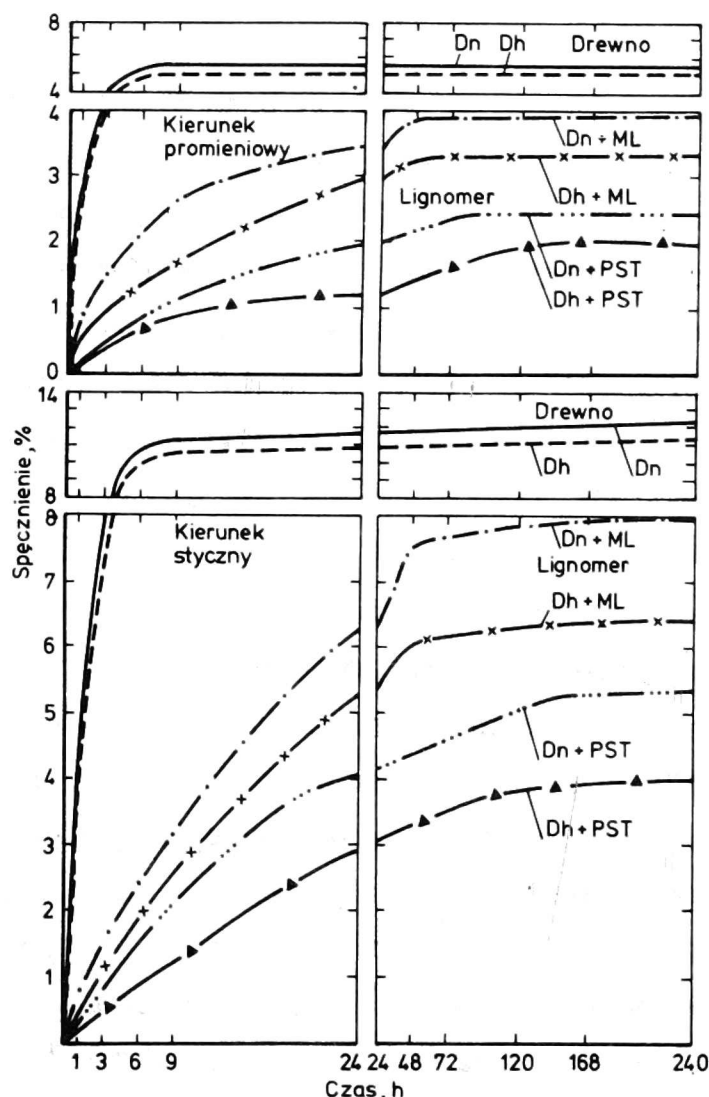
Rys. 1. Wpływ wstępnej hydrolizy drewna olszowego i rodzaju substancji nasycającej na kinetykę pęcznienia lignomeru podczas moczenia w wodzie o temperaturze $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$
 Dn - drewno naturalne, Dh - drewno hydrolizowane, PST - polistyren, ML - zestaw żywic aminowych

3. SPOSÓB PRZEPROWADZANIA DOŚWIADCZEŃ

Graniaki o wilgotności $12 \pm 2\%$ nasycono po uprzedniej ewakuacji powietrza i zalaniu styrenem lub żywicą aminową przez 6 godzin. Następnie nasycone graniaki poddano obróbce termicznej w oleju maszynowym przez 2 godziny. W temperaturze wzrastającej od 90 do 110°C , a następnie przez 1 godzinę ogrzewano w temperaturze 110°C w sposób stosowany przy produkcji lignomeru.

4. KRYTERIA OCENY JAKOŚCI WYTWORZONEGO LIGNOMERU

Jako kryterium oceny jakości lignomeru wytworzonego na bazie wstępnie hydrolizowanego drewna bukowego i olszowego, przy użyciu styrenu i żywic aminowych, uznano stabilność wymiarową w wodzie o temp. $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, gęstość i wytrzymałość na zginanie statyczne przy wilgotności $8 \pm 2\%$ oraz w stanie maksymalnie mokrym, jak i twardość według Brinella wzdłuż i w poprzek włókien [3].



Rys. 2. Wpływ wstępnej hydrolizy drewna bukowego i rodzaju substancji nasycającej na kinetykę pęcznienia lignomeru podczas moczenia w wodzie o temperaturze $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Oznaczenia jak na rys. 1

5. WYNIKI DOŚWIADCZEŃ I ICH ANALIZA

5.1. Wpływ wstępnej hydrolizy oraz rodzaju substancji nasycającej stabilność wymiarową lignomeru

Wyniki badań zmierzających do określenia wpływu wstępnej hydrolizy drewna w 40-procentowym roztworze kwasu fosforowego na stabilność wymiarową lignomeru przedstawiono na rysunku 1 i 2. Z rycin tych wynika, że lignomer wytworzony z drewna wstępnie hydrolizowanego charakteryzuje się większą stabilnością wymiarową od lignomeru powstałego z drewna naturalnego. Lignomer wyprodukowany przy zastosowaniu styrenu wykazuje znacznie większą stabilność wymiarową niż lignomer wytworzony przy użyciu żywic aminowych i składzie uprzednio podanym.

5.2. Wpływ wstępnej hydrolizy oraz rodzaju substancji nasycającej na wytrzymałość lignomeru podczas zginania statycznego

Wytrzymałość na zginanie statyczne lignomeru wytworzonego z drewna hydrolizowanego charakteryzują liczby zestawione w tabeli 1. Z liczb tych wynika, że lignomer z drewna hydrolizowanego wykazuje mniejszą wytrzymałość na zginanie statyczne niż lignomer wyprodukowany z drewna naturalnego. Jest to następstwem dużego spadku wytrzymałości drewna na zginanie statyczne wskutek jego wstępnej hydrolizy 4-procentowym roztworem kwasu fosforowego. Stąd wniosek praktyczny, że zastosowane warunki wstępnej hydrolizy wywołały zbyt intensywne zmiany w drewnie. W dalszych badaniach z tego zakresu należy dobrać takie warunki wstępnej hydrolizy, które spowodują tylko nieznaczne zmiany w strukturze drewna. Użycie styrenu do wytworzenia lignomeru zapewnia utrzymanie kompozytu o większej wytrzymałości na zginanie statyczne niż w przypadku zastosowania żywic aminowych. Wpływ wstępnej hydrolizy drewna na wytrzymałość lignomeru można zaobserwować podczas jego badania w stanie maksymalnie mokrym. Spostrzeżenie to jest zgodne z hipotezą T. Grzeczyńskiego [1] według której zmiany, jakie zaszły w drewnie najlepiej można poznać podczas określenia jego wytrzymałości przy wilgotności powyżej punktu nasycenia włókien.

Wpływ wstępnej hydrolizy drewna oraz rodzaju substancji nasycającej
na wytrzymałość lignomeru podczas zginania statycznego

Rodzaj drewna	Stan drewna	Rodzaj substanc- cji na- sycają- cej	Sto- pień nasy- cenia	Gęstość	Wilgotność w chwili badania							
					%	kg/m ³	MPa	%	MPa	%	MPa	%
					8±2%		maksymalna					
					średnia wy- trzymałość	±σ	V	średnia wy- trzymałość	±σ	V		
					MPa	%	MPa	%	MPa	%		
Olsza	natu- ralne	-	-	520	62	100	11,1	17,9	30	100	1,9	6,3
		styren	119	900	95	153	15,6	16,4	60	200	6,7	11,2
		żywica	112	810	82	132	11,3	13,8	42	140	3,5	8,3
	hydro- lizo- wane	-	-	500	43	69	6,7	15,6	18	60	3,4	18,9
		styren	103	870	87	140	8,6	10,0	40	133	9,7	24,3
		żywica	82	730	59	95	12,7	21,5	35	117	9,1	26,0
Buk	natu- ralne	-	-	670	92	100	10,2	11,1	49	100	2,3	4,7
		styren	66	1010	140	152	13,2	9,5	86	176	13,0	15,1
		żywica	61	950	110	120	6,9	6,3	57	116	4,8	8,4
	hydro- lizo- wane	-	-	650	66	72	5,8	8,8	25	51	5,5	22,0
		styren	62	940	117	127	16,7	14,3	58	118	6,2	10,7
		żywica	49	910	99	108	12,9	13,0	38	78	7,0	18,1

5.3. Wpływ wstępnej hydrolizy drewna i rodzaju substancji nasycającej na twardość lignomeru

Twardość lignomeru otrzymanego z drewna hydrolizowanego różni się od twardości lignomeru wyprodukowanego z drewna naturalnego (tab. 2). Jest to spowodowane wstępną hydrolizą drewna w 4-procentowym roztworze kwasu fosforowego, która znacznie obniżyła jego twardość.

T a b e l a 2

Wpływ wstępnej hydrolizy drewna oraz rodzaju substancji nasycającej na twardość lignomeru

Rodzaj drewna	Stan drewna	Rodzaj substancji nasycającej	Kierunek badania					
			styczny		promieniowy		wzdłuż włókien	
			MPa	%	MPa	%	MPa	%
Olsza	naturalne	-	19,3	100	20,1	100	42,4	100
		styren	64,8	336	71,0	353	78,0	184
		żywica	33,1	172	34,3	171	48,3	114
	hydrolizowane	-	15,8	82	16,3	81	32,7	77
		styren	50,2	260	68,0	338	74,0	175
		żywica	25,9	134	31,5	157	32,7	77
Buk	naturalne	-	37,1	100	34,3	100	72,4	100
		styren	135,8	366	142,0	414	151,3	209
		żywica	61,9	167	72,0	210	76,2	105
	hydrolizowane	-	29,6	80	26,4	77	61,9	85
		styren	56,9	153	59,0	172	90,5	125
		żywica	48,3	130	47,0	137	64,8	90

Nasycenie wstępnie hydrolizowanego drewna styrenem i jego spolimeryzowanie w drewnie w znacznie większym zakresie zwiększa twardość lignomeru niż nasycenie i utwardzenie w drewnie żywicami aminowymi.

6. WNIOSKI

Na podstawie analizy wyników badań można sformułować następujące wnioski:

1. Wstępna hydroliza drewna olszowego i bukowego 4-procento-

wym roztworem kwasu fosforowego zwiększa stabilność wymiarową lignomeru, wyprodukowanego z tego drewna.

2. Wytrzymałość na zginanie statyczne oraz twardość lignomeru wytworzonego z wstępnie hydrolizowanego drewna jest znacznie mniejsza niż wytrzymałość lignomeru wyprodukowanego z drewna naturalnego.

3. Lignomer otrzymany w wyniku zastosowania styrenu charakteryzuje się znacznie korzystniejszymi właściwościami niż lignomer wytworzony w wyniku zastosowania eteryfikowanych żywic aminowych.

4. W dalszych badaniach z tego zakresu należy stosować łagodniejsze warunki hydrolizy w celu zwiększenia reaktywności substancji składowych budowy drewna bez wyraźnego osłabienia jego struktury.

LITERATURA

1. Grzeczyński T.: Badania nad wytrzymałością drewna zależną od jego wilgotności. Pr. Inst. Technol. Drewna 1975, z. 314, s.15-55.
2. Ladomerský J., Pajtík J., Beracková D.: Axiálna priepustnosť buka po niektorých úpravách, In. Zb. MVK, Zvolen 1982, s. 89-96.
3. Ławniczak M., Pajtík J. i in.: Spůsob upravy dřeva a iných lignocelulózových surovín predhydrolýzou a rozvláknením. Resp. delignifikáciou pre nadväzujúce výroby. Opis zhlászenia vynalazku CSRS PV 3275-81.
4. Pajtík J., Beracková D., Ladomerský J.: Vlákňitá doska z parciálne hydrolyzovaných lignocelulózových surovín a spôsob jej výroby. Opis zhlászenia vynalazku CSRS PV 7816-81.
5. Pajtík J.: Vplyv parciálnej hydrolyzy štiepok na rozmerovú stabilitu drevných materiálov. Rozpr. hab. Zvolen, VŠLD, 1977.
6. Pajtík J., Ladomerský J.: Hygroskopicita parciálne hydrolyzovaných štiepok pre výrobu aglomerovaných materiálov. [W:] Zb. Rozvoj a perspektívy výroby AM. Zvolen, VSLD 1978, s. 130-144.
7. Pajtík J., Beracková D., Ladomerský J.: Nový technologický spôsob komplexného spracovania dřeva. [W:] Zb. MVK, Zvolen 1982.
8. Pajtík J., Beracková D., Ladomerský J.: Bewertung des Holzes durch partielle Hydrolyse vom Standpunkt seiner komplexen Nutzung. Holztechnologie (w druku).
9. Schleicher H., Burhart P.: Untersuchungen zum Einfluss einer Aktivierung auf nachfolgende Umsetzungen der Cellulose. Cel. Chem. and Technol. 14, 3, 1980, s. 317-325.

Ю. Ладомерски, М. Лавничак, Ю. Пайтик

МОДИФИКАЦИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ГИДРОЛИЗОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Р е з ю м е

Целью соответствующих исследований было определение влияния предварительного гидролиза буковой и ольховой древесины на качество произведенного лигномера. Древесные призмы размером 50 x 50 x 200 мм подвергали гидролизу путем их погружения в 4%-ном растворе фосфорной кислоты в течение 5 суток, с последующей варкой в течение 5 часов. Для производства лигномера и предварительно гидролизированных древесных призм использовали мономер стирола и эфиризованные аминовые смолы. Пропитка призм проводилась после предварительного удаления из них воздуха. Процесс полимеризации веществ в древесине происходил путем термической обработки в машинном масле в соответствии с Познаньской технологией производства лигномера.

Лигномер произведенный из предварительно гидролизованной древесины характеризуется высшей размерной стабильностью в сравнении с лигномером произведенным из негидролизованной древесины.

Устойчивость статическому изгибу и твердость лигномера из предварительно гидролизованной древесины гораздо меньше, чем лигномера произведенного из природной древесины.

Использование стирола для производства лигномера обеспечивает получение лигномера с более благоприятными свойствами, чем в случае использования эфиризованных аминовых смол.

J. Ladomerský, M. Ławniczak, J. Pajtík

MODIFICATION OF THE PRELIMINARILY HYDROLYZED WOOD

S u m m a r y

The aim of the respective investigations was to determine the effect of the preliminary hydrolysis of beech and alder wood on the quality of the produced lignomer. Wood prisms with the size of 50 x 50 x 200 mm were subjected to hydrolysis by their submerging in 4% phosphoric acid solution for 5 days and subsequent boiling for 5 hours. For production of lignomer from preliminarily hydrolyzed wood prisms the styrene monomer and etherificated natural aminic resins were used. Imbibition of the primems was car-

ried out after removal of air off them. The polymerization process of the substances to wood was performed by means of the thermal treatment in machine oil after the Poznań lignomer production technology.

The lignomer produced from preliminarily hydrolyzed wood is characterized by higher dimensional stability than the lignomer produced from non-hydrolyzed wood.

The static bending strength and the hardness of lignomer from preliminarily hydrolyzed wood are much less than those of the lignomer produced from natural wood.

The styrene application for the production of lignomer enables to obtain lignomer with more favorable properties than in case of application of etherificated aminic resins.