

METODOLOGIA BADAŃ WNIKANIA ROZTWORÓW CHEMIKALIÓW DO DREWNA

Barbara Surma-Ślusarska

Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych Politechniki Łódzkiej

Równomierne nasycenie surowca drzewnego roztworami odpowiednich chemikaliów decyduje o prawidłowym przebiegu i wynikach procesów mających podstawowe znaczenie w chemii i chemicznej technologii drewna takich, jak: roztwarzanie, konserwacja, modyfikacja i plastyfikacja.

Zjawisko wnikania cieczy do drewna, z uwagi na jego znaczenie praktyczne, było od dawna przedmiotem systematycznych badań. Postęp w tej dziedzinie wiązał się z rozwojem nauki o budowie drewna oraz ulepszeniem technik eksperymentalnych. Równoległe z poznawaniem skomplikowanej, kapilarno-porowatej struktury drewna opracowywano teorię wnikania do niego cieczy i ustalono prawa opisujące ten proces ilościowo.

Nasycanie drewna cieczą może odbywać się na zasadzie dwóch zjawisk fizykochemicznych:

- penetracji, która zachodzi pod działaniem sił wznoszenia kapilarnego lub ciśnienia hydrostatycznego;
- dyfuzji, której siłą napędową jest gradient stężenia.

Przebieg wnikania roztworów chemikaliów do drewna zależy w znacznej mierze od jego wilgotności. W drewnie suchym dominuje penetracja, zachodząca w trwałym systemie kapilarnym. Dopiero wnikająca do drewna woda spęcznia ścianki komórek i powoduje otwarcie potencjalnego systemu kapilarnego, co ułatwia dyfuzję chemikaliów w tym obszarze morfologicznym.

Do opisu zjawiska penetracji próbowano zastosować prawa odnoszące się do ciał kapilarno-porowatych, a przede wszystkim prawo Poiseuille'a i jego modyfikacje (równania Lucasa [28] i Schmieda [29]) oraz prawo Darcy'ego i jego modyfikacje (równania Klinkenberga i Adzumi'ego [3]).

Do badania przepływu cieczy przez drewno skonstruowano specjalne aparaty, umożliwiające dokonywanie pomiarów szybkości przepływu

przy stałych lub zmiennych parametrach — ciśnieniu, temperaturze i lepkości roztworu [6, 8, 9, 20, 21, 33, 34]. Jako kryterium oceny podatności drewna na penetrację przyjmowano często tzw. wskaźnik porowatości, określany wielkością promienia (w czwartej potęgze) szklanej kapilary, która umożliwia tę samą szybkość przepływu, co próbka drewna o przekroju 1 cm^2 . Zastosowanie prawa Darcy'ego umożliwia określenie przenikalności drewna, uznawanej za jego właściwość, charakterystyczną w danych, ściśle ustalonych warunkach.

Wymienione wyżej równania wyprowadzono dla stosunkowo prostych modelowych układów kapilarnych. Nie odzwierciedlają więc one dokładnie procesu penetracji roztworów do skomplikowanego, anizotropowego układu porowatokapilarnego, jakim jest drewno.

Dyfuzję chemikaliów w drewnie próbowano wyrazić za pomocą I lub II prawa Ficka [7]. Okazało się, że dobrze opisuje ten proces drugie prawo, odnoszące się do dyfuzji niestacjonarnej, przy uwzględnieniu zachodzenia tego procesu w trzech kierunkach strukturalnych. Doświadczenia zmierzające do określenia przebiegu dyfuzji w drewnie wykonano wg jednej z następujących metod:

— klasycznej metody pomiaru szybkości dyfuzji w komórkach dyfuzyjnych;

— metody wyznaczania powierzchni dyfuzji, polegającej na pomiarze właściwego przewodnictwa elektrycznego.

Badania pozwoliły na ustalenie różnic przebiegu dyfuzji w trzech kierunkach strukturalnych różnych rodzajów i gatunków drewna.

Ogólnie można stwierdzić, że badania penetracji i dyfuzji w przedstawionym powyżej ujęciu nie mają wprawdzie dużego, bezpośredniego znaczenia praktycznego, ale przyczyniły się generalnie do wyjaśnienia dostępności struktury drewna dla cieczy i gazów. Wyniki tych badań stanowiły podstawę klasyfikacji różnych gatunków drewna pod względem podatności na wnikanie cieczy i gazów.

Badania penetracji i dyfuzji dotyczyły w zasadzie przepływu, przez odpowietrzone próbki, płynów obojętnych chemicznie wobec drewna. W przypadku roztworów chemikaliów stosowanych w praktyce sytuacja jest znacznie bardziej skomplikowana. Z reguły zachodzą ciągłe zmiany struktury drewna, głównie wskutek pęcznienia, a także innych zjawisk o charakterze zarówno fizycznym, jak i chemicznym. W związku z tym proponowano różne sposoby i metody, pozwalające śledzić przebieg wnikania cieczy do drewna i ustalono kryteria oceny wyników tego procesu. Poniżej podano krótką charakterystykę najczęściej stosowanych metod. Proponowana klasyfikacja uwzględnia przede wszystkim metodykę dokonywania pomiaru.

METODY POLEGAJĄCE NA BADANIU ZMIAN MASY LUB OBJĘTOŚCI DREWNA

W badaniach podatności drewna na impregnację cieczą często wykorzystywano tzw. testy zanurzeniowe. Jedną z najstarszych metod oznaczania szybkości wnikania cieczy do drewna jest pomiar „czasu tonięcia” próbki. Odpowiednio przygotowaną próbkę drewna (najczęściej odpowiedzianą) umieszcza się w wodzie lub roztworze impregnującym i mierzy czas, jaki upływa do chwili jej zatonięcia. Wyniki uzyskane tą metodą pozwoliły na dokonanie porównawczej oceny podatności na impregnację różnych rodzajów, gatunków i odmian drewna [4, 33]. W wersji zmodyfikowanej metoda ta umożliwia dokonywanie oceny impregnacji zrębków roztworami warzelnymi [27]. W tym przypadku, zaimpregnowane zrębki, po usunięciu z ich powierzchni nadmiaru roztworu warzelnego, wrzuca się do naczynia z wodą i liczy zrębki, które opadły na dno naczynia. Wskaźnikiem impregnacji drewna cieczą jest liczba próbek, które zatonięły, w stosunku do całkowitej ich liczby.

Często stosowanym kryterium oceny stopnia nasycenia jest ilość cieczy wchłoniętej przez zrębki w czasie trwającego procesu, oznaczana bezpośrednio metodą wagową. Na tej drodze można uzyskać, wprawdzie orientacyjną, ale natychmiastową informację o stopniu zaawansowania badanego procesu. Kryterium to stosowano głównie w badaniach modelowych dotyczących kinetyki wnikania roztworów do drewna oraz do określenia wpływu różnych czynników na ten proces [19, 30]. Dużym usprawnieniem było zastosowanie do badań zjawisk absorpcji roztworów przez drewno spiralnej wagi kwarcowej, która umożliwia ciągły pomiar masy zrębka poddanego nasycaniu cieczą w zamkniętym zbiorniku [2, 22, 32, 37]. Elementem „ważącym” jest spirala kwarcowa o znanej charakterystyce, na której zawieszona jest badana próbka. W czasie nasycania drewna roztworem spirala ulega wydłużeniu, które odczytuje się za pomocą katetometru. Tą metodą można zarejestrować zmiany masy próbki rzędu $\pm 0,1$ mg. Spiralna waga kwarcowa posiada specjalne oprzyrządowanie, pozwalające na dokonywanie pomiarów pod próżnią, przy zwiększonym ciśnieniu hydrostatycznym lub w środowisku pary wodnej.

METODY CHEMICZNE

Stężenie chemikaliów wprowadzonych do drewna, odniesione do jednostki jego masy, świadczy o stanie zaawansowania procesu nasycenia i z tego powodu jest często przyjmowane za wskaźnik stopnia impregnacji. Zawartość chemikaliów w drewnie można oszacować w prosty sposób z przyrostu zawartości popiołu w próbkach po impregnacji [17], bądź też oznaczyć chemikalia w drewnie na drodze analizy chemicznej. Można

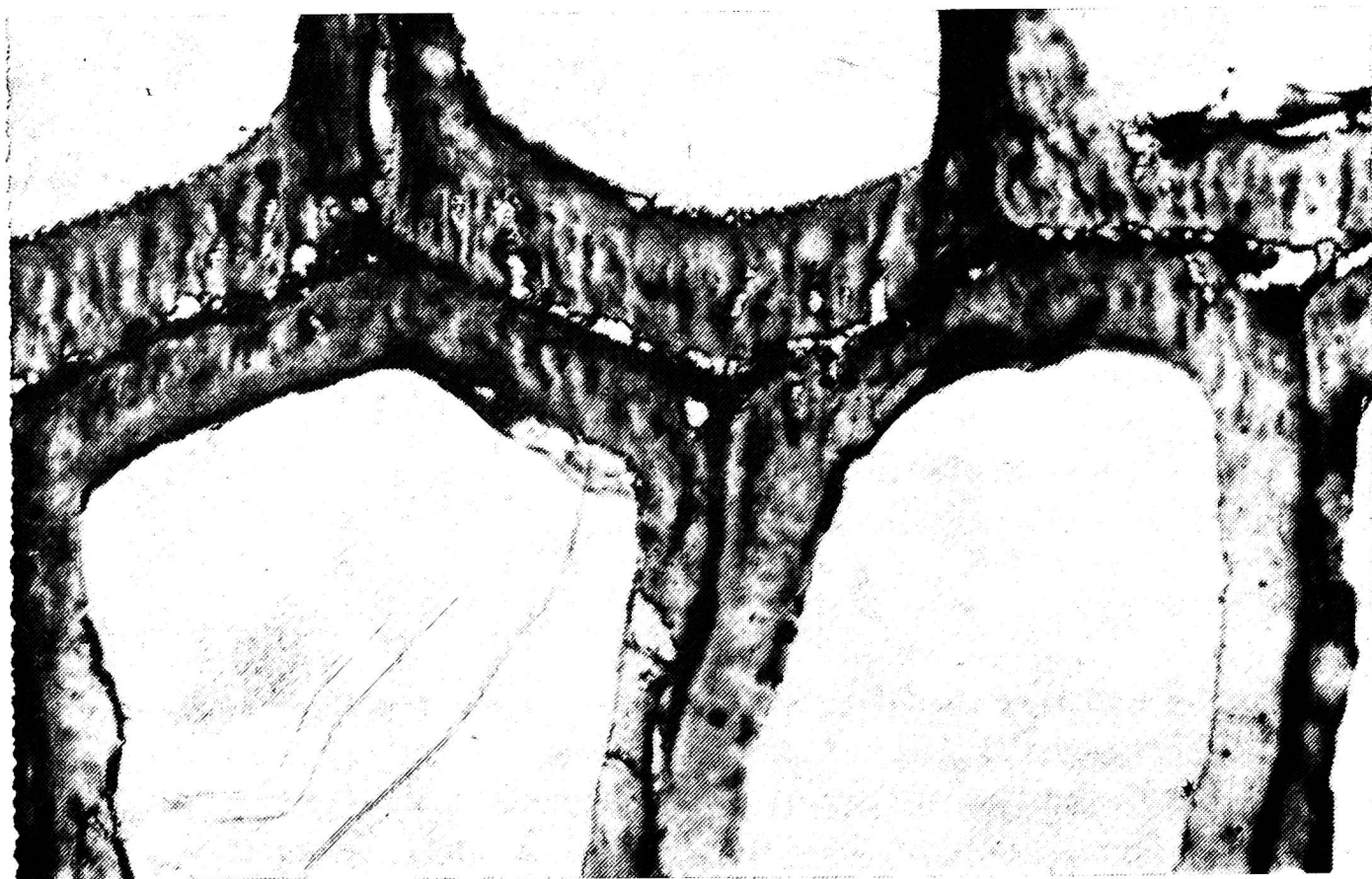
również określić ilość chemikaliów wchłoniętych przez drewno z różnicy ich zawartości w roztworze przed i po impregnacji.

Dokładniejsze informacje o jakości nasycenia można uzyskać oznaczając rozkład stężenia chemikaliów w badanym drewnie. W tym celu po impregnacji, z wytypowanych miejsc nasyconego surowca pobiera się próbki i oznacza w nich zawartość środka impregnowanego [13, 35].

Istotny postęp w badaniach wnikania roztworów chemikaliów do drewna wiąże się z zastosowaniem metod instrumentalnych, a przede wszystkim mikroskopii optycznej i elektronowej oraz metod radioizotopowych.

METODY OPTYCZNE

Metody optyczne umożliwiają ujęcie procesu nasycenia w ścisłym powiązaniu ze strukturą drewna i jej zmianami zachodzącymi pod wpływem wnikającego roztworu. Mikroskopia optyczna stosowana bywa do oceny głębokości wnikania różnych roztworów do drewna. W tym celu wykorzystuje się reakcje barwne wnikających chemikaliów, bądź bada wnikanie roztworów z dodatkiem barwnika [30]. W niektórych doświadczeniach używano stopioną parafinę, której obecność w drewnie wykrywano w świetle spolaryzowanym [5].



Rys. 1. Ścianki komórkowe cewek drewna świerkowego po impregnacji (1% Na_2O , 5% SO_2 og., 120 min, temp. 110°C), (pow. $3000\times$)



Rys. 2. Ścianki komórkowe cewek drewna świerkowego po impregnacji (1% Na_2O , 5% SO_2 og., 120 min, temp. 110°C), (pow. $5000\times$)

Sledzenie wnikania roztworu do potencjalnego układu kapilarnego umożliwia mikroskopia elektronowa. Na fotogramach można obserwować zasięg i rozkład roztworu w ściance komórkowej oraz ustalić drogi jego wnikania. Możliwości tej metody w danym zakresie ilustruje rysunek 1 i 2 (badania własne).

Wielu autorów stosowało mikroskop elektronowy do badania porowatości ścianek komórkowych oraz rozdziału chemikaliów w ściankach włókien. Wskaźnikiem porowatości ścianki była między innymi ilość cząstek metali (srebra, złota, manganu, chromu) zatrzymanych po impregnacji drewna roztworami odpowiednich soli [10]. Fengel [14, 15] nasycił drewno sosnowe środkami kontrastującymi i badał rozkład stężenia tych związków w poszczególnych warstwach błony komórkowej. Na tej podstawie wnioskował o ruchu cieczy w ściance w czasie właściwego procesu impregnacji. Wolina i Krotowa [36] badały dynamikę procesu wnikania cieczy do drewna posługując się kamerą filmową. Próbki drewna poddawano nasyceniu zanurzając je jednym końcem w rozcieńczonym roztworze czerwieni Kongo. W czasie wnikania roztworu do drewna wykonywano zdjęcia za pomocą kamery filmowej, z szybkością 24 kadrów/s. Na podstawie zdjęć sporządzano wykresy przedstawiające głębokość

wniknięcia roztworu w określonym czasie do kapilar drewna wczesnego i późnego, występujących w jego części bielastej i twardzielowej. Użyte na tej drodze wyniki umożliwiły sformułowanie ilościowych zależności dotyczących przenikalności poszczególnych obszarów struktury drewna.

METODY RADIOIZOTOPOWE

Metody radioizotopowe wykazały bezsporne zalety w badaniach procesu wnikania roztworów chemikaliów do drewna. Dotyczy to szczególnie metody wskaźników izotopowych, w której wykorzystuje się fakt, że izotopy danego pierwiastka, w tym także radioaktywne, zachowują się identycznie w procesach fizycznych i chemicznych. Zastosowanie radioizotopów stwarza więc wyjątkowe możliwości śledzenia dróg i oznaczania kinetyki wnikania roztworów warzelnych do drewna.

Promieniowanie emitowane przez izotop radioaktywny można rejestrować dwojako:

metodą radiometrii, tj. przez zliczanie impulsów za pomocą licznika Geigera-Müllera lub licznika scyntylacyjnego;

metodą autoradiografii, która polega na pochłanianiu promieniowania w emulsji światłoczułej błony fotograficznej. W celu określenia intensywności promieniowania poszczególnych części badanej próbki, po wywołaniu błony, odwzorowany obraz poddaje się fotometrowaniu.

Radiometria pozwala zatem ustalić całkowitą zawartość izotopu w badanym obiekcie lub jego wybranych fragmentach. Autoradiografia umożliwia natomiast obserwację rozmieszczenia izotopu w poszczególnych elementach strukturalnych drewna, nawet o tak małych rozmiarach, jak błony komórkowe (mikroautoradiografia).

Pierwsze prace, w których zastosowano metodę wskaźników izotopowych, dotyczyły impregnacji drewna środkami ochronnymi. Peter badał wnikanie do drewna roztworu sublimatu znaczonego izotopem rtęci w postaci $^{203}\text{HgCl}_2$ [25]. Stemsrud nasyczał drewno środkiem ochronnym o nazwie Tanalith, zaktywowanym w strumieniu neutronów [31]. Na podstawie pomiarów radiometrycznych spopielonych próbek autor stwierdził, że drewno wczesne zawierało więcej środka ochronnego na jednostkę masy niż drewno późne.

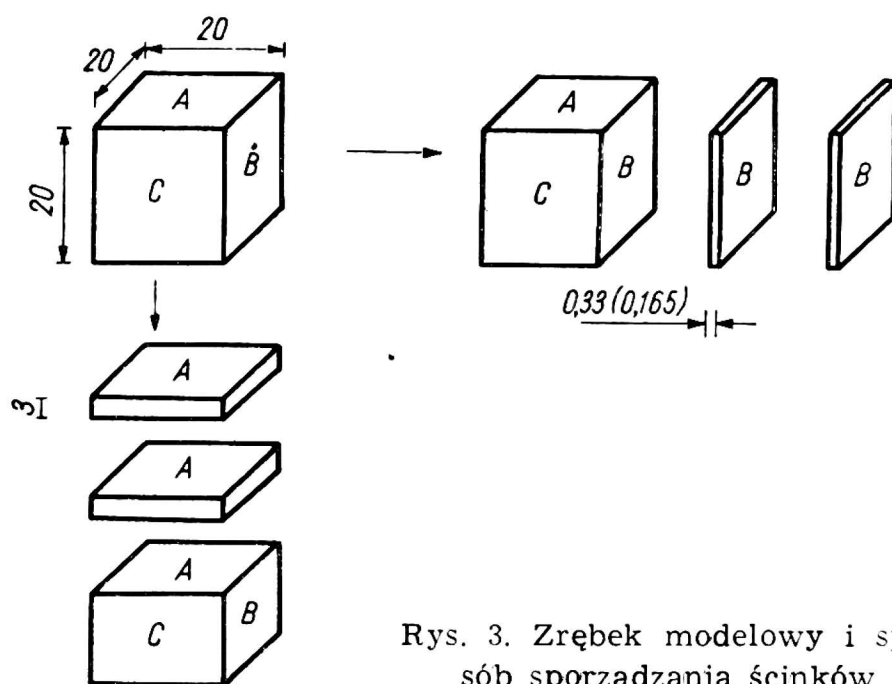
W 1960 r. po raz pierwszy Jensen, Fogelberg i Johanson zastosowali metodę wskaźników izotopowych do badania impregnacji drewna roztworami warzelnymi [18]. Badano wnikanie siarczynowego kwasu warzelnego z kationem wapniowym znaczonego izotopem ^{45}Ca . Fogelberg i Fugleberg [16] stosowali do impregnacji drewna sosnowego, świerkowego oraz brzoźowego kwasu siarczynowego z kationami wapniowym i sodowym. Roztwory warzelne znaczone izotopami ^{45}Ca , ^{22}Na , ^{35}S . Stopień

impregnacji określano jako stosunek aktywności ścinków pochodzących z prób do aktywności ścinka wzorcowego. Dzięki zastosowaniu metody wskaźników izotopowych uchwycono istotne różnice między przebiegiem impregnacji drewna iglastego i liściastego.

Arakin [1] zwrócił szczególną uwagę na zagadnienia metodyczne. Ustalił, że wyniki oznaczeń zawartości wapnia i siarki w drewnie metodą radiometryczną obarczone są błędem ok. 4%, a metodą autoradiografii — ok. 5%. Autor ten dokonał oceny przebiegu impregnacji drewna świerkowego w różnych warunkach.

Patt i Schweers [23, 24] badali wnikanie do drewna iglastego roztworów kwaśnego siarczynu, znaczonego izotopami ^{22}Na i ^{35}S lub ^{28}Mg i ^{35}S . Jednoczesne zaznaczenie kationu i anionu pozwoliło uchwycić różnice w szybkości ich wnikania. Stwierdzono, że anion migruje szybciej niż kation oraz, że stosunek kation/anion jest wyższy w drewnie późnym niż wczesnym.

Metodą wskaźników izotopowych badano również wnikanie roztworów warzelnych w procesach siarczanowym i wielosiarczkowym [11, 12].



Rys. 3. Zrębek modelowy i sposób sporządzania ścinków

W Instytucie Papiernictwa i Maszyn Papierniczych Politechniki Łódzkiej podjęto badania, metodą wskaźników izotopowych, procesu wnikania do drewna składników siarczynowych roztworów warzelnych — jonów sodowych, wapniowych i siarczynowych [26]. Zrębki modelowe z drewna świerkowego przygotowano w postaci sześciątów o boku 20 mm, których odpowiednie pary ścian reprezentowały charakterystyczne przekroje pnia drzewnego: poprzeczny, promieniowy i styczny. W niektórych zrębkach poddano „blokowaniu” cztery ściany, reprezentujące dwa przekroje strukturalne — przez ich pokrycie nieprzepuszczalnym lakierem, co umożliwiło zbadanie wnikania roztworu warzelnego głównie przez

Tabela 1

Powtarzalność wyników oznaczeń zawartości i aktywności sodu w ścinkach o grubości 3,0 i 0,33 mm

$$c_0 = 10,0 \frac{\text{g Na}_2\text{O}}{\text{dm}^3} \quad v_0 = 4,00 \text{ cm}^3, \text{ czas nasycania 72 godz}$$

Liczba ścinków	Masa b.s. drewna g	v_1 cm^3	v_2 cm^3	$\frac{I_1}{I_0}$	$\frac{I_2}{I_0}$	\mathcal{W} g Na_2O 100 g b.s. drewna	$i = \frac{I}{m}$	$\frac{i}{\mathcal{W}} \cdot 10^{-6}$
							imp. min · g b.s. drewna	imp. min · g Na_2O
1	0,5229	3,15	5,00	0,918	0,0252	1,88	18480	0,983
1	0,4901	3,17	5,00	0,952	0,0238	1,76	18000	1,023
1	0,4920	3,05	5,00	0,952	0,0259	1,97	19670	0,999
1*	0,5472	3,10	5,00	0,945	0,0147	1,83	17980	0,983
Wartość średnia \bar{x}						1,86	18526	0,997
Odchylenie standardowe								
$\beta(x)$						0,088	797	0,019
$\frac{\beta(x)}{x}, \%$						4,8	4,3	1,9
10	0,5423	2,75	10,00	0,897	0,0327	2,22	23470	1,006
10	0,5123	2,62	10,00	0,980	0,0240	2,32	24390	1,052
10	0,5490	2,71	10,00	0,934	0,0224	2,27	21500	0,947
10*	0,5690	2,46	10,00	0,942	0,0377	2,30	23630	1,027
10*	0,5887	2,59	10,00	0,921	0,0213	2,39	23350	0,977
Wartość średnia \bar{x}						2,30	23270	1,002
Odchylenie standartowe								
$\beta(x)$						0,063	1094	0,042
$\frac{\beta(x)}{x}, \%$						2,7	4,7	4,2

* Czas nasycania 124 godz,
 v_0 i c_0
 — objętość i stężenie roztworu
 użytego do nasycania ścinków,
 v_1 — objętość roztworu
 po nasyceniu ścinków,
 v_2 — objętość rozpuszczalnika
 użyta do opłukania ścinków,

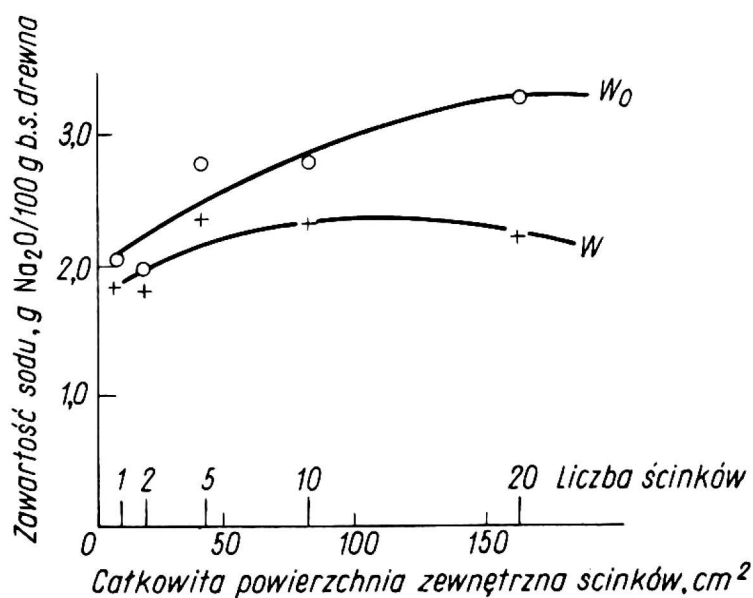
I_0, I_1, I_2 — aktywności jednakowych
 objętości roztworów przed
 nasycaniem, po nasyceniu
 i po opłukaniu ścinków,
 I — aktywność izotopu zawar-
 tego w ścinkach

\mathcal{W} — zawartość
 składnika
 w ścinkach:
 \mathcal{W}_0 — nieopłu-
 kanych,
 \mathcal{W} — opłuka-
 nych.

trzeci z charakterystycznych przekrojów (rys. 3). Stosowano zrębki o trzech wilgotnościach: powietrznie suche, w punkcie nasycenia włókien i nasycone wodą. Zrębki impregnowano w autoklawach w temp. 110°C przy zmiennym czasie impregnacji, używając roztworów kwaśnego siarczynu sodu lub wapnia z nadmiarem wolnego dwutlenku siarki, z dodatkiem ^{22}Na , ^{45}Ca lub ^{35}S . Zaimpregnowane zrębki cięto za pomocą mikrotomu lub precyzyjnej piłki na ścinki (rys. 3), których aktywność mierzono licznikiem scyntylacyjnym — ^{22}Na , bądź licznikiem okienkowym G-M — ^{45}Ca i ^{35}S .

Zawartość znaczonego izotopem pierwiastka w badanym ścinku można określić m. in. metodą porównawczą przez odniesienie jego aktywności do aktywności ścinka wzorcowego o znanej zawartości tego pierwiastka.

Zbadano możliwość przygotowania wzorcowych preparatów przez nasywanie ścinków drewna roztworami zawierającymi składniki znaczone izotopami. Zawartość składnika obliczono na podstawie wyników pomiarów objętości i aktywności roztworów.



Rys. 4. Zależność zawartości sodu w ścinkach wzorcowych od wielkości ich całkowitej powierzchni zewnętrznej: W_0 — w ścinkach nie opłukanych, W — w ścinkach opłukanych

Rys. 5. Rozkład aktywności ^{45}Ca w ścinku wzorcowym (opłukanym)

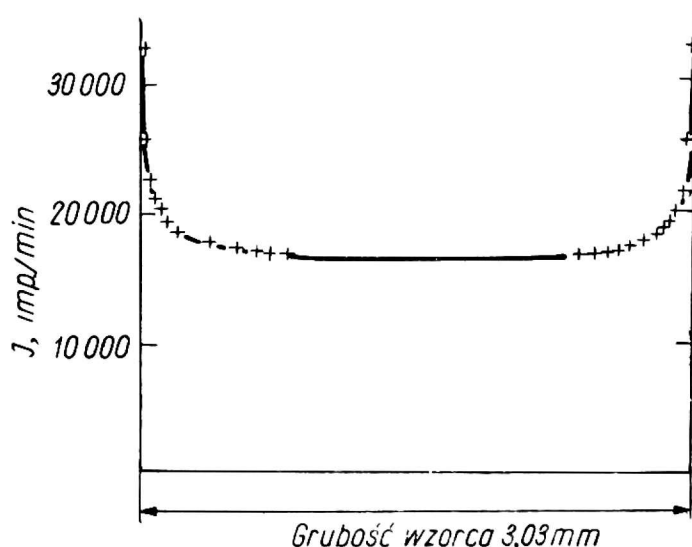


Tabela 2

Zależność zawartości sodu i wapnia od wielkości całkowitej powierzchni zewnętrznej ścinków

$$c_0 = 10,0 \frac{\text{g Na}_2\text{O (CaO)}}{\text{dm}^2}, \quad v_0 = 4,00 \text{ cm}^3, \text{ czas nasycania 72 godz}$$

Rodzaj ka- tionu	Licz- ba ścinków	Calko- wita po- wierz- chnia zew- nętrzna ścinków cm ²	masa b.s. drewna g	v ₁ cm ³	v ₂ cm ³	$\frac{I_1}{I_0}$	$\frac{I_2}{I_0}$	$\frac{W_0}{W}$	i = $\frac{I}{m}$	
								g Na ₂ O (CaO) 100 g b.s. dREW- na		imp min · g b.s. drewna
Sód	1*)	10,4	0,5131	3,12	5,00	0,942	0,0224	2,08	1,86	18530
	2	18,4	0,5504	3,09	5,00	0,946	0,0192	1,96	1,78	17970
	5	42,4	0,5742	2,63	5,00	0,912	0,0500	2,79	2,35	23770
	10*)	82,4	0,5523	2,63	10,00	0,935	0,0276	2,81	2,30	23270
	20	162,4	0,5880	2,22	10,00	0,935	0,0633	3,27	2,21	20820
Wapń	1	10,4	0,5451	3,22	5,00	0,895	0,0262	2,05	1,81	
	20	162,4	0,5756	2,55	10,00	0,868	0,0528	3,10	2,19	

*Wartości średnie z tab. 1.

Objaśnienia symboli jak w tabl. 1.

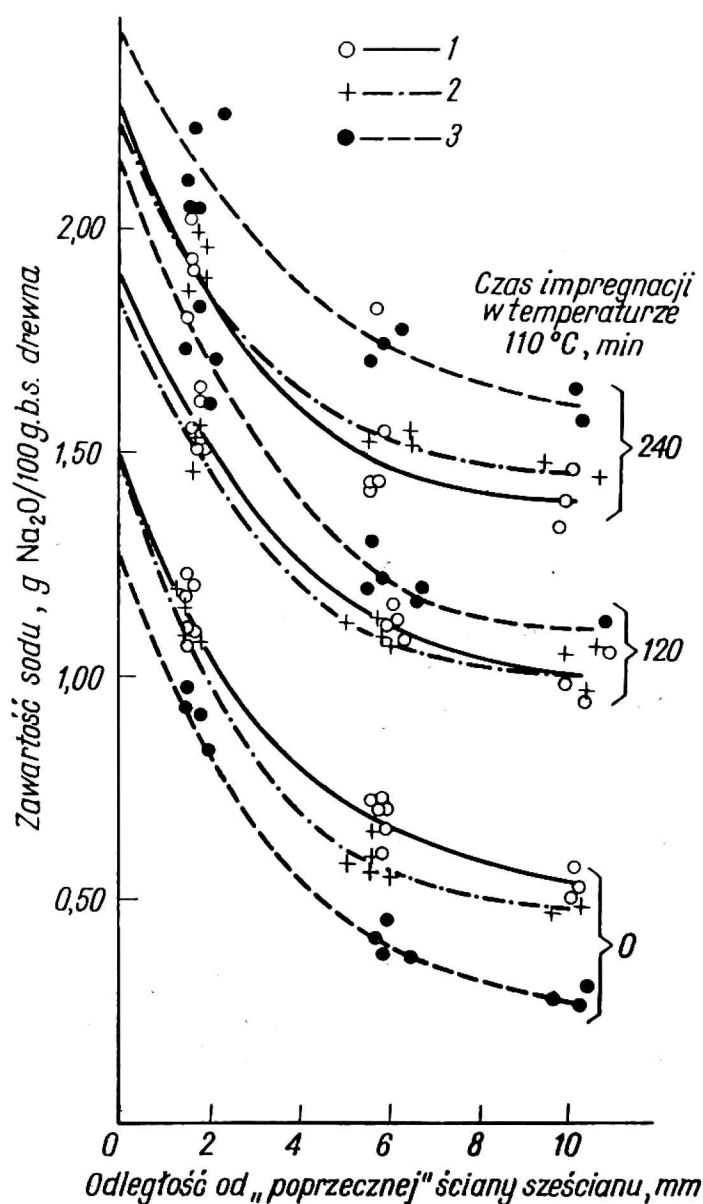
Stosując wodne roztwory kwaśnego siarczynu sodowego z nadmiarem wolnego dwutlenku siarki, zawierające znaczony ²²Na, sprawdzono, że metodą tą można uzyskać powtarzalne wyniki zawartości sodu w wyselekcjonowanych ścinkach drewna świerkowego. Otrzymano dobrą korelację pomiędzy zawartością ²²Na i szybkością liczenia promieniowania γ oznaczaną na jednostkę masy ścinka za pomocą licznika scyntylicyjnego (tab. 1). Wykonując oznaczenia dla ścinków o grubościach od 0,16 do 3,0 mm stwierdzono, że w porównywalnych warunkach nasycania zawartość sodu wzrasta w miarę wzrostu powierzchni ścinków (tab. 2, rys. 4). Podobny wpływ powierzchni zaobserwowano podczas nasycania ścinków roztworem ⁴⁵Ca (HSO₃)₂. W ścinkach o grubości 3 mm zbadano rozkład aktywności ⁴⁵Ca, usuwając kolejne warstwy drewna. Wyniki pomiarów przedstawia rysunek 5. Kształt krzywej wskazuje, że rozkład aktywności, a zatem i stężenia wapnia w ścinku, jest nierównomierny. Aktywność na powierzchni, przez którą następowało wnikanie roztworu, jest ponad dwukrotnie większa niż aktywność wewnątrz ścinka. Aktywność ta szybko zmniejsza się i dopiero po usunięciu warstwy o grubości 0,5 mm wykazuje w przybliżeniu stałą wartość. Nadmiar wapnia zgromadzony przy powierzchni jest nieduży, bo wynosi około 5% w stosunku do całkowitej zawartości wapnia w ścinku. Jednak uwzględniając fakt, że mierzymy

aktywność ^{45}Ca zawartego w warstwie o grubości około 0,9 mm, staje się oczywiste, że jego nierównomierny rozkład może być źródłem bardzo poważnych błędów.

Podsumowując wyniki prób podjętych w celu sprawdzenia możliwości ilościowej interpretacji pomiarów radiometrycznych metodą porównawczą, można sformułować następujące wnioski:

1. Prawidłowe przygotowanie wzorców zawierających izotopy emitujące miękkie promieniowanie β (^{45}Ca , ^{35}S) wymagałoby wyeliminowania nadmiernej aktywności występującej w powierzchniowych warstwach ścinka.

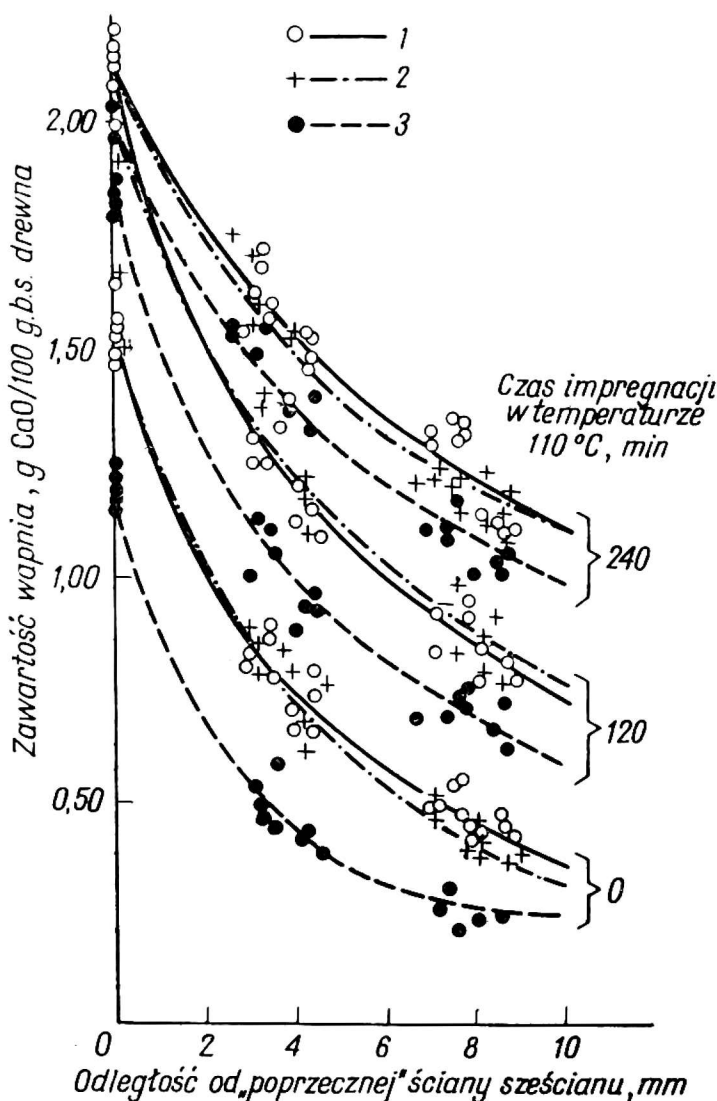
2. Nierównomierny rozkład sodu w ścinkach nie powoduje zafałszowania wyników oznaczeń tego pierwiastka, gdyż ze względu na duży zasięg promieniowania γ mierzona jest aktywność izotopu ^{22}Na , niezależnie od miejsca jego lokalizacji w ścinku.



Rys. 6. Rozkład zawartości sodu w zrębkach sześciennych (o różnej wilgotności) z dostępnymi wszystkimi ścianami, impregnowanych roztworem warzelnym o składzie: 1% Na₂O, 5% SO₂ og.: 1 — powierzchnie suche, 2 — w punkcie nasycenia włókien, 3 — nasycone wodą

Jak wynika z powyższego, opracowaną metodę ilościowej interpretacji pomiarów radiometrycznych można było wykorzystać jedynie do oznaczania zawartości sodu w impregnowanym drewnie. W przypadku pierwiastków emitujących miękkie promieniowanie β (^{45}Ca , ^{35}S), oznaczenie zawartości składników w zrębkach wymagało wyskalowania metody radiometrycznej wg wyników uzyskiwanych innymi metodami analizy chemicznej.

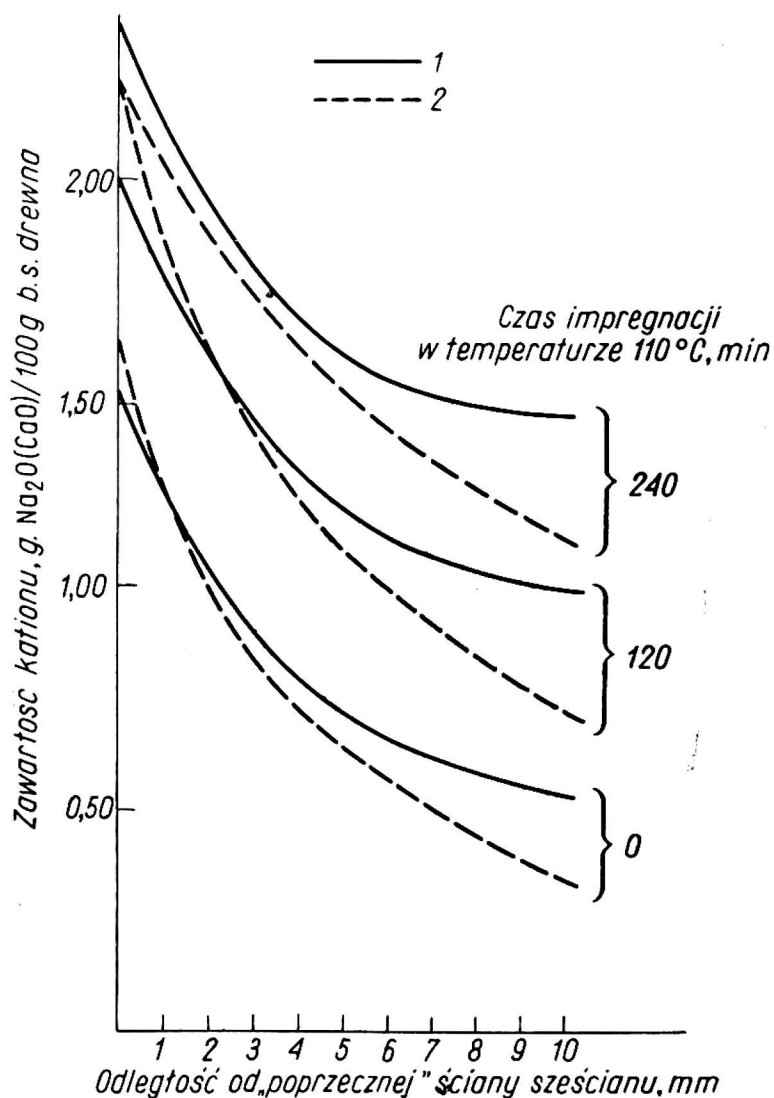
Opracowano również metodykę badania rozkładu wapnia i siarki w zrębkach metodą autoradiografii kontaktowej. Autoradiogramy wykonywano w następujący sposób: ścinki sporządzone z jednego sześciangu naklejono na karton i nakładano nań kliszę rentgenowską. Zapewniając równomierny docisk i ochronę przed światłem, całość poddawano ekspozycji. Optymalny czas ekspozycji w przypadku ^{45}Ca wynosił 12 godz, a ^{35}S — 16 godz. Naświetlone klisze wywoływano i utrwalano w standardowy sposób.



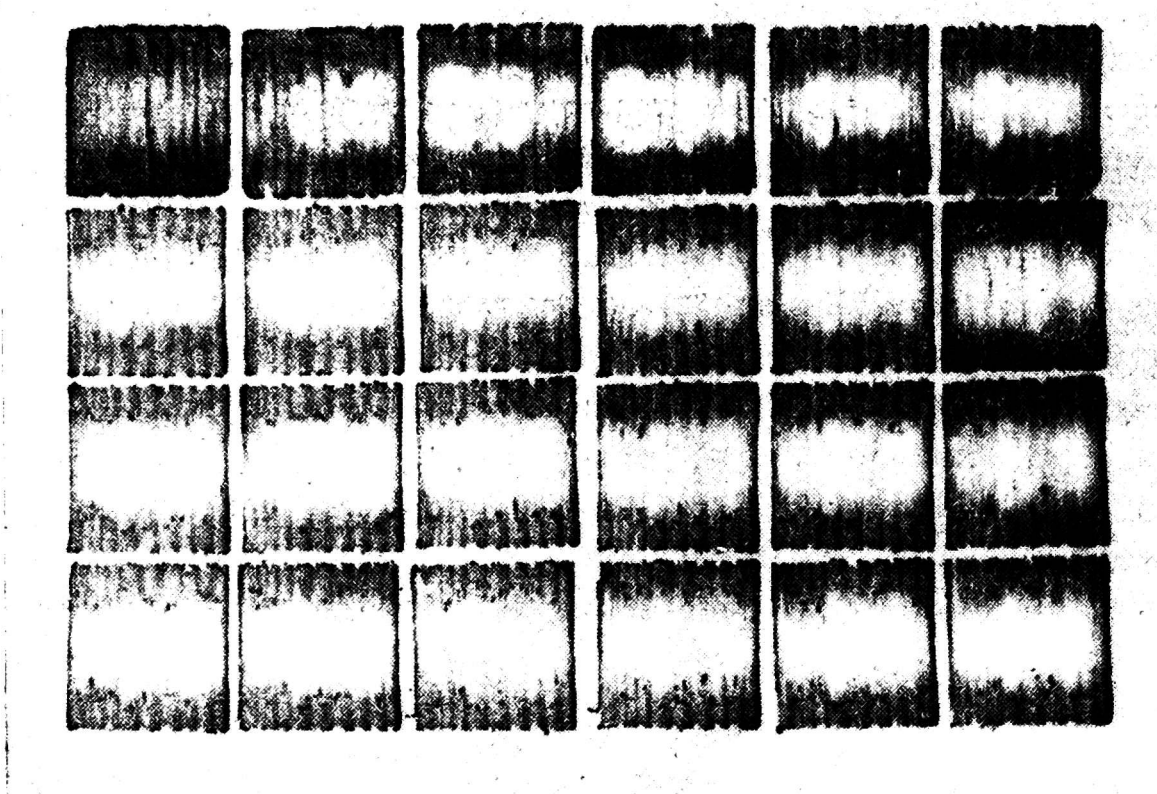
Rys. 7. Rozkład zawartości wapnia w zrębkach sześciennych (o różnej wilgotności) z dostępnymi wszystkimi ścianami, impregnowanych roztworem warzelnym o składzie: 1% CaO, 5% SO₂ og.: objaśnienia jak na rys. 6

Zastosowanie metody wskaźników izotopowych do badania procesu impregnacji drewna świerkowego siarczynowymi kwasami warzelnymi z kationami sodowym i wapniowym umożliwiło sporządzenie dokładnych, ilościowych rozkładów zawartości obu kationów i siarki w badanych zrębkach (rys. 6, 7). Pozwoliło to uchwycić nawet subtelne różnice przebiegu wnikania do drewna składników stosowanych roztworów.

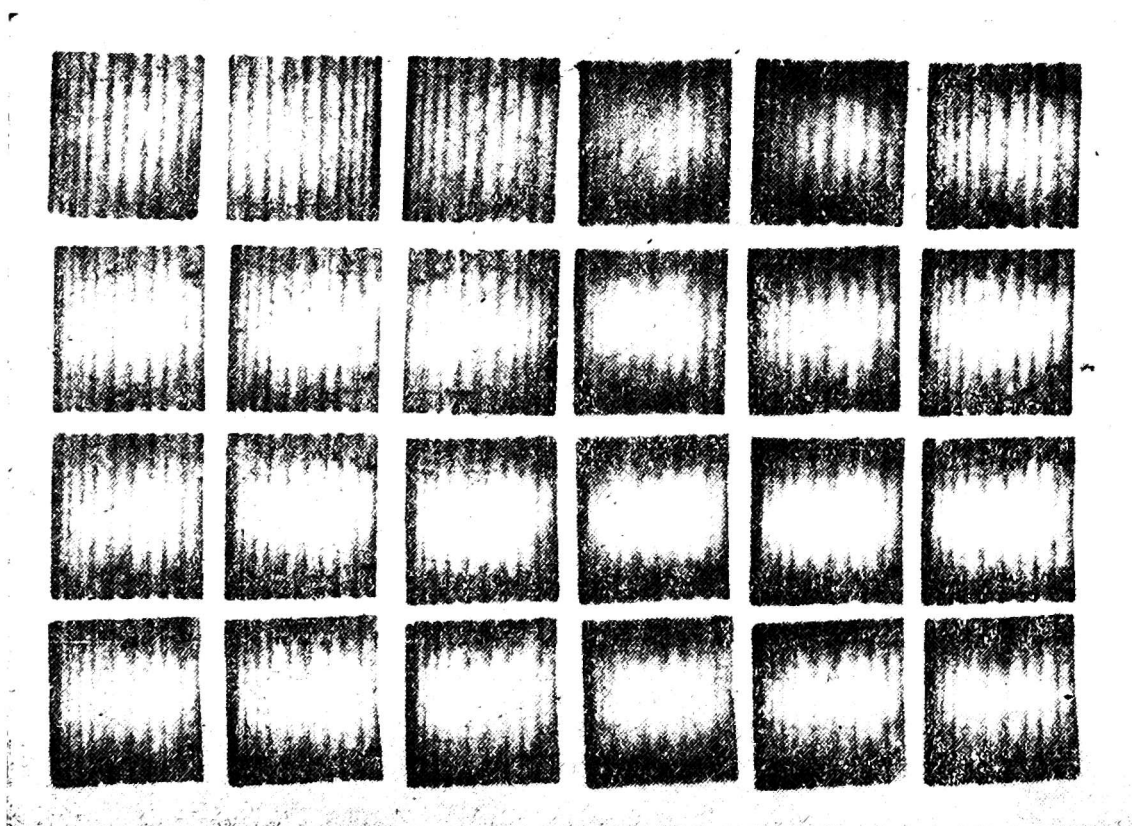
W przypadku zrębków powietrznie suchych stwierdzono dość istotne różnice w jednorodności ich nasycania kwasami zawierającymi kationy sodowy i wapniowy. Są one widoczne szczególnie wyraźnie w środku zrębka, a zaczynają się na głębokości około 4 mm od „poprzecznej” ściany sześciennego zrębka (rys. 8). Jak wykazano metodą autoradiografii, różnice te są spowodowane wytrącaniem się soli wapniowych w niektórych miejscach kapilarnej struktury zrębka, nasyconego roztworem siarczynowego kwasu warzelnego z kationem wapniowym, przy czym wytrącanie się soli wapniowych zaobserwowano właśnie na wspomnianej głę-



Rys. 8. Porównanie rozkładów zawartości sodu i wapnia w zrębkach sześciennych powietrznie suchych z dostępnymi wszystkimi ścianami, impregnowanych roztworami o składzie: 1% Na₂O (CaO), 5% SO₂ og.: 1 — sól, 2 — wapń



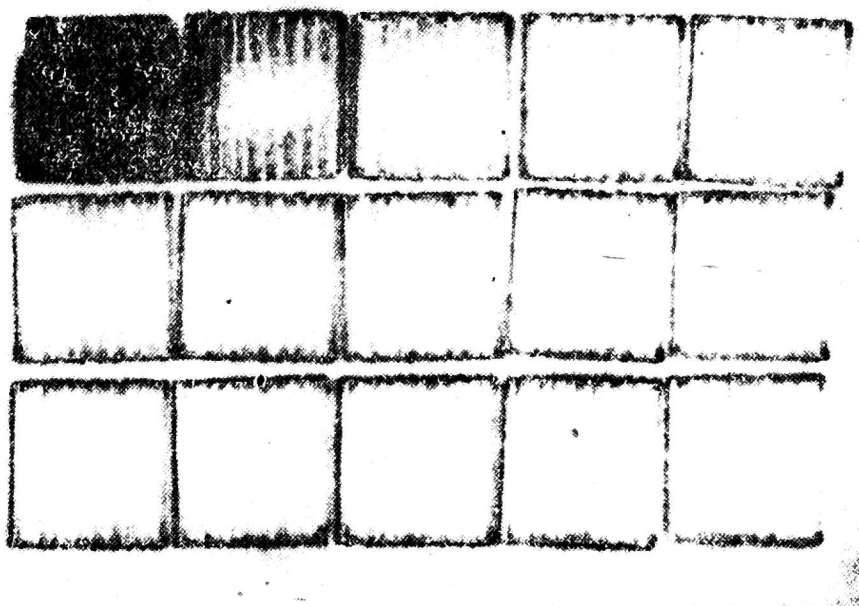
Rys. 9. Autoradiogram zębka powietrznie suchego po impregnacji (1% CaO, znaczonego ^{45}Ca , 5% SO_2 og., 60 min, od temp. 20°C do 110°C)



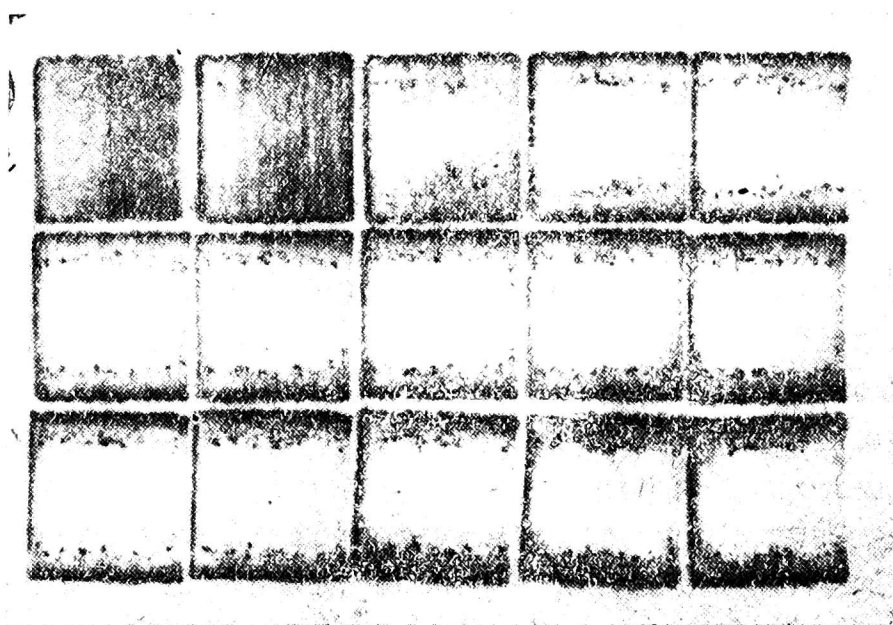
Rys. 10. Autoradiogram zębka powietrznie suchego do impregnacji (1% CaO, znaczonego ^{45}Ca , 5% SO_2 og., 240 min, temp. 110°C)

bokości i to zarówno na autoradiogramach rozkładu ^{45}Ca (rys. 9, 10), jak i ^{35}S (rys. 11, 12).

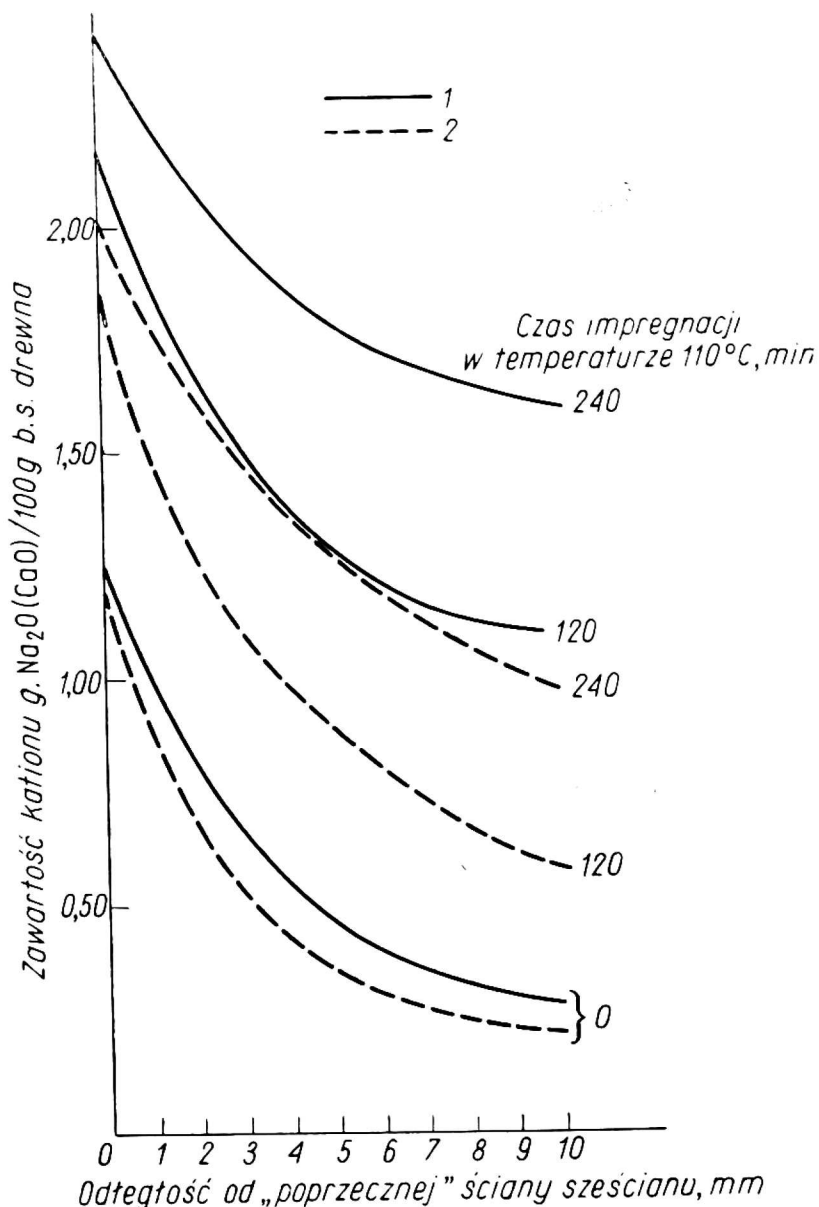
W drewnie nasyconym wstępnie wodą stwierdzono po impregnacji istotne różnice w zawartości obydwu kationów. Kation wapniowy wnika w tym samym czasie w mniejszej ilości niż sodowy, przy czym różnice



Rys. 11. Autoradiogram zębka powietrznie suchego po impregnacji (1% CaO, 5% SO_2 og., znaczonego ^{35}S , 60 min od temp. 20°C do 110°C)



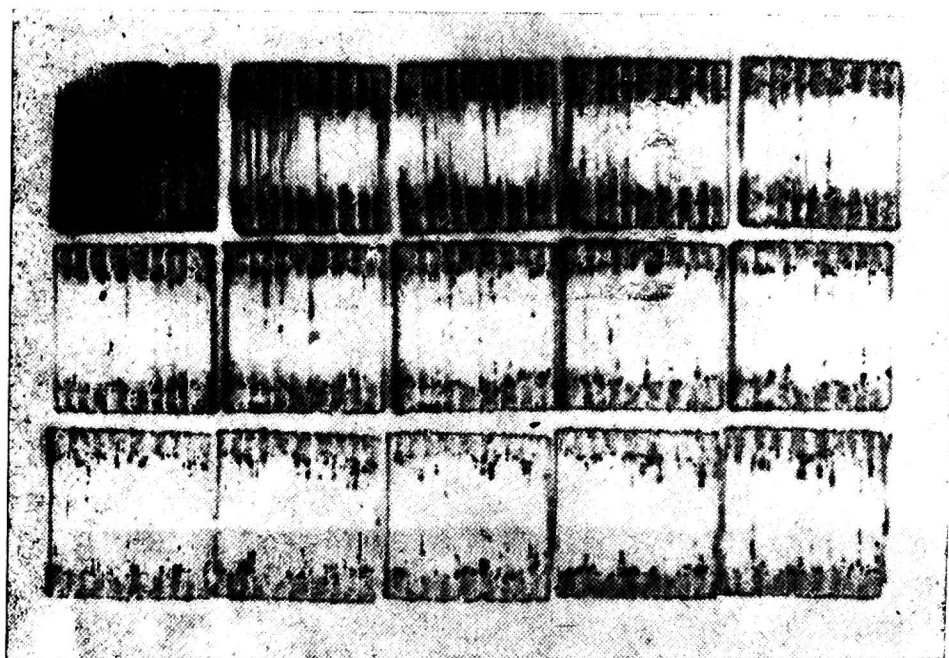
Rys. 12. Autoradiogram zębka powietrznie suchego po impregnacji (1% CaO, 5% SO_2 og., znaczonego ^{35}S , 120 min, temp. 110°C)



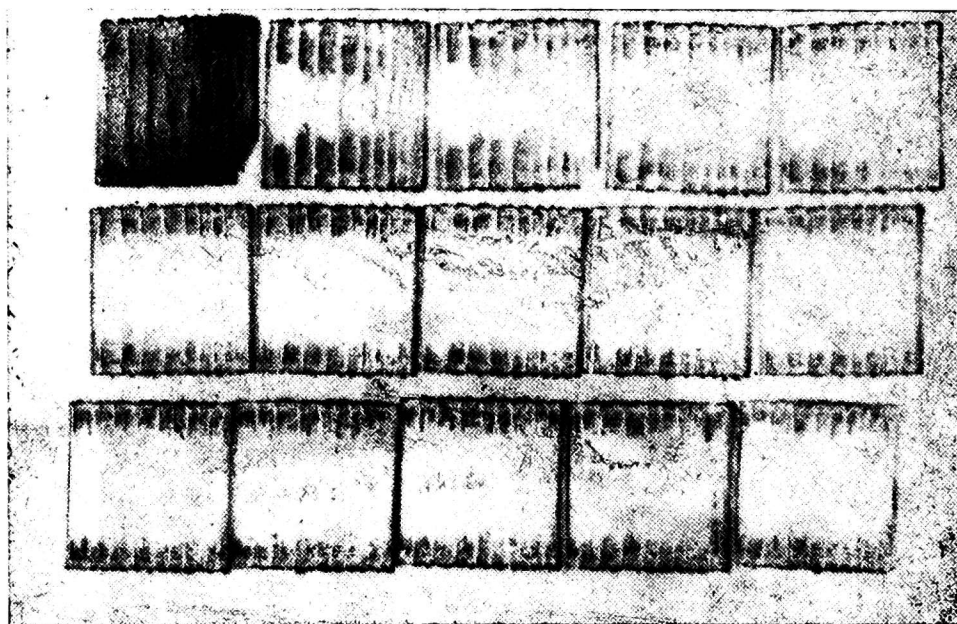
Rys. 13. Porównanie rozkładów zawartości sodu i wapnia w zrębkach sześciennych nasyconych wodą z dostępnymi wszystkimi ścianami, impregnowanych roztworami warzelnymi o składzie: 1% Na₂O (CaO), 5% SO₂ og.: 1 — sód, 2 — wapń

wzrastają wraz z czasem impregnacji, dochodząc do 30 - 40% względnych (rys. 13). Wskazuje to na większą szybkość dyfuzji kationu sodowego w porównaniu z wapniowym. Zjawisko wolniejszego wnikania roztworu z kationem wapniowym niż sodowym do zrębków nasyconych wodą potwierdzają autoradiogramy rozkładu ³⁵S w odpowiadających sobie próbach, przedstawione na rysunku 14 i 15.

Jak wynika z powyższego przeglądu, najwięcej informacji na temat wnikania roztworów chemikaliów do drewna i związanych z tym procesem zmian jego struktury można uzyskać dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod instrumentalnych, a przede wszystkim — mikroskopii elektronicznej i technik izotopowych. Najbardziej racjonalne i obiecujące jest badanie zjawiska wnikania w sposób kompleksowy, z zastosowaniem kilku metod.



Rys. 14. Autoradiogram zřębka nasyconego wodą po impregnacji (1% CaO, 5% SO₂ og., znaczonego ³⁵S, 60 min od temp. 20°C do 110°C)



Rys. 15. Autoradiogram zřębka nasyconego wodą po impregnacji (1% Na₂O, 5% SO₂ og., znaczonego ³⁵S, 60 min od temp. 20°C do 110°C)

LITERATURA

1. Arakin J. E.: Naucz. Trudy WNIIB a) 46, 3, 1961; b) 50, 67, 80, 1965.
2. Ausell R., Stockman L., Teder A.: Svensk Papperstidn. 61, 937, 1958.
3. Bailey P. J., Preston R. D.: Holzforschung 24, 37, 1970.
4. Borchers E., Bryde O.: Papier-Fabr. 32, 500, 1934.
5. Buro A., Buro E. A.: Holzforschung 13, 71, 1959.
6. Chen P. Y. S., Hossfeld R. L.: Tappi 47, 750, 1964.
7. Chen P. Y. S., Sucoff E. J., Hossfeld R.: Holzforschung 24, 65, 1970.
8. Comstock G. L.: Forest Prod. J. 15, 441, 1965.

9. Cop D., Reginac L.: Holztechnol. 12, 28, 1971.
10. Dawies G. W.: Appita 21, 117, 1968.
11. Ekman K. H., Fogelberg B. C.: Paperi ja Puu 48, 175, 1966.
12. Ekman K. H., Järvelä O.: Tappi 50, 75, 1967.
13. Enomoto S., Okada M., Koshizawa T.: Tappi 41, 522, 1958.
14. Fengel D.: Wbl. Papierfabr. 20. 905, 1970.
15. Fengel D.: J. Polymer Sci. C36, 141, 1971.
16. Fogelberg B. C., Fugleberg S.: Paperi ja Puu 47, 97, 1965.
17. Grell S.: Prz. papiern. 17, 110, 1961.
18. Jensen W., Fogelberg B. C., Johanson M.: Paperi ja Puu 42, 393, 1960.
19. Koljo B.: Holz Roh- Werkstoff 11, 303, 1953.
20. Megraw R. A.: Forest Prod. J. 17, 29, 1967.
21. Osnacz N. A.: Pronicaemost i przewodimost drierwiesiny. Moskwa 1964, s. 54.
22. Paranyi N. I., Rabinovitch W.: Pulp Paper Mag. Can. 56, 163, 1955.
23. Patt R.: Papier 25, 384, 513, 1971.
24. Patt R., Schweers W.: Int. J. Appl. Radiat. Isotopes 23, 187, 1972.
25. Peter O.: Holz Roh- Werkstoff 11, 50, 1953.
26. Reimschüssel W., Surewicz W., Surma B.: Zastosowanie ^{22}Na i ^{45}Ca do oznaczania zawartości sodu i wapnia w impregnowanym drewnie; Reimschüssel W., Rutkowski J., Surma B.: Zastosowanie ^{22}Na , ^{45}Ca i ^{35}S w badaniach procesu impregnacji drewna siarczynowymi roztworami warzelnymi. Materiały III Zjazdu Polskiego Towarzystwa Badań Radiacyjnych, Łódź, 1973.
27. Rutkowski J.: Prz. papiern. 23, 192, 1967.
28. Schmied J.: Papier Celuloza 13, 31, 1958.
29. Schmied J.: Bull. VUPC, 2, 8, 1963.
30. Stamm A. J.: Pulp Paper Mag. Can. 54, 54, 1953.
31. Stemsrud F.: Holzforschung 13, 16, 1959.
32. Stockman L.: Papier 14, 85, 1960.
33. Stone J. E.: Pulp Paper Mag. Can. 57, 139, 1956.
34. Stone J. E., Green H. V.: Tappi 42, 700, 1959.
35. Wirpsa V. J., Libby C. E.: Tappi 33, 225, 1950.
36. Wolina L. M., Krotowa N. A.: Bumaz. Promyszl. 37, nr 3, 11, 1962.
37. Woods N. I.: Pulp Paper Mag. Can. 57, 142, 1956.

Б. Сурма-Слюсарска

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОНИКНОВЕНИЯ РАСТВОРОВ ХИМИКАТОВ В ДРЕВЕСИНУ

Резюме

Описаны методы и критерии оценки, применяемые в исследованиях протекания и качества пропитки древесины растворами соответствующих химических веществ в процессе варки, консервирования, модификации и пластификации. Наиболее внимания уделено применению инструментальных, прежде всего микроскопических (оптического, электронного) и радиоизотопных методов.

На примере собственных исследований доказана большая пригодность метода радиоактивных индикаторов (радиометрия, автордиография) для исследований пропитки древесины в процессе сульфитной варки.

Запись излучения испускаемого ^{22}Na , ^{45}Ca и ^{35}S с применением счетчиков (сцинтилляционного или Гейгера-Мюллера) создала возможность составить точ-

ное количественное распределение содержания этих элементов в исследуемой щепе. Это позволило заметить даже тонкие различия в ходе проникновения в древесину сульфитных варочных растворов с натриевым и кальциевым катионами. В случае изотопов испускающих мягкое излучение (^{45}Ca , ^{35}S) существенным дополнением радиометрического счеточного метода является автордиография, которая делает возможным наблюдение распределения кальция и серы в структуре исследуемой древесины.

B. Surma-Slusarska

METHOD OF TESTING THE PENETRATION OF CHEMICAL SOLUTIONS INTO WOOD

S u m m a r y

Methods and evaluation criteria used in testing the course and quality of wood treatment with solutions of proper chemicals in some industrial processes such as: pulping, preservation, modification and plasticization, are discussed in the paper. Special attention is given to the application of instrumental methods such as microscopy (optical and electron) and radioisotope techniques.

On the basis of own investigations, the importance of radiometry and autoradiography techniques is emphasised in testing wood impregnation in the process of sulphite pulping.

Recording of radiation emitted by ^{22}Na , ^{45}Ca and ^{35}S by means of counters (scintillating or Geiger-Müller) helped to prepare accurate quantitative distribution diagrams concerning the content of these elements in tested chips. This enabled to observe even very subtle differences in penetration into wood sulphite cooking liquors with sodium and calcium cations. In case of isotopes emitting soft radiation β (^{45}Ca , ^{35}S), autoradiographic technique proved to be an essential supplement of radiometric counter method in observing the distribution of calcium and sulphur in the structure of investigated wood.