

MODYFIKACJA DREWNA MOCZNIKIEM

Władimir A. Szamajew

Instytut Techniczno-Leśny w Woroneżu

1. GENEZA ZAGADNIENIA

Zasadnicze kierunki modyfikacji drewna są oparte na wypełnieniu drewna czynnikiem modyfikującym (metody chemiczne, termochemiczne i radiacyjno-chemiczne) [7, 24, 25] albo też na jego ścieśnieniu (metody termomechaniczne i chemiczno-mechaniczne) [2, 3, 11, 14, 27].

Chemiczno-mechaniczną modyfikację drewna przeprowadza się obecnie dwoma metodami różniącymi się stosowanym plastyfikatorem: mocznikiem i amoniakiem [14, 27]. Metoda ta jest oparta na teorii prasowania drewna opracowanej przez Chuchrianskiego [2], dającej się sformułować następująco: gęstość drewna wszystkich rodzajów można zwiększyć przez ścieśnianie o ile nie naruszy to struktury komórek: prasowanie drewna przeprowadza się w poprzek włókien, przy czym drewno gatunków liściastych pierścieniowo-naczyniowych i iglastych prasuje się w kierunku promieniowym, natomiast drewno gatunków rozpierschłonaczyniowych - w kierunku stycznym i promieniowym. Drewno prasuje się w stanie uplastycznionym, po czym suszy się je i ochładza w celu utrwalenia kształtu.

Proces ścieśniania drewna składa się z trzech zasadniczych etapów. W pierwszym z nich drewno uplastycznia się, w drugim - zwiększa się jego gęstość, w trzecim zachodzi utrwalenie nabytych właściwości [1].

Badano otrzymywanie drewna prasowanego uplastycznianego wstępnie mocznikiem tzw. destam [5]. Proces otrzymywania destamu składa się z kilku etapów. Pierwszy z nich polega na nasycaniu drewna roztworem mocznika wskutek czego drewno staje się plastyczne [15]. W drugim etapie drewno jest poddane kolejno ścieśnianiu i suszeniu lub też obydwu tym procesom równocześnie [17, 19]. W tym opracowaniu analizowano tylko suszenie z równoczesnym ścieśnianiem.

Jest to najnowocześniejsza technologia otrzymywania drewna modyfikowanego. W trzecim etapie zachodzi termochemiczna stabilizacja rozmiarów otrzymanego drewna prasowanego i utrwalenia właściwości wytrzymałościowych [18].

2. NIEKTÓRE ZASADY NASYCANIA I PLASTYFIKACJI DREWNA ROZTWOREM MOCZNIKA

Podczas sorpcji roztworu mocznika ilość mocznika wprowadzanego do drewna jest proporcjonalna do stężenia roztworu [10]. Wynika stąd, że włókna drzewne są w jednakowym stopniu przenikalne dla cząsteczek wody i mocznika. Stężenie roztworu nasycającego wynosi 30%, przy nasycaniu w kąpielach gorąco-chłodnych oraz 40% - przy nasycaniu w wirówce. W zależności od początkowej wilgotności drewna możliwe jest nasycanie według mechanizmu kapilarnego lub dyfuzyjnego. W przypadku drewna o wilgotności 12% proces nasycania kapilarnego zależy od czasu nasycania i kierunku przebiegu włókien (rys. 1).

Nasycanie w kierunku promieniowym przebiega intensywniej niż w kierunku stycznym. Ilość roztworu wchłonięta w ciągu pierwszej doby w kierunku wzdłużnym przewyższa ilość roztworu wchłonięta w kierunku promieniowym 9,1 razy, a w kierunku stycznym - 10 razy. W ciągu dalszego nasycania ten stosunek ustala się i wynosi dla kierunku promieniowego 7,8, a dla stycznego - 9,5. Istnieje funkcjonalna zależność między ilością mocznika wprowadzonego do próbki a ilością wchłoniętego roztworu, co potwierdza wniosek o równoczesnym przenikaniu do drewna cząsteczek mocznika i wody.

Dane dotyczące wchłaniania roztworu mocznika (rys. 1) są zgodne z ustalonymi doświadczalnie szybkościami nasycania drewna brzozonego (tab. 1).

Podczas pierwszej doby nasycania szybkość jest maksymalna we wszystkich kierunkach. W ciągu 2, 3 i 4 doby zmniejsza się ona ok. 6-8-krotnie, a następnie utrzymuje na stałym poziomie wynosząc dla kierunku promieniowego, stycznego i wzdłużnego odpowiednio 0,54, 0,50 i 3,9 mm/dobę.

Dyfuzja cząsteczek mocznika do drewna o wilgotności 50% zachodzi nieznacznie szybciej niż w przypadku nasycania kapilarnego (tab. 2), Szybkość dyfuzji ustala się już po 2-3 dobach nasycania

i wynosi w kierunku promieniowym, stycznym i wzdłużnym odpowiednio 0,6, 0,5 i 4,7 mm/dobę. Trzeba tu zauważyć, że w przypadku nasycania dyfuzyjnego przenikanie czynnika modyfikującego wzdłuż włókien przebiega 8-9-krotnie szybciej niż w poprzek.

Po nasyceniu drewna 30-procentowym roztworem mocznika zawartość roztworu mocznika w drewnie wynosi 19-20% w stosunku do całej wody w drewnie i 26-29% w stosunku do wody wolnej (tab. 3). Tak więc w wyniku nasycania dyfuzyjnego stężenie mocznika w drewnie i w roztworze jest jednakowe. Dane te wykorzystuje się do obliczania czasu nasycania niezbędnego do uzyskania żądanej zawartości mocznika w drewnie. Badania wykazały, że zawartość mocznika potrzebna do osiągnięcia plastyfikacji wynosi 10-15% w stosunku do drewna absolutnie suchego.

Mocznik wprowadzony do drewna zmienia jego właściwości. Absorpcja wody i pary wodnej zmniejsza się o 20-40%, a pęcznienie zmniejsza się o 40-50%. Wytrzymałość na ściskanie wzdłuż włókien i twardość obniżają się średnio o 20%, a wytrzymałość na ściskanie i twardość w kierunku promieniowym i stycznym zmniejszają się odpowiednio 1,5-2 razy. Oznacza to, że podatność drewna na odkształcanie w poprzek włókien zwiększa się znacznie.

Mechanizm plastyfikacji drewna mocznikiem jest zbliżony do mechanizmu działania plastyfikatorów na polimery [10] i polega na rozrywaniu wiązań wodorowych usieciowanej matrycy ligno-celulozowej. Równocześnie zachodzi rozerwanie wiązań estrowych hemiceluloz i ligniny z wytworzeniem karbaminianów oraz połączeń ligniny z mocznikiem dzięki reaktywności karbonylowych i hydroksylowych grup ligniny. W niewielkim stopniu zachodzi także destrukcja wiązań estrowych celulozy z hemicelulozami z wytworzeniem karbaminianów celulozy (tab. 4).

Plastyfikacji ulega głównie lignina i hemicelulozy. W roztworze mocznika drewno bardziej pęcznieje niż w wodzie, w przybliżeniu tak jak w 25-procentowym roztworze amoniaku. W nasyconym drewnie zwiększa się 2-3-krotnie ilość substancji ekstrahowanych wodą i mieszaniną alkoholowo-benzenową, wśród nich jest także 2% ligniny.

Plastyfikacja drewna jest więc procesem fizykochemicznym, w którym mocznik rozmiękcza włóknistą strukturę drewna i umożliwia przesuwanie się względem siebie mikrofibryl celulozy bez destrukcji. Plastyfikujące działanie mocznika przejawia się w podwyż-

T a b e l a 3

Stężenie roztworu mocznika wewnątrz próbki po nasycaniu dyfuzyjnym

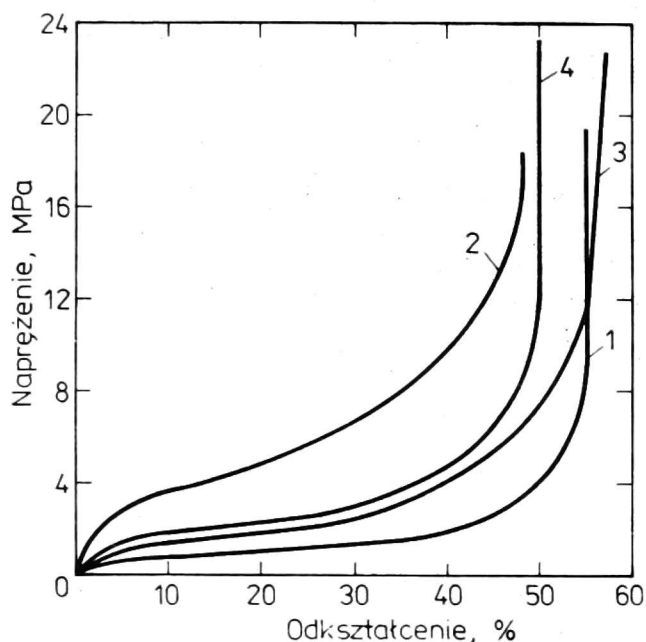
Czas nasycania doby	Ilość wchłonię- tego mocznika g	Zawartość mocznika (%) w stosunku do całkowitej wody zawartej w próbce	Zawartość mocznika (%) w stosunku do wody wolnej zawar- tej w próbce
2	2,05	18,5	26,4
5	2,45	19,4	27,8
7	2,66	19,5	28,0
9	2,57	20,0	29,4
12	3,02	20,5	29,6

T a b e l a 4

Zawartość mocznika w drewnie i jego składnikach po obróbce
20-procentowym roztworem mocznika

Rodzaj substancji	Zawartość mocznika %
Drewno modyfikowane mocznikiem po ekstra- kcji wodą i mieszaniną alkoholowo-ben- zenową	1,02
Lignina	1,78
Celuloza	0,38
Hemiceluloza	0,62

szonej temperaturze; 343–383°C. Podczas ściskania drewna osiki w poprzek włókien w kierunku promieniowym (rys. 2) granica wymuszonej elastyczności drewna nasyconego po nagraniu obniża się z 4 MPa do 1,5 MPa, a odkształcenie odpowiadające tej elastyczności wzrasta z 45% do 55%.



Rys. 2. Wykres „odkształcenie-naprężenie” dla drewna osiki
 1 - nasyconego i parowanego, 2 - nasyconego, 3 - nasyconego i nagrzanego, 4 - parowanego

3. PROBLEMY ZWIĄZANE ZE ŚCIEŚNIANIEM DREWNA MODYFIKOWANEGO

Badania mikrostruktury różnych gatunków drewna ściskanego w kierunku stycznym i promieniowym wykazały, że w przypadku drewna iglastego i liściastego, pierścieniowo-naczyniowego głównym elementem wytrzymałościowym przeciwdziałającym ściskaniu w poprzek włókien są strefy drewna późnego, składające się z komórek grubościennych. Wpływ promieni rdzeniowych jest mniejszy. W przypadku gatunków rozpierchłonaczyniowych wpływ drewna późnego jest nieznaczny, a za wytrzymałość drewna odpowiedzialne są promienie rdzeniowe. Wynika stąd, że w celu otrzymania drewna prasowanego o najmniejszej ilości mikropęknięć należy prasować drewno gatunków rozpierchłonaczyniowych w kierunku stycznym. Ogólnie do ścieśniania w poprzek włókien lepiej nadaje się drewno gatunków rozpierchłonaczyniowych. Za ścieśnianiem w kierunku stycznym przemawia i to, że odkształcenie poprzeczne przy ściskaniu jest dwukrotnie mniejsze niż przy ściskaniu w kierunku promieniowym, gdyż promienie rdzeniowe pełnią rolę zbrojenia.

Tak więc drugie założenie teorii Chuchrianskiego można sformułować następująco: „Drewno prasuje się w poprzek włókien, przy czym gatunki iglaste i liściaste pierścieniowo-naczyniowe - w kierunku promieniowym, a gatunki rozpierchłonaczyniowe - w kierunku stycznym”.

Podczas plastyfikacji drewna przemiany zachodzą głównie na poziomie molekularnym i submikroskopowym, tj. na poziomie globul ligniny i fibryl celulozy w warstwach ścianki komórkowej.

Podczas prasowania i suszenia drewna zmiany zachodzą na poziomie mikroskopowym, tj. w ścianach komórkowych i na poziomie makroskopowym, tj. w konfiguracji naczyń i komórek oraz konfiguracji przyrostów rocznych i promieni rdzeniowych.

Prasownie drewna przeprowadza się zazwyczaj przy użyciu znacznej siły, zapewniającej odkształcenie w kierunku działania siły do 50% początkowych rozmiarów. Materiał przechodzi przy tym przez różne stadia: odkształcenia, osłabienia i umocnienia. W próbce swobodnej przy ściskaniu w poprzek włókien bez odpowiedniej formy powstaje wiele odkształceń: nagniatanie, ściskanie, prasowanie, pełzanie. Wszystkie te odkształcenia mają po kilka składowych: quasi-sprężystą, opóźnioną sprężystą, trwałą (nieodwracalną). Podczas prasowania w różnych warunkach jedno składowe mogą przekształcać się w inne.

Podczas prasowania drewna w poprzek włókien zmieniają się znacznie poprzeczne wymiary próbki. Dynamikę takiego procesu w ściskanym promieniowo drewnie brzożowym przy różnej wilgotności przedstawiono na rysunku 3. Średnie wartości odkształceń poprzecznych (wzrost rozmiarów w kierunku stycznym w stosunku do odkształcenia ściskania w kierunku promieniowym) podano w tabeli 5.

Odkształcenie poprzeczne w ściskanym drewnie rośnie wskutek nasycenia mocznikiem o 20-25% (rys. 3). Charakterystyczne, że przy tej samej wilgotności wzrost gęstości podczas nasycania ma zbliżoną wartość (około 20%). Można więc założyć, że nasycenie drewna mocznikiem nie wpływa istotnie na odkształcenia poprzeczne.

Odkształcenie poprzeczne rozwija się według zależności opisanej krzywą z dwoma przegięciami. W przypadku drewna modyfikowanego przegięcia zaznaczone są wyraźniej. Można zauważyć, że 5-krotnie zmniejszenie wilgotności powoduje wzrost odkształcenia poprzecznego o 51-58%. Efekt ten jest 2,3 razy większy od efektu wywołanego modyfikowaniem. Odkształcanie jednoosiowe badano w dwóch wariantach: przy stałej szybkości obciążania i przy stałej szybkości odkształcania. W pierwszym przypadku naprężenie w próbce rosło z szybkością od 1,36 do 54,50 kPa/s. Główne informacje otrzymane przy szybkościach obciążania 2,725 i 27,25 kPa/s dla drewna naturalnego i nasyconego mocznikiem przedstawiono na rysunku 4.

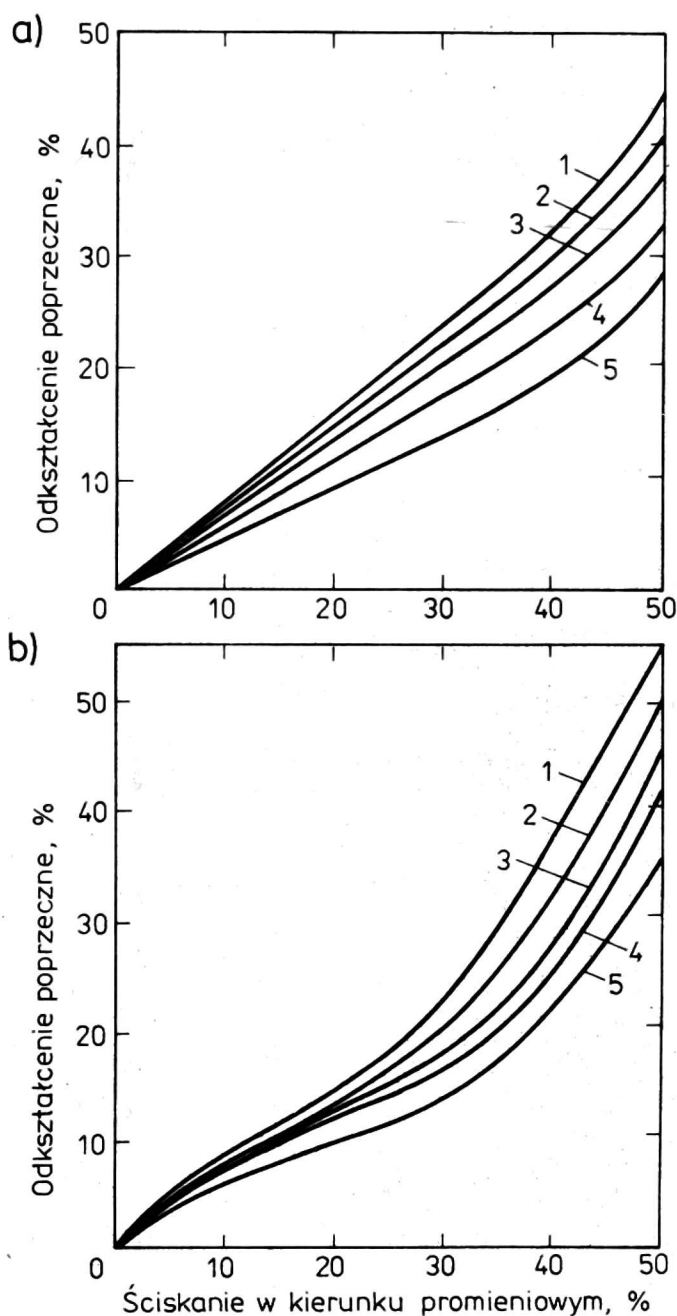
Odkształcenia poprzeczne drewna brzoźowego podczas ściskania
w kierunku promieniowym

Rodzaj próbek	Wilgotność próbek, %				
	5	10	15	20	25
	Odkształcanie poprzeczne wyrażone jako część odkształcenia ściskania				
Drewno naturalne	0,71	0,64	0,58	0,51	0,47
Drewno nasycone mocznikiem	0,87	0,80	0,73	0,67	0,55

Na przebieg procesu ściskania jednoosiowego nie wpływa 10-krotny wzrost szybkości obciążania, niezależnie od obecności czynnika modyfikującego. Różnice pojawiły się między przebiegiem krzywych obrazujących odkształcenia powrotne po odciążaniu. Próbki, które były szybciej obciążane wykazują wówczas większe odkształcenia sprężyste, co odpowiada posiadanym informacjom.

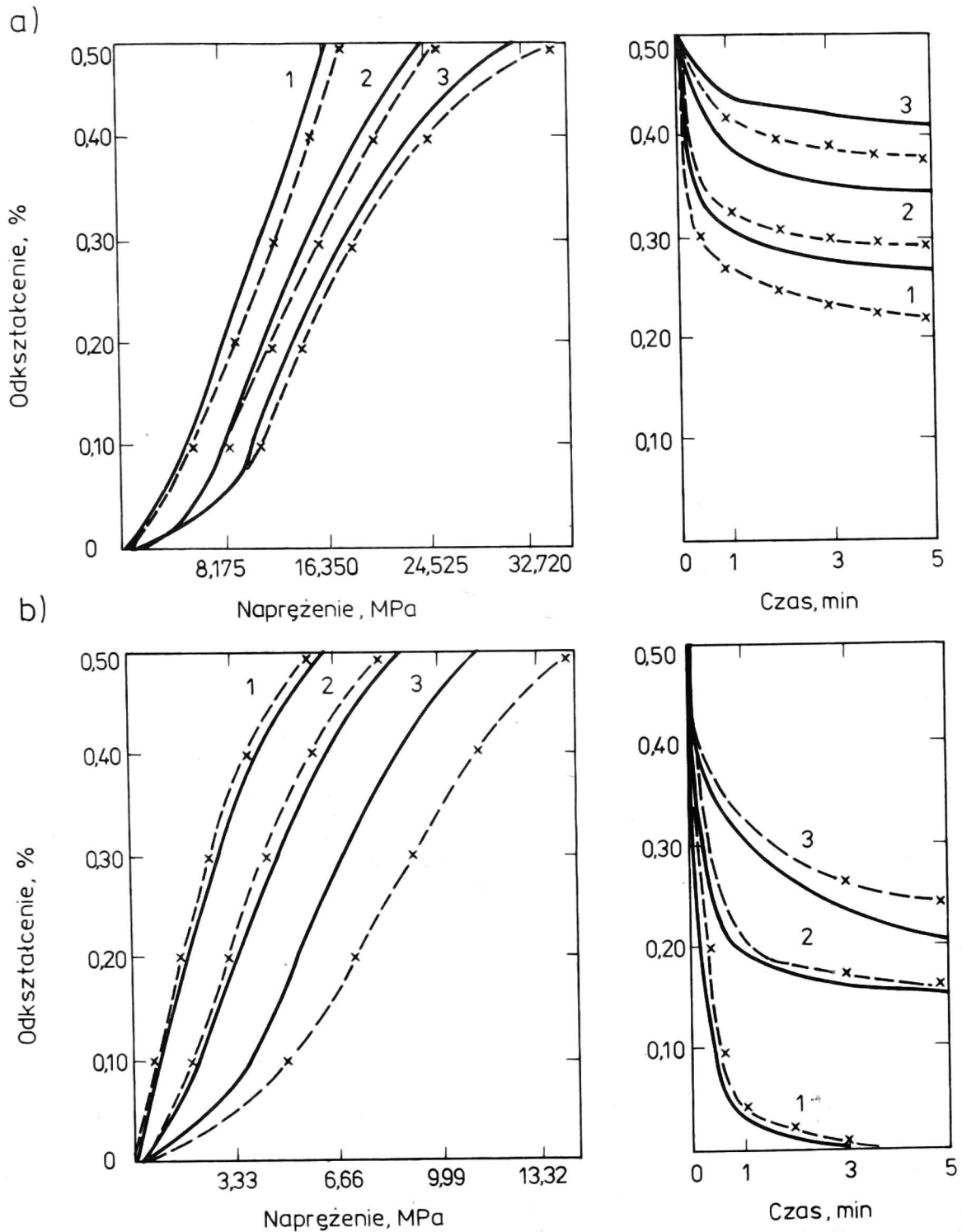
Wpływ gęstości na odkształcenia drewna badano na próbkach nienasyconych (rys. 5). Wzrost gęstości o 6,3% powoduje zwiększenie o 20% siły niezbędnej do sprasowania i o 15,1% powrotnego odkształcenia sprężystego.

Przy stałej szybkości odkształcania naprężenia w drewnie rosną w trzech stadiach. Graficznie wyraża to krzywa przedstawiona na rysunku 6. Modyfikacja drewna nie wnosi tu zasadniczych zmian do dynamiki procesu odkształcania. Daje się jednak zauważyć, że nasywanie mocznikiem zmniejsza czułość procesu na wilgotność próbki. W przypadku drewna modyfikowanego krzywe naprężeń układają się bliżej siebie. O wiele istotniejsze różnice występują w procesie sprężystego powrotu po odciążaniu próbek (rys. 7). Dla próbek ściskanych aż do osiągnięcia połowy swoich wymiarów początkowych, przy stałej szybkości odkształcania, wpływ czynnika modyfikacji jest o 100% wyższy od wpływu wilgotności. Jest więc on decydujący.



Rys. 3. odkształcenie poprzeczne podczas prasowania w kierunku promieniowym drewna: a - naturalnego, b - nasyconego mocznikiem o wilgotności: 1 - 5%, 2 - 10%, 3 - 15%, 4 - 20%, 5 - 25%

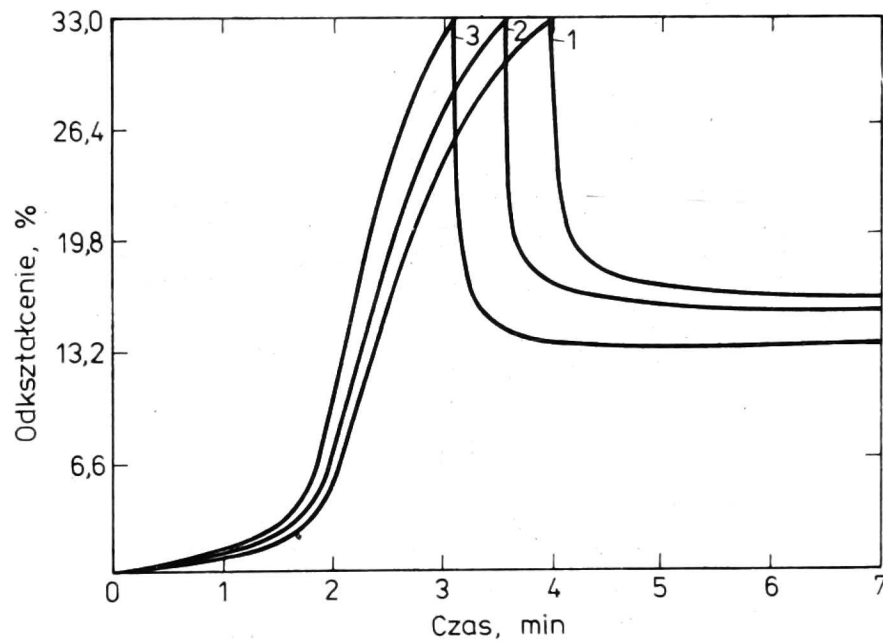
Pozornie sprężyste odkształcenia drewna o wilgotności co najmniej 20% stają się głównym typem odkształceń pod wpływem nasycania mocznikiem. Wymiary próbki są w pełni odwracalne nawet w temperaturze pokojowej. Zatem dla drewna nasyconego mocznikiem, o wilgotności nie mniejszej od punktu nasycenia włókien, odkształcenia poprzeczne, a także podstawowe odkształcenia w kierunku działania siły są odwracalne niezależnie od warunków obciążania, tj. niede-



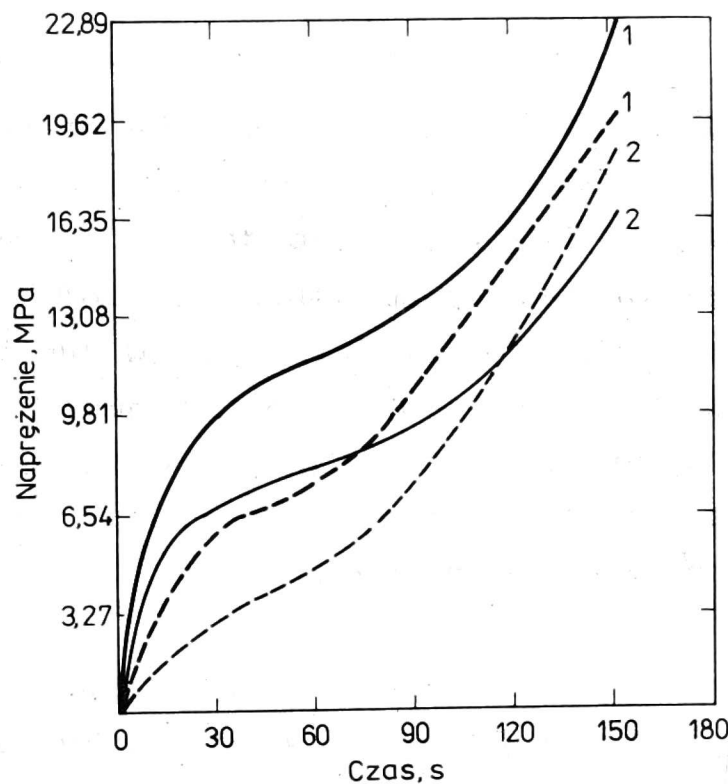
Rys. 4. Odkształcenia drewna: a - naturalnego, b - nasyconego mocznikiem, o wilgotności: 1 - 25%, 2 - 15%, 3 - 5%, przy szybkości obciążenia 2,725 kPa/s - linie ciągłe i 27,25 kPa/s - linie przerywane

strukcyjne. W tym przypadku modyfikacja drewna mocznikiem sprzyja wzrostowi odkształceń poprzecznych przy równoczesnym wzroście zdolności do pozornie sprężystego powrotu.

Obniżenie granicy sprężystości przy ścisnaniu drewna plastyfikowanego mocznikiem (rys. 2) pozwala łączyć stadium ścieśniania i suszenia drewna zarówno w miejscu, jak i w czasie [17]. Połącze-

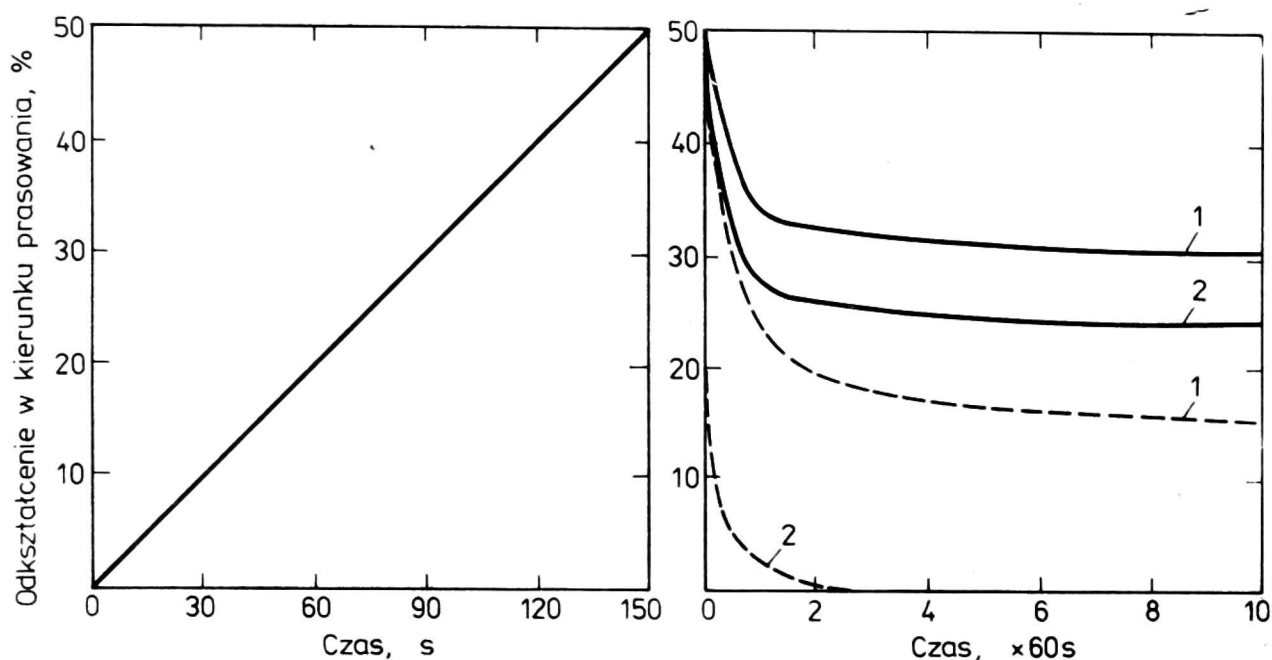


Rys. 5. Przebieg odkształcania drewna podczas ściskania o 1/3 i po odciążeniu w zależności od gęstości: 1 - 650 kg/m³, 2 - 628 kg/m³, 3 - 609/m³



Rys. 6. Napężenie w drewnie podczas prasowania ze stałą szybkością w zależności od wilgotności: 1 - 10%, 2 - 20%. Linie ciągłe - drewno naturalne, linie przerywane - drewno nasycone mocznikiem

nie tych stadiów znacznie skraca i upraszcza technologię otrzymywania destamu, zmniejsza ilość operacji transportowych, pozwala zmechanizować proces otrzymywania drewna modyfikowanego. Drewno



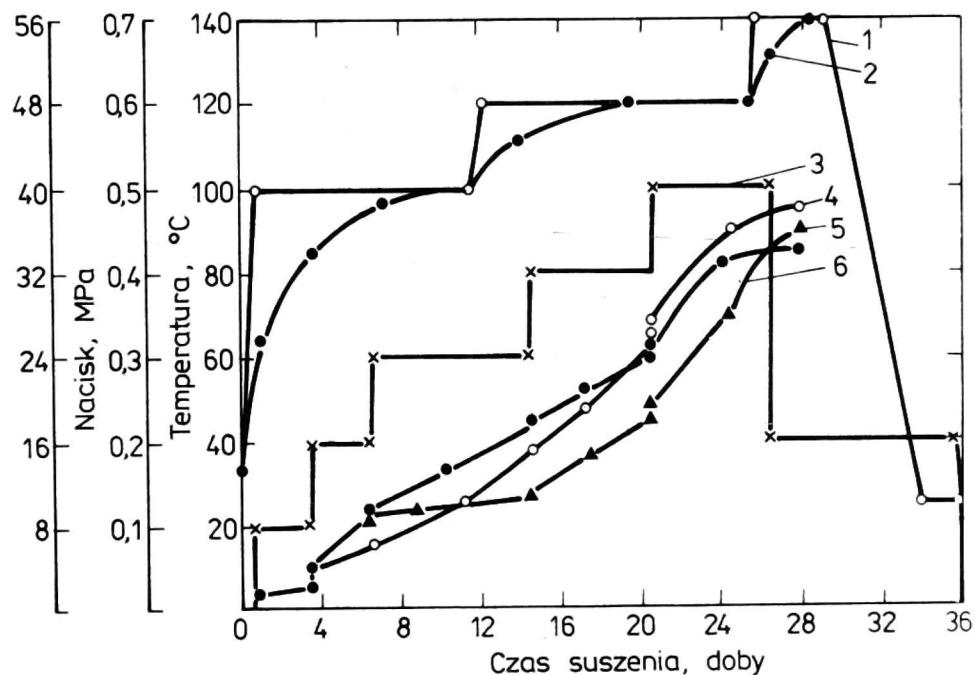
Rys. 7. Sprężyste odkształcenie powrotne drewna naturalnego (linie ciągłe) i nasyconego mocznikiem (linie przerywane) sprasowanego przy wilgotności: 1 - 10%, 2 - 20% i przy stałej szybkości odkształcania $6,7 \cdot 10^{-5}$ m/s

plastyfikowane mocznikiem (10-15% w stosunku do masy suchego drewna) o wilgotności 50-55% suszy się pod niewielkim ciśnieniem 0,5-0,8 MPa do wilgotności 3-5%. Gęstość drewna rośnie przy tym do 1000-1200 kg/m³. Drewno należy ścieśniać w kierunku stycznym, ponieważ granica sprężystości przy ściskaniu w tym kierunku jest niższa niż przy ściskaniu w kierunku promieniowym [8].

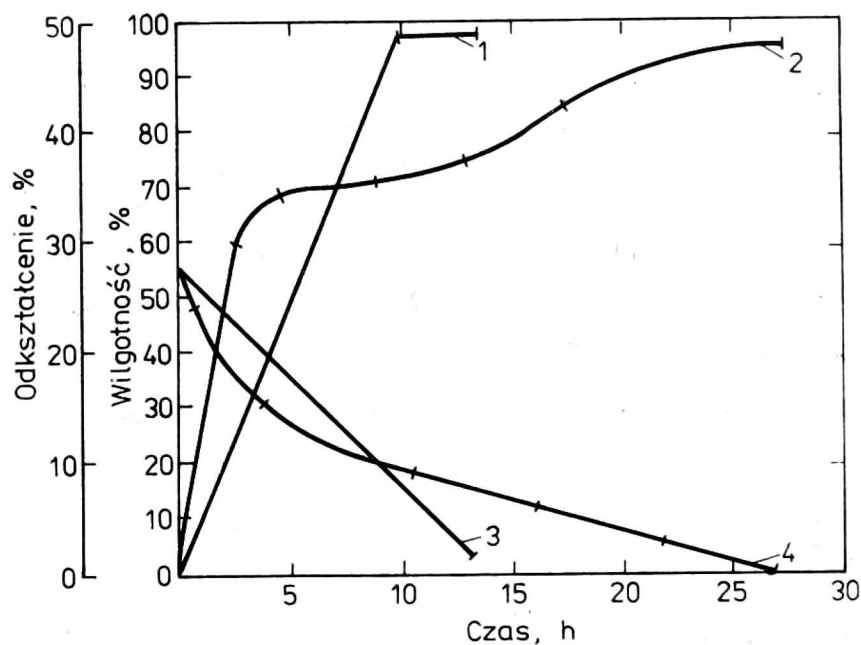
Stosowanie ciśnienia o rząd wielkości mniejszego niż przy ściskaniu drewna innymi metodami pozwala otrzymać materiał wyższej jakości charakteryzujący się podwyższonymi właściwościami wytrzymałościowymi.

Stała obecność plastyfikatora w drewnie pozwala podwyższać ciśnienie nie od razu, jak na przykład w przypadku plastyfikacji amoniakiem [9], a stopniowo w miarę postępowania suszenia (rys. 8).

Założony stopień ścieśniania winien być osiągnięty podczas wysychania drewna do wilgotności 15-20% (rys. 9), ponieważ przy niższej wilgotności odkształceniom towarzyszy powstawanie w drewnie mikropęknięć. Odkształcenie technologiczne zależy liniowo od obciążenia i jest wyznaczone przez stopień plastyczności materiału (rys. 10). Stadium limitującym jest suszenie, które określa szybkość odkształcania drewna.

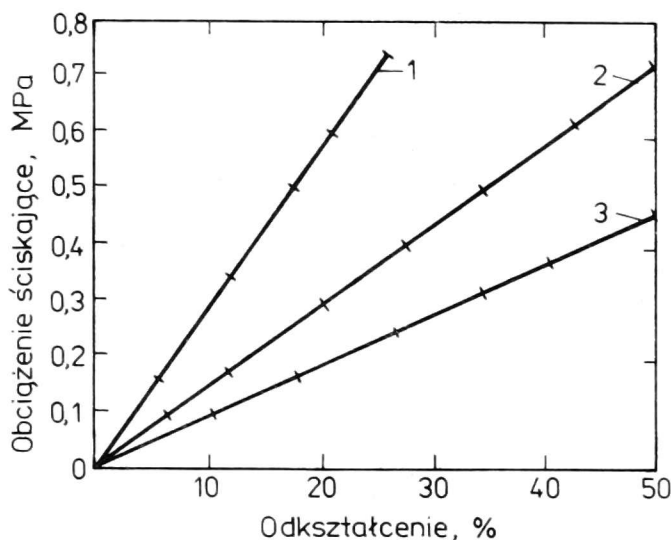


Rys. 8. Zmiany parametrów technologicznych w dwuetapowej metodzie otrzymywania destamu: 1 - temperatura w urządzeniu, 2 - temperatura wewnątrz drewna, 3 - ciśnienie prasowania, 4 - odkształcenie



Rys. 9. Zmiany wilgotności (3,4) i odkształceń technologicznych (1,2) w zależności od czasu obciążania (1,3 - drewno plastyfikowane mocznikiem, 2,4 - drewno plastyfikowane amoniakiem)

Szybkość odkształcania jest proporcjonalna do obciążenia i charakterystyczna dla każdej metody otrzymywania drewna modyfikowanego. Podczas prasowania metodami trój etapowymi (uplastycznianie, ściśnięcie, suszenie) np. metodą Chuchrianskiego szybkość odkształcania wynosi 10-15 mm/min, w dwuetapowej metodzie otrzymywania lignomonu - 0,015 mm/min, w dwuetapowej metodzie otrzymywa-



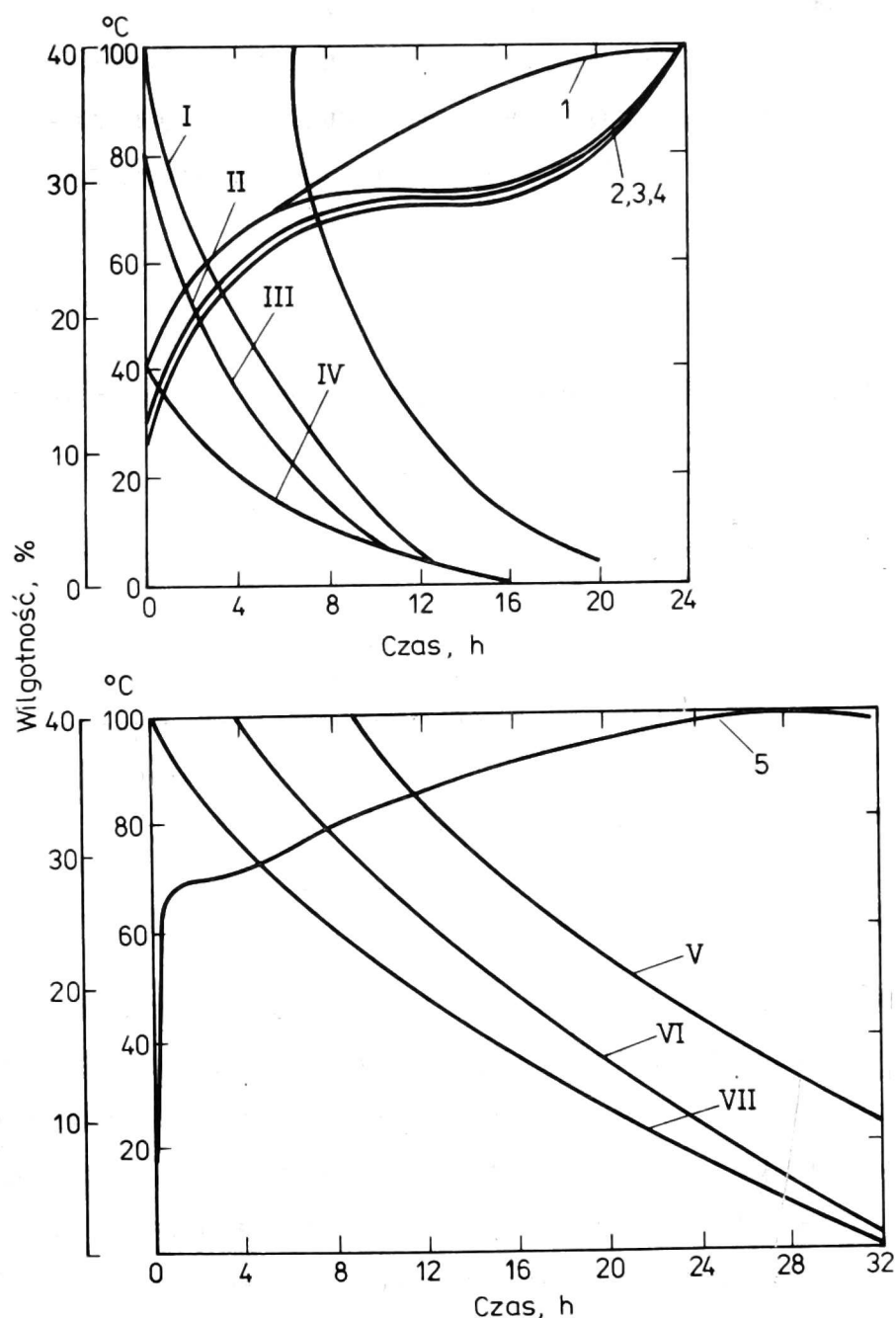
Rys. 10. Zależność odkształcenia od ciśnienia prasowania przy wartości mocznika w drewnie: 1 - 5%, 2 - 12%, 3 - 20%

nia destamu - 0,03 mm/min (przy konwekcyjnym suszeniu). Wzrost szybkości odkształcania jest osiągnięty dzięki dwukrotnemu skróceniu czasu suszenia. Przy otrzymywaniu lignamonu [9] drewno odkształca się w początkowym etapie procesu, a suszenie następuje już materiału ścięsnionego, który schnie wolniej. Przy otrzymywaniu destamu drewno ścięsnione powstaje na końcu procesu i suszenie przebiega szybciej. Właśnie w tym przypadku zostaje osiągnięte całkowite połączenie etapów ścięsniania i obróbki hydrotermicznej. Wzrost szybkości odkształcania powiązano z zastosowaniem intensywnych metod suszenia. Zastosowanie suszenia prądami wysokiej częstotliwości, suszenia próżniowego [4], impulsowo-próżniowego [26] pozwala zwiększyć szybkość odkształcania do 0,24 mm/min a połączenie wymienionych metod do 1,5 mm/min bez zniszczenia próbek. Szybkość odkształcania 1,5 mm/min okazała się graniczna dla tej metody otrzymywania drewna modyfikowanego. Po jej przekroczeniu szybkość kurczenia się drewna staje się mniejsza od szybkości odkształcania, siła ściskająca staje się większą od siły skurczu i następuje zgniatanie drewna przy małych obciążeniach 0,3-0,5 MPa. Ponadto przy dużej szybkości odkształcania drewno nie nadąża relaksować rosnących naprężeń, co powoduje powstawanie mikro- i makropęknięć. Uogólnienie ujawnionych zależności pozwala na sformułowanie dwóch ważnych założeń metody równoczesnego ścięsniania i suszenia:

1) siła ściskająca winna działać równomiernie w ciągu całego okresu suszenia proporcjonalnie do zmniejszającej się wilgotności drewna;

2) szybkość odkształcania należy przyjmować stosownie do czasu suszenia i stopnia ścieśniania, nie może być większa od szybkości skurczu drewna.

Analiza krzywych suszenia w temperaturze 100°C (rys. 11) nasyconych i nie nasyconych próbek o długości 130 mm wskazuje, że przy



Rys. 11. Zmiany wilgotności i temperatury wewnątrz próbek w zależności od czasu suszenia. Spadek wilgotności próbek nasyconych wodą o wilgotności I - 12%, II - 98%, III - 80%, IV - 40% oraz nasyconych 30% roztworem mocznika o wilgotności: V - 10%, VI - 70%, VII - 40%. Wzrost temperatury wewnątrz próbek nasyconych wodą o wilgotności: 1 - 40%, 2 - 80%, 3 - 98%, 4 - 120%, 5 - próbka nasycona 30-procentowym roztworem mocznika

różnej wilgotności początkowej próbki nasycone mocznikiem schną znacznie wolniej (o 50-60%) niż nie nasycone. Temperatura wewnątrz nie nasyconych próbek rośnie nieproporcjonalnie do spadku wilgotności. Wszystkie próbki z wyjątkiem próbki o wilgotności 40% wykazywały stałą temperaturę suszenia w przedziale 67-73°C. Podczas odparowywania wody wolnej temperatura wewnątrz próbki jest stała i rośnie, gdy zaczyna odparowywać woda związana. W przypadku próbek w wilgotności 40% na krzywej obrazującej zależność temperatury od wilgotności nie pojawia się odcinek poziomy, zachodzi jedynie zmniejszenie tempa wzrostu temperatury.

Krzywe przedstawione na rysunku 11 odzwierciedlają zmiany wilgotności dla całej próbki, podczas gdy zmiany temperatury rejestrowano tylko w centrum próbki, w punkcie umieszczenia termopary.

T a b e l a 6

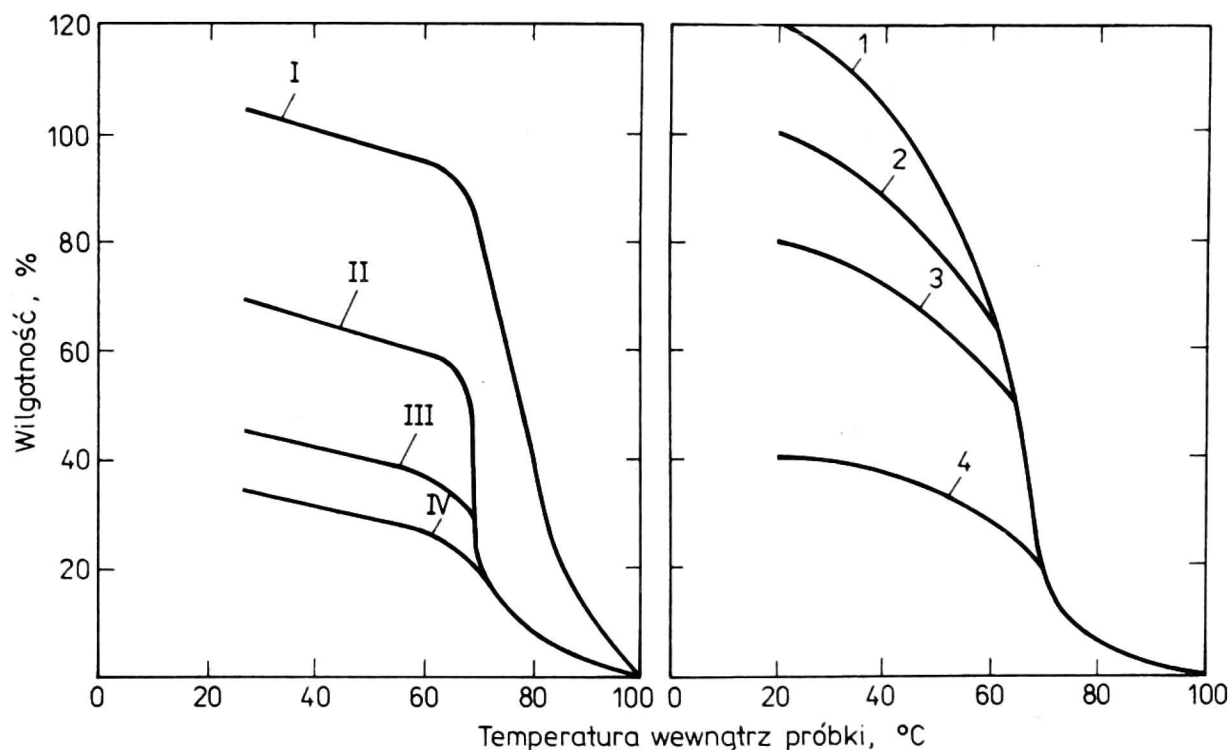
Warstwowy rozkład wilgoci w próbkach drewna brzoźowego

Rodzaj próbek	Numer warstwy					
	1	2	3	4	5	6
	wilgotność, %					
Drewno naturalne	3,1	6,8	9,8	15,0	18,5	22,0
Drewno nasycone mocznikiem	17,2	12,9	15,4	12,7	18,9	21,9

W tabeli 6 zestawiono warstwowy rozkład wilgotności w próbkach o początkowej wilgotności 80% po 16 godzinach suszenia. Jak wynika z tabeli wilgotność w centrum próbki po 16 godzinach suszenia wynosi 22%, co odpowiada początkowi przegięcia na krzywej wzrostu temperatury (rys. 11, krzywa 2) i rozpoczęciu odparowywania wody związanej. W tym okresie sumaryczna wilgotność próbki wynosi 9,6%. Zależność temperatury próbki od czasu dla próbek nasyconych mocznikiem (rys. 11) ma charakter paraboli przy dowolnej wilgotności początkowej, tak jakby zachodziło parowanie tylko wody związanej. Świadczy to o tym, że zawarta w drewnie woda jest „związana” w stosunku do mocznika.

Przy zmniejszaniu wilgotności do punktu nasycenia włókien temperatura wewnątrz próbek rośnie szybko. Potem tempo wzrostu temperatury słabnie, gdyż odparowaniu wody przeciwdziałają dwa czynniki hydrofilowe - drewno i mocznik. Analiza warstwowego rozkładu wilgotności w próbkach nasyconych wskazuje, że odparowanie wody zachodzi równomiernie na całym przekroju próbki.

Na wykresie zależności wilgotności od temperatury (rys. 12) obserwuje się załamanie krzywej zarówno dla próbek nasyconych, jak i dla nie nasyconych. Dla nie nasyconych załamanie następuje przy 60°C i jest tym silniejsze im wyższa jest początkowa wilgotność próbki. Drugi punkt przegięcia odpowiadający odparowywaniu wody związanej występuje przy $67\text{--}68^{\circ}\text{C}$ i jest niezależny od początkowej wilgotności próbek.

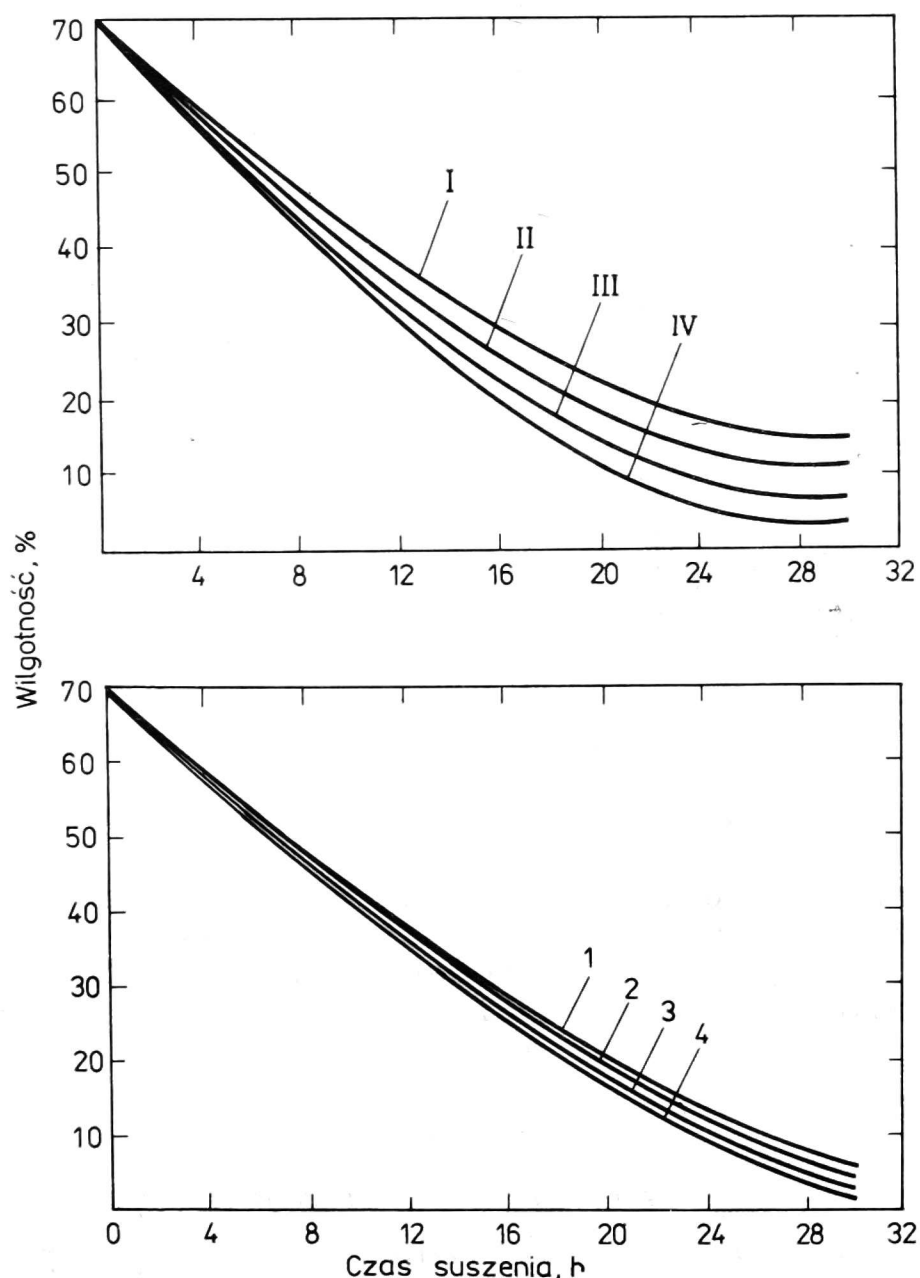


Rys. 12 Zależność wilgotności drewna od temperatury wewnątrz próbki dla próbek nasyconych wodą o wilgotności: I - 106%, II - 72%, III - 48%, IV - 37% oraz dla próbek nasyconych 30-procentowym roztworem mocznika o wilgotności: 1 - 120%, 2 - 99%, 3 - 78%, 4 - 39%

Dla nasyconych pierwszy punkt przegięcia występuje przy 70°C , a drugi przy 73°C . Wzrost temperatury, w której odparowuje woda związana i wolna wskazuje, że dla odparowania wody związanej przez mocznik konieczne są ostrzejsze warunki suszenia.

Na podstawie danych rysunku 12 można wykreślić krzywą zależności wilgotności od temperatury w szerokim zakresie wilgotności. Możliwe jest więc określenie wilgotności próbki na podstawie temperatury w jej wnętrzu bez zakłócania procesu suszenia.

Czas obróbki próbek nasyconych mocznikiem zależy od ich rozmiarów (rys. 13). W początkowym okresie suszenia wpływ długości próbek nie ma znaczenia i pojawia się dopiero podczas odparowywania wody związanej. Po suszeniu w temperaturze 60°C w ciągu 30 godzin próbki o długości 100 mm mają wilgotność 4%, a próbki o długości 600 mm - wilgotność 15%. Po suszeniu w temperaturze 90°C te same próbki mają wilgotność odpowiednio 0,5 i 4%. Różnice wilgotności nie są więc znaczne.



Rys. 13. Zależność wilgotności próbek o zróżnicowanej długości od czasu suszenia przy temperaturze czynnika suszącego 90° dla próbek o długości: 1 - 600 mm, 2 - 400 mm, 3 - 200 mm, 4 - 100 mm oraz przy temperaturze czynnika suszącego 60°C dla próbek o długości I - 600 mm, II - 400 mm, III - 200 mm, IV - 100 mm

Otrzymane wyniki wskazują na konieczność wprowadzenia poprawek do znanego równania na czas suszenia grubych asortymentów [13]

$$\tau = \frac{S^2}{\pi^2 \alpha'} \left(1 + \frac{\pi^2}{2 H S} \right) \ln \frac{W_p - W_r}{W_k - W_r}, \quad (1)$$

gdzie:

- τ - czas suszenia, godz,
- S - grubość próbki, cm,
- α' - współczynnik przewodzenia wody przez drewno,
- W_p - początkowa wilgotność próbek,
- W_k - wilgotność próbek po suszeniu,
- W_r - wilgotność równoważna,
- H - stosunek współczynnika wymiany wilgoci do współczynnika przewodzenia wody.

W przypadku próbek o długości do 600 mm decydujący wpływ na czas suszenia ma przewodzenie wody wzdłuż włókien i obecność mocznika w drewnie. W celu uwzględnienia tych czynników wprowadza się empiryczny współczynnik k :

$$k = \frac{0,075 l + 10}{60},$$

gdzie:

- l - długość próbki w cm.

Współczynnik k można stosować do obliczania czasu suszenia próbek o długości 100-600 mm, a więc takich, jakie stosuje się zazwyczaj w produkcji drewna modyfikowanego.

Po uwzględnieniu współczynnika k równanie (1) przybiera postać:

$$\tau = k \frac{S^2}{\pi^2 \alpha'} \left(1 + \frac{\pi^2}{2 H S} \right) \ln \frac{W_p - W_r}{W_k - W_r}. \quad (2)$$

We współczesnym procesie otrzymywania destamu drewno odkształca się pod działaniem różnych czynników działających równocześnie. Oprócz nacisku mechanicznego ważną rolę odgrywa proces skurczu za-

równy w kierunku ściskania, jak i prostopadłym, zachodzący wskutek zmian wilgotności. Oprócz tego występują odkształcenia temperaturowe a znaczny wpływ na zachodzące procesy ma obecność mocznika. Ustalenie roli i ilościowego wpływu wszystkich wymienionych czynników jest zadaniem bardzo złożonym. Podstawowa trudność polega na tym, że wszystkie te czynniki działają równocześnie na materiał o właściwościach anizotropowych zmieniający swoją strukturę w czasie.

Odształcanie drewna pod obciążeniem jest procesem reologicznym. Podczas jego trwania podatność drewna na odkształcenia jest wyznaczona przez reologiczne właściwości drewna, a występujące zależności mogą być w przypadku ogólnym wyrażone równaniem reologicznym zawierającym naprężenia, odkształcenia i ich pochodne w czasie. Obecnie nie dysponujemy danymi o współczynnikach reologicznych charakteryzujących obrabiane drewno w czasie trwania procesu modyfikacji.

Reologiczne badania drewna poddanego obróbce mocznikiem były prowadzone w warunkach krótkotrwałych badań przy jednym wariacie parametrów temperatury i wilgotności, a otrzymane współczynniki nie mogą być wykorzystane do opisu odkształceń drewna przy dwuetapowej technologii produkcji destamu [22].

4. FIZYCZNE I MECHANICZNE WŁAŚCIWOŚCI DESTAMU

Końcowym stadium otrzymywania destamu jest stabilizacja jego właściwości polegająca na ogrzewaniu w temperaturze 140-160°C w ciągu 3-4 godzin.

Zachodzi przy tym, oprócz tworzenia nowych wiązań wodorowych, także powstawanie nowych wiązań chemicznych między składnikami drewna a mocznikiem i produktami jego rozkładu termicznego [21]. W temperaturze 140-160°C mocznik ulega trimeryzacji z wytworzeniem kwasu cyjanurowego. Kwas ten reaguje z ligniną, przy czym wiążą się hydroksylowe grupy ligniny i iminowe grupy kwasu. Reakcja zachodzi półilościowo. Równocześnie w mniejszym stopniu zachodzi reakcja kwasu cyjanurowego z holocelulozą wskutek czego holoceluloza wiąże 1,71% produktów zawierających azot (tab. 7). W taki sposób powstają trójwymiarowe struktury usieciowane zapewniające stabilność wymiarową destamu [23].

T a b e l a 7

**Zawartość kwasu cyjanurowego w drewnie destam
i jego składnikach**

Nazwa preparatu	Zawartość kwasu cyjanurowego
Destam	3,39
Celuloza	1,71
Lignina	3,87
Hemicelulozy	2,80

Destam z drewna brzoźowego i osikowego charakteryzuje się wysokimi parametrami wytrzymałościowymi i znaczną stabilnością wymiarową (tab. 8). Poznanie fizycznych i mechanicznych właściwości destamu pozwala dokładniej przewidywać zastosowanie tego materiału w różnych dziedzinach przemysłu [16].

Badania przeciwciernych właściwości destamu wykazały, że współczynnik tarcia przy smarowaniu olejem nie zależy od gatunku drewna, w nieznacznym stopniu zależy od obciążenia i szybkości poślizgu i zawiera się w granicach 0,08-0,11 przy tarciu w poprzek i wzdłuż włókien. Obserwuje się obniżenie współczynnika tarcia przy poślizgu w poprzek włókien, co można wyjaśnić plastyfikującym działaniem mocznika na powierzchnię tarcia drewna. Analogiczna zależność występuje w przypadku smarowania wodą i bez smarowania.

5. PROBLEMY TECHNOLOGII OTRZYMYWANIA DESTAMU

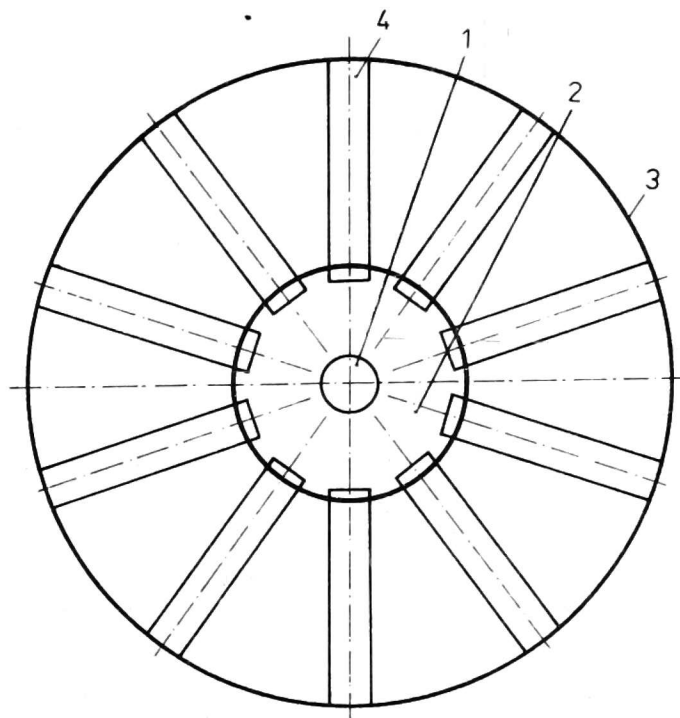
Technologia otrzymywania destamu składa się z dwóch zasadniczych operacji: nasycania i suszenia pod obciążeniem.

Nasycanie odbywa się w specjalnej wirówce (rys. 14) zaopatrzonej w komorę do nasycania. Przy niewielkiej szybkości 80 obr/min z drewna o wilgotności 80% wytłaczana jest woda, a na jej miejsce wnika 40-procentowy roztwór mocznika. Następnie w ciągu 15 min mocznik wiąże się z włóknem, po czym przy szybkości 800 obr/min usuwany jest nadmiar roztworu, a wilgotność drewna obniża się do 45-50%.

T a b e l a 8

Fizyczne i mechaniczne właściwości destamu z drewna brzozonego i osikowego

Właściwość	Wartość liczbowa dla destamu z drewna					
	osiki			brzozy		
Gęstość, kg/m ³	800	1000	1200	800	1000	1200
Wilgotność, %	5,4	5,2	5,0	5,2	5,0	4,8
Wytrzymałość na ścis- kanie wzdłuż włó- kien, MPa	100	120	150	110	130	160
Wytrzymałość na zgina- nie statyczne, MPa	150	200	250	170	220	270
Twardość, MPa:						
wzdłuż włókien	90	98	150	95	102	166
w poprzek włókien	73	80	100	81	86	110
Moduł sprężystości przy ściskaniu wzdłuż włó- kien, MPa	24,91	34,10	42,60	20,01	29,60	37,00
Wytrzymałość na rozłu- panie, MPa	10,4	13,2	15,1	11,2	14,7	16,5
Nasiąkliwość, %:						
po 2 godzinach	13,4	6,3	4,2	13,1	6,0	3,8
po 30 dobach	72,0	53,1	46,0	68	52,2	45,6
Higroskopijność, %:						
po 1 dobie	6,2	4,1	2,3	6,0	4,0	2,1
po 30 dobach	19,2	18,0	15,4	18,8	17,6	14,9
Pęcznienie w kierunku prasowania (%) podczas moczenia						
po 2 godzinach	3,2	2,1	1,4	3,2	2,1	1,4
po 30 dobach	28,1	33,4	35,6	28,1	33,4	35,6
podczas pochłaniania pary wodnej						
po 1 dobie	3,2	1,8	0,6	3,0	1,7	0,5
po 30 dobach	16,3	17,4	18,8	15,9	17,1	18,3
Ciśnienie pęcznienia w kierunku prasowania MPa	4,0	4,6	6,0	3,5	4,2	5,5
Udarność 10 ³ J/m ²	65	85	105	70	90	110
ścieralność, %	19,50	14,0	11,5	18,0	12,0	8,80



Rys. 14. Schemat wirówki do nasycania drewna: 1 - oś, 2 - komora do nasycania, 3 - siatka ograniczająca, 4 - próbki drewna

Nasycone drewno układa się na wózkach stosując stalowe przekładki. Wózki wtacza się następnie do komory, w której przeprowadza się suszenie i ścieśnianie drewna. Komora SPK-2 jest to autoklaw wyposażony w hydrauliczny układ do ścieśniania. Suszenie przeprowadza się metodą kombinowaną - prądem wysokiej częstotliwości i metodą próżniową. W tym celu komora jest wyposażona w generator wysokiej częstotliwości, pompę próżniową i zbiornik na kondensat.

W komorze SPK-2 obniża się ciśnienie do 0,5 MPa, zwiększa się temperaturę za pomocą generatora wysokiej częstotliwości do 85-90° i wywiera na drewno nacisk rosnący od 0,1 MPa do 0,5-0,8 MPa. Czas suszenia wynosi 6-8 minut na 1 mm grubości drewna. Wydzielająca się woda spływa do zbiornika kondensatu. Wilgotność drewna w procesie suszenia określa się na podstawie ilości wydzielonej wody. Po zakończeniu suszenia ciśnienie w komorze podnosi się do poziomu ciśnienia atmosferycznego, a nacisk na drewno obniża do 0,1 MPa. Równocześnie podnosi się temperatura do 140-160° i przeprowadza obróbkę termiczną w ciągu 3-5 godzin. Następnie ochładza się drewno do 60°C, likwiduje całkowicie nacisk na drewno i wyładowuje zmodyfikowane drewno z komory. Próbkę sezonuje się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny po czym poddaje się je obróbce mechanicznej.

Modyfikowane drewno destam stosowane jest do wytwarzania ga-lanterii drewnianej, łożysk ślizgowych, parkietu, mebli i in. [20]

LITERATURA

1. Chuchrianski P. N.: Procznost drowiesiny, Goslesbumizdat, Moskwa 1955, s. 152.
2. Chuchrianski P. N.: Pressowanije drowiesiny, Lesnaja Promyszlen-nost, Moskwa 1964, s. 351.
3. Darznisz T. A.: Modifikacija drowiesiny ammiakom i połączeniye na jejo osnowie upłotniennych drowiesnych materiałów, Sowremie-nnyje problemy drowiesinowiedienija, Woroneż 1981.
4. Djakonow K. F., Gorlajew A. A.: Suszka drowiesiny tokami wyso-koj czastoty, Lesnaja Promyszlenost, Moskwa 1981, s. 169.
5. Destam. Towarnyj znak SSSR nr 61821. Biul. Izobretienij, 11, 1979.
6. Erinsz P. P.: Wlijanije strojenija drowiesinnogo wieszczestwa na fiziko-mechaniczeskije swojstwa. Sowremiennyje problemy dre-wiesinowiedienija, Woroneż 1981, s. 197-200.
7. Frejdin A. S.: Diejstwije ionizurujuszczej radiacji na drowie-sinu i jejo komponenty, Goslesbumizdat, 1961, s. 119.
8. Iwanow J. M.: Prediek płastического tieczeniya drowiesiny Strojizdat, Moskwa 1948, s. 199.
9. Kalninsz A. I.: K woprosu ob issledowanii wozmiznostiej sowmie-szczeniya technologiczeskich stadij pri połączeni chemiczeski płastificirowannoj drowiesiny, [W:] Połączeniye, swojstwa i pri-mienieniye modifitsirowannoj drowiesiny, Riga, Zinatija 1972. s. 9.
10. Kargin W. A., Słonimskij G. D.: Kratkije oczerki po fiziko-chi-mii polimerow, Chimija, Moskwa 1967.
11. Nysenko N. T., Genel S. W.: Płastifikacija celnoj drowiesiny, Moskwa, Leningrad, Goslecbumizdat, 1958.
12. Ogarkow B. I., Apostoł A. W.: Teoria i fiziczeskaja suszcznost pressowanija drowiesiny, Woroneż 1981.
13. Siergowski P. S.: Gidrotermiczeskaja obrabotka drowiesiny, Mos-kwa, Lesnaja Promyszlenost, 1976.
14. Szamajew W. A.: Modifikacija drowiesiny, WNIPIEI I esprom, Mos-kwa 1980.
15. Szamajew W. A.: Ocenka kaczestwa propitki drowiesiny rastwora-mi moczewiny, Lesnoj Żurnał, 2, 1977, s. 136.
16. Szamajew W. A.: Podszypniki skolżeniya iz drowiesiny modifitsi-rowannoj moczewinoj, Lesnoj Żurnał, 5, 1977, s. 83.
17. Szamajew W. A., Grebieszcznikow S. W.: Połączeniye destama so-wmieszczennym sposobom, [W:] Sowremiennyje problemy drowiesi-nowiedienija, Woroneż 1981, s. 280.
18. Szamajew W. A., Jelkow L. W., Popowa N. I.: Stabilizacija dre-wiesiny płastificirowannoj moczewinoj, Lesnoj Żurnał, 5, 1975, s. 97.
19. Szamajew W. A., Jelkow L. W. Samodurow I. S.: Niekotoryje swoj-stwa płastificirowannoj moczewinoj pressowanaj drowiesiny, le-snoj Żurnał, 1, 1975, s. 95.
20. Szamajew W. A., Popowa N. I.: Kompleksnoje ułuczszeniye swoj-stw drowiesiny modifikacijej moczewinoj, Racionalnoje i kom-pleksnoje ispolzowanije lesnych resursow, Moskwa 1980, s. 201.

21. Szamajew W. A., Popwa N. I., Berzinsz G. W.: Chemiczeskije izmienenija dreviesiny pri modifikacii jejo moczewinoj, *Chimia dreviesiny* 4, 1976, s. 34.
22. Szamajew W. A., Smietanina L. N., Gawriłow G. K.: Procznostnyje swojstwa i deformativnyje pokazateli dreviesiny modifitsirovannoj moczewinoj, *Lesnoj Žurnał*, 6, 1977, s. 97.
23. Szamajew W. A., Wierchowiec A. K., Popowa N. I., Serdiuk L. S. Issledowanije dreviesiny osiny modifitsirovannoj moczewinoj, *Chimia dreviesiny*, 4, 1977, s. 101.
24. Szutow G. M.: Termomechaniczeskoje modifitsirovanije dreviesiny, Minsk 1982.
25. Szwalbe K. P., Krejcima W. R.: Issledowanije sposobow wwiedienija polietylenglikola w dreviesinu i swojstw obrabotannoj dreviesiny, *Sowremiennyje problemy drevisinowiedienija* Minsk 1971, s. 226.
26. Wremiennyje ukazanija po impulsno-wakuumnoj suszkie gipsowych plitnych izdzielij (s primienienijem infrakrasnogo tiepłopodwoda), Czelabinsk 1975.
27. Zismelis A. E., Berzinsz G. W., Skrupskij W. P.: Niekotoryje issledowanija deformativnyh swojstw dreviesiny w processe odnowremennogo upłotnienija i suszki, *Sowremiennyje problemy drevisinowiedienija*, Minsk 1971, s. 189.

В. А. Шамаев

МОДИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ МОЧЕВИНОЙ

Р е з ю м е

В статье подробно рассматривается производство уплотненной, предварительно пластифицированной мочевиной древесины, т. наз. дестама. Технология производства дестама двухфазная. В первой фазе древесину напитывают раствором мочевины. Анализируются параметры пропитки и влияние пластификации мочевиной на отдельные свойства древесины. Во второй фазе древесину одновременно сушат и уплотняют. Установлено, что хвойная древесина и кольцепористая лиственная древесина должны прессоваться в радиальном, а рассеяно-пористая древесина - в тангенциальном направлении.

Рассматриваются виды деформации образующиеся в ходе прессования древесины, а также влияние пластификации мочевиной на ход прессования.

Применение давления разрядом величины меньше, чем в других методах, а также постоянное постепенное повышение нагрузки позволяют получить модифицированную древесину высокого качества.

Древесину сушат по вакуумному методу при использовании для сушки высоковольтного тока.

Выявленные зависимости позволяют формулировать два общих принципа процедуры: 1) уплотняющая сила должна применяться непрерывно на протяжении всего периода сушки пропорционально снижающейся влажности древесины, 2) скорость деформации должна быть приурочена к времени сушки и степени уплотнения; она не может быть больше, чем скорость сжатия древесины.

Анализ изменений температуры и влажности внутри древесины показал, что температура внутри древесины является хорошим показателем ее влажности.

Свойства дестама свидетельствуют об его пригодности для производства древесной галантереи, подшпунков скольжения, паркетов, мебели и т.п.

V. A. Shamayev

WOOD MODIFICATION WITH UREA

S u m m a r y

Production of restricted wood preliminarily plastified with urea, so-called destam, is discussed in detail in the paper. The destam production technology is twophasic one. In the first phase wood is modified with urea solution. Imbibition parameters and influence of the plastification with urea on particular properties of wood are analyzed. In the second phase wood is simultaneously dried and restricted. It has been proved that coniferous wood and ring-porous deciduous wood should be pressed in radial and diffuse-porous wood in tangential direction.

Different kinds of deformations occurring during pressure of wood and the effect of plastification with urea on the pressure course are discussed.

The application of pressure of the value order less than in other methods and of a gradual continuous increase of the load allow to obtain modified wood of high quality.

Wood is dried by the vacuum method at application for drying of the high-voltage current.

The revealed relationships allow to derive two principles of the procedure: 1. compressing power should be applied continuously during the whole period of drying proportionally to the decreasing wood humidity, 2. deformation rate should be adapted to the drying time and the restriction degree; it cannot be higher than the wood shrinkage rate.

The analysis of temperature and humidity changes inside wood has proved that temperature inside wood is a good criterion of its humidity.

Discussion of the properties of destam has proved its suitability for production of wood haberdashery, slide bearings, parquet, furniture, etc.