

Ю.П. Семенов,проф., д.т.н. каф. теплотехники ФГБОУ ВПО МГУЛ, г. Мытищи М.О.
semenov@mgul.ac.ru**М. Г. Ермоченков,**

доц., к.т.н. каф. теплотехники МГУЛ,

Т.Е. Кувик,

асп. каф. теплотехники МГУЛ

Представлен метод прогнозирования цвета термомодифицированной древесины. Даны кинетические параметры термической деструкции березы и сосны. Предложены функциональные зависимости цвета термомодифицированной древесины от степени термической деструкции.

Термическое модифицирование древесины занимает внимание ученых с начала 20-го века. С тех пор исследовался пиролиз как отдельных структурных компонентов древесины: целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина, так и древесины в целом. Первые исследования пиролиза древесины методом термического анализа были проведены В.Н. Сергеевой и А.Я. Вайвадс (1954г.). Они выделили три основные экзотермические реакции древесины березы, протекающие при температурах 259, 411 и 532 °С. Авторы отнесли эти реакции к реакциям распада гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина соответственно [1].

Однако до настоящего времени существовала трудность в определении и отделении стадий термической деструкции древесины. В связи с этим в научной литературе наблюдается значительное расхождение в значениях кинетических параметров, полученных разными учеными. Появление нового метода расчета кинетики многостадийных реакций термической деструкции материалов, разработанного Б.А. Шведовым [2], позволило провести расчет кинетических параметров термической деструкции древесины.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований и математического расчета кинетических параметров термической деструкции березы и сосны. Выбор пород связан с их широким распространением в лесах европейской части России, что делает их использование для термического модифицирования наиболее перспективным.

Известно, что свойства термомодифицированной древесины меняются в результате изменений, происходящих в ее структуре в процессе высокотемпературного нагрева без доступа кислорода. Как любой физико-химический процесс, термическая деструкция древесины может быть описана уравнением Аррениуса.

$$-\frac{d\omega}{d\tau} = \omega A \exp\left(-\frac{E}{RT(\tau)}\right), \quad (1)$$

где A – частотный фактор, с^{-1} ;

E – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

$T(\tau)$ – температура, как функция времени, К;

ω – степень термической деструкции, безразмерная величина.

В уравнении (1) ω – степень термической деструкции, концентрация веществ, вступающих в реакцию. Для древесины это удельная масса компонентов древесины, вступающих в реакцию. Так как в древесине несколько структурных компонентов, можно предположить, что скорости их разложения будут различны. В таком случае можно записать уравнение Аррениуса для многостадийных процессов:

$$-\frac{d\omega}{d\tau} = \sum_{j=1}^m \omega_j^{n_j} \cdot A_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{RT(\tau)}\right). \quad (2)$$

Зная кинетические параметры, входящие в это уравнение (A , E , ω), задав температуру и продолжительность обработки, можно вычислить степень разложения каждой стадии.

Для определения кинетических параметров термической деструкции были проведены термогравиметрические эксперименты на вакуумной установке, описанной в [2]. Образцы нагревались с постоянным темпом нагрева до полной деструкции. Конечная температура составляла 600°С.

На рис. 1 показаны кривые зависимости степени разложения древесины сосны и березы от температуры и времени нагрева.

По полученным термогравиметрическим кривым были рассчитаны кинетические параметры термической деструкции древесины сосны и березы (табл. 1). Математическая обработка проводилась с помощью метода, изложенного в [2].

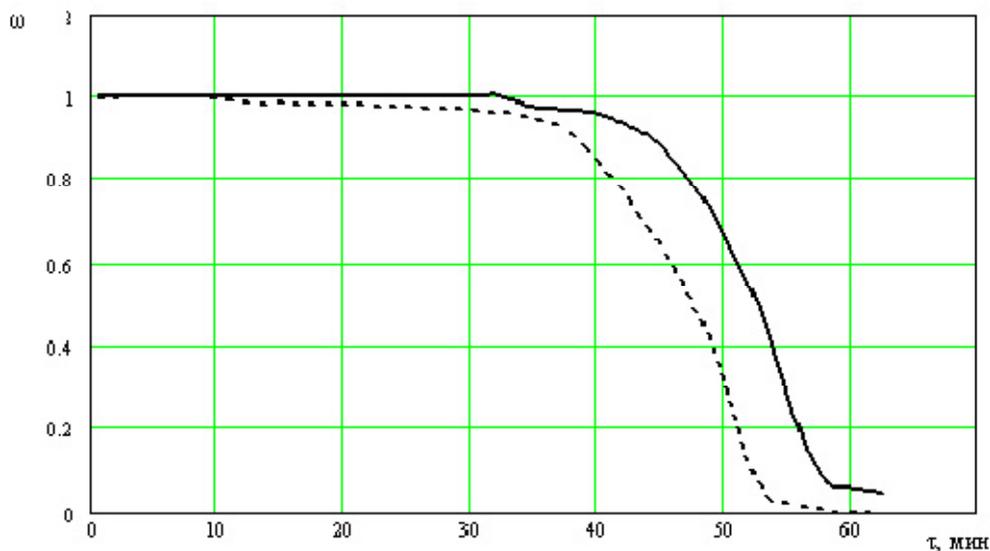


Рис. 1. Экспериментальные ТГ-кривые степени термической деструкции древесины от времени обработки (температура нагрева 7 °С/мин.): ———— – сосна; - - - - - – береза.

Таблица 1

Кинетические параметры термической деструкции

Номер стадии	Степень разложения древесины, ω_j		Энергия активации E_j , кДж/моль		Частотный фактор A_j , с^{-1}	
	Береза	Сосна	Береза	Сосна	Береза	Сосна
1	0,146	0,024	480,63	454,61	$2,377 \cdot 10^{51}$	$4,857 \cdot 10^{30}$
2	0,168	0,128	192,39	132,19	$1,362 \cdot 10^{18}$	$1,783 \cdot 10^{12}$
3	0,215	0,341	244,6	170,77	$2,784 \cdot 10^{21}$	$3,482 \cdot 10^{14}$
4	0,345	0,418	322,08	247,92	$2,623 \cdot 10^{26}$	$1,346 \cdot 10^{20}$
5	0,1	0,088	72,09	153,23	$6,517 \cdot 10^4$	$2,338 \cdot 10^{10}$

На рис. 2 представлена расчетная ТГ-кривая степени термической деструкции древесины березы, а также проиллюстрирован вклад каждой стадии термической деструкции.

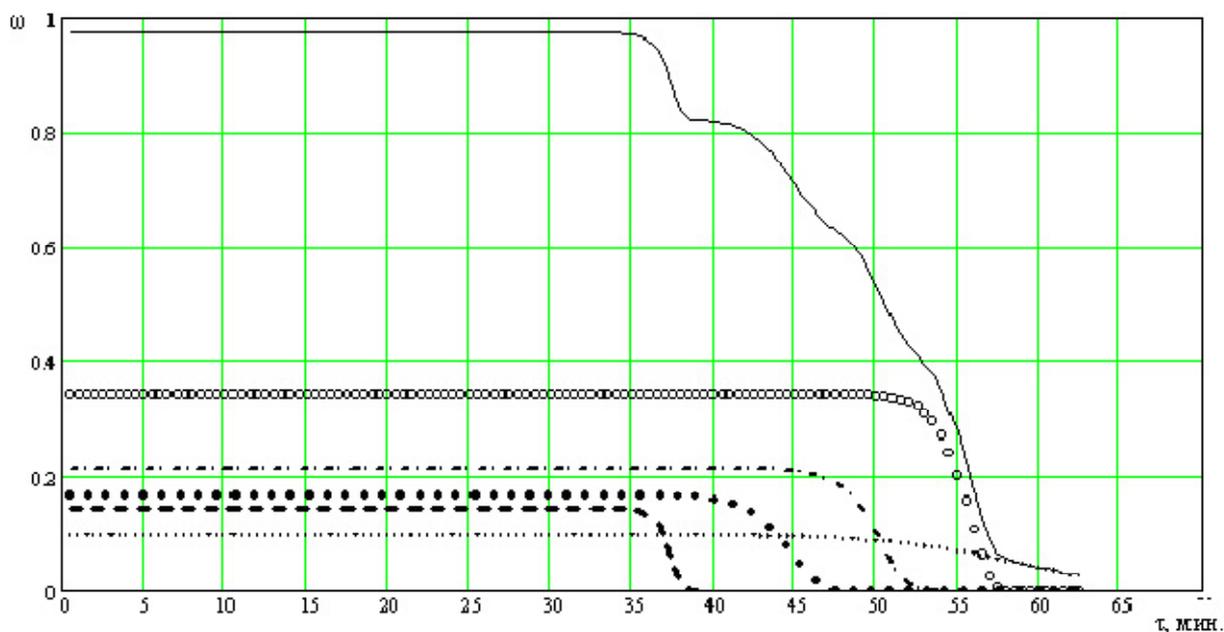


Рис. 2. Зависимость расчетной степени термической деструкции древесины березы от времени обработки:

- — — — — общая степень термической деструкции, ω ;
- - - - - степень термической деструкции первой стадии, ω_1 ;
- степень термической деструкции второй стадии, ω_2 ;
- • - • - степень термической деструкции третьей стадии, ω_3 ;
- ○ ○ ○ ○ степень термической деструкции четвертой стадии, ω_4 ;
- степень термической деструкции пятой стадии, ω_5 .

По графику на рис. 2 можно оценить скорость протекания деструкции, время начала и окончания каждой стадии.

Аналогичные данные получены для древесины сосны.

На рис. 3 представлены графики расчета разложения по стадиям для древесины сосны в процессе нагрева до $t = 260^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ час.

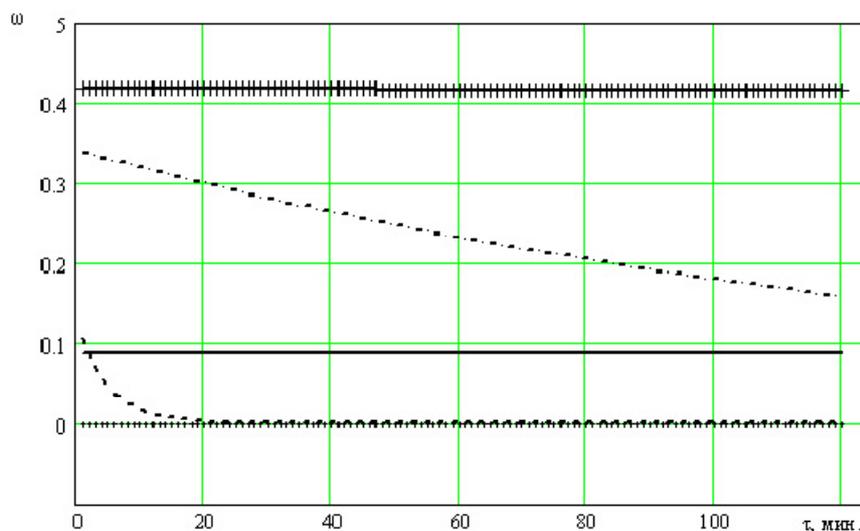


Рис. 3. Степень разложения каждой стадии термически модифицированной древесины в процессе нагрева до 260°C :

- – ω_1 , степень разложения первой стадии;
- ω_2 , степень разложения второй стадии;
- · - · - ω_3 , степень разложения третьей стадии;
- ++++ – ω_4 , степень разложения четвертой стадии;
- ω_5 , степень разложения пятой стадии.

Как видно из графика, первая стадия завершилась полностью в самом начале нагрева, вторая стадия протекает в течение первых 10 минут и завершается, третья стадия протекает до конца нагрева и не завершается полностью, кроме этого начинает идти четвертая стадия, ее выход незначителен, пятая стадия деструкции не протекает при заданной температуре.

Зависимость цвета термомодифицированной древесины от степени разложения в неявном виде может быть представлена уравнением:

$$F(\omega) = \sum_{i=1}^n f_i(\omega_i) \quad (3)$$

где ω_i – степень завершения i -й стадии;

n – число стадий, участвующих в процессе;

$f_i(\omega_i)$ – функциональная зависимость цветовой характеристики древесины от степени завершения i -й стадии;

$F(\omega_i)$ – суммарное воздействие всех стадий, влияющих на цветовые характеристики термомодифицированной древесины.

Для математической оценки цветовых характеристик древесины была использована система разложения цвета на RGB составляющие. И для каждой составляющей математическая зависимость цвета от степени термической деструкции была представлена в виде уравнения регрессии.

Для определения функциональной зависимости свойств термомодифицированной древесины от степени термической деструкции были проведены экспериментальные исследования.

В результате математической обработки экспериментальных данных зависимости цвета древесины от степени термической деструкции были получены функциональные зависимости для березы и сосны. В эти уравнения входят переменные ω_i – степень термической деструкции i -ой стадии. В ходе работы на основании регрессионного анализа было установлено, что при термическом модифицировании березы на цвет влияет первая и вторая стадии термической деструкции. При термическом модифицировании сосны – вторая и третья стадии. В зависимости от степени их завершения цвет древесины будет меняться от светло-коричневого до черного.

$$R_{\bar{G}} = 251 - 624\omega_1 - 690\omega_2 ; \quad (4)$$

$$G_{\bar{G}} = 186 - 576\omega_1 - 387\omega_2 ; \quad (5)$$

$$B_{\bar{G}} = 144 - 543\omega_1 - 74\omega_2 ; \quad (6)$$

$$R_{\bar{C}} = 251 - 967\omega_2 - 235\omega_3 ; \quad (7)$$

$$G_c = 177 - 829\omega_2 - 67\omega_3; \quad (8)$$

$$B_c = 120 - 570\omega_2 - 21\omega_3. \quad (9)$$

В уравнениях (4)–(9) $R_{\bar{c}}$, $G_{\bar{c}}$, $B_{\bar{c}}$, R_c , G_c , B_c – составляющие цвета в системе разложения RGB для березы и сосны соответственно.

Полученные зависимости хорошо согласуются с результатами обработки экспериментальных данных работы [3] и работы [4].

Таким образом, на основе проведенных сравнений можно сделать вывод о работоспособности предлагаемой математической модели для прогнозирования цветовых характеристик термомодифицированной древесины.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы / А.Н. Кислицын. – М.: Лесная пром-сть, 1990. – 312 с.
2. Шведов Б.А. Дис. ... д-ра техн. наук / Шведов Б.А. – М., 1990. – 542 с.
3. Ахметова Д.А. Дис. ... канд. техн. наук / Ахметова Д.А. – Казань, 2009. – С. 97–101.
4. Справочник «Термовуд» / Финская ассоциация термообработки древесины [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.termowood.fi.

УДК 674.81:667.663.26:620.191.4

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОКРЫТЫХ ЛАКОМ

Е.С. Синегубова

канд.техн.наук, доцент, ФГБОУ ВПО УГЛТУ, г.Екатеринбург, РФ

В.В. Савина

ст.преподаватель, ФГБОУ ВПО УГЛТУ, г.Екатеринбург, РФ

Vik_savina@bk.ru

Е.Р. Самаркин

гр.МТД-45, ФГБОУ ВПО УГЛТУ, г.Екатеринбург, РФ

И.Г. Григоров

ИХТТ УрО РАН, г.Екатеринбург, РФ

В статье рассматриваются исследования поверхности древесных материалов, покрытых лаком применяя атомно-силовую микроскоп.

Развитие научно-технического направления – НАНОТЕХНОЛОГИЯ, охватывающее широкий круг, как фундаментальных, так и прикладных исследований, стимулировало разработку новых экспериментальных методов изучения материалов. Наиболее информативными визуальными методами наблюдения наноструктур являются методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), предложенные Нобелевскими лауреатами 1986 году – профессором Генрихом Рореру и доктором Гердом Биннигом. В этом же году Биннигом был предложен, а Христианом Гербергом изготовлен первый атомно-силовой микроскоп (АСМ) [1].

Применение зондовой микроскопии позволило исследовать нанообъекты различной природы – от конденсированных сред до биообъектов. Это привело к тому, что СЗМ стали наиболее востребованными на мировом рынке таких классов приборов для научных исследований. Простота методов визуализации нанообъектов и относительно несложная конструкция СЗМ позволили многим исследовательским группам конструировать самодельные СЗМ и экспериментировать в данном направлении.

В данной работе приведена попытка исследования лакированной поверхности древесины (шпона) с помощью АСМ СММ 2000 (рис.1–3).

Программное обеспечение СММ 2000 позволяет определить основные параметры шероховатости поверхности. На рис. 4 приведены два участка поверхности шпона размерами 38,48×38,48 мкм и 18,51×18,51 мкм, а также данные соответствующих профилей.

По данным рис. 4 следует, что среднеквадратичная шероховатость (R_q) равна 43,58 нм, а максимальная высота рельефа 84,45 нм для поверхности 38,48×38,48 мкм, и соответственно 22,62 нм и 34,56 нм для 18,51×18,51 мкм. По спектральным характеристикам (дифференциальной и интегральной) профиля можно сделать вывод, что количество гребней больше количества впадин, но впадины имеют большую глубину.