

УДК 621.3.029.6:674.8

В. И. Врублевская, В. О. Матусевич, В. В. Кузнецова
Белорусский государственный университет транспорта

ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ ДРЕВЕСИНЫ НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ И ОБОСНОВАНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЙ ДЛЯ ЕЕ СУШКИ

Анализируется эффективность трехмерного моделирования структурных элементов древесины на наноуровне. Предложенная модель целлюлозы (как основного компонента древесины) учитывает электроотрицательность атомов и энергию межатомных (ковалентных) связей. Результаты численных расчетов использованы для моделирования механизма взаимодействия целлюлозы с влагой. Расчет максимального содержания физически связанной влаги в компонентах древесины использован для решения прикладной задачи – определения оптимального соотношения частоты и мощности СВЧ-сушки малогабаритных заготовок из древесины без ее возгорания и разрушения.

Ключевые слова: древесина, СВЧ-сушка, гигроскопичность, целлюлоза, влага.

V. I. Vrublevskaya, V. O. Matysevich, V. V. Kyznecova
Belarussian State University of Transport

HYGROSCOPICITY OF WOOD AT THE MOLECULAR LEVEL AND JUSTIFICATION SHF-RADIATION FOR ITS DRYING

Efficiency of three-dimensional modeling of structural elements of wood on a nanolevel is analyzed. The offered model of cellulose (as basic component of wood) considers electronegativity of atoms and energy of interatomic (covalent) bonds. Results of numerical calculations are used for modeling of the interaction mechanism of cellulose with moisture. Calculation of the maximum content of physically bond moisture in wood components has been used for the solution of the applied problem – determination of the optimum ratio of frequency and capacity of the microwave oven of small-sized workpieces from wood without its ignition and destruction.

Keywords: wood, SHF-drying, hygrosopicity, cellulose, moisture.

Введение. Физико-механические свойства древесины зависят от количества влаги, находящейся в клеточных стенках и связанной с ее компонентами. При максимальном содержании абсорбционной (связанной или гигроскопической) влаги (около 30%) механические свойства древесины минимальны. Неотъемлемым процессом в технологии изготовления любой продукции из древесины является ее сушка до влажности $W = 5-7\%$ с целью придания максимальных механических свойств с последующей стабилизацией размеров.

Существуют разные способы профессиональной сушки древесины – конвективная, атмосферная, камерная, конденсационная, вакуумная. В зависимости от многих факторов производится выбор того или иного способа. В последнее время быстрое развитие получает сушка электромагнитной энергией сверхвысокой частоты (СВЧ-сушка), которая имеет преимущества в плане повышения скорости сушки древесины, низкой себестоимости при сохранении высокого качества высушенного материала [1–5].

Главное отличие СВЧ-сушки от традиционных способов – высокая скорость распространения электромагнитных волн (ЭВМ) с

равномерностью нагрева по всему объему, безинерционность, экологичность и экономичность [1, 2].

При этом интенсивность воздействия ЭВМ СВЧ пропорциональна влажности материала. Глубина проникновения СВЧ-энергии на отведенных ей промышленно используемых частотах составляет 15–30 см. Коэффициент поглощения СВЧ-энергии влагой очень высокий, что обеспечивает возможность получения плотностей энергии в зонах влажного материала и соответственно интенсивной сушки. На практике разработано значительное количество экспериментальных и производственных установок для СВЧ-сушки древесины, описание которых можно найти в интернете [3]. Ряд научных работ посвящены раскрытию физического смысла абсорбции и десорбции влаги древесиной и ее компонентами. Однако для более полного понимания механизма поглощения и отдачи гигроскопической влаги структурными компонентами древесины необходимо смоделировать данный процесс на наноуровне с учетом размеров молекул и атомов.

Цель работы: дать теоретическое обоснование сорбционной способности древесины

с использованием молекулярного моделирования и предложить механизм взаимодействия электромагнитного поля с гигроскопической влагой при СВЧ-сушке.

Основная часть. Для определения путей проникновения влаги в клеточную стенку древесины и изменения ее влажности необходимо рассматривать процесс гигроскопичности на молекулярном уровне.

1. Согласно справочной и научной литературе определили размеры атомов и молекул (нм), составляющих структурные единицы моделируемых объектов: водород (H) – 0,25; кислород (O₂) – 0,3; вода (H₂O) – 0,3; углерод (C) – 0,1 нм.

Очень приблизительно можно сравнить путешествие молекулы воды по капиллярам, например, диаметром 20–70 мкм и длиной 0,7–1,6 мм, которые соединяются между собой порами диаметром 4–8 мкм, (на 1 мм клеточной стенки находятся 50–60 пор). Если мысленно увеличить их размер в 5 млн. раз, то молекула воды будет представлять шарик диаметром 1 мм, летящий по трубе диаметром 100–350 м и длиной 3,5–8 км. Естественно эта стенка трубы будет перфорированной отверстиями диаметром 20–40 м, которые соединяют ее с соседними трубами.

Данное сравнение показывает, что воздушно-сухая древесина проницаема для молекул воды, находящихся в окружающем воздухе. Молекула воды может пронизывать древесину вдоль и поперек волокон по капиллярам и порам, не задерживаясь в них.

2. Для моделирования взят основной и наиболее изученный компонент древесины – целлюлоза (C₆H₁₀O₅)_n, степень полимеризации которой составляет в среднем от 50–200 до 5000–10000. Она дает наибольший вклад в общее количество абсорбируемой влаги (47%). Для всей целлюлозы, содержащейся в клеточных стенках, характерна высокая степень ориентации параллельных друг другу молекул. Зоны с параллельным расположением молекул называют мицеллами или кристаллитами [6].

3. Характеризуя энергию связи электронов и атомов, вступающих в химическое взаимодействие в соединениях, с помощью параметра электроотрицательности определяется энергия и соответственно прочность образующихся связей и стабильность соединений. При этом речь идет о кристаллических соединениях с сильными межатомными связями, в частности ковалентного типа. Молекулы целлюлозы в древесине полярны, что обуславливается электроотрицательностью составляющих ее атомов (табл. 1) и позволяет им образовывать водородные связи [7, 8].

Результат моделирования. Водородная связь образуется между молекулами с активными

атомами водорода и молекулами, содержащими электроотрицательные атомы, которые имеют неподеленную электронную пару. Активными называются атомы водорода, связанные с другими атомами сильно полярной ковалентной связью, например H–O; H–S; H–N и т. д. Эти атомы водорода обнаруживают остаточное сродство электрону, за счет которого они образуют дополнительную связь с атомом.

Таблица 1

Электроотрицательность атомов по Полингу

Атом	K	Na	Mg	H	P	C
Электроотрицательность	0,8	0,9	1,2	2,1	2,1	2,5
Атом	S	Br	Cl	N	O	F
Электроотрицательность	2,6	2,8	3,0	3,0	3,5	4,0

Связанная влага находится в клеточной стенке в межмолекулярных связях с компонентами древесины. Представленная пространственная модель микрокристаллита целлюлозы (рис. 1) позволит проанализировать его структурные изменения при абсорбции молекул воды и объяснить механизм поглощения влаги клеточной стенкой древесины.

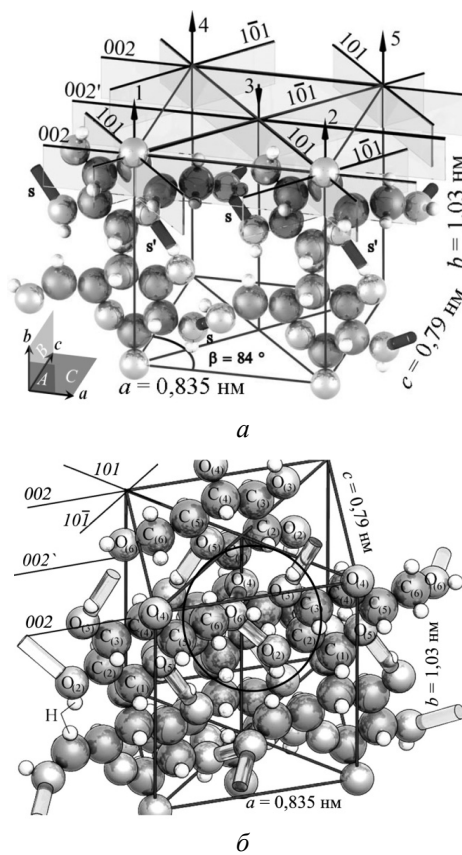
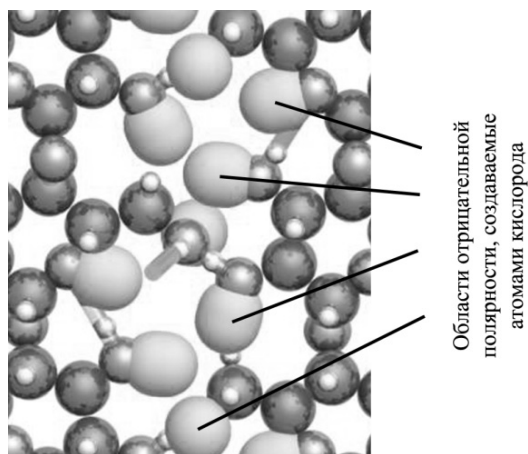
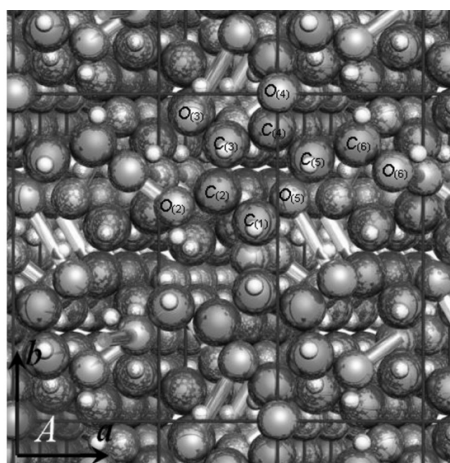


Рис. 1. Плоскости кристаллической решетки элементарной ячейки (а) и расположения в ней макромолекул целлюлозы (б)

В кристалле целлюлозы есть свободные межмолекулярные пространства, достаточно большие для того, чтобы молекулы воды могли проникнуть на следующий слой (см. рис. 1, а). Однако этого не происходит по причине полярности молекул целлюлозы. В целом атомы макромолекулы целлюлозы нейтральны. Однако атом кислорода имеет две неподеленные электронные пары, которые своей несимметричностью обеспечивают его высокую электроотрицательность. Кислород, оттягивая на себя единственный электрон атома водорода, компенсирует свою электроотрицательность только частично с образованием отрицательного заряда. При этом атом водорода в связке Н–О имеет положительный центр заряда. Образуется сетка, которая является барьером для молекул воды (рис. 2).



а



б

Рис. 2. Поля электроотрицательных сил, действующих в монослое кристаллита целлюлозы (а) и фронтальный вид макрокристалла (б)

Следовательно, несвязанные молекулы воды в микрокристаллите целлюлозы отсутствуют вследствие действия в нем полей электроотрицательных сил, создаваемых атомами кислорода.

Гидроксилы макромолекул целлюлозы и молекулы воды имеют одну природу, т. е. электроотрицательность составляющих их атомов совпадает по значению. Это позволяет им легко образовывать межмолекулярные водородные связи в одном слое (002) и между соседними слоями (002–002'). В сухом микрокристаллите целлюлозы эти водородные связи являются последовательными (рис. 3).

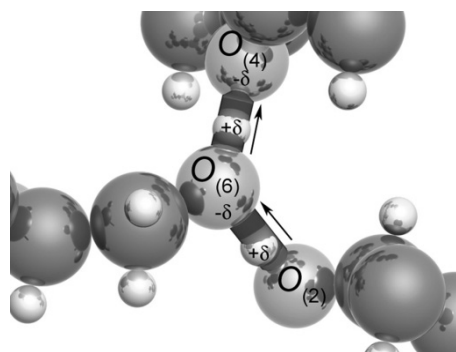


Рис. 3. Водородные связи в ячейке сухой целлюлозы (см. выделенную область на рис. 1, б)

Водородная связь (обозначенная на рисунке 3 стрелками) по своему характеру является электростатической. Энергия ее составляет 4–33 кДж/моль, что примерно в 10 раз меньше межатомных (ковалентных) связей (табл. 2). Тем не менее, она в значительной степени определяет как физические, так и химические свойства соединений.

Таблица 2

Энергии межатомных (ковалентных) связей

Вид связи	C–C	C–O	H–C	H–O
Энергия, кДж/моль	348	344	415	466

Процесс образования в ячейке целлюлозы водородных связей с молекулой воды показаны на рис. 4.

Электроотрицательность ОН-групп молекулы целлюлозы и молекулы воды совпадают по значимости, поэтому молекула воды, разрывая межмолекулярную водородную связь, тут же замыкает ее на себя, не затрачивая при этом энергии.

Однако неверно будет сказано, что молекула воды разрывает водородную связь. Поскольку Н-взаимодействие является электростатическим, то магнитные свойства атома распространяются не в одном направлении, а в пространстве. Следовательно атом кислорода молекулы воды, приближающейся к водородной связи $O_{(2)}H...O_{(6)}$ (рис. 4, а), будет оказывать на атом водорода этой группы точно такое же воздействие как на атом $O_{(6)}$ (рис. 4, б). При этом прямая водородная связь $O_{(2)}H...O_{(6)}$ перестанет существовать, но будет осуществляться

посредством молекулы воды $O_{(2)}H...OH_2...O_{(6)}$ (рис. 4, в). Этот процесс назван «внедрением», поскольку как такового разрыва водородной связи не происходит.

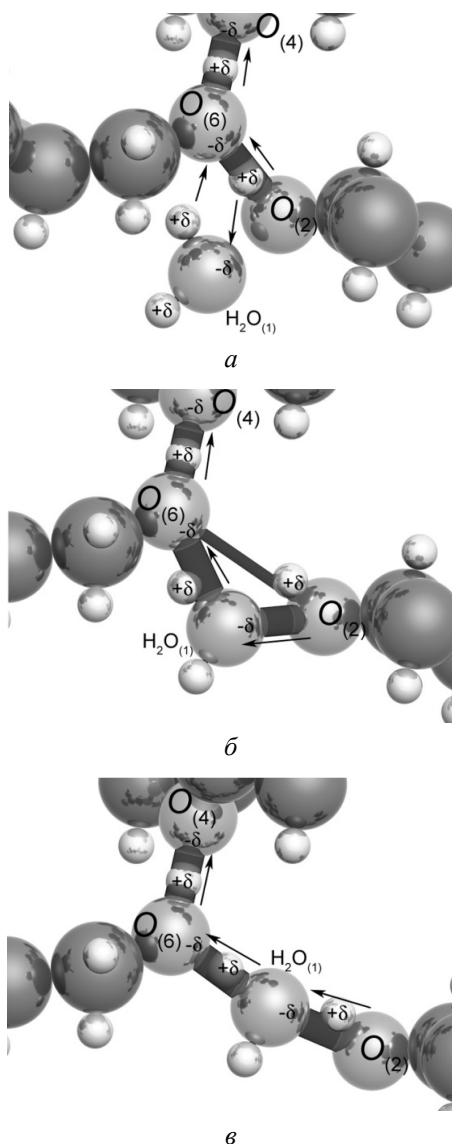


Рис. 4. Процесс образования в ячейке целлюлозы водородных связей с молекулой воды:
 а – приближение молекулы воды к межмолекулярной водородной связи;
 б – процесс внедрения молекулы воды в водородную связь;
 в – водородная связь, осуществляемая посредством молекулы воды

Точно также молекула воды покидает водородную связь. Если она обладает достаточной кинетической энергией, чтобы сдвинуться с места, то Н-связь $O_{(2)}H...O_{(2)}$, осуществляемая посредством этой молекулы воды, смыкается. То есть затраты энергии сравнимы с энергией теплового движения атомов. Проникновение молекул воды в кристалл целлюлозы происходит путем перемещения их из одной водородной связи в другую. Молекулы воды удержи-

ваются в этих связях только за счет своей электроотрицательности. Если к первой молекуле воды, находящейся в Н-связи, приближается вторая молекула воды, обладающая определенной скоростью и, соответственно, кинетической энергией, то в зоне их взаимодействия наблюдаются следующие явления (рис. 5):

- распространение Н-связи как на первую так и на вторую молекулы (рис. 5, а);
- передача кинетической энергии при соударении от второй молекулы к первой, начало движения первой молекулы воды и замыкание Н-связи на второй молекуле воды (рис. 5, б);
- движение первой молекулы воды до следующей водородной связи и внедрение в нее (рис. 5, в).

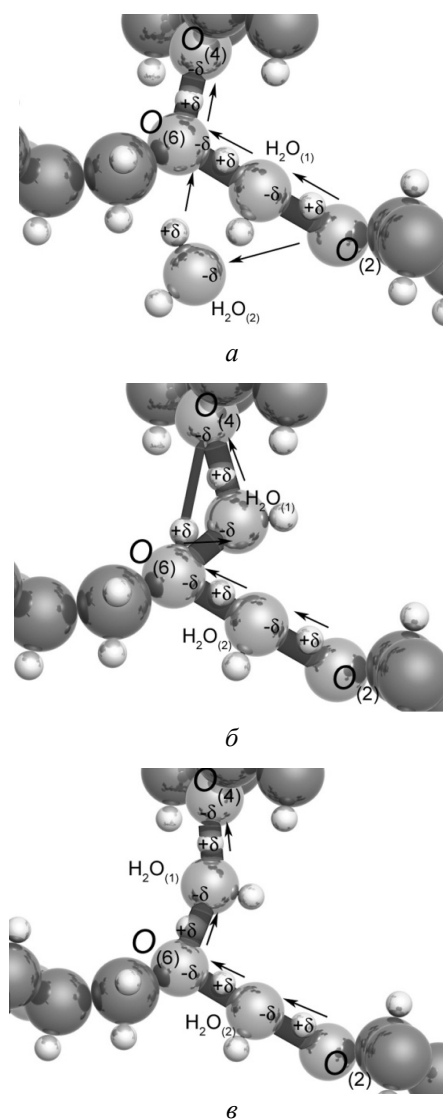


Рис. 5. Процесс перемещения молекул воды в кристаллите целлюлозы по водородным связям:
 а – приближение второй молекулы воды и распространение на нее Н-связи;
 б – выбивание первой молекулы воды и замыкание Н-связи на второй;
 в – водородные связи, осуществляемые посредством молекул воды

Таким образом, механизм взаимодействия микрокристаллита целлюлозы с влагой определяется тем, что молекулы воды удерживаются в его водно-водородных межмолекулярных связях и имеют возможность перемещаться между ними. Это их состояние можно охарактеризовать как квазисвободное.

СВЧ-излучение будет одновременно одинаково воздействовать и на гидроксилы макромолекул целлюлозы и на молекулы воды. При этом поглощенная энергия излучения разделяется на оба компонента, что приводит к увеличению собственной тепловой энергии в зависимости от степени их подвижности. Поэтому СВЧ-излучение будет воздействовать на физически связанные молекулы воды, находящиеся в квазисвободном состоянии, также, как на свободные.

Нами принято допущение, что молекулы воды образуют водно-водородные связи со всеми компонентами древесины так же, как с целлюлозой. Соответственно максимальное количественное содержание физически связанной влаги в древесине определяется химическим составом древесины при образовании предельного числа водно-водородных связей компонентов древесины с молекулами воды. Расчет произведен через молекулярные массы M_r элементарных звеньев макромолекул компонентов. Количество всей связанной влаги в древесине будет пропорционально количеству молекул воды, которые могут быть присоединены одной единицей каждого компонента. Глюкозное кольцо целлюлозы имеет три гидроксильные группы и может образовать водородные связи $n_{св.ц} = 3$. Гемилцеллюлозы также имеют по три гидроксильные группы: $n_{св.л} = 3$. Мономерные единицы лигнина при всем своем разнообразии в среднем имеют по две гидроксильные группы: $n_{св.л} = 2$.

По результатам расчета (табл. 3) максимальное содержание физически связанной влаги для различных пород древесины колеблется в пределах 30%. Поэтому можно утверждать,

что связанная влага – это молекулы воды, образующие водно-водородные связи с компонентами древесины.

Таким образом, механизм воздействия СВЧ-излучения на микрокристаллит целлюлозы и содержащиеся в нем молекулы воды можно принять одинаковыми для всех компонентов древесины.

Если количество подводимой СВЧ-энергии превысит количество отводимой энергии от древесины путем ее теплопроводности и теплоотдачи, то будет происходить ее тление (возгорание) в установках СВЧ-сушки.

Со снижением влажности древесины резко уменьшается ее теплопроводность, что приводит к накоплению энергии в образцах (подача энергии уменьшается, но не прекращается). При влажности 2–3% количества молекул недостаточно для отвода излишков энергии. Она затрачивается уже на разрыв водородных связей между макромолекулами, подвижность которых резко возрастает. Это приводит к увеличению молекулярного трения и, соответственно, к дополнительному нагреву. Превышение уровня энергии разрыва ковалентных (межатомных, внутримолекулярных) связей (см. табл. 2) приводит к разрушению макромолекулы на ее составляющие, которые в свою очередь будут обладать еще большей полярностью и подвижностью. Таким образом, начинается каскадное разрушение молекулярной структуры древесины – деструкция. Прекращение подачи энергии уже не может остановить начавшийся процесс, поскольку он сопровождается окислением радикалов и высвобождением дополнительной энергии. При этом древесина тлеет без возгорания, превращаясь в древесный уголь.

Предотвратить разрушение древесины можно постепенно понижая мощность излучения, либо увеличивая расстояние от источника СВЧ-излучения до образцов, так как напряженность электромагнитного поля уменьшается с увеличением глубины проникновения.

Таблица 3

Максимальное содержание физически связанной влаги

Компонент древесины	Молекулярная масса элементарного звена	$n_{св}$	Содержание компонента в древесине, %			Количество всей связанной влаги, %		
			сосна	береза	осина	сосна	береза	осина
Целлюлоза $[C_6H_{10}O_5]_n$	162,135	3	43,3	41,0	43,3	14,4	13,7	14,4
Гемилцеллюлозы:								
– гексозаны $[C_6H_{10}O_5]_n$	162,135	3	11,8	3,0	2,0	3,9	1,0	0,7
– пентозаны $[C_5H_8O_4]_n$	132,110	3	10,4	28,0	26,0	4,3	11,5	10,6
Лигнин	169,191	2	27,5	21,0	20,1	5,9	4,5	4,3
Экстрактивные вещества			7,0	7,0	8,6	–	–	–
ВСЕГО содержание влаги, %						28,5	30,6	30,0

Примечание. Молекулярная масса воды – 18,015.

При правильном соотношении частоты и мощности излучения в зависимости от уменьшения содержания гигроскопической влаги возможно достижение безопасной СВЧ-сушки древесины без ее разрушения.

Выводы. Таким образом, механизм взаимодействия микрокристаллита целлюлозы с влагой определяется тем, что молекулы воды удерживаются в его водно-водородных меж-

молекулярных связях и имеют возможность *перемещаться* между ними в поперечном направлении.

На молекулярной модели показано, что молекулы связанной влаги находятся в микрокристаллитах целлюлозы в квазисвободном состоянии, и электромагнитное поле воздействует на эти молекулы так же, как на свободные молекулы воды.

Литература

1. Гареев Ф. Х. Проблемы и перспективы СВЧ-сушки древесины // Леспроминформ. 2004. № 1. С. 50–52.
2. Морозов Г. А. Микроволновые технологии в промышленности и сельском хозяйстве: современные достижения и новые подходы // Антенны. 1998. № 1. С. 88–96.
3. СВЧ-технологии [Электронный ресурс] / Деревообработка (технология деревообработки). М., 2002. URL: <http://www.svch-tehnologii.ru> (дата обращения: 23.06.2014).
4. Боровиков А. М., Уголев Б. Н. Справочник по древесине. М.: Лесная промышленность, 1989. 296 с.
5. Уголев Б. Н. Древесиноведение и лесное товароведение: учебник. М.: Издательский центр «Академия», 2004. 272 с.
6. Роговин, З. А., Шарыгина Н. Н. Химия целлюлозы и ее спутников. М.: Химия, 1992. 520 с.
7. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.
8. Левитина Т. П. Справочник по органической химии: учеб. пособие. СПб.: Паритет, 2002. 448 с.

References

1. Gareev F. Kh. *Problemy i perspektivy SVCh-sushki drevesiny* [Problems and prospects of microwave drying of wood]. Lesprominform, 2004, no. 1, pp. 50–52.
2. Morozov G. A. *Mikrovolnovyye tekhnologii v promyshlennosti i sel'skom khozyaystve: sovremennyye dostizheniya i novyye podkhody* [Microwave technology in industry and agriculture]. Antenny, 1998, no. 1, pp. 88–96.
3. SVCh-tehnologii [Elektronnyy resurs]. *Derevoobrabotka (tekhnologiya derevoobrabotki)* [Woodworking technology]. Available at: <http://www.svch-tehnologii.ru> (accessed: 23.06.2014).
4. Borovikov A. M., Ugolev B. N. *Spravochnik po drevesine* [Guide of wood]. Moscow: Lesnaya promyshlennost', 1989, 296 p.
5. Ugolev B. N. *Drevesinovedenie i lesnoe tovarovedenie: uchebnyy* [Wood science and forest commodity]. Moscow: Izdatel'skiy tsentr Akademiya, 2004, 272 p.
6. Rogovin Z. A., Sharygina N. N. *Khimiya tsellyulozy i ee sputnikov* [Chemistry of cellulose and its components]. Moscow: Khimiya, 1992, 520 p.
7. Rabinovich V. A., Khavin Z. Ya. *Kratkiy khimicheskiy spravochnik* [Brief chemical handbook]. Leningrad: Khimiya, 1977, 376 p.
8. Levitina T. P. *Spravochnik po organicheskoy khimii: ucheb. posobie* [Handbook of organic chemistry]. St.-Petersburg: Paritet, 2002, 448 p.

Информация об авторах

Врублевская Валентина Ивановна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Детали машин, подъемные и строительные машины», БелГУТ.

Матусевич Вячеслав Олегович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Системы передачи информации», БелГУТ.

Кузнецова Вероника Владиславовна – ассистент кафедры «Промышленные и гражданские сооружения», БелГУТ.

Authors

Vrublevskaia Valentina Ivanovna – D. Sc. Engineering, Professor, Professor of the department «Details of machines, lifting and construction machines», BelSUT.

Matusevich Vyacheslav Olegovich – Ph. D. Engineering, Associate Professor of the department «Systems of information transmission», BelSUT.

Kuznetsova Veronika Vladislavovna – assistant lecturer of the department «Industrial and civil construction», BelSUT.

Поступила 24.06.2014