

С учетом выражения (3) окончательно имеем

$$E_a^* = E_a + km_{II}E_H + (E_{дн} - E_d) \frac{km_{II}\rho_c}{\rho_0 - \rho_c} \quad (12)$$

Когда  $k > k_1$ , уравнение (4) запишется в виде

$$E_a^*F^* = E_H F_H + E_{дн} F_{дн} = E_H F_H + E_{дн} F_d \quad (13)$$

Подставив в (13) выражения (5) и (2) для  $F_H$  и  $F_d$ , получим модуль упругости модифицированной древесины для данного случая

$$E_a^* = km_{II}E_H + (1 - m_{II})E_{дн} \quad (14)$$

Полученные выражения (12) и (14) для модуля упругости модифицированной древесины при сжатии вдоль волокон позволяют вычислять их значения во всем диапазоне изменения коэффициента объемного заполнения пустот в древесине для случая, когда наполнитель проникает в стенки клеток древесины. Входящие в формулы параметры являются характеристиками исходных компонентов модификации (натуральной древесины и наполнителя) и определяются опытным путем.

УДК 674.048

Г.М.ШУТОВ, д-р техн.наук,  
А.С.ГАЛЬПЕРИН, М.Э.ЭРДМАН (БТИ)

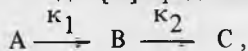
### ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ФЕНОЛОСПИРТОВ И СУШКИ ПРОПИТАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Исследование кинетических параметров технических фенолоспиртов при многотоннажном производстве модифицированной древесины является необходимым при разработке технологических параметров процесса сушки древесины, пропитанной фенолоспиртами, и отверждения их в древесине. Определение таких кинетических параметров, как энергия активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции технических фенолоспиртов, позволит теоретически рассчитать реакцию при любой температуре процесса отверждения.

При термохимическом модифицировании древесины процесс отверждения смолы протекает в капиллярно-пористой структуре древесины. Японские исследователи [1] определяли энергию активации фенольных смол в присутствии древесины. Методом ДТА они исследовали реакцию поликонденсации как самой смолы, так и смеси смолы с тонкоизмельченными опилками древесины 17 различных пород. При этом они установили, что если энергия активации исходной смолы составляет 75,6 кДж/моль, то она в присутствии древесины находится в пределах от 58 до 109 кДж/моль. Причем все породы древесины можно было условно разбить на три группы по их влиянию на энергию активации: в первой группе энергия активации была меньше, чем у исходной смолы, во второй — не менялась, а в третьей — больше, чем у исходной смолы.

Это свидетельствует о сложности механизма протекания реакции поликонденсации фенольных смол в присутствии древесины.

Возможный механизм реакции поликонденсации фенолоспиртов по данным А.А.Ваншейдта [2] представляет собой двухстадийный процесс:



где А, В, С – соответственно концентрация фенолоспиртов, резола, резита. В ходе реакции фенолоспирты, представляющие смесь моно- ди- и триметилл-фенолов, превращаются в высокомолекулярные и нерастворимые в воде резолы, которые переходят в трехмерный нерастворимый продукт – резит:

$$A = \frac{m_{\Phi}}{m_{CO} + m_B}; \quad B = \frac{m_{рл}}{m_{CO} + m_B}; \quad C = \frac{m_{рл}}{m_{CO} + m_B},$$

где  $m_{\Phi}$ ,  $m_{рл}$ ,  $m_{рл}$  – масса фенолоспиртов, резола, резита, соответственно;  $m_{CO}$ ,  $m_B$  – масса сухого остатка и воды в растворе соответственно.

Таким образом,

$$A + B + C = A_0,$$

где  $A_0$  – концентрация исходных фенолоспиртов;  $A_0 = \frac{m_{CO}}{m_{CO} + m_B}$ .

Рассмотрим известную систему дифференциальных уравнений кинетики двухстадийной последовательной реакции. Введем обозначение нормированных значений концентраций

$$A' = \frac{A}{A_0}; \quad B' = \frac{B}{A_0}; \quad C' = \frac{C}{A_0}.$$

Выражение для концентрации резита будет иметь следующий вид:

$$C' = \frac{\kappa_1 \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2} \left( \frac{1 - e^{-\kappa_2 \tau}}{\kappa_2} - \frac{1 - e^{-\kappa_1 \tau}}{\kappa_1} \right). \quad (1)$$

Фенолоспирты  $A'$  экспоненциально убывают в течение времени. Резол  $B'$  вначале накапливается, достигает максимального значения и затем убывает, превращаясь в резит. Концентрация резита  $C'$  непрерывно возрастает и имеет вид S-образной кривой с точкой перегиба в тот момент времени  $\tau^*$ , когда концентрация резола  $B'$  достигает максимального значения.

При условии  $\frac{dB'(\tau^*)}{d\tau} = 0$  находим

$$\tau^* = \frac{\ln\left(\frac{\kappa_1}{\kappa_2}\right)}{\kappa_2 \left(\frac{\kappa_1}{\kappa_2} - 1\right)}. \quad (2)$$

Экспериментальными исследованиями было установлено, что значение  $\tau^*$  значительно меньше продолжительности реакции поликонденсации. Это свидетельствует о том, что константа скорости реакции  $\kappa_1$  значительно больше кон-

станты скорости  $\kappa_2$ . Следовательно, процесс превращения фенолоспиртов в резол протекает гораздо быстрее, чем превращение резола в резит.

Полагая  $\kappa_1 \gg \kappa_2$  или  $\kappa_1/\kappa_2 \gg 1$ , при достаточно большом значении  $\tau$ , близком ко времени завершения реакции, из уравнения (1) получим

$$C' \simeq 1 - e^{-\kappa_2 \tau},$$

откуда

$$\kappa_2 = \frac{-\ln(1 - C')}{\tau}. \quad (3)$$

Таким образом, используя значения  $C'$  и  $\tau$ , можно определить константу скорости реакции  $\kappa_2$ . По ней и значению  $\tau^*$ , определенному по S-образной кривой  $C'$ , из трансцендентного уравнения (2) можно найти отношение  $\kappa_1/\kappa_2$ , откуда определяется значение константы скорости  $\kappa_1$ .

Определив константы скоростей реакции при двух различных температурах, можно рассчитать значения энергии активации  $E$  и предэкспоненциального множителя  $\kappa_0$ .

Энергию активации  $E_1$  находим по выражению

$$\frac{E_1}{R} = \frac{\ln\left[\frac{\kappa_1(T_2)}{\kappa_1(T_1)}\right]}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}.$$

Аналогично

$$\frac{E_2}{R} = \frac{\ln\left[\frac{\kappa_2(T_2)}{\kappa_2(T_1)}\right]}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}.$$

Тогда предэкспоненциальные множители:

$$\kappa_{01} = \kappa_1 e^{E_1/RT}; \quad \kappa_{02} = \kappa_2 e^{E_2/RT}.$$

Экспериментальные исследования кинетики образования резита проводились для трех концентраций исходных фенолоспиртов: 35%, 50 и 87%. При этом исследовался процесс отверждения как исходных фенолоспиртов, так и фенолоспиртов, введенных в капиллярно-пористую структуру древесины. Отверждение проводилось в термостате при различных температурах в диапазоне 80–117 °С. Во избежание изменения концентрации раствора навеска с постоянной массой фенолоспиртов запаивалась в герметичной ампуле. Для контроля температуры реакции в ампулу помещалась термопара.

Как отмечает Н.И.Басов [3], проведение реакции поликонденсации фенолформальдегидной смолы невозможно в строго изотермических условиях ввиду значительной продолжительности прогрева смолы.

Измеренное время достижения заданной температуры для технических фенолоспиртов в ампулах составляло 1 ч при температуре 80 °С и 30 мин при достижении температуры 100–117 °С.

При температуре 80 °С в процессе отверждения исходных технических фе-

Таблица 1

Значения константы скорости реакции, энергии активации  
и предэкспоненциального множителя для процесса  
отверждения исходных фенолоспиртов

Концентрация, %	35		50		87	
	110	94	110	94	110	94
Температура						
$K_2, c^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
$T^*, c$	150	400	80	240	70	100
$K_1/K_2$	10	10	6	6	6	6
$K_1, c^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
$E_2, кДж/моль$	66,8		73,9		74,8	
$K_{02}, c^{-1}$		$0,2 \cdot 10^7$		$0,5 \cdot 10^8$		$0,15 \cdot 10^9$
$E_1, кДж/моль$	66,8		72,7		75,6	
$K_{01}, c^{-1}$		$0,21 \cdot 10^8$		$0,22 \cdot 10^9$		$0,12 \cdot 10^{10}$

Таблица 2

Значения константы скорости реакции, энергии активации  
и предэкспоненциального множителя для процесса  
отверждения фенолоспиртов в древесине

Концентрация, %	T, °C	$k_2, c^{-1}$	$T^*, c$	$k_1/k_2$	$k_1, c^{-1}$	$E_2, кДж/моль$	$k_{02}, c^{-1}$	$E_1, кДж/моль$	$k_{01}, c^{-1}$
35	117	$2,3 \cdot 10^{-4}$	2100	3,5	$8,1 \cdot 10^{-4}$				
	100	$0,9 \cdot 10^{-4}$	5400	3,5	$3,3 \cdot 10^{-4}$	65,6	$0,2 \cdot 10^6$	65,5	$0,71 \cdot 10^6$
	80	$4,4 \cdot 10^{-5}$	14400	2,5	$1,1 \cdot 10^{-4}$				
50	117	$2,9 \cdot 10^{-4}$	1800	3,4	$1,0 \cdot 10^{-3}$				
	100	$1,2 \cdot 10^{-4}$	4500	3,2	$3,8 \cdot 10^{-4}$	65,9	$0,27 \cdot 10^6$	70,6	$0,44 \cdot 10^7$
	80	$4,8 \cdot 10^{-5}$	10800	3,2	$1,5 \cdot 10^{-4}$				
87	117	$6,2 \cdot 10^{-4}$	700	4,3	$2,7 \cdot 10^{-3}$				
	100	$2,6 \cdot 10^{-4}$	1800	4,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	63,4	$0,28 \cdot 10^6$	72,7	$0,21 \cdot 10^8$
	80	$9,3 \cdot 10^{-5}$	5400	3,5	$3,3 \cdot 10^{-4}$				

нолоспиртов и фенолоспиртов в древесине наблюдался индукционный период, вызванный двухстадийностью реакции. При более высоких температурах указанный индукционный период в обоих случаях не наблюдался, что, по-видимому, связано с более быстрым протеканием первой стадии процесса отверждения в период прогрева. Для учета продолжительности прогрева  $\tau_0$  в выражении (3) в качестве времени  $\tau$  использовалось время  $\tau - \tau_0$ . В тех случаях, когда

максимальная степень отверждения  $C^1$  не достигала 1, использовалось отношение  $C^1$  к максимальной величине  $C^1_{\text{max}}$ .

В табл. 1 и 2 представлены значения энергии активации, предэкспоненциальных множителей и констант скоростей реакции при различных концентрациях и температурах для исходных технических фенолоспиртов и технических фенолоспиртов в древесине соответственно.

Константы скоростей реакции, приведенные в таблицах, использовались для расчета кинетических зависимостей. На рис. 1, а приведены эксперимен-

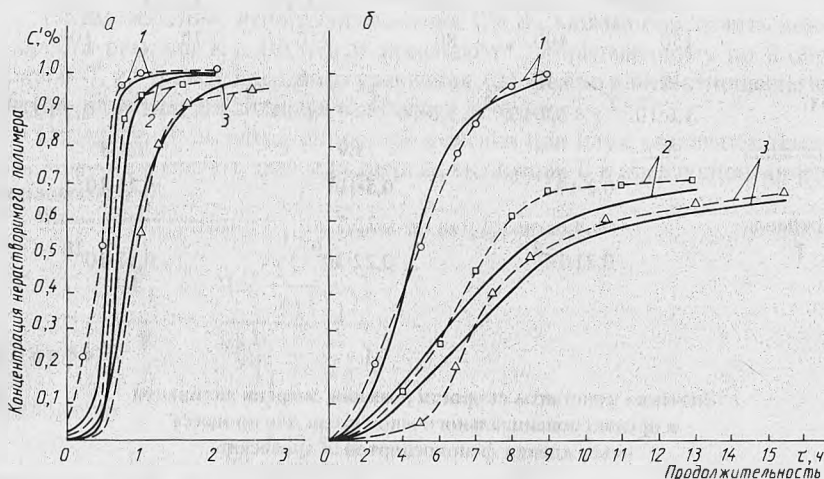


Рис. 1. Кинетические кривые отверждения фенолоспиртов при температуре 94 °С (а) и 80 °С (б) соответственно: 1 — концентрация ФС — 87%; 2 — 50; 3 — 35%; сплошные линии — теоретическая зависимость; штриховые — экспериментальная.

тальные и расчетные кинетические зависимости степени отверждения для исходных технических фенолоспиртов при температуре 94 °С. На рис. 1, б приведены аналогичные зависимости степени отверждения фенолоспиртов в древесине при температуре 80 °С. Как видно из представленных графиков, более точным является совпадение расчетных и экспериментальных данных для отверждения исходных технических фенолоспиртов. Это вызвано тем, что наличие древесины оказывает, как уже указывалось в работе [1], определенное влияние на процесс отверждения, которое частично изменяет характер протекания реакции поликонденсации.

Анализируя значение констант скоростей реакции исходных технических фенолоспиртов и технических фенолоспиртов в древесине, можно сделать вывод, что в первом случае все константы скоростей реакции значительно больше, чем во втором. При этом константа  $k_2$  для исходных фенолоспиртов больше, чем для фенолоспиртов в древесине в 7–15 раз, а константа  $k_1$  — в 11–26 раз. Это свидетельствует о значительном замедлении реакции поликонденсации технических фенолоспиртов в древесине.

Анализ значений энергии активации и предэкспоненциальных множителей показывает, что энергия активации изменяется незначительно и находится в

пределах 63–76 кДж/моль, в то время как значение предэкспоненциальных множителей сильно колеблется и зависит как от температуры, так и от концентрации раствора.

При модифицировании древесины процессы сушки и отверждения фенолоспиртов протекают параллельно. Для более эффективного управления этими процессами целесообразно их разделить. Эта цель может быть достигнута при сушке в вакууме, в частности при пониженном давлении в гидрофобном теплоносителе.

Если выбрать значения пониженного давления, при которых температура кипения воды будет не выше 70 °С, тогда процесс отверждения будет происходить практически после стадии удаления свободной и связанной влаги из пропитанной древесины. Вид пропитывающего состава оказывает влияние на продолжительность процессов сушки и отверждения.

Удаление свободной влаги из древесины в гидрофобном теплоносителе описывается следующим выражением [4–6] :

$$\tau_1 = \frac{S_{\text{пр}}^2 \rho_y \tau_0 (W_H - W_{\text{пер}})}{800\lambda (t_c - t_K)} \quad (4)$$

а связанной влаги – выражением

$$\tau_2 = \frac{S_{\text{пр}}^2 \rho_y \tau_0 (W_{\text{пер}} - W_p)}{800\lambda (t_c - t_K)} \ln \left( \frac{W_{\text{пер}} - W_p}{W_K - W_p} \right), \quad (5)$$

тогда общая продолжительность сушки составит

$$\tau = \tau_1 + \tau_2.$$

Данные формулы ранее не применялись для расчета процесса сушки при пониженном давлении. Остаточное давление  $p$  оказывает влияние на значения теплоты парообразования  $\tau_0$ , температуры кипения  $t_K$  и равновесного влагосодержания  $W_p$ . В соответствии с этим проводились дальнейшие расчеты.

Переходное влагосодержание  $W_{\text{пер}}$  при параболическом законе распределения влажности определяется

$$W_{\text{пер}} = \frac{2W_{\text{пг}} + W_p}{3} \quad (6)$$

где  $W_{\text{пг}}$  – предельная гигроскопическая влажность. Равновесная влажность при пониженном давлении определялась по специально рассчитанным кривым на графике равновесной влажности (рис. 2). Для расчета кривых использовалась зависимость давления насыщающих паров  $p_{\text{нас}}$  от температуры. Относительная упругость пара определялась  $\varphi = p/p_{\text{нас}}$ . Затем на диаграмму равновесной влажности древесины наносилась кривая  $\varphi(t)$  для постоянного значения пониженного давления  $p$ .

По этой диаграмме определялись предельная гигроскопическая влажность  $W_{\text{пг}}$  и равновесная влажность  $W_p$  при пониженном давлении  $p$  и температуре  $t$ . Как видно из этой диаграммы, в диапазоне давлений 2,7–13,3 кПа  $W_{\text{пг}}$  соответствует примерно 27%. При этом, учитывая выражение (6), можно пренебречь  $W_p$  по сравнению с  $2W_{\text{пг}}$ . Тогда

$$W_{\text{пер}} = \frac{2}{3} W_{\text{пр}} = 18 \%$$

В выражениях (4) и (5) введем обозначения:

$$A = \frac{\rho_y}{\lambda} S_{\text{пр}}^2; \quad B = \frac{r_0}{t_c - t_k};$$

$$C = \frac{W_{\text{н}} - W_{\text{пер}}}{800}; \quad D = \frac{W_{\text{пер}} - W_{\text{р}}}{800} \ln \left( \frac{W_{\text{пер}} - W_{\text{р}}}{W_{\text{к}} - W_{\text{р}}} \right).$$

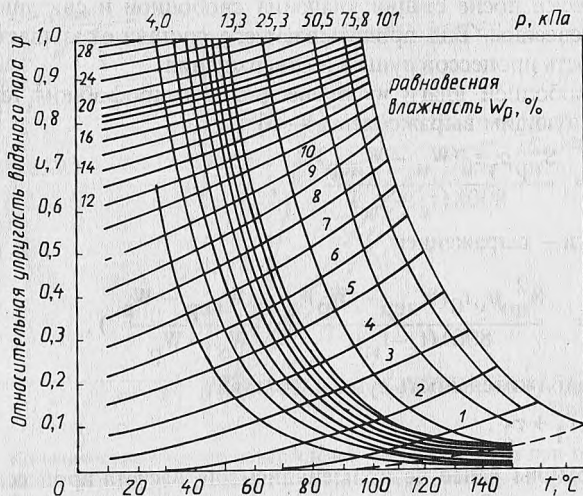


Рис. 2. Диаграмма равновесной влажности при пониженном давлении.

Данные обозначения выделяют отдельные параметры, влияющие на продолжительность сушки. Значение  $A$  определяется породой древесины, видом пропитывающего состава и приведенной толщиной древесины, пропитанной смолой (рис. 3). Значение  $B$  определяется температурой среды и давлением, которое влияет на теплоту парообразования и температуру кипения (рис. 4, а). На значение  $C$  оказывает влияние начальная влажность пропитанной древесины. Значение  $D$  определяется конечной влажностью  $W_{\text{к}}$ , температурой и давлением среды, которые влияют на равновесную влажность  $W_{\text{р}}$  (рис. 4, б).

Влияние вида пропитывающего состава на продолжительность сушки в первом периоде учитывается коэффициентом  $K_{\text{М1}}$ , во втором — коэффициентом  $K_{\text{М2}}$ .

Таким образом, общая продолжительность сушки и отверждения смолы в пропитанной древесине в жидком гидрофобном теплоносителе при пониженном давлении определяется

$$\tau = A(B_1 C K_{\text{М1}} + B_2 D K_{\text{М2}}) + \tau_{\text{отв}},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — значения для первого периода сушки при  $t_{c1}$  и для второго периода сушки при  $t_{c2}$  соответственно;  $\tau_{отв}$  — продолжительность процесса отверждения смолы в древесине.

В заключение следует отметить, что проведенные расчеты кинетических параметров процесса отверждения технических фенолоспиртов и параметров

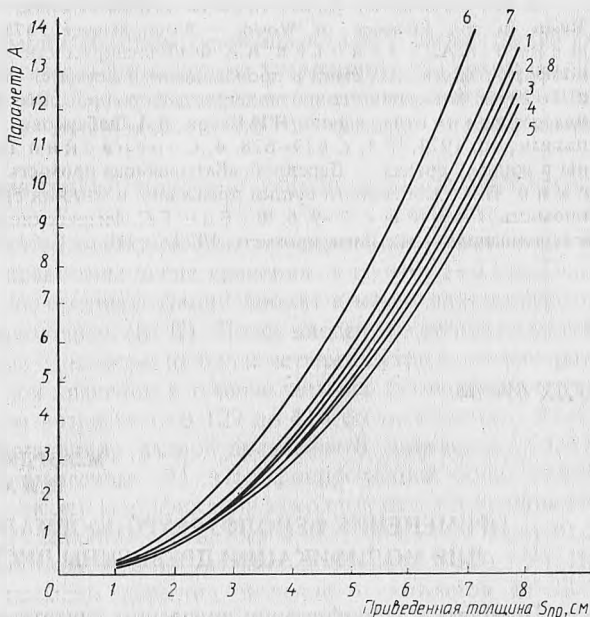


Рис. 3. Зависимость параметра А от приведенной толщины: 1 — береза; 2 — сосна; 3 — ольха; 4 — липа; 5 — тополь; 6 — береза, модифицированная ФС; 7 — сосна, модифицированная ФС; 8 — ольха, модифицированная ФС.

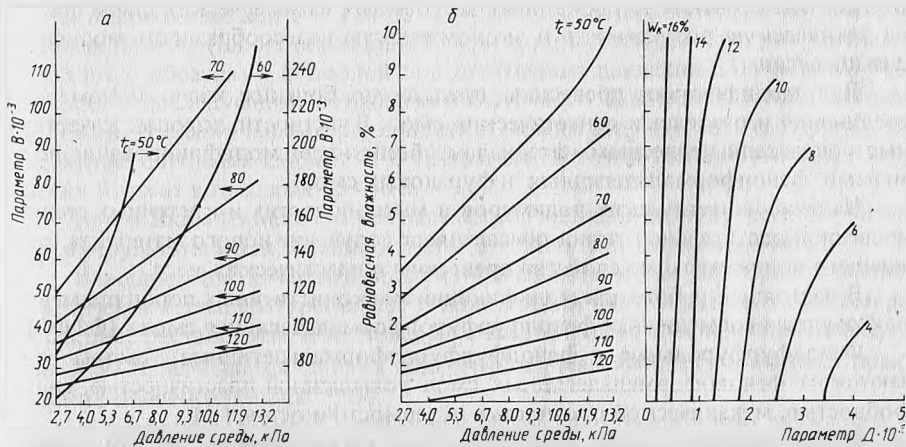


Рис. 4. Зависимость параметров В и D от температуры и давления среды (а) и от температуры, давления среды и значений конечной влажности (б).



процесса сушки в гидрофобном теплоносителе при пониженном давлении позволяют создать рациональную, научно обоснованную и эффективную технологию модифицирования древесины.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mizumachi H., Morita H. Activation Energy of the Curing Reaction of Phenolic Resin in the Presence of Wood. — Wood Science, 1975, v. 7, № 3, p. 256—260.
2. Вайсштейн А.А., Васильев А.А. Фенолспирты как заменители терморактивных фенолформальдегидных смол в производстве пластмасс. — Журн. прикл. химии, 1946, № 1, с. 7—22.
3. Изменение сопротивления деформированию фенолформальдегидных реактопластов при их отверждении/Н.И.Басов, В.А.Любартвич, В.А.Мионов и др. — Механика полимеров, 1971, № 4, с. 619—628.
4. Серговский П.С. Особенности сушки древесины в жидких средах. — Деревообрабатывающая пром-сть, 1959, № 5, с. 5—8.
5. Серговский П.С. Особенности сушки древесины в жидких средах. — Деревообрабатывающая пром-сть, 1959, № 6, с. 7—9.
6. Шубин Г.С. Физические основы и расчет процессов сушки древесины. — М.: Лесн. пром-сть, 1973. — 248 с.

УДК 674.048

М.Э.ЭРДМАН, Г.М.ШУТОВ, д-р техн. наук,  
Ю.И.ХОЛЬКИН, д-р техн. наук (БТИ)

### ПРИМЕНЕНИЕ ФЕНОЛФУРФУРОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД

Проблемой модификации древесины синтетическими полимерами занимается большое число исследователей в различных странах. Результаты лабораторных исследований, а также опыт зарубежных коммерческих фирм показали техническую возможность и экономическую целесообразность модификации древесины.

Для модификации древесины предложено большое число мономерных соединений и различных синтетических смол. В частности, хорошие качественные показатели древесным материалам обеспечивает модифицирование полимерами фенолформальдегидных и фурановых смол.

Наличие синтетических полимеров в макрополостях и клеточных стенках древесной растительной ткани обеспечивает получение нового материала, сочетающего положительные свойства древесины и пластических масс.

В настоящей работе для модификации мягколиственных пород применена олигомерная совмещенная фенолфурфуролформальдегидная смола (ФФФС).

Фенолфурфурольные и фенолфурфуролформальдегидные смолы отличаются от фенолоформальдегидных смол повышенной пластичностью, гидрофобностью, механической прочностью и термостойкостью [1].

ФФФС является смесью олигомеров, характеризующихся числом и расположением метилольных групп и фурановых циклов. Строение фурановой смолы этого типа в новолачной стадии можно представить в следующей общей форме [2]: