

жного технического и экономического эффекта. В целом метод термической модификации древесины синтетическими смолами несомненно эффективен и может во многих случаях с должным экономическим успехом внедряться в различные производства и строительство.

ХОЛЬКИН Ю. И.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ СИНТЕТИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ

Проблема модификации древесины в последние годы приобрела большое значение в связи со значительным сокращением в ряде стран лесных ресурсов и необходимостью повышения долговечности изделий из древесины. Характерно, что этой проблемой в настоящее время занимаются практически во всех промышленно развитых странах мира [1].

Настоящая работа посвящена обсуждению некоторых общих вопросов, связанных с состоянием теоретических и прикладных исследований в области модификации древесины синтетическими полимерами, а также с результатами освоения этого метода в промышленных масштабах.

Несмотря на широкое применение древесины и материалов на ее основе в различных отраслях народного хозяйства, имеется возможность дальнейшего расширения сферы практического применения древесины путем направленной модификации ее свойств.

Основным компонентом древесины, обеспечивающим механическую прочность клеточных стенок, является целлюлоза, построенная из ангидро- β -D-глюкопиранозных элементарных звеньев, связанных 1,4-глюкозидными связями. Образуя вторичную клеточную оболочку, целлюлоза придает ей прочность, гибкость и упругие свойства. Ввиду ориентированного пространственного расположения макромолекул, целлюлозное волокно обладает анизотропностью, что сказывается на свойствах древесины в целом [2, 3].

Наиболее значительно проявление анизотропности древесины при определении ее прочности, разбухания и усушки [4, 5]. В частности, предел прочности при растяжении поперек волокон

составляет 2—4% от соответствующего предела прочности вдоль волокон. В результате анизотропности свойств древесины при ее высыхании образуются внутренние напряжения, приводящие к короблению и растрескиванию деревянных изделий.

В каждом элементарном звене целлюлозы имеется по три гидроксильные группы, в основном связанные межмолекулярными водородными и водноводородными связями. Наличие ОН-групп в целлюлозе определяет ее высокую гидрофильность. Сходные свойства имеют полисахариды, входящие в состав гемицеллюлозной части древесины. Значительно содержание фенольных и спиртовых ОН-групп в лигнине.

Гидрофильность высокомолекулярных компонентов древесного комплекса в сочетании с высокоразвитой внешней и внутренней поверхностью пористой структуры древесины определяет способность этого вещества поглощать значительное количество воды, находящейся в парообразном или жидком состоянии, в результате процессов адсорбции и капиллярной конденсации [6, 7].

Сорбция воды сопровождается процессами сольватации макромолекул и ослаблением межмолекулярных связей, что ведет к падению механической прочности древесных материалов, изменению их формы и размеров. В частности, при повышении влажности древесины до 30% ее механическая прочность снижается в среднем на 70% [4]. Процесс поглощения воды сопровождается разбуханием древесины в результате проникновения молекул воды в межмолекулярные пространства клеточных стенок.

В зависимости от природы протекающих процессов все методы модификации свойств цельной древесины можно разделить на следующие группы [8].

1. Изменение анатомической макроструктуры древесины под действием физических факторов (например, прессование, термообработка).

2. Изменение тонкой структуры клеточных стенок под действием физических и химических факторов (например, гидротермическая обработка, пластификация под действием аммиака).

3. Изменение природы активных функциональных групп высокомолекулярных компонентов древесины (например, этерификацией, окислением и др.).

4. Повышение биостойкости древесины путем ее пропитки химическими реагентами, обладающими антисептическими свойствами.

5. Изменение проницаемости древесины путем заполнения пористой структуры высококипящими соединениями (например, петролатумом, полиэтиленгликолем и т. п.).

6. Поперечная сшивка высокомолекулярных компонентов древесины под действием различных реагентов (например, формальдегида).

7. Модификация древесины путем введения в ее макроструктуру синтетических смол с их последующим отверждением.

8. Получение древесно-пластических материалов при введении в микроструктуру мономерных соединений с их последующей химической прививкой на полимерные компоненты древесины радиационно-химическим или термо-каталитическим методом.

При практическом осуществлении процессов модификации, как правило, осуществляется комбинация различных методов.

В последние годы особенно большое внимание в мировой науке и практике уделяется проблеме модификации древесины синтетическими полимерами [9—26] в связи с возможностью достижения стойких изменений комплекса качественных показателей этого материала в заранее заданном направлении. В химии полимерных соединений строго установлено, что введение в макромолекулы полимера боковых цепей другого строения приводит к получению продукта, обладающего одновременно свойствами исходного и применяемого для модификации полимера [27]. Эта особенность в полной мере характерна для модификации древесины синтетическими полимерами [28].

Современная химическая промышленность вырабатывает мономерные, олигомерные и полимерные продукты с самыми разнообразными свойствами, что позволяет в зависимости от практического назначения получаемого материала обеспечивать повышение физико-механических показателей, водостойкости, химстойкости, биостойкости и других свойств древесины. Возможность изменения количества вводимого полимера позволяет регулировать в широких пределах качественные показатели модифицированной древесины.

Рассматривая развитие работ по модификации древесины, необходимо отметить два периода исследований в этой области. Первый период начался в 30-е годы нашего столетия после освоения промышленного производства фенолоформальдегидных смол. Эти работы проводились как в нашей стране, так и за рубежом. Модификация древесины не получила в то время практического применения, что в первую очередь было связано с дефицитностью синтетических смол.

В годы Второй мировой войны в США в промышленных масштабах вырабатывалась древесина, модифицированная фенолоформальдегидными смолами по технологии, разработанной в Мэдисоновской лаборатории лесных продуктов [29]. Эта древесина в основном применялась для изготовления моделей для формового литья. Для модификации древесины применяли также другие типы смол.

Второй период работ в области модификации древесины начинается с 1960 г. после публикации в журнале *Nucleonics* статьи В. В. Карпова с сотр. [30] по радиационно-химическому методу получения древесно-полимерных материалов с использованием в качестве мономеров стирола, метилметакрилата, акрилонитрила и других соединений винилового типа. В настоящее время приоритет этих авторов [31] по радиационной модификации древесины признан во всех странах мира. После публи-

наши указанных исследований появилось много работ [32—38], по радиационной модификации, в которых в основном подтверждаются и развиваются выводы, сделанные в работе советских исследователей.

Каково же состояние проблемы модификации древесины на сегодняшний день?

С технологической точки зрения процессы модификации древесины состоят из двух основных стадий: а) пропитки древесины мономером или олигомерной смолой и б) гомополимеризации или привитой сополимеризации мономеров и высокомолекулярных компонентов древесины.

На глубину пропитки древесины влияет целый ряд факторов [39—43], а именно: а) анатомическое строение древесины; б) молекулярный вес, вязкость, полярность и поверхностное натяжение мономеров или олигомеров; в) технология пропитки.

С точки зрения анатомического строения легче всего пропитывается древесина лиственных заболонных пород (береза, ольха, бук, заболонь осины). Хвойные породы пропитываются хуже, хотя осина, кедр и лиственница могут быть пропитаны достаточно полно; плохо пропитываются ель и пихта.

Мономерные соединения сравнительно легко пропитывают древесину различных пород, проникая в тонкую структуру клеточной стенки. При использовании неотвержденных синтетических смол, представляющих смесь олигомерных звеньев с различной степенью полимеризации, применяется автоклавная пропитка с периодическим созданием в системе вакуума и давления.

Основные методы инициирования полимеризационных процессов при модификации древесины — радиационное и термо-каталитическое воздействия.

Широкое развитие радиационной техники и ядерной энергии позволяет использовать в промышленных процессах различные ионизирующие излучения. При модификации древесины применяются установки с источниками γ -излучений, излучения атомных реакторов, линейных ускорителей и т. п. Наиболее перспективно применение γ -установок с радиоактивным Co^{60} [44].

При радиационно-химическом инициировании модификации в качестве мономеров наиболее широкое применение находят стирол [45—55], стирол [56—59], α -метилстирол [60], винилацетат [61—64], акрилонитрил [65—68], винилиден-торид [69] и другие соединения [70—73], а также смеси различных мономеров [74—77].

При термо-каталитическом инициировании полимеризационные и поликонденсационные превращения протекают, как правило, при участии кислотных или основных катализаторов при одновременном термическом воздействии, либо при участии пероксидных катализаторов. В качестве мономеров при этом методе инициирования модификации могут применяться те же мономеры винилового типа [78—86], которые применяются при радиационно-химической модификации. Кроме того, для модификации древесины рекомендуют неотвержденные смолы [87—88], в ча-

стности фенолоформальдегидные [89—100], мочевиноформальдегидные [101, 102], резорциновые [103], меламиновые [104], эпоксидные [105], полиэфирные [106], глифталевые [107] и другие типы смол.

Наиболее широко изучена модификация древесины фенолоформальдегидными смолами, которые обычно вводят в древесину в виде водного раствора фенолоспиртов [108—110], спиртового раствора [111] или водной эмульсии бакелита [112, 113].

В последние годы разработана технология модификации древесины полимерами фуранового типа [114], в частности фурфурольноацетоновыми полимерами [115, 116], совмещенными фенолофурфуrolформальдегидными смолами [117], а также поливинилфураном [118].

Модификация древесины улучшает целый ряд качественных показателей этого материала [119—127]: физико-механических свойств, водо- и влагостойкости, биостойкости, термо- и огнестойкости и др. Повышение стабильности размеров и форм древесины, а также ее стойкости по отношению к воде связано со снижением гидрофильности этого материала. Наиболее эффективная гидрофобизация древесины достигается при одновременном снижении ее сорбционной способности и заполнении пористой структуры гидрофобными веществами. Именно эти процессы и происходят при модификации древесины синтетическими полимерами, которые в результате взаимодействия с ОН-группами компонентов древесины снижают ее гидрофильность, а также уменьшают пористость древесных материалов.

Сравнивая радиационный и термо-каталитический методы модификации необходимо отметить ряд особенностей.

Радиационный метод отличается высокой стоимостью капитальных вложений. Экономически выгодно создавать только крупные радиационные установки широкого профиля, предназначенные не только для модификации древесины. Сравнительно высокая стоимость излучений является основной статьей расходов в себестоимости получаемого материала. При достаточно высоких дозах излучений возможна частичная деструкция исходной древесины. Положительным фактором выступает отсутствие расхода химического катализатора процесса.

При термо-каталитическом методе стоимость капитальных вложений низкая или отсутствует вообще на заводах, имеющих широко распространенные пропиточные установки и сушилки. Недостатком метода является необходимость применения катализаторов, некоторые из которых при высокой температуре могут вызывать частичную деструкцию древесины.

Таким образом, каждому методу присущи определенные достоинства и недостатки. Для более всестороннего сравнения этих методов необходимо их промышленное освоение и изучение технико-экономических показателей производства.

Свойства древесно-пластических материалов зависят не только от характеристики выбранного полимера, но также от

показателей исходной древесины и от природы взаимодействия между синтетическими полимерами и высокомолекулярными компонентами древесины.

По современным представлениям при модификации древесины возможно протекание процессов гомополимеризации, гомополиконденсации или привитой сополимеризации [8], причем возможен как свободно-радикальный [128, 129], так и ионный [130] механизм процессов.

При гомополимеризации достаточно проникновения мономеров или неотвержденных синтетических смол в макропустоты и полости растительной древесной ткани. Для обеспечения прививки необходимо проникновение мономеров в клеточную стенку, прежде всего в области с низкой степенью упорядоченности полисахаридных макромолекул.

Кроме физической доступности, на направление химических превращений в процессе модификации древесины влияют химическое строение мономерных соединений, природа иницирующих воздействий (температура, радиация, химические катализаторы) и реакционная способность высокомолекулярных компонентов древесины.

Сочетание всех этих факторов чрезвычайно затрудняет выяснение природы процессов, протекающих при модификации целлюлозных материалов [131, 132].

Основной метод определения количества привитого полимера — гравиметрический метод с применением экстракции мономера и гомополимера из модифицированной древесины органическими растворителями. Этот метод не гарантирует полноту экстракции гомополимера из модифицированной древесины из-за замедления диффузионных процессов при наличии полимера в макро- и микроструктуре древесины. Экстракционный метод не позволяет делать выводы о природе связи компонентов древесины и синтетических полимеров.

Применение комплекса современных физико-химических методов исследования (ЭПР, ИК-спектроскопия, ГЖХ и др.) позволило ряду лабораторий добиться определенного прогресса в изучении этих весьма сложных вопросов, в частности при изучении природы процессов, протекающих в условиях модификации древесины полимерами фуранового типа [133—135].

Методом ЭПР удается изучать реакции свободно-радикального типа, причем, помимо качественной идентификации парамагнитных центров, возможно количественное изменение влияния различных технологических факторов на концентрацию свободных радикалов и их участие в процессах модификации. ИК-спектроскопия позволяет изучать изменение компонентов древесины в условиях модификации, исследовать процессы гомополимеризации и гомополиконденсации и, что особенно важно, следовать прочно-связанный комплекс синтетического полимера и древесины как в случае сополимеризации линейных макромолекул, так при образовании полимеров с пространственной сетчатой структурой. Для исследования модифицированной дре-

веса разработан метод [136], пиролитической ГЖХ для количественного определения синтетического полимера.

Химические методы исследования модифицированной древесины позволяют оценить количество введенного полимера, прочность и природу связи между этим полимером и компонентами древесины. Особенно эффективно сочетание химических и физико-химических методов исследования.

При изучении процессов модификации широко применяют исследование поведения выделенных из древесины высокомолекулярных компонентов: целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, а также холоцеллюлозного углеводного комплекса.

Большие трудности возникают при работе с полимерами, образующими пространственную структуру сетчатого типа. При изучении связи таких полимеров с компонентами древесины успешным оказался метод модификации в мягких условиях, обеспечивающих только олигомеризационную стадию процесса [137].

Сравнение максимальных значений деформации разбухания натуральной и модифицированной древесины также дает определенную информацию о наличии связи между целлюлозой и полимером [138]. Эти данные должны дополнять результаты химических и физико-химических исследований.

В связи с тем, что химизм протекающих процессов в конечном итоге определяет свойства получаемого материала необходимо сочетание глубоких теоретических исследований с решением прикладных задач.

Рассмотрим современное состояние промышленного производства модифицированной древесины.

Несмотря на то, что в США работы по модификации древесины синтетическими полимерами были начаты позже, чем в СССР, в настоящее время в этой стране ряд компаний имеет промышленные и опытно-промышленные установки по получению модифицированной древесины [139].

Наиболее крупные установки по радиационно-химической модификации древесины принадлежат Америкэн Новавуд Корп. Локхид-Джорджия К^о. и Атлантик Ричфилд К^о. Термо-каталитическая модификация древесины осуществляется на установке Америкэн Мэшин энд Фаундри К^о.

Рассмотрим кратко состояние производства модифицированной древесины на предприятиях этих фирм.

Америкэн Новавуд Корп. — первая компания по производству модифицированной древесины в коммерческих целях. Первая продукция получена в 1965 г., полная проектная мощность достигнута в 1966 г. В основу технологии на этом предприятии положен радиационно-химический метод модификации. Источником излучения служит Co^{60} (установлен источник на 600 000 кюри) и получено разрешение довести установку до 400 000 кюри. Общая доза при облучении древесины 1,1—2,0 *мрад*. Мономер метилметакрилат, а также смесь стирола и акрилонитрила. Компания выпускает паркет торговой марки «Гаммапар». Общ

мощность предприятия около 1 млн фунтов модифицированной древесины в год. Пропитку древесины осуществляют в емкостях при атмосферном давлении в случае поверхностной или частичной пропитки. При полной пропитке емкость вакуумируют, с помощью азота создают избыточное давление 1 атм, снова вакуумируют и пропитывают 1—12 ч мономером при избыточном давлении азота 2,8 кг/см². Для лучшего использования избыточного мономера пропиточные емкости соединены последовательно.

Локхид-Джорджия К⁰ также выпускает коммерческую модифицированную древесину. Пропиточная аппаратура позволяет проводить обработку древесных сортиментов длиной до 240 см. На предприятиях этой компании пропитка проводится в автоклавах при давлении около 3,5 кг/см². Пропитанную древесину помещают в контейнер, который продувают азотом для удаления воздуха, и подвергают радиационному воздействию при атмосферном давлении. Контейнеры с пропитанной древесиной по железнодорожной колее ввозят в активную зону атомного реактора. После облучения древесина имеет слабую введенную радиоактивность, которая снижается до допустимого уровня после нескольких дней хранения модифицированной древесины. В процессе облучения повышается температура, часть мономера с поверхности древесины испаряется, в связи с чем необходима ее последующая механическая обработка. Мощность реактора соответствовала 200 000 кюри источника с Со⁶⁰.

Атлантик Ричфилд К⁰ приступила к производству коммерческой модифицированной древесины недавно. Эта компания производит панели из паркета под маркой «Пермагрейн» и имеет установку с Со⁶⁰.

Термо-каталитическая модификация древесины проводится на установке фирмы Америкэн Мэшин энд Фаунди К⁰ при температуре 50°C в течение 6 ч. Пропитанная древесина предварительно заворачивается в алюминиевую фольгу для предотвращения испарения мономера или помещается в трубчатую камеру.

В европейских странах промышленное производство модифицированной древесины начато лишь в последние годы [140]. Во Франции выпускают приклады для автоматов и рукоятки для пистолетов. В других европейских странах проводят опыты по модификации железнодорожных шпал, однако промышленное освоение этого метода сдерживается экономическими факторами.

В нашей стране вопросами модификации древесины занимается большое число научных учреждений [141, 142]. Однако до сих пор эти работы не вышли из стадии лабораторных и опытно-промышленных выработок отдельных партий модифицированной древесины и изделий из нее. Основная задача ближайшего будущего — организация широкого производства и практического применения модифицированной древесины для получения партиями, деталей машиностроения, строительных конструкций и др. изделий. В настоящее время имеются все реальные пред-

посылки для пополнения списка действующих предприятий по производству модифицированной древесины названиями отечественных предприятий, которые будут выпускать эту важную для различных отраслей народного хозяйства продукцию.

Литература

- [1] Impregnated Fibrous Materials, Internat. Atomic Energy Agency, Vienna 1968. [2] Н. И. Никитин. Химия древесины и целлюлозы. М.—Л., 1962. [3] В. М. Никитин. Химия древесины и целлюлозы. М.—Л., 1960. [4] С. И. Ванин. Древесиноведение. М.—Л., 1949. [5] Л. М. Перельгин. Древесиноведение. М., 1957. [6] Н. Я. Солечник. Производство древесно-стружечных плит. М., 1959. [7] Н. Я. Солечник. Тр. Лесотехн. акад. им. С. М. Кирова, в. 67, Л., 1949. [8] Ю. И. Холькин. Тез. докл. Всес. конф. по современным проблемам древесиноведения. Минск, 1971. [9] В. Е. Вихров, Ю. И. Холькин, Э. Э. Пауль, М. Э. Эрдман. Модифицированная древесина и перспективы ее использования. Минск, 1966. [10] Модификация древесины. Сб. статей, Рига, 1967. [11] Древесина, ее защита и пластики. Сб. статей, М., 1967. [12] Модификация древесины и исследование ее свойств. Науч. тр. Лесотехн. акад. им. С. М. Кирова, в. 123, Л., 1968. [13] Пластификация и модификация древесины. Сб. статей. Рига, 1970. [14] Облагораживание древесины. Сб. статей. Рига, 1971. [15] A. I. Stamm. Forest Prod. J., 1962, N 4. [16] R. Moren 23-e Fören svenskt sagverksmål, Stockholm, 1965. [17] E. L. Gibson, R. A. Laidlaw, G. A. Smith. J. Appl. Chem., 1966, 16, N 2. [18] J. K. Miettinen, T. Autio. Kem. teoll., 1967, 24, N 12. [19] H. Orth. Gummi — Asbest — Kunststoffe, 1967, 20, N 6. [20] Г. С. Михайлов, Т. П. Калистратова. Науч. тр. Лесотехн. акад. им. С. М. Кирова, 100, Л., 1967. [21] L. Runeberg. Metsäntutkimuslaitoksen julk., 1968, 62, N 8. [22] J. K. Miettinen. Radioisotopes Pulp and Paper Ind. Vienna 1968. [23] J. J. Lindberg. Suomen Kemistiseuran tiedonantoja, 1968, 77, N 3. [24] E. Bader, H. Koert. Mod. Holzverarb., 1968, 3, N 4. [25] W. E. Motz, V. T. Stannett. Isotopes and Radiat. Technol., 1969, 6, N 3. [26] A. Akas. Plastics, 1969, 15, N 10. [27] Н. А. Платэ, В. П. Шибаев. Ж. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1962, 7, № 2. [28] G. A. Bernier, D. E. Kleiner. Forest Prod. J., 1968, 18, N 4. [29] H. Tarkow. Impr. Fibr. Mater. Vienna, 1967. [30] V. L. Karпов, Y. Malinsky, V. Serenkov, R. Klimanova, A. Freidin. Nuclear Energy, 1960, 18, N 3. [31] А. С. Фрейдин, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов. Тр. Ташк. конф. по мирному использованию атомн. энергии. Т. 1, Ташкент, 1961. [32] I. F. Siau, J. A. Meyer, C. Skaar, Forest Prod. J., 1965, 15, N 1. [33] S. Varga, M. Košik, Atomtech. tájékoztató, 1967, 10, N 7. [34] T. Czvikovszky, G. Kolozsvary, Faipar, 1967, 17, N 6. [35] F. L. Dalton. J. Br. Nucl. Energy Soc., 1967, 6, N 4. [36] G. Kolozsvary, T. Czvikovszky. Holztechnologie, 1969, 10, N 1. [37] S. Varga, G. Rasztoakay. Jaderna energie, 1968, 13, N 4. [38] M. H. Stein, G. R. Deitz. Mod. Mater., V. 6, 1968. [39] Е. В. Хару. Сб.: Исследования в области древесины и древесных материалов. Красноярск, 1967. [40] R. A. Young, J. A. Meyer. Forest Prod. J., 1968, 18, N 4. [41] W. Loss, G. L. Robinson. Forest Prod. J., 1968, 18, N 9. [42] E. L. Ellwood, R. C. Thomas. Impregn. Fibr. Materials, Vienna, 1968. [43] А. Ф. Алкин, Я. А. Сурна, М. К. Индане и др. «Химия древесины», 1969, № 4. [44] А. В. Брегер, В. А. Зорин, А. А. Дроздовский и др. Тезисы докл. совещ. по радиации, модификации полимеров. М., 1968. [45] J. A. Kent, A. Winston, W. Boylston, L. Updyke. Ind. Uses Large Radiat. Sources, V. 1, Vienna, 1963. [46] J. A. Meyer. Forest Prod. J., 1965, 15, N 9. [47] R. O. Laidlaw. New Scientist, 1966, N 573. [48] P. Aagaard Svensk kem. tidskr., 1967, 79, N 9. [49] Г. В. Шареева, В. И. Глухов, В. Т. Лебедев, В. Л. Карпов, Н. Д. Пришпа. Тезисы докл. совещ. по рад. модификации полимеров, М., 1968. [50] З. Н. Крейцберг, В. Н. Сергеева, Я. К. Грабовский. Сб.: Модификация древесины, Рига, 1967. [51] D. Praksch. Allgem. and prakt. Chem., 1968, 19, N 9. [52] M. Gotoc. Annual Repts and Progr. Repts, 1968, N 5018. [53] E. Proksch. Holzforschung, 1969, N 3. [54] V. Tammela. Kem. teoll., 1969, 26, N 1. [55] R. Pierlas. Plastics Inform., 1970, 21, N 1. [56] S. Varda, M. Košik, S. Katusčák, M. Komárk. Jaderna energie, 1967, 13, N 8. [57] М. Я. Пормале, Н. А. Кашкина, Я. А. Су

- на Сб. Модификация древесины, Рига, 1967; Химия древесины, 1970, № 5. [58] A. Burmester, Kerntechnik, 1968, 10, N 2. [59] В. И. Глухов, В. А. Зайцев, Г. В. Ширяева, В. Л. Карпов. «Пластмассы», 1969, № 7. [60] K. Hoshida, Radioisotopes, 1967, 16, N 7. [61] E. Keller. Ind. and Eng. Chem., 1964, 56, N 3. [62] Н. А. Кашкина, М. Я. Пормале, Я. А. Сурна. Сб.: Модификация древесины, Рига, 1967. [63] М. Я. Пормале, Н. А. Кашкина, Я. А. Сурна, Г. И. Короткая. «Химия древесины», 1969, № 3. [64] E. T. Fukumoto, M. Takahashi, K. Hatanaka, R. Akagi, J. Tsurugi, Annu. Rept. Radiat. Center Osaka Prefect. 1970, 11. [65] Т. И. Красовицкая. Сб. Древесные пластики, М., 1961. М., 1961. [66] D. L. Kenaga. Pat. USA, N 3077417, 5.02.58—12.02.63. [67] S. Varga, M. Košik, J. Jokel, S. Katusčák. Drevársky výskum, 1967, N 3. [68] Th. Völker, H. Moser. Швейц. пат. № 489346, 5.03.68—15.06.70. [69] Н. А. Пинская, А. И. Куриленко, Г. В. Зарецкая. Изв. АН БССР, сер. физ.-матем. н. 1970. [70] D. L. Kenaga. Pat. USA, N 3077418, 3077419, 3077420, 5.02.58—12.02.63. [71] R. E. Moren. Швед. пат. № 215060, 15.10.62—5.09.67. [72] R. Pierlas, J. Feuillet. Franch. pat. N 1507177, 1.07.66—20.11.67. [73] Н. М. Barnes, E. T. Choong, R. C. McIlhenny. Forest Prod. J., 1969, 19, N 3. [74] G. H. Collins, C. C. Thomas, C. M. Nyche, J. A. Sondel. Forest Prod. J., 1967, 17, N 10. [75] J. A. Kent, G. V. Taylor, W. R. Boyle, A. W. Winston. Chem. Abstr. Progr. Sympos. Ser., 1968, 64, N 83. [76] T. Goto. „MOL“, 1968, 6, N 11. [77] M. Gotoda, N. Takeshita. Jap. Atom. Energy Res. Ins. Annu. Repts, 1971, N 5027. [78] V. Tammella. Фин. патент № 40224, 22.12.66—11.11.68. [79] S. Taneda, I. Hasegawa. J. Japan Wood Res. Soc., 1968, 14, N 2. [80] A. Mäkitie. Paperi Ja puu, 1968, 50, N 11. [81] Г. С. Михайлов, Н. Я. Солечник. Изв. Вузov, Лесной ж., 1968, № 1. [82] В. Т. Лебедев, Г. В. Ширяева, В. Л. Карпов. «Пластмассы», 1969, № 3. [83] М. Я. Пормале, Н. А. Кашкина, Я. А. Сурна. Сб.: Химия древесины, 1969, в. 3. [84] J. E. Langwig, J. A. Meyer, W. Davidson. Forest Prod. J., 1969, 19, N 11. [85] M. Lawniczak. Drevo, 1971, 26, N 11. [86] K. Taneda, H. Kawakami. J. Jap. Wood Res. Soc., 1971, 17, N 6. [87] В. А. Белый, В. Ф. Анненков. Авт. свид. СССР, № 189140, 20.07.65—21.12.66. [88] В. Д. Перфильев. Сб. тр. Моск. технол. ин-та, 1968, N 13. [89] В. Е. Вихров, Э. Э. Пауль. Сб.: Вопросы лесного хозяйства, лесной и хим. пром-сти, Минск, 1967. [90] В. Е. Вихров. Дървообработв. и механиз. пром-сть (НРБ), 1967, 10, № 8—9. [91] В. Е. Вихров, Э. Э. Пауль. Дървообр. пром., 1968, № 5, 8—9. [92] В. Е. Вихров. Тез. докл. Всесоюз. конф. по современным проблемам древесинноведения, Минск, 1971. [93] Ю. В. Вихров. Тез. докл. Всесоюз. конф. по современным проблемам древесинноведения. W. H. Braun. Pat. USA N 2867543, 22.10.56—6.1.59. [95] F. Shafiqah. Pat. USA N 3284231, 6.07.65—8.11.66. [96] R. E. Moren. Швед. патент N 219411, 2.05.63—12.03.68. [97] M. Sudzuki. Adhesion and Adhesives, 1967, 1, N 10. [98] M. Sudzuki. Wood Ind., 1968, 23, N 7. [99] I. Oikawa, H. Kaminaga, J. Soc. Mater. Sci., Japan, 1968, 17, N 174. [100] N. C. Jain, M. K. Jha, K. K. Sharma. Popul. Plast., 1967, 12, N 6; 1968, 13, N 3; Paintindia, 1968, 18, N 2. [101] В. Гильвальд, Г. Леманн, А. Штриглер, Х. Вильд, Г. Летшнер. Пат. СССР № 222286, 26.05.65—17.10.68. [102] W. Gillwald, G. Lehmann. Holztechnologie, 1967, 8, N 4. [103] N. Imandzumi, M. Kanno. Jap. Mater., 1968, 8, N 1. [104] H. Orth. Holz. Zbl., 1965, 91, N 61. [105] W. Czajnik. Zesz. nauk Szkoły główn. gospod. wiejsk. Warszawie. Lesn., 1968, 12. [106] M. Pešek, J. Jarkovsky, F. Pultar. Kinetics and Mech. Polyreacts. 1967, Budapest, 1969. [107] В. Е. Вихров, Л. А. Шмаргунов. Изв. ВУЗов, Лесной ж., 1964, № 2. [108] С. Добрев, П. Ганчева, М. Милев. Техника (НРБ), 1962, № 7. [109] Э. Э. Пауль. Сб.: «Вопросы лесоведения и лесоводства», Минск, 1965. [110] В. Е. Вихров, А. В. Моисеев, С. И. Карпович. «Дървообр. пром.», 1969, № 2. [111] F. Buti, R. Buti. Pat. USA N 2140981, 11.12.53. [112] E. Bader, H. Kolzt. Mod. Holzveraro., 1968, N 4. [113] Т. Мурашима, Chem. Ind. (Japan), 1965, 16, N 5. [114] М. Э. Эрдман, Ю. И. Холькин, А. И. Соломаха. Сб. Общая и прикладная химия, в. 1, Минск, 1969. [115] Г. М. Шутов, М. Э. Эрдман, В. Е. Вихров, Ю. И. Холькин. Сб.: Общая прикладная химия, в. 1, Минск, 1969. [116] Ю. И. Холькин, Г. М. Шутов, М. Э. Эрдман. «Дървообр. пром.», 1972, № 2. [117] В. Е. Вихров, Ю. И. Холькин, Г. М. Шутов, М. Э. Эрдман. Авт. свид. СССР № 321366, 19.9.66—11.69 (Бюлл. изобретений, 1971, № 35, стр. 49). [118] Ю. И. Холькин, П. Соломаха. Тезисы докл. Всесоюз. конф. по современным проблемам

древесиноведения, Минск, 1971. [119] Ю. И. Холькин, М. Э. Эрдман, А. И. Соломаха. Деревообр. и мебельная пром. (НРБ), 1971, 14, № 4. [120] K. N. Rao, C. Gorinathan, P. N. Moorthy, M. N. Rao. Vijaykumar. Govt. Indian Atomic Energy Commiss., 1968, N 331. [121] G. A. Bernier, D. E. Kline. Forest Prod. J., 1968, 18, N 4. [122] C. E. Bliss, L. T. Fan, N. D. Eckhoff. Trans. Kans Acad. Sci., 1969, 71. [123] Г. М. Шутов. Сб.: Общая и прикладная химия, в. 2, Минск, 1970. [124] В. А. Берколке, Я. А. Долацис, Э. Л. Раявее. Сб.: Облагораживание древесины, Рига, 1971. [125] Ю. А. Золднерс, Я. А. Сурна, Р. Э. Озолинш. Сб.: Облагораживание древесины, Рига, 1971. [126] А. Я. Голдштейн, Э. Л. Раявее, Я. А. Долацис. Сб.: Облагораживание древесины, Рига, 1971. [127] В. М. Хрулев, Г. М. Шутов, Е. Г. Мельников. Скленвание модифицированной древесины и перспективы ее применения. Минск, 1971. [128] Г. С. Михайлов, Н. Я. Солечник. Мат-лы науч.-техн. конф. Лесотехн. акад. им. С. М. Кирова, в. 4, Л., 1966. [129] R. A. Laidlaw, L. C. Phipon, G. A. Smith. Holzforschung, 1967, 21, N. 4. [130] T. Furuja. Wood Ind., 1967, 22, N 8. [131] D. J. Bridgeford. Tappi, 1963, 46, N 11. [132] D. B. Mutton. Tappi, 1963, 46, N 11. [133] Ю. И. Холькин, Л. П. Степовая, М. Д. Мочалина, Т. П. Вараксина, А. К. Потапович. Сб.: Химия древесины, в. 8, Рига, 1971. [134] М. Э. Эрдман, Ю. И. Холькин. Тезисы докл. на Всесоюзн. конф. по соврем. проблемам древесиноведения, Минск, 1971. [135] Ю. И. Холькин, М. Э. Эрдман, А. И. Соломаха. Дървообр. и мебелна пром. (НРБ), 1971, 14, № 4. [136] Ю. И. Холькин, Г. С. Гридюшко. Сб.: Химия древесины, в. 10, Рига, 1971. [137] Ю. И. Холькин. Тезисы докл. на 5-й Всесоюзн. конф. по химии лигнина, Рига, 1971. [138] Ю. М. Иванов. Сб.: Пластификация и модификация древесины, Рига, 1970. [139] W. E. Mott, G. J. Rotaria. Impregn Fibr. Materials, Vienna, 1968. [140] P. O. Kinell, P. Aagaard. Impregn. Fibr. Materials, Vienne, 1968. [141] В. Е. Вихров, Изв. ВУЗов, Лесной ж., 1968 № 6. [142] В. Л. Карпов, Ю. М. Иванов, Г. В. Ширяева, А. С. Фрейдин, В. П. Маркарьянц, В. П. Зайвий, В. И. Глухов Сб.: Химия древесины, в. 10, Рига, 1971.

Вихров В. Е., Карпович С. И.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РАЗМЕЩЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ И СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА В ДРЕВЕСИНЕ.

Модификация древесины связана с заполнением полостей клеток и клеточных стенок синтетическими смолами. Смолы по отношению к древесине можно разделить на две группы: вызывающие в процессе пропитки разбухание древесины и практически не изменяющие объема древесины. Различное поведение древесины при пропитке жидкостями объясняется характером их размещения в ней.

Рассмотрим наиболее сложный случай, когда синтетическая