

По-видимому, при этой температуре с содержанием перекиси бензоила в качестве инициатора реакции полимеризации прошла неполностью. При применении гидроперекиси изопропилбензола и температуре полимеризации 120°C с ее увеличением от 0,5 до 1% наблюдается также некоторое падение прочности, что по-видимому, можно объяснить значительной температурой в образце (184°C), приведшей к частичной деструкции древесины.

На основании полученных данных можно рекомендовать для термокаталитического метода модификации древесины полиэфирными смолами инициаторы перекись бензоила и гидроперекись изопропилбензола в количестве не более 0,2—0,5% от веса смолы с температурой полимеризации не выше 85°C.

Учитывая, что температура в образце зависит от его массы, а также и от количества введенной смолы эти технологические параметры для крупных заготовок должны быть уменьшены и в каждом конкретном случае обязательно определяться.

Литература

- [1] В. Е. Вихров. Тез. докл. Всесоюзн. конф. по совр. проблемам древесиноведения. Минск, 1971. [2] В. П. Лаптев, Ю. Ф. Черноног. Тез. докл. Всесоюзн. научно-технич. конф. «Композиционные полимерные материалы и их применение», ч. II, «Композиционные материалы на основе полимеров и древесины», Гомель, 1972. [3] L. K. Miettinen. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1968. [4] V. Tammela. Kemia teollisuus, 1969, N 1. 9. [5] В. М. Крулев. Повышение долговечности строительной фанеры. М., 1958. [6] Ю. М. Иванов, А. Л. Панфилов, В. А. Зайвий. Свойства древесины, ее защита и древесные материалы. Красноярск, 1968. [7] В. А. Зайвий. Свойства древесины, ее защита и древесные материалы. Красноярск, 1968. [8] Г. М. Авдеева, П. З. Ли, Л. Н. Седов. «Пластмассы», 1967, № 8. [9] Ю. И. Холькин, Л. П. Степанова, М. Д. Мочалина и др. Сб.: Химия древесины, в. 8, Рига, 1971. [10] А. Я. Калниньш. Консервирование и защита лесоматериалов. Справочник. Минск, 1971. [11] В. Е. Вихров, Н. П. Синуков. Тез. докл. Всесоюзн. конф. по совр. проблемам древесиноведения. Минск, 1971.

Соломаха А. И., Болтовский В. С., Холькин Ю. И.

МНОГОФАКТОРНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ПОЛИВИНИЛФУРАНОМ.

В последнее время большое значение приобретают древесно-пластические материалы, сочетающие свойства древесины и синтетических полимеров. Процесс получения древесно-полимерных материалов заключается в пропитке древесины мономерами или

олигомерами с последующей полимеризацией или поликонденсацией их радиационно-химическим или термokatалитическим методом.

Одним из наиболее современных и перспективных методов полимеризации и прививки мономеров является действие ионизирующей радиации [1, 2]. Древесина, обработанная синтетическими смолами, приобретает полезные свойства: повышенную прочность, пониженное водо- и влагопоглощение [3, 4].

С целью расширения ассортимента мономеров и смол, применяемых для модификации древесины и волокнистых материалов на ее основе, нами предложен мономер 2-винилфуран (α -фурилэтилен) [5].

Цель настоящей работы — исследование возможности применения 2-винилфурана для получения древесно-полимерных материалов.

Строение 2-винилфурана, имеющего фурановый кислородсодержащий гетероцикл и этиленовую двойную связь в боковой цепи, позволило сделать предположение о его реакционной способности в реакциях привитой сополимеризации и целесообразности его применения в качестве мономера для получения древесно-полимерных материалов по радиационно-химическому методу.

В качестве объекта исследования применялась измельченная (0,25—0,50 мм) абсолютно сухая древесина березы *Betula verrucosa*, которая пропитывалась винилфураном, загружалась в стеклянные ампулы, которые запаивались и облучались γ -лучами (Co^{60}) при интенсивности излучения 150—250 $p/\text{сек}$, интегральной дозой облучения 3—7 Мрад . Для определения количества связанного с древесиной полимера навеску облученной древесины экстрагировали бензолом в аппарате Сокслета. Несвязанный с древесиной винилфуран удалялся, а древесина со связанным полимером высушивалась при температуре 105°C до постоянного веса и взвешивалась. Наличие привеса свидетельствовало о сополимеризации поливинилфурана с древесиной.

Режим модификации древесины поливинилфураном был разработан с помощью математического метода многофакторной оптимизации.

Исследования проводились по 4 переменным параметрам X_1 — количество введенного в древесину винилфурана, %; X_2 — интегральная доза радиации, Мрад ; X_3 — интенсивность излучения, $p/\text{сек}$; X_4 — количество инициатора (перекись бензоила) % от массы мономера. Критерием оптимизации y служило количество привитого поливинилфурана к компонентам древесины.

Работа проводилась с применением ортогонального плана эксперимента (5, 6). С этой целью переменные X_1 — X_4 были закодированы и варьировались на двух уровнях с таким расчетом чтобы выполнялись требования ортогональности матрицы планирования.

Условия планирования эксперимента и результаты опыта приведены в табл. 1.

Планирование эксперимента и результаты опыта

Показатели	Факторы				Результаты опыта	
	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2
Основной уровень	40	5	200	1,0		
Интервал варьирования	10	2	50	1,0		

Матрица планирования

№ опыта	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2
1 9	—	—	—	—	12,37	11,82
2 10	+	—	—	+	12,49	13,12
3 11	—	+	—	+	12,81	12,43
4 12	+	+	—	—	14,12	14,57
5 13	—	—	+	+	13,74	12,95
6 14	+	—	+	—	10,89	11,59
7 15	—	+	+	—	12,30	13,84
8 16	+	+	+	+	12,83	12,91
v_i	-0,162	+0,427	-0,167	+0,111		

Основной уровень по 4 переменным параметрам, изменяющимся на шаг варьирования, выбран по результатам предварительных исследований, показавших целесообразность более тщательного изучения данной области факторного пространства.

Была реализована матрица планирования факторного эксперимента типа 2^{4-1} с генерирующим соотношением $x_4 = x_1 x_2 x_3$ и определяющим контрастом $I = x_1 x_2 x_3$.

Дисперсии выхода относительно среднего значения определялись по формуле:

$$S_i^2 = \frac{\sum_1^n (y_{ig} - \bar{y})^2}{n-1}$$

где $i=1, 2, 3 \dots n$;

n — число параллельных опытов.

Проверка по критерию Кохрена $Gm \frac{S^2_{\max}}{\sum_1^N S_i^2}$ показала, что дис-

персии однородны, вследствие чего для нахождения дисперсии воспроизводимости применялась следующая формула:

$$S^2_{\text{вп}} = \frac{n \sum_1^N (y_{ig} - \bar{y}_i)^2}{N}$$

Рассчитанное по результатам планирования уравнение регрессии $y = 12,736 + 0,0162 x_1 + 0,427 x_2 - 0,167 x_3 + 0,111 x_4 + 0,361 x_1 x_2 - 0,591 x_1 x_3 - 0,088 x_1 x_4 - 0,088 x_2 x_3 - 0,591 x_2 x_4 + 0,361 x_3 x_4$.

Адекватно описывает изучаемый процесс.

Проверка адекватности производилась по критерию Фишера

$$F = \frac{S_{ag}^2}{S_{\{y\}}^2}, \text{ где } S_{ag}^2 = \frac{n \sum \Delta y_i^2}{f} \text{ при } f=3, \text{ где } \Delta y_i = (y_i - \bar{y}_i)$$

Данные статистического анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2

Статистическая обработка данных

№№ п. п.	\bar{y}	Δy	Δy^2	S_i^2	Критерии
1	12,09	0,28	0,0784	0,1568	$G_{\max} = 0,52$ $G_{1\%} (8,1) = 0,79 [8]$
2	12,80	0,31	0,0961	0,1922	
3	12,62	0,19	0,0361	0,0722	$S^2_{\{y\}} = 0,284$
4	14,34	0,22	0,0484	0,0968	
5	13,34	0,40	0,1600	0,3200	$S^2_{ад} (f=3) = 0,65$
6	11,24	0,35	0,1225	0,2450	
7	13,07	0,77	0,5922	1,1858	$F_{\text{выч}} = 2,32$ $F_{0,05\%} (8,3) = 19,4 [8]$ $\Delta b = \pm 0,334$ $t_{5\%} (8) = 1,86 [8]$
8	12,87	0,04	0,0016	0,0032	
			1,1360	2,2720	

Проверка значимости коэффициентов регрессии осуществлялась построением доверительного интервала.

$$\Delta b = \pm \frac{t S_{\{y\}}}{\sqrt{N}}$$

где t -табличное значение критерия Стьюдента.

Значимыми оказались коэффициенты $b_0, b_2, b_{12}, b_{13}, b_{24}, b_{34}$ значения которых по абсолютной величине превышают доверительный интервал.

Как показала интерпретация значений коэффициентов регрессии, увеличение оптимизируемого параметра возможно при увеличении интегральной дозы радиации. Исходя из этого и учитывая незначимость коэффициентов при x_1, x_3, x_4 мы провели серию экспериментов в сторону увеличения интегральной дозы облучения при зафиксированных на нулевом уровне переменных x_1 и x_3 и при отсутствии инициатора в связи с тем, что он оказывает заметного влияния на процесс модификации древесины поливинилфураном.

Как и следовало ожидать, повышение интегральной дозы радиации увеличило количество привитого поливинилфурана к компонентам древесины. Реализация опытов позволила получить до 18% привитого на древесину поливинилфурана при интегральной дозе радиации 20 Mrad. Дальнейшее увеличение интегральной дозы радиации неоправдано из-за возможной деструкции древесины при большой дозе радиации, кроме того, знач

ние выходного параметра стабилизируется и почти не изменяется при дальнейшем увеличении интегральной дозы радиации.

Древесина березы, модифицированная поливинилфураном по радиационно-химическому методу иницирования процесса, по разработанному режиму модификации была исследована на биостойкость и физико-механические испытания.

Изучение биологической стойкости* древесины проводилось по отношению к действию мицелия пленчатого домового гриба *Contiophora cerebella* Schr. Модифицированные и контрольные образцы древесины размером $20 \times 20 \times 5$ мм испытывались согласно ГОСТ 11540—65 в течение 2 месяцев.

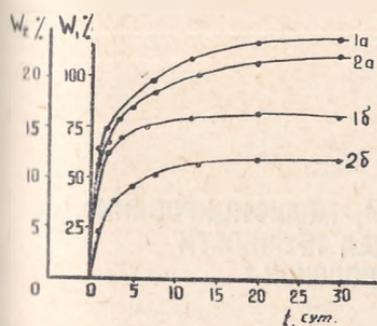


Рис. 1. Диаграмма водопоглощения (1) и влагопоглощения (2) натуральной (а) и модифицированной (б) древесины березы.

определялась согласно ГОСТ 11487-65 и 11488-65 соответственно. На рис. 1 представлены диаграммы влаго- и водопоглощения. Влагопоглощение древесины, модифицированной поливинилфураном (см. рис. 1), при содержании полимера 28% за сутки составило 4,72%, за 30 суток — 11,75%, в то время как натуральная древесина за этот период поглотила 12,1 и 21,8% соответственно. Возросла и водостойкость модифицированной древесины по сравнению с натуральной (см. рис. 1). За 30 суток водопоглощение древесины, модифицированной поливинилфураном, снизилось по сравнению с исходной в 1,5 раза.

Таким образом, мономер 2-винилфуран можно рекомендовать, как модифицирующий агент для получения древесно-полимерных материалов.

Литература

- [1] Karpov, Vu. Malinskii, Y. I. Serankov, R. S. Klimanov, A. S. Freiden, *Radioelectronics*, 1960, N 18. [2] I. A. Kent, W. E. Socc, W. R. Walters, W. R. Boyle, G. M. Taylor, A. W. Winsten, *Oro*, 1966, N 4. [3] А. С. Фрейдин. Действие ионизирующей радиации на древесину и ее компоненты. М.—Л., 1961. [4] Я. Я. Пормале, Н. А. Кашкина, Я. А. Сурина. Сб. «Химия древесины», в. 5, 1970. [5] Ю. И. Холькин, А. И. Соломаха, Л. П. Степовая, В. С. Бол-

* Испытание образцов древесины на биостойкость проведено канд. биолог. наук Н. И. Стайченко.

товский, А. В. Струков. Авторское свидетельство № 359147, 22.03.71—3.12.72 (Бюлл. изобрет., 1972, № 35). [6] В. В. Налимов, А. А. Чернова. Статистические методы планирования экспериментальных экспериментов. М., 1965. [7] Ю. Н. Адлер и др. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий, М., 1971. [8] Л. Н. Большев, Н. В. Смирнов. Таблицы математической статистики, М., 1966.

Шутов Г. М.

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОНОМЕРОМ ФА, НА ПРЕДЕЛ ПРОЧНОСТИ ПРИ СЖАТИИ ВДОЛЬ ВОЛОКОН.*

Влажность древесины существенно влияет на ее прочностные свойства. Детали и изделия из древесины в процессе изготовления и эксплуатации находятся под воздействием внешних условий, определяемых состоянием воздуха — его температурой и относительной влажностью ф.

Установление закономерности изменения прочностных свойств от влажности модифицированной древесины является важным вопросом. Такие исследования дают возможность приведения показателей прочностных свойств, полученных при различных влажностях, к единой влажности с целью сравнения результатов.

Для исследования влияния влажности древесины на предел прочности при сжатии вдоль волокон были использованы образцы березы размерами $20 \times 20 \times 30$ мм. Образцы, подлежащие модификации, обрабатывались фурфурольно-ацетоновым мономером «ФА» по предварительно подобранному режиму для получения степени пропитки мономером равной 41%.

Термохимический метод получения модифицированной древесины описан ранее [1].

Увлажнение партий образцов модифицированной и натуральной древесины в количестве 8—10 штук производилось в эксикаторах с использованием водных растворов серной кислоты.

Были использованы различные концентрации серной кислоты: 5, 10, 15, 20, 25, 30%, которые соответствуют относительной влажности $\gamma = 97,7; 95,5; 87,9; 82,4; 75,0\%$. [3].

Образцы модифицированной и натуральной древесины помещением их в эксикаторы высушивались до абсолютно сухого

*) Работа выполнена под руководством **В. Е. Вихрова.**