

При выводе данных уравнений учитывались все поры в древесине, как в полостях клеток, так и в клеточных стенках. При существующей технике прессования поры в клеточных стенках считать невозможно, это следует иметь в виду при использовании уравнений.

Литература

И. Е. Вихров, С. И. Карпович. «Оценка качества пропитки древесины красителями. «Деревообр. пром.», 1971, № 5.

Пауль Э. Э.

ПРОБЛЕМА СТАБИЛИЗАЦИИ РАЗМЕРОВ ДРЕВЕСИНЫ ФЕНОЛОСПИРТАМИ.

В ранее опубликованных работах [1] указывалось, что пропитка древесины растворами фенолоспиртов значительно уменьшает ее влажностные деформации. Например, при водопоглощении разбухание модифицированной фенолоспиртами древесины в 6 раз меньше, чем непропитанной, а в условиях переменного увлажнения на открытом воздухе модифицированная древесина практически не изменяет своих размеров.

В настоящей статье делается попытка более подробно раскрыть механизм стабилизации размеров и объяснить существование некоторых явлений происходящих при этом.

В табл. 1 приведены данные по изменению привеса, плотности и размеров древесины в процессе ее модификации фенолоспиртами, а также разбухание модифицированной древесины в зависимости от концентрации пропиточного раствора фенолоспиртов.

Исследования проводились на образцах древесины березы размером $30 \times 30 \times 10$ мм (последний размер вдоль волокон).

На приведенных данных обращает на себя внимание то обстоятельство, что привес полимера в образцах значительно больше, чем увеличение плотности этих же образцов. Так, например, если при пропитке древесины березы 5%-ным раствором фенолоспиртов с последующим их осмолением в древесине результате термообработки, привес полимера в образцах составил 12%, то плотность этих образцов возросла всего на 1%. Значительный привес образцов указывает на то, что после

Таблица 1

Изменение плотности, привеса и размеров образцов в процессе модификации растворами фенолоспиртов (ФС) и разбухание модифицированной древесины в воде

Характер обработки древесины	Плотность древесины, г/см ³		Увеличение плотности, %	Привес смолы в образцах после модификации, %	Увеличение размеров образцов по отношению к их размерам в абсолютном сухом состоянии до пропитки, %						Максимальное разбухание модифицированной древесины в воде, %		
	исходной	модифицированной			после пропитки			после проп. и терм. обраб.			t	r	v
					t	r	v	t	r	v			
Контроль	0,633	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,3	8,4	21,7
Пропитка раствором ФС:													
5%-ным	0,632	0,656	3,8	12,0	13,3	9,3	23,8	4,5	3,7	8,4	6,9	5,0	12,2
10%-ным	0,642	0,679	5,7	21,2	14,1	9,8	25,3	7,3	6,4	14,2	4,4	3,1	7,6
15%-ным	0,643	0,691	7,4	25,3	14,4	10,2	26,1	8,6	7,2	16,4	3,5	2,5	6,1
20%-ным	0,643	0,711	10,5	31,2	14,8	10,2	26,5	10,2	7,9	18,9	2,7	2,0	4,8
30%-ным	0,644	0,735	14,1	37,9	14,9	10,3	26,7	11,2	8,7	20,8	2,4	1,8	4,2
40%-ным	0,638	0,776	21,7	48,4	14,9	10,0	26,7	11,7	8,8	21,5	2,1	1,6	3,7
50%-ным	0,634	0,869	32,4	61,4	15,0	10,3	26,8	11,9	9,2	22,2	2,1	1,6	3,7

Примечание. *t, r, v* — разбухание древесины соответственно в тангенциальном, радиальном направлениях и по объему.

модификации древесины объем ее увеличивается. Это происходит в процессе пропитки древесины растворами фенолоспиртов за счет увеличения поперечных размеров образца. Увеличение размеров образцов вдоль волокон весьма незначительно, им можно пренебречь.

Интересно отметить, что разбухание древесины в растворах фенолоспиртов превышает разбухание в воде. Например, если образцы исходной древесины в воде разбухали по объему на 1,7% по отношению к первоначальным размерам, то в 50%-ном растворе объемное разбухание древесины составило 26,8%. Достоверное различие между разбуханием в воде и растворах фенолоспиртов наблюдается даже при 5%-ной концентрации фенолоспиртов.

Более значительное разбухание древесины в процессе пропитки растворами фенолоспиртов объясняется тем, что эти растворы, обладая более высокой по сравнению с водой полярностью, в большей степени ослабляют силы взаимного притяжения между субмикроструктурными элементами древесины с образованием больших промежутков между ними, что позволяет молекулам фенолоспиртов проникнуть глубже в субмикроструктуру клеточных стенок. В результате последующей термической обработки происходит осмоление фенолоспиртов и образование полимера в клеточной стенке. Доказательством наличия полимера в клеточной стенке может служить то, что модифицированные образцы в абсолютно сухом состоянии не приобретают первоначальных размеров, так как полимер, присутствующий в клеточной стенке древесины, препятствует усадке образцов в процессе их термообработки. Увеличение линейных размеров и объема модифицированной древесины по сравнению с размерами и объемом исходной может быть весьма значительным, достигая, например, для древесины березы при ее пропитке 50%-ным раствором фенолоспиртов в радиальном направлении 9,2%, в тангентальном — 11,9%, а по объему — 22,2% (см. табл. 1). Наблюдаемое различие между размерами образцов до модификации и после нее вполне достоверно. Таким образом, стабилизация размеров и объемы древесины при пропитке ее фенолоспиртами обуславливается, главным образом, фиксацией ее размеров в разбухшем состоянии, а весь механизм стабилизации можно представить следующим образом. При пропитке древесины растворами фенолоспиртов она разбухает и пропиточный раствор проникает в субмикроскопические пространства клеточных стенок. После удаления воды и поликонденсации фенолоспиртов образующийся полимер фиксируется в субмикроскопических пространствах, удерживая субмикроскопические элементы древесины в разбухшем состоянии. В дальнейшем при погружении модифицированной древесины в воду или помещении в среду с высокой относительной влажностью, она разбухает в значительно меньшей степени, чем необработанная.

В этой связи большой теоретический и практический интерес представляет вопрос о предельно возможном стабилизирующем

эффекте фенолоспиртов. Получение абсолютной стабилизации размеров древесины при ее пропитке фенолоспиртами, в частности, и, по-видимому, синтетическими смолами вообще практически невозможно, так как фенолоспирты или другие синтетические смолы не могут проникнуть в те субмикроскопические пространства древесины, размеры которых меньше молекул пропитывающих веществ, но соизмеримы с молекулами воды.

Для принципиального выяснения вопроса о возможности проникновения молекул фенолоспиртов в клеточную стенку древесины и их размещения между элементами субмикростроения древесины нами был произведен приближенный расчет размеров молекул различных фенолоспиртов и их исходных компонентов. Методика расчета основана на теории строения органических веществ и подробно изложена в монографии Т. И. Темниковой «Курс теоретических основ органической химии» [2]. Согласно этой методике в определенном масштабе с учетом взаимного расположения атомов в молекуле, их ковалентного и вандерваальсового радиусов были схематически вычерчены модели молекул фенолоспиртов и их исходных компонентов, после чего в масштабу определялись размеры этих молекул.

Расчет показал, что размеры молекул фенолоспиртов находятся в пределах от 7 Å (монометиллолфенолы) до 10 Å (триметиллолфенол), т. е. молекулы фенолоспиртов по своему размеру в 1,8—2,6 раза больше, чем молекулы воды (3,86 Å). Отсюда следует, что полного заполнения субмикроскопических пространств, куда могут проникать молекулы воды, фенолоспиртам быть не может из-за значительно большего размера молекул последних.

Сравнивая размеры молекул фенолоспиртов и их исходных компонентов с диаметрами субмикрокапилляров древесины устанавливаем принципиальную возможность проникновения фенолоспиртов в эти капилляры. По-видимому, в лучшем случае фенолоспирты могут проникать в промежутки между микрофибриллами, расстояние между которыми, по данным Уордрона [2], составляет 70—100 Å. Внутри микрофибрилл не может проникнуть достаточное количество фенолоспиртов, так как расстояния между макромолекулами целлюлозы здесь слишком малы. Даже при условии проникновения фенолоспиртов в указанные пространства их осмоление и образование пространственной полимера не может произойти из-за отсутствия свободы перемещения молекул. Чтобы реакция поликонденсации фенолоспиртов протекала нормально, необходимо свободное передвижение их молекул. Только при этом условии в результате нагревания они могут ориентироваться одна относительно другой, приходить в соприкосновение реакционноспособными участками: гидрофильная группа одной молекулы с активным атомом водорода другой молекулы. Поэтому в тончайших субмикроскопических капиллярах, где свобода передвижения молекул фенолоспиртов

граничена, реакция осмоления фенолоспиртов весьма затруднена. В последнем случае можно ожидать реакции взаимодействия фенолоспиртов или их исходных компонентов с компонентами древесины.

Таким образом, исходя из наличия в древесине субмикроразнообразия пространств недоступных для проникновения фенолоспиртов, но доступных для проникновения воды, а также из-за неблагоприятных условий их осмоления в пространствах, где свободное перемещение молекул фенолоспиртов затруднено, можно считать, что абсолютной стабилизации формы и размеров древесины, пропитанной фенолоспиртами или другими синтетическими смолами, размеры молекул которых больше молекул воды, быть не может.

На основании вышеизложенного попытаемся теоретически определить хотя бы приблизительную величину, на которую будет разбухать древесина после ее модификации фенолоспиртами.

Как известно, разбухание древесины происходит в результате поглощения ею гигроскопической влаги, которая состоит из адсорбционной (5—6%) и образующейся в результате капиллярной конденсации — остальная влага (20—25%) [4]. Адсорбционная влага в процессе влагопоглощения заполняет в основном наиболее мелкие субмикрокапилляры, размеры которых меньше 45—50 Å [5], т. е. те капилляры, в которых практически невозможно осмоление фенолоспиртов. Следовательно, разбухание древесины, вызываемое адсорбционной влагой, не может быть устранено путем ее пропитки фенолоспиртами.

Если принять во внимание линейный закон зависимости между количеством влаги в древесине и ее разбуханием, то разбухание, вызываемое только адсорбционной влагой, для древесины березы в тангентиальном направлении должно составить 2,0%. В действительности же разбухание модифицированной древесины в указанном направлении составляет приблизительно такую же величину 2,1% (см. табл. 1). Таким образом, экспериментально подтверждается, что пропитка древесины фенолоспиртами позволяет устранить разбухание натуральной древесины, вызываемое только гигроскопической влагой, образующейся в результате капиллярной конденсации, и не устраняет размероизменяемость, вызываемую адсорбционной влагой.

Литература

1. Э. Пауль. Снижение набухания древесины пропитанной растворами фенолоспиртов. В сб.: «Вопросы лесоведения и лесоводства». Минск, 1965; Снижение размероизменяемости древесины на открытом воздухе. В сб.: «Вопросы лесоводства и лесозащиты», Минск, 1967; Физико-механические свойства древесины, модифицированной фенолоспиртами. В сб.: Пластичность и модификация древесины, Рига, 1970. [2] Т. И. Темникова. Курс физических основ органической химии. Л., 1962. [3] А. В. Wardrop. „Holzschwamm“, 8, 12, 1954. [4] Н. И. Никитин. Химия древесины и целлюлозы. Л., 1962. [5] Н. Я. Солечник. О гигроскопичности древесины и ее основных частей. Тр. ЛТА им. С. М. Кирова, в. 67, Л., 1949.