

PRZEPŁYW WODY PRZEZ DREWNO ŚWIERKOWE
MODYFIKOWANE METAKRYLANEM METYLU

Stanisław Kurjatko

Wyższa Szkoła Leśno-Drzewna w Zwoleniu

1. WSTĘP

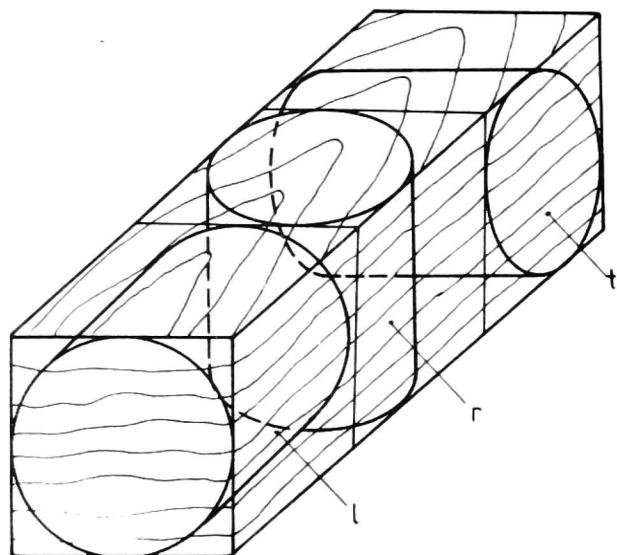
Do problemów o znaczeniu praktycznym w wielu dziedzinach przemysłu obróbki drewna można zaliczyć problemy przepływu cieczy przez drewno. Oddzielnie rozwiązywane są problemy przepływu wody związanej. Problematyka ta była rozpatrywana z wielu punktów widzenia, przy czym dużą uwagę poświęcono zwłaszcza prawidłowościom, które występują w zjawisku wody związanej [1-3, 14, 15].

Ogólnie przepływ wody związanej uważany jest za dyfuzję, przy czym obserwuje się "przepływ wilgoci" przez strukturę drewna jako całości, chociaż niekiedy rozpatruje się przepływ wody związanej jedynie przez błony komórkowe [8, 17, 18]. Za bardzo interesujące zarówno z teoretycznego, jak i z praktycznego punktu widzenia, uważamy badanie przepływu wody przez drewno modyfikowane przez polimery syntetyczne. Początkowo zajmowaliśmy się dyfuzją wody przez lignomer olszowy i brzożowy [10]. Wyniki wykazały, że dyfuzja wody przez lignomer wymienionych gatunków drewna w kierunku podłużnym była znacznie niższa niż w przypadku drewna nie modyfikowanego. Nawiązując do tej problematyki postawiliśmy sobie zadanie przebadania przepływu wody przez drewno świerkowe (*Picea excelsa* L.) modyfikowane metakrylanem metylu. Przepływ ten określaliśmy na podstawie współczynnika dyfuzji i ustaliliśmy wpływ temperatur i orientacji anatomicznej na dyfuzję wody.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto kłody świerkowej o średnicy 33 cm. Z pnia wykonano kłodę o długości 180 cm, z której przygotowano graniaki, od-

dzielnie z części bielastej i z drewna dojrzałego, o wymiarach 7 x 7 x 180 cm. Graniaki klimatyzowano przez 6 tygodni w komorze klimatyzacyjnej w temperaturze $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$ i względnej wilgotności powietrza 65%; wilgotność graniaków po wysuszeniu wynosiła ok. 12%. Po klimatyzacji z graniaków wykonano próbki (rys.1).



Rys.1. Schemat wyrobienia próbek z graniaka.

Kierunki: r - promieniowy,
t - styczny, l - wzdłużny

2.1. Impregnacja próbek monomerem

Do impregnacji wybrano monomer metakrylanu (MMA) wyprodukowany przez PCHZ Žilina o następujących właściwościach: czystość - 99,44%, gęstość - $d_{20}^{20} = 0,942 \text{ g/cm}^3$, ciężar cząsteczkowy - 100,19, współczynnik refrakcji - $n_{20}^D = 1,413$, temperatura wrzenia - $100,3^{\circ}\text{C}$.

Ze względu na wielkość cząsteczek monomeru i jego niską polarność zakładano, że błony komórkowe nie zaimpregnują się i zostaną wypełnione jedynie otwory o mikroskopijnych wymiarach jak luminy komórek i przestrzeń międzykomórkowa.

Impregnację próbek przeprowadzono w Państwowym Instytucie Badawczym Drewna w Bratysławie według procesu, który normalnie stosowany jest przy przygotowaniu materiałów drewnoplastycznych [5,8]. Próbki przez 30 minut były poddawane działaniu podciśnienia (0,7-1,40 kPa). Następnie do kontenera impregnacyjnego z próbkami doprowadzany był przez 20 minut monomer aż do wyrównania ciśnienia do wartości ciśnienia atmosferycznego. Za pomocą azotu zwiększono ciśnienie w kontenerze do 0,49 MPa. Ciśnieniowa impregnacja próbek trwała 3 godziny w przypadku drewna bielastego i 4 godziny w przypadku drewna dojrzałego. Polimeryzacja monomeru w drewnie odby-

wała się metodą radiacyjną w urządzeniu typu RCH-gama-30 za pomocą izotopu kobaltu (^{60}Co) przy mocy dawki 3 kJ/kg.h. Po zakończeniu polimeryzacji próbki były suszone w suszarce próżniowej przy ciśnieniu 40 kPa i w temperaturze 50-60°C, w wyniku czego została usunięta z drewna znaczna część niespolimeryzowanego metakrylanu metylu. Zawartość polimeru w drewnie obliczono z różnicy ciężaru próbek przed ich impregnacją i po napromieniowaniu i wysuszeniu, przy czym odnoszono ją do ciężaru drewna suchego. Ponieważ skuteczność pierwszej impregnacji była niedostateczna, konieczne więc było przeprowadzenie ponownej impregnacji tych samych próbek, lecz w częściowo zmienionych warunkach. Próbki zawierające polimer były poddane działaniu próżni pod poziomem monomeru przy czym próżnię zastępowało na przemian ciśnienie 0,93 MPa. Radiacyjnie inicjowana polimeryzacja przebiegała w atmosferze azotu przy ustalonym promieniowaniu gamma. Także i w tym przypadku w zwiększonej temperaturze w suszarni próżniowej próbki zostały pozbawione niespolimeryzowanego monomeru.

2.2. Ustalanie współczynnika dyfuzji

Do ustalenia współczynnika dyfuzji przyjęto metodę stałego przepływu. Zasada tej metody została opisana w innych pracach [7, 8]. Współczynnik dyfuzji obliczano ze wzoru:

$$D = \frac{M}{s \cdot d_i \cdot du/dx},$$

gdzie:

M - ilość wody przedyfundowanej, $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$,

s - pole powierzchni próbki, m^2 ,

d_i - gęstość próbki impregnowanej, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,

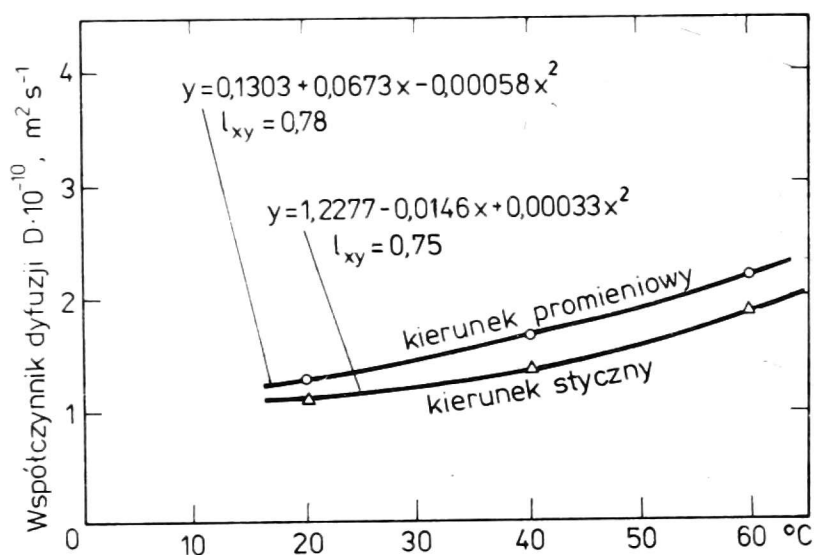
du/dx - spadek wilgotności (m^{-1}), wilgotność (u) jest wyrażona w kg wody na 1 kg suchej próbki impregnowanej.

3. WYNIKI I OCENA

W opracowaniu sprawdzono jedynie dyfuzję wody przez drewno białe świerka, gdyż w przypadku drewna dojrzałego powstały trudności z jego nasyceniem. Współczynniki dyfuzji były określone w pod-

stawowych kierunkach anatomicznych, a mianowicie promieniowym, wzdłużnym oraz stycznym w stałych temperaturach wynoszących 20, 40, 60°C. Średnia zawartość polimeru przeliczona na suchą masę drewna wynosiła 169%. Średnie wartości współczynników dyfuzji wraz z innymi charakterystykami impregnowanego drewna bielastego zamieszczono w tabeli 1. W celu przeprowadzenia porównań wyników w tabeli 1 umieszczono także wartości współczynników dyfuzji nie impregnowanego drewna bielastego [7].

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dyfuzja wody wzrasta jednocześnie z temperaturą. Wyraźniejsze różnice występowały pomiędzy temperaturami w kierunku podłużnym. W tempera-



Rys. 2. Zależność współczynnika dyfuzji wody od temperatury w kierunku promieniowym i stycznym w przypadku impregnowanego drewna świerkowego

turze 60°C średnia wartość współczynnika dyfuzji była wyższa ok. 5,7 razy niż w temperaturze 20°C. W kierunku promieniowym i stycznym przy podobnym porównaniu wartość współczynnika wzrosła w przybliżeniu 1,7 raza. Zależność współczynników dyfuzji wody od temperatury w kierunku poprzecznym przedstawiono na rysunku 2, a w kierunku podłużnym na rysunku 3.

Z omawianych rysunków wynika, że zależność tę najlepiej charakteryzują krzywe typu parabolicznego. Punkty wyznaczone na krzywych są wartościami przeciętnymi współczynników dyfuzji przy stosowanych temperaturach. Wyniki były następnie oceniane za pomocą dwuczynnikowej analizy rozrzutu o niejednakowej ilości obserwacji [12]. Czynniki były temperatura (A) i kierunek anatomiczny (B). Ich interakcja oznaczona jest jako AB. Wyniki przeprowadzonej oceny zamieszczono w tabeli 2.

Wybiorcze statystyczne charakterystyki współczynników dyfuzji
drewna bielastego świerka

Temperatura °C	Wybiorcza charakte- rystyka	Impregnowane		Nie impregnowane			
		kierunek		kierunek			
		wzdłużny	styczny	wzdłużny	styczny		
20	\bar{x}	1,82	1,24	1,07	40,73	2,49	1,96
	s	0,349	0,222	0,249	14,303	1,010	0,736
	n	11	11	10	25	20	23
40	\bar{x}	3,88	1,88	1,34	115,48	8,32	6,52
	s	0,827	0,237	0,289	17,127	1,281	0,997
	n	13	11	11	21	20	23
60	\bar{x}	10,33	2,05	1,81	281,14	13,92	12,73
	s	3,430	0,374	0,385	55,378	2,360	1,830
	n	15	11	11	19	25	18

\bar{x} - średnia arytmetyczna $D \cdot 10^{-10}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$), s - odchylenie standardowe 10^{-10} ($m^2 \cdot s^{-1}$),
n - ilość pomiarów.

Wyniki dwuczynnikowej analizy rozrzutu

	A	B	AB	X	Z	Y
c	203,39	330,03	259,65	793,17	-	-
C = a c	248,26	402,64	316,77	967,67	179,41	1148,96
γ	$\frac{r_A - 1}{2}$	$\frac{r_B - 1}{2}$	$\frac{\gamma_A \gamma_B}{4}$	$\frac{r_A r_B - 1}{8}$	$\frac{N - r_A r_B}{95}$	$\frac{N - 1}{103}$
$\sigma_1^2 = \frac{C_1}{\gamma_1}$	124,13	201,32	79,19	120,96	1,89	
$\eta^2 = \frac{C_1}{C_V}$	0,177	0,287	0,226	0,690	0,156	1,000
$F_1 = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_Z^2}$	65,68	106,52	41,90	64		

T a b e l a 3

Wartości tabelaryczne dla danej ilości stopni swobody i poziomu istotności

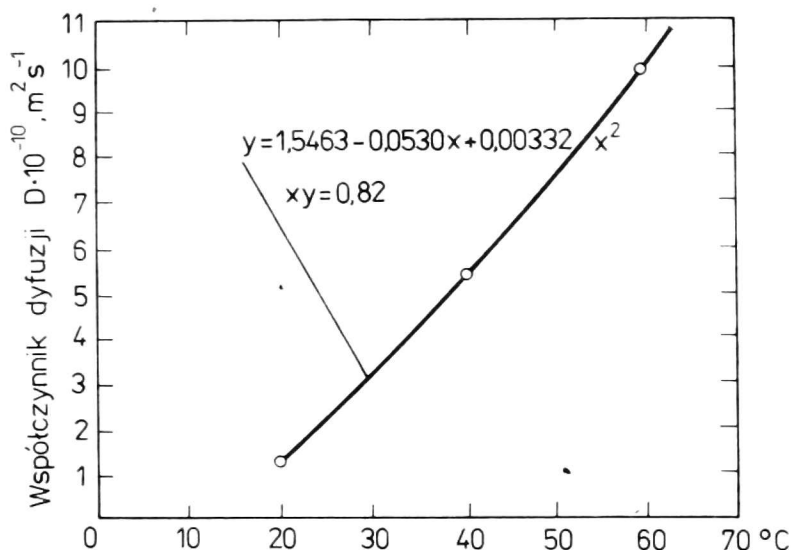
ν_2	ν_1	2	4	8	Poziom istotności %
		95	7,4	5,0	3,7

T a b e l a 4

Wyniki weryfikacji różnicy między średnimi wartościami współczynników dyfuzji

Weryfikowany kierunek	Temperatura °C	Wartość obliczona t	Ilość stopni swobody $n_1+n_2=\nu$	Wartość tabelaryczna $t_{0,01}$
Wzdłużny - promienio- wy	20	4,7	20	
	40	8,3	22	
	60	9,3	24	
Wzdłużny - styczny	20	5,7	19	
	40	10,4	22	3,8
	60	9,5	24	
Promieniowy - styczny	20	1,6	19	
	40	10,4	20	
	60	9,5	20	

Jak wynika z danych tabeli 2 i 3 obserwowane czynniki, a mianowicie temperatura, kierunek anatomiczny i ich interakcja znacznie przekracza poziom istotności 99,9%. Największy wpływ na współczynnik dyfuzji wywiera kierunek anatomiczny, a następnie temperatura. Dlatego też jest oczywiste, że także ich interakcja okazała się statystycznie istotna. Pomiedzy średnimi wartościami współ-



Rys.3. Zależność współczynnika dyfuzji wody od temperatury w kierunku wzdłużnym w przypadku impregnowanego drewna świerkowego

czynników dyfuzji wykonany był test t . Wyniki tej weryfikacji przedstawiono w tabeli 4.

Została potwierdzona statystycznie różnica średnich wartości współczynników dyfuzji pomiędzy kierunkami w każdej temperaturze z wyjątkiem kierunku promieniowego i stycznego w temp. 20°C .

4. DYSKUSJA

Podczas impregnacji próbek monomerem metakrylanu metylu powstały trudności, zwłaszcza z nasyceniem próbek drewna dojrzałego, jak przewidywano wcześniej. Zawartość polimeru w drewnie dojrzałym wynosiła średnio tylko 76%. Dlatego też próbki z drewna dojrzałego były wyłączone z dalszych badań. Teoretycznie maksymalna ilość monomeru metakrylanu metylu obliczona na podstawie wzoru Schandy-Proksch [16] wynosiła 177% w odniesieniu do drewna białego świerkowego. Podczas porównywania wartości współczynników dyfuzji wody z wartościami dla drewna nie impregnowanego najwyraźniejsza różnica przejawiała się w kierunku podłużnym we wszystkich trzech obserwowanych temperaturach. Podczas impregnacji próbek następowało wypełnienie przede wszystkim struktury makrokapilarnej, a mianowicie lumenu i szczelin międzykomórkowych, przez które odbywała się dyfuzja wody w kierunku wzdłużnym.

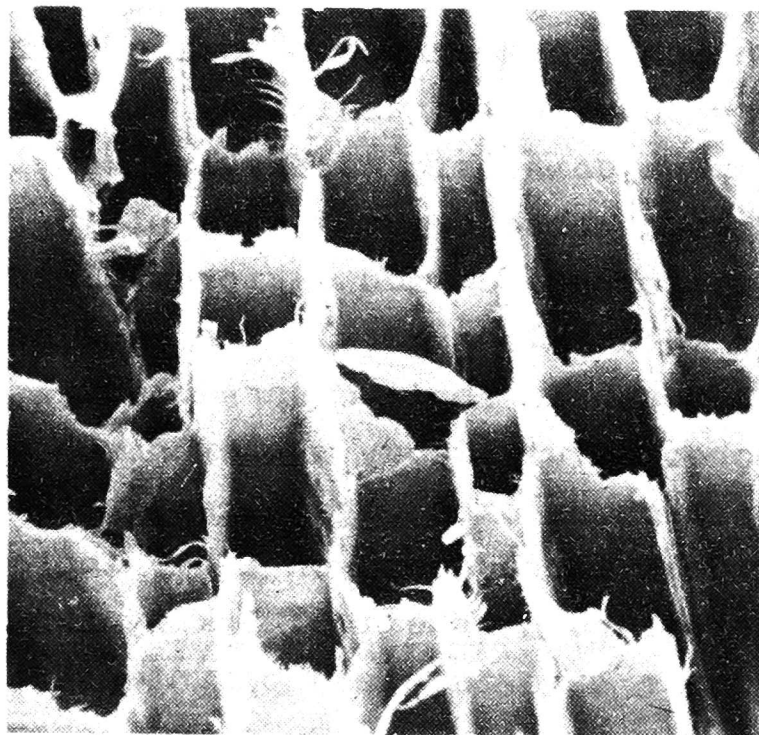
Mniej wyraźne różnice występowały przy dyfuzji wody w kierunku poprzecznym, w którym przeważała dyfuzja wody przez błony komórkowe. W kierunkach poprzecznych chodziło raczej o przepływ wody przez submikroskopowy układ kapilarny błon komórkowych, w których nie powinien znajdować się metakrylan metylu. Z tego powodu sprawność tego układu wobec dyfuzji wody nie była tak obniżona jak sprawność makrokapilarnego układu w kierunku wzdłużnym. Zakładaliśmy, że monomer metakrylanu metylu nie mógł przeniknąć do błon komórkowych i w ten sposób obniżyć sprawności submikroskopowe układu kapilarnego wobec dyfuzji wody w kierunkach poprzecznych. W celu sprawdzenia naszych założeń ustaliliśmy orientacyjnie zdolność do pęcznienia próbek impregnowanych i nie impregnowanych. Wyniki pęcznienia przedstawiono w tabeli 5. Jak wynika z tych danych wystąpiły pewne różnice w wartościach pęcznienia zarówno w kierunku promieniowym, jak i w stycznym, przy czym większe różnice występowały w kierunku stycznym.

T a b e l a 5

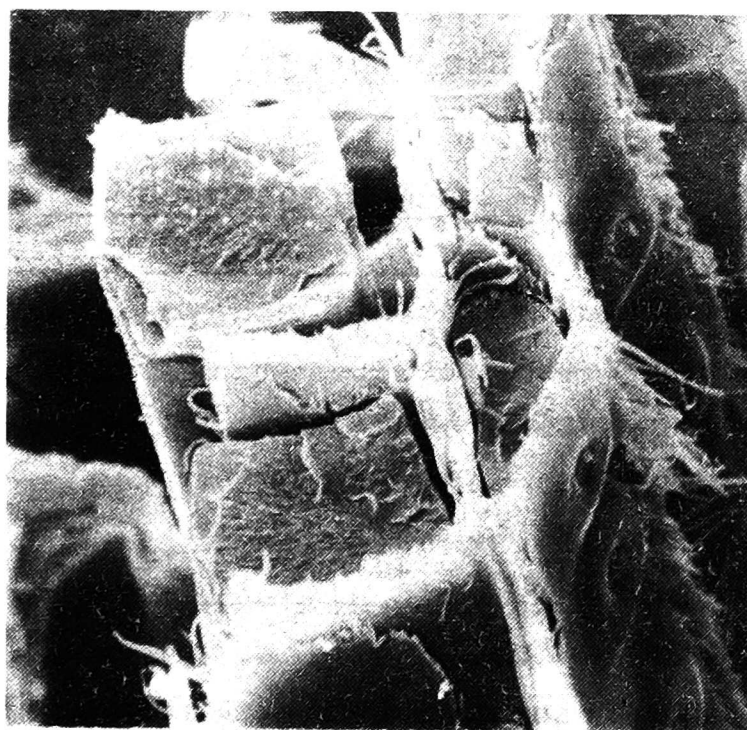
Wyniki pęcznienia próbek z drewna świerkowego, impregnowanych i nie impregnowanych

Wybiorcze charakterystyki statystyczne	Próbki impregnowane		Próbki nie impregnowane	
	kierunek			
	promieniowy	styczny	promieniowy	styczny
Średnia arytmetyczna, %	2,64	2,81	3,60	6,80
Odchylenie standardowe	0,670	0,542	0,325	0,463
Liczba pomiarów	11	12	6	6

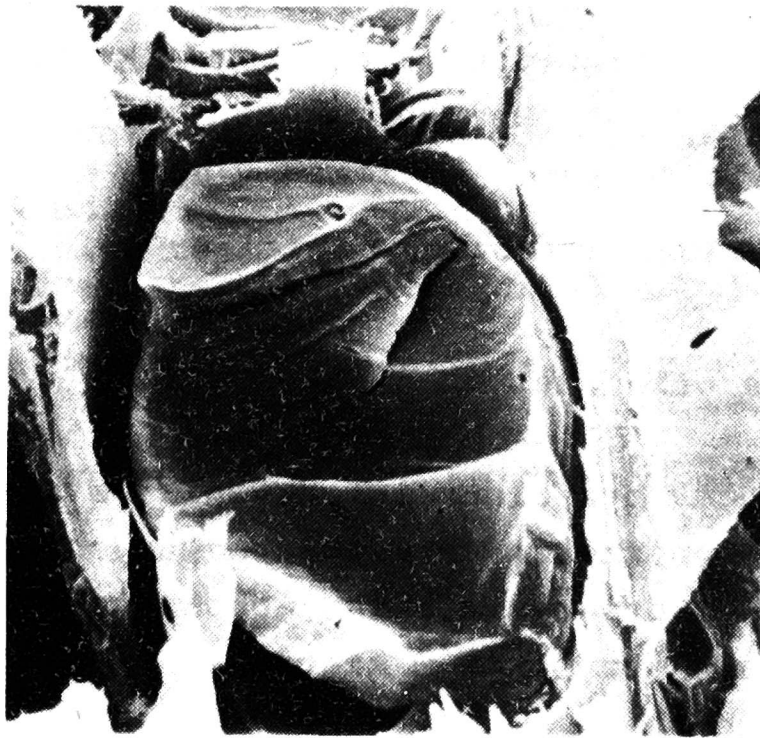
Można przyjąć wyjaśnienia Jokla, Pullmanna i Nečasnego [5], że polimer blokowy może jedynie w bardzo ograniczony sposób obniżyć reaktywność drewna wobec wody. Może jednak opóźniać absorpcję wody i w pewnym stopniu w sposób "mechaniczny" uniemożliwiać pęcznienie drewna w układzie: drewno-polimer. Jest mało prawdopodobne, że niskopolarny monomer przeniknął do submikroskopowej struktury błon komórkowych. Wskazują na to także rysunki 4-6 poprzecznych przekrojów impregnowanego polimetakrylanem metylu drewna świerko-



Rys. 4. Świerk naturalny, przekrój poprzeczny, powiększenie 370 x



Rys. 5. Świerk impregnowany polimetakrylanem metylu, przekrój poprzeczny, powiększenie 750 x



Rys. 6. Świerk impregnowany polimetakrylanem metylu, przekrój poprzeczny, powiększenie 1500 x



Rys. 7. Świerk impregnowany polimetakrylanem metylu, przekrój popodłużny, powiększenie 320 x

wego, które przytacza Nečesaný [5]. Z rysunków tych wynika, że polimetakrylan metylu wypełnia jedynie luminy i przestrzenie międzykomórkowe drewna świerkowego, a nie przenika do błon komórkowych, co potwierdza zasadność naszych założeń.

5. WNIOSKI

Na podstawie osiągniętych wyników możemy wyprowadzić następujące wnioski:

1. Dyfuzja wody przebiega intensywniej w kierunku wzdłużnym niż w kierunkach poprzecznych w obserwowanych temperaturach.

W porównaniu z drewnem nie impregnowanym nastąpił wyraźny spadek dyfuzji przede wszystkim w kierunku wzdłużnym, a mniej w kierunkach poprzecznych.

2. Dyfuzja wody wzrastała wraz z temperaturą. Wyraźniejsze różnice występowały między temperaturami w kierunku wzdłużnym, chociaż średnia wartość współczynnika dyfuzji w temperaturze 60°C w przybliżeniu była 5,7 razy większa niż w temperaturze 20°C. W kierunkach promieniowym i stycznym przy podobnym porównaniu jego wartość wzrosła w przybliżeniu tylko 1,7 raza. Zależność współczynników dyfuzji wody od temperatury najlepiej przedstawiając krzywe typu parabolicznego.

3. Dwuczynnikowa analiza rozrzutu o nierównej ilości obserwacji potwierdziła statystycznie istotny wpływ temperatury i kierunków anatomicznych na dyfuzję wody. Wpływ podanych czynników, jak również ich interakcja okazały się istotne na poziomie 99,9%.

Została potwierdzona statystycznie różnica między średnimi wartościami współczynników dyfuzji wody z wyjątkiem różnicy między kierunkami promieniowym i stycznym w temperaturze 20°C.

LITERATURA

1. Babbit J. D.: More on application of Fick's laws. Wood Science 9, 4, 1974, s.149-152.
2. Bramhall G.: Fick's laws and bound - water diffusion. Wood Science 8, 3, 1976, s.153-161.
3. Bramhall G.: Letters to the Editor. Wood Science 9, 1, 1977, s.3-6.

4. Fabisiak E. Fabisiak H, Raczkowski J.: Ocena przydatności drewna krajowych gatunków do wyrobu kompozytów drzewnych. Materiały z III Sympozjum; Modyfikacja Drewna, Poznań 1981, s.101-118.
5. Jokel J. Pullmann M. Nečasný V.: Uloženie syntetického polymeru v DPL. Drevársky Výskum, 19, 1, 1974, s.23-27.
6. Kandell A. E.: Beta-Ray determination of interincremental density variation in wood - Plastics Composites. Wood Science, 12, 1, 1979, s.59-64.
7. Kurjatko S.: Vplyv teploty a anatomickej orientacie na difúziu vody cez drevo smreka (*Picea excelsa* L.). Drevársky Výskum, 19, 2, 1974, s.93-103.
8. Kurjatko S. Ladomerský J. Jokel J.: Difúzia vody cez bunkové blany smreka (*Picea excelsa*, K.). Zborník vedeckých prac Drevárskej fakulty Zvolen, 1975, s.117-125.
9. Kurjatko S. i in.: Vlhkostné a sorpčné vlastnosti dreva a drewných materiálov. Výskuná správa. Zvolen 1980.
10. Kurjatko S. Lawniczak M. Krutel F.: Dyfuzja pary wodnej przez kompozyt drewno-polistyren. Materiały z III Sympozjum: Modyfikacja drewna. Poznań 1981.
11. Lawniczak M. Walentynowicz T.: Lignomer właściwości i zastosowanie. Akademia Rolnicza w Poznaniu. Poznań 1979.
12. Plochinskij N. A.: Priručka matematickej štatistiky. Bratislava, Nakladatelstvo ALEA, 1968, s.100.
13. Rosen H. N.: Diffusion theories and pair matching of samples. Wood Science 9, 1, 1976, s.1-3.
14. Rosen H. N.: Exponential dependency of moisture diffusion coefficient on moisture content. Wood Science 8, 3, 1976, s. 174-179.
15. Rosen H. N.: The influence of external resistance on moisture adsorption rates in wood. Wood and Fiber 10, 1978, s. 218-228.
16. Schaudy R. Proksch.: Untersuchung verschiedener Hölzer auf ihre Eignung zur Herstellung von dimensionsstabilen Holz-Kunststoff-Kombinationen. Holzforschung und Holzverwertung 32, 2, 1980, s.25-35.
17. Stamm A. J.: Bound-Water Diffusion into Wood Fiber Direction For.Prod. J., 9, 1959, s.27.
18. Yokota T.: Concentration - dependent diffusion of desorption Water through the cell of wood. Res. Soc. 8, 1962, s.192.

С. Курьятко

ДИФФУЗИЯ ВОДЫ ЧЕРЕЗ ПИХТОВУЮ ДРЕВЕСИНУ
МОДИФИЦИРОВАННУЮ МЕТИЛОВЫМ МЕТАКРИЛАТОМ

Р е з ю м е

Целью труда было исследование диффузии воды через пихтовую древесину модифицированную метиловым метакрилатом. Образцы пропитывали по вакуумно-напорному методу, а полимеризацию проводили порадационному методу.

Установлено, что диффузия воды происходит быстрее в продольном направлении, чем в поперечных направлениях. Модификация приводит к более сильному снижению диффузии в продольном направлении, чем в поперечных направлениях. Существует четкая параболическая зависимость между коэффициентом диффузии и температурой воды.

S. Kurjatko

WATER DIFFUSION THROUGH SPRUCE WOOD
MODIFIED WITH METHYL METHACRYLATE

S u m m a r y

The aim of the work was to investigate water diffusion through spruce wood modified with methyl methacrylate. The samples were imbibed using the vacuum-pressure method, while polymerization was performed by the radiation method.

It has been found that the water diffusion runs quicker in longitudinal than in transversal directions. The modification leads to a greater decrease of diffusion in longitudinal direction than in transversal ones. A distinct parabolic relationship occurs between the diffusion coefficient and the water temperature.