

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

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ПОЛИВИНИЛФУРАНОМ

При радиационно-химической и термокаталитической модификациях древесины наиболее широкое применение находят полимеры винилового типа, получаемые в результате полимеризационных превращений производных акриловой кислоты, стирола, винилацетата и других мономерных соединений.

Однако, несмотря на значительный прогресс в области модификации древесины, перечень применяемых мономеров остается довольно ограниченным.

Работы последних лет показали большие перспективы применения для модификации древесины полимеров фуранового типа, в частности на основе фурфурилового спирта [1], фурфурольно-ацетонного мономера [2, 3], совмещенных фенолофурфуролформальдегидных смол [4] и 2-винилфурана [5].

Цель настоящей работы — изучение возможности модификации древесины поливинилфураном при термокаталитическом инициировании процесса и выбор оптимальных параметров модификации.

По своему химическому строению 2-винилфуран (α -фурилэтилен) является полифункциональным кислородсодержащим гетероциклическим соединением фуранового ряда с этиленовой двойной связью в боковой цепи. 2-винилфуран — аналог стирола, который широко применяется при модификации древесины [6]. Винилфуран легко полимеризуется [7], а также сополимеризуется с различными непредельными соединениями, например со стиролом [8], бутадиеном [9] и др. Полимеры на основе 2-винилфурана отличаются высокой прочностью, эластичностью, термостойкостью, морозостойкостью и маслостойкостью.

Исходный мономер обычно получают из фурфурола с образованием по реакции Перкина фурилакриловой кислоты в качестве промежуточного продукта [10].

В настоящей работе 2-винилфуран получали как из фурфурола-реактива квалификации «ч», так и из технического фурфурола и фурфурола-сырца. Выход фурилакриловой кислоты из технического фурфурола и реактива составил 65—70% от теоретического, из фурфурола-сырца — 55—60%. Термическое декарбонилирование фурилакриловой кислоты проводилось в присутствии хинолина (соотношение 4:1), который применяется для предотвращения полимеризации винилфурана по принятой технологии получения этого соединения (ТУ8П-235-69). Выход 2-винилфурана 80% от теоретического: $T_{\text{кип}}$ 99—101°C, чистота (по данным ГЖХ) 98—99,9%.

Проведенные ранее исследования [11] показали, что большинство мономеров и смол фуранового типа хорошо отверждаются при применении кислотного катализатора — бензолсульфоокислоты (БСК).

Этот катализатор оказался также весьма эффективным при полимеризации 2-винилфурана. Введение в мономер 0,5—2% БСК инициировало полимеризацию при температуре 25°C, в то время как испытанные ранее катализаторы [12, 13] вызвали полимеризацию при достаточно высокой температуре и значительной продолжительности процесса.

Для равномерного распределения катализатора в 2-винилфуране и снижения скорости его полимеризации БСК предварительно смешивали с ацетоном при соотношении 1:2,5—1:15. Подобные системы отличаются достаточной стабильностью при комнатной температуре. Высокая степень пропитки древесины достигнута при времени хранения 2-винилфурана в присутствии БСК до трех суток; при дальнейшем увеличении продолжительности хранения увеличивается вязкость раствора.

В качестве оптимальных выбраны следующие условия гомополимеризации 2-винилфурана: содержание БСК — 2% от веса мономера, соотношение БСК — ацетон — 1:10, температура — 65°C, продолжительность — 30 мин.

При этих параметрах образуется полимер, нерастворимый в органических растворителях. Следовательно, кислотный катализатор обеспечивает образование сетчатого полимера трехмерной структуры, т. е., помимо винильной группы, в полимеризационных превращениях принимает участие диеновая система фуранового цикла.

При выборе параметров термokatалитической модификации древесины поливинилфураном использован метод планирования эксперимента с многофакторной оптимизацией процесса [4].

Математические методы в последние годы находят все более широкое применение для решения разнообразных задач при проведении химических исследований. В частности, эти методы оказались успешными при нахождении оптимальных условий процесса привитой сополимеризации [15]. Для выбора оптимальных условий модификации древесины методы планирования эксперимента и оптимизации процесса в настоящей работе применены впервые.

Объектом исследования служила измельченная древесина (0,25—0,50 мм) березы *Betula verrucosa* в абсолютно сухом состоянии, которая импрегнировалась при атмосферном давлении винилфураном в присутствии БСК. Препитанные образцы (вес каждого образца $1 \pm 0,1$ г) помещались в стеклянные ампулы и подвергались термической обработке.

Для обеспечения полной и равномерной пропитки образцы цельной древесины вакуумировались 30 мин при остаточном давлении 300 мм рт. ст., затем выдерживались при давлении 5—6 атм в течение 60—90 мин. Степень отверждения 2-винилфурана определялась весовым методом путем экстракции модифицированной древесины бензолом в аппарате Сокслета.

Для нахождения оптимальных параметров термokatалитической полимеризации 2-винилфурана при модификации древесины планирование эксперимента проводилось по четырем переменным параметрам:

- x_1 — количество введенного 2-винилфурана по отношению к весу абсолютно сухой древесины, %;
- x_2 — температура модификации, °C;
- x_3 — продолжительность процесса, мин;
- x_4 — количество введенного катализатора, % от веса мономера.

В качестве критерия оптимизации y определяли значения степени отверждения 2-винилфурана (в процентах от количества введенного мономера).

Условия планирования эксперимента представлены в табл. 1.

Основной уровень по четырем переменным параметрам, изменяющимся на шаг варьирования, был выбран по предварительным результа-

Уровни факторов и интервалы их варьирования

Показатели	x_1	x_2	x_3	x_4
Основной уровень	30,0	75,0	150	1,5
Интервал варьирования переменных	15,0	25,0	30	0,5
Верхний уровень	45,0	100,0	180	2,0
Нижний уровень	15,0	50,0	120	1,0

там исследования влияния различных факторов на скорость гомополимеризации 2-винилфурана.

При проведении исследований была реализована полуреплика факторного эксперимента 2^{4-1} с генерирующим соотношением $x_1 = x_2 \cdot x_3$. Матрица планирования и результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Таблица 2

Матрица планирования и результаты экспериментов

№ опыта	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	\bar{y}
1,9	+	+	+	+	99,9	99,7	99,8
2,10	-	-	+	+	89,4	89,2	89,3
3,11	-	+	-	+	96,6	98,6	97,6
4,12	+	-	-	+	94,8	97,5	96,1
5,13	+	+	+	-	93,6	95,3	94,5
6,14	-	-	+	-	83,5	80,2	81,8
7,15	-	+	-	-	84,9	85,3	85,1
8,16	+	-	-	-	76,7	76,5	76,6

Дисперсии выхода (S_i^2) относительно среднего значения (\bar{y}) определялись по формуле

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m - 1},$$

где $i = 1, 2, \dots, N$;

N — общее число опытов;

m — число параллельных опытов.

Проверка по критерию Кохрена показала, что дисперсии однородны, и дала возможность для нахождения дисперсии воспроизводимости ($S_{\text{воспр}}^2$) использовать следующую формулу:

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{m \sum_1^N \Delta y^2}{N},$$

где $\Delta y = (y_{ig} - \bar{y}_i)$.

Найдя численные значения коэффициентов регрессии

$$b_i = \frac{\sum_1^N x_i y_{ij}}{N},$$

получили уравнение регрессии:

$$y = 90,09 + 1,65x_1 + 4,13x_2 + 1,23x_3 + 5,61x_4 + 1,21x_1x_2 + 5,38x_1x_3 + \\ + 0,74x_1x_4 + 1,65x_2x_3 - 1,15x_2x_4 + 0,09x_3x_4.$$

Как показала проверка по F-критерию, это уравнение адекватно описывает процесс. Критерий Фишера определялся следующим образом:

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_{воспр}^1},$$

где $S_{ад}^2$ — дисперсия адекватности при числе степеней свободы $f = N - (k + 1)$.

Данные статистического анализа приведены в табл. 3.

$$S_{ад}^2 = \frac{m \sum_{i=1}^N (y_{ig} - \hat{y})^2}{f} \quad \text{при } f = 3,$$

где \hat{y}_i — расчетное значение критерия.

Таблица 3

Данные статистического анализа

№ опыта	Δy	Δy^2	S_i^2
1,9	0,09	0,008	0,016
2,10	0,1	0,01	0,02
3,11	1,0	1,0	2,0
4,12	1,33	1,77	3,54
5,13	0,86	0,74	1,48
6,14	1,6	2,56	5,12
7,15	0,2	0,04	0,08
8,16	0,1	0,01	0,02
		$\Sigma 6,128$	$\Sigma 12,256$

$$G_{\max} = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} = 0,41, \quad S_{воспр}^2 = 1,532, \quad F = 2,6,$$

$$G_{5\%(8,1)} = 0,79, \quad S_{ад}^2 = 4,085, \quad F_{0,05\%(3,8)} = 19,4, \\ t_{5\%(8)} = 1,86, \quad \Delta b = \pm 2,27,$$

Проверка значимости коэффициентов уравнения, проведенная построением доверительного интервала, позволила определить значимые коэффициенты: b_0, b_2, b_4, b_{13} .

Интерпретация результатов показала, что для увеличения значения выходного оптимизируемого параметра y необходимо повышение температуры модификации и количества катализатора. Но дальнейшее продолжение эксперимента следует считать нецелесообразным ввиду достижения значения y 99,9% (при максимально возможном значении 100%). Таким образом, оптимальными параметрами термokatалитического процесса модификации древесины поливинилфураном следует считать следующие: $x_1 = 45\%$, $x_2 = 100^\circ\text{C}$, $x_3 = 180$ мин, $x_4 = 2,0\%$.

Выбранные оптимальные параметры использованы при модификации образцов древесины березы с размерами $30 \times 30 \times 10$ мм и $20 \times 20 \times 5$ мм. Полученные образцы модифицированной древесины соответст-

венно использовались при определении влаго- и водопоглощения (по ГОСТ 11487—65 и 11488—65) и биостойкости (ГОСТ 11540—65).

На рис. 1 приведены диаграммы влаго- и водопоглощения натуральной и модифицированной древесины (содержание поливинилфурана 43% от веса модифицированной древесины.) Из приведенных данных видно, что за одни сутки водопоглощение снизилось в 8,0 раз, водопоглощение — в 3,2 раза по сравнению с натуральной древесиной. Предельные значения влаго- и водопоглощения соответственно снизились в 1,7 и 2,1 раза.

Полученные данные свидетельствуют о значительной гидрофобизации древесины при ее модификации поливинилфураном.

Модифицированная древесина отличается также высокой биостойкостью. Проведенные испытания* показали, что при выращивании пленчатого домового гриба *Coniophora cerebella* schg. в течение двух месяцев потери в весе образцов натуральной древесины составили 45,0%, в то время как деструкция модифицированной древесины при содержании поливинилфурана 39% составила менее 3%. Таким образом, модифицированная древесина соответствует требованиям ГОСТ 11540—65 на биостойкие материалы.

Помимо высокой гидрофобности и биостойкости, модифицированная древесина отличается улучшенными физико-механическими свойствами.

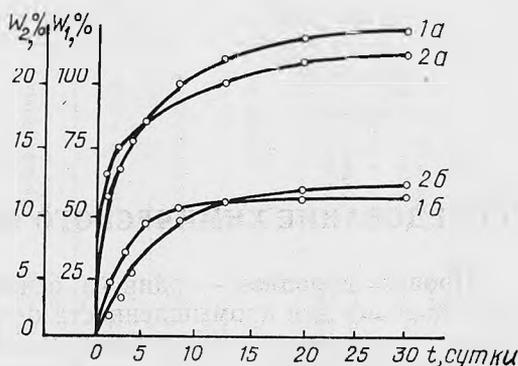


Рис. 1. Сравнение водопоглощения (W_1) и влагопоглощения (W_2) натуральной (а) и модифицированной (б) древесины березы.

Выводы

1. Показана возможность модификации древесины поливинилфураном при термокаталитическом иницировании процесса.
2. Применение математического метода планирования эксперимента позволило выбрать оптимальные технологические параметры процесса модификации.
3. Модифицированная древесина отличается высокой гидрофобностью и биологической стойкостью.

Литература

- [1] Б. С. Чудинов, А. А. Соснина. Сб.: Свойства древесины, ее защита и новые древесные материалы. М., 1966. [2] Ю. Холькин, М. Эрдман, А. Соломаха. Деревообр. и мебельная пром-сть НРБ, 14, 4 (1971). [3] Ю. И. Холькин, Г. М. Шутов, М. Э. Эрдман. Деревообр. пром-сть, 2 (1972). [4] В. Е. Вихров, Ю. И. Холькин, Г. М. Шутов, М. Э. Эрдман. Авт. свид. СССР № 321366, 19/IX 1966 г.—27/XI 1969 г. Бюлл. изобр., 35 1971. [5] Ю. И. Холькин, А. И. Соломаха. Тез. докл. на Всес. конф. по совр. проблемам древесиноведения. Минск, 1971. [6] В. Л. Карпов, Ю. М. Иванов, Г. В. Ширяева, А. С. Фрейдлин, В. П. Маркарьянц, В. А. Зайвий, В. И. Глухов. Сб.: Химия древесины, 10. Рига, 1971. [8] H. Boundy, R. Boyer. Styren. Reinhold Publ. Corp., N.-Y., 1952. [9] В. О. Рейхсфельд. Сб.: Вопросы использования пентозансодержащего сырья. Рига, 1958. [10] А. А. Пономарев. Синтезы и реакции фурановых веществ. Саратов, 1960. [11] М. Э. Эрдман, Ю. И. Холькин, А. И. Соломаха. В сб.: Общая и прикладная химия, вып. 1. Минск, 1969. [12] И. В. Андреева, М. М. Котон. ДАН СССР, 110, № 1 (1956). [13] И. В. Андреева, М. М. Котон, ЖОХ, 27 (1957). [14] В. В. Налимов, Н. А. Чернова. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М., 1965. [15] С. П. Новикова, Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, В. В. Бирюков. Высокомолекулярные соед., 9А, 3 (1967).

* Испытания проведены канд. биол. наук Н. И. Стайченко.