

УДК 674.048

**Е.Н. Покровская, И.В. Котенева, А.А. Аскадский**

Покровская Елена Николаевна родилась в 1938 г., окончила в 1960 г. Московский химико-технологический институт, доктор технических наук, профессор кафедры общей химии Московского государственного строительного университета, член-корреспондент РАЕН. Имеет более 200 научных трудов в области изучения древесины памятников деревянного зодчества, модифицирования ее элементоорганическими соединениями.



Котенева Ирина Васильевна родилась в 1978 г., окончила в 2001 г. Брянский государственный университет, аспирант кафедры общей химии Московского государственного строительного университета. Имеет 1 печатную работу в области изучения древесины памятников (химический состав, удельная поверхность, прочность, сорбционная способность).

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ  
СОРБЦИИ НА ПРИМЕРЕ ДРЕВЕСИНЫ  
РАЗЛИЧНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

Изучены релаксационные характеристики сорбционных процессов в древесине различных памятников деревянного зодчества.

*Ключевые слова:* сорбция, сорбат, сорбент, релаксанты, релаксационные процессы, коэффициент диффузии.

Древесина относится к природным полимерным композитам, которые не подчиняются закону Гука. В работах [1–3] показано, что процесс сорбции низкомолекулярных веществ в полимеры происходит не только за счет заполнения отдельных пор молекулами сорбата, но и за счет конформационных перестроек макромолекул. Сорбция при этом сопровождается релаксационными процессами в полимерах [3, 4]. Количественный анализ механизма сорбции в полимерах с учетом процессов релаксации приведен в работах [3, 5]. Сущность этого анализа заключается в том, что коэффициент диффузии молекул сорбата в полимерном теле не является постоянным. Это вызывает проникновение молекул низкомолекулярных жидкостей в полимер и приводит как к реконструкции надмолекулярной организации полимера, так и к конформационной перестройке макромолекул. При этом происходит изменение коэффициента диффузии в процессе сорбции. Скорость движения низкомолекулярного сорбата в полимере зависит от кинетических и релаксационных параметров среды.

Связывая скорость диффундирующей частицы с силой  $F$ , действующей на эту частицу при движении в полимере, авторы [3, 5] получили следующие соотношения для описания кинетики сорбционных процессов:

$$\frac{\dot{I}(\tau)}{\dot{I}^\infty} = \frac{\int_0^t \dot{O}_1^*(\tau) d\tau}{\int_0^\infty \dot{O}_1^*(\tau) d\tau}; \quad (1)$$

$$\frac{\dot{I}(\tau)}{\dot{I}^\infty} = \frac{\int_0^t \dot{O}_2^*(\tau) d\tau}{\int_0^\infty \dot{T}_2^*(\tau) d\tau}, \quad (2)$$

где  $M(\tau)$  – масса сорбированного за время  $\tau$  вещества;

$M^\infty$  – равновесная масса сорбированного вещества при  $\tau \rightarrow \infty$ ;

$T^*(\tau)$  – переменная часть ядра (термодинамически выделенная часть сорбента),

$$T_1^* = f(S_0, k_0, m, \alpha); \quad (3)$$

$$T_2^* = f(S_0, k_0, m, \beta). \quad (4)$$

Термодинамическое ядро является функцией начальной энтропии системы  $S_0$ , константы Больцмана  $k_0$ , числа релаксантов в системе  $m$ , показателей  $\alpha$  и  $\beta$ . Величина  $\alpha$  связана с коэффициентом диффузии сорбата уравнением

$$1 - \alpha = \frac{4}{l} \left( \frac{D\tau}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где  $l$  – размер образца;

$D$  – коэффициент диффузии.

Величина  $\beta$  характеризует скорость взаимодействия релаксантов. Под релаксантами подразумевают различные неоднородности структуры полимера: микрополости, микротрещины и другие дефекты, которые под влиянием сорбата могут изменить микроструктуру полимера. Это может происходить при слиянии микрополостей в одну и т.п. Скорость взаимодействия релаксантов определяется уравнением

$$k^* = kC_0^{n-1},$$

где  $k^*$  – константа скорости взаимодействия релаксантов, которое описывается уравнением реакции  $n$ -го порядка:

$$\frac{dC}{d\tau} = kC^n.$$

Здесь  $C$  – текущая концентрация релаксантов;

$n$  – порядок реакции, который может быть дробным.

Величина  $\beta$  связана с порядком реакции  $n$ :

$$\beta = \frac{1}{n-1}.$$

Анализ сорбционных процессов проведен с помощью ЭВМ-программы, разработанной в Институте элементоорганических соединений РАН совместно с компьютерной фирмой «Million Zillion Software Company».

Программа, предназначенная для описания релаксационных и сорбционных процессов в полимерах, построена следующим образом. В память ЭВМ заносят все значения интегралов

$$\int_0^T \frac{\dot{O}_1^*(\tau)}{d\tau} \quad \text{и} \quad \int_0^T \frac{T_2^*(\tau)}{d\tau}$$

при различных значениях кинетических параметров процесса  $k^*, \beta, \alpha$ .

Анализ качества аппроксимации кривых сорбции по уравнениям (3) и (4) проводили методом наименьших квадратов. Ход кинетических кривых сорбции представлен в работе [6]. Определяли коэффициент корреляции  $r$ . Если при описании процесса с помощью уравнения (4)  $r$  выше, чем по уравнению (3), то это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией является скорость взаимодействия релаксантов друг с другом. Если  $r$  по уравнению (3) выше, чем по уравнению (4), то лимитирующей стадией процесса является диффузия релаксантов в материале. Анализ сорбции для древесины с этих позиций проведен впервые.

Для изучения сорбции была выбрана древесина заболонной части сосны и дуба из памятников деревянного зодчества различного срока эксплуатации. Структурные изменения в древесине после длительной эксплуатации отражены в работе [6]. В качестве сорбентов использовали дистиллированную воду, растворы диметилфосфита (ДМФ) в воде и бензол. Величину сорбции определяли весовым методом. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью ЭВМ.

В таблице приведены результаты аппроксимации экспериментальных кривых сорбции для образцов древесины с различными сроками эксплуатации в памятниках деревянного зодчества. В качестве сорбатов использовали 10 и 50 %-й водный ДМФ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Из данных таблицы видно, что во всех случаях при описании процессов сорбции с помощью уравнения (4)  $r$  выше и ближе к единице, чем при описании этих же процессов с помощью уравнения (3). Следовательно, с рассматриваемых позиций почти во всех случаях лимитирующей стадией процесса сорбции является скорость взаимодействия релаксантов, а не диффузионные ограничения. Интересно, что наименьший  $r$  практически во всех случаях отмечен при аппроксимации кривых сорбции по уравнению (3) для 10 %-го водного раствора ДМФ.

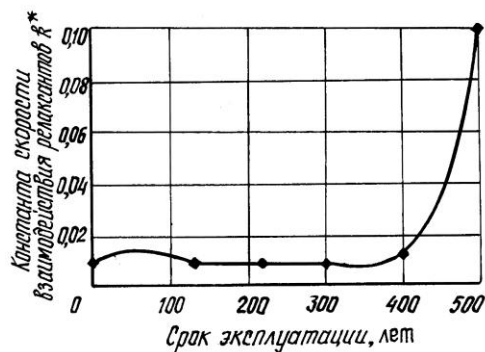
Рассмотрим влияние длительности эксплуатации древесины на кинетические параметры процесса сорбции, которые наилучшим образом описываются уравнением (4).

Порядковый номер образца	Срок эксплуатации, лет (год постройки)	Сорбат	$a_{\max}$ , %	$k^*$	$\beta$	$r_1$	$\alpha$	$r_2$
1	500 (1493 г.)	10 %-й ДМФ	146,94	0,1	0,8	0,99	0,3150	0,71
		50 %-й ДМФ	153,88	0,1	0,2	0,98	0,0306	0,96
		H <sub>2</sub> O <sub>дист</sub>	152,23	0,1	0,8	0,98	0,1260	0,64
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	65,70	0,1	0,3	0,98	0,1260	0,84
2	400 (1600 г.)	10 %-й ДМФ	34,18	0,1	0,2	0,99	0,3150	0,91
		50 %-й ДМФ	41,29	0,1	0,8	0,99	0,1260	0,96
		H <sub>2</sub> O <sub>дист</sub>	32,63	0,01	0,4	0,99	0,1260	0,97
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	8,86	0,1	0,2	1,00	0,3150	0,94
3	300 (1699 г.)	10 %-й ДМФ	50,35	0,1	0,5	0,99	0,3150	0,79
		50 %-й ДМФ	60,82	0,1	0,2	0,99	0,0306	0,92
		H <sub>2</sub> O <sub>дист</sub>	58,00	0,01	0,2	0,99	0,3150	0,93
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	12,87	0,1	0,2	1,00	0,3150	0,99
4	210 (1790 г.)	10 %-й ДМФ	60,33	0,1	0,3	0,99	0,0306	0,90
		50 %-й ДМФ	63,91	0,1	0,2	0,99	0,0306	0,93
		H <sub>2</sub> O <sub>дист</sub>	67,75	0,01	0,8	0,99	0,0306	0,98
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	16,24	0,1	0,3	0,98	0,0306	0,92
5	130 (1870 г.)	10 %-й ДМФ	127,60	0,1	0,2	0,98	0,0306	0,98
		50 %-й ДМФ	150,50	0,1	0,6	1,00	0,3150	0,77
		H <sub>2</sub> O <sub>дист</sub>	88,49	0,01	0,2	0,99	0,3150	1,00
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	89,73	0,1	0,8	0,98	0,1260	0,66
6	0 (2000 г.)	10 %-й ДМФ	82,90	0,1	0,3	0,98	0,0306	0,90
		50 %-й ДМФ	95,30	0,1	0,2	0,99	0,0306	0,96
		H <sub>2</sub> O <sub>дист</sub>	69,50	0,1	0,3	0,99	0,0306	0,84
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	54,80	0,01	0,4	1,00	0,1260	0,98
7	250 (1750 г., колокольня)	10 %-й ДМФ	46,00	0,01	0,8	0,99	0,1260	0,96
		H <sub>2</sub> O <sub>дист</sub>	42,55	0,00001	0,8	1,00	0,1260	0,99
8	500 (1500 г., водопровод)	10 %-й ДМФ	56,00	0,001	0,3	1,00	0,3150	1,00
		H <sub>2</sub> O <sub>дист</sub>	54,42	0,001	0,2	1,00	0,1260	0,99

Примечание. 1. Образцы 7, 8 – дуб, остальные – сосна. 2.  $r_1$  – коэффициент корреляции для уравнения (4),  $r_2$  – для уравнения (3).

Для всех образцов древесины с наибольшим сроком эксплуатации константа скорости взаимодействия релаксантов  $k^*$  равна или выше, чем у нативной древесины, независимо от состава сорбата. Следовательно для наиболее состарившейся древесины взаимодействие релаксантов выше, что вполне естественно. Кроме того, константа скорости взаимодействия релаксантов зависит и от типа сорбата. Например, при анализе процесса сорбции в 10 и 50 %-м растворе ДМФ установлено, что  $k^* = 0,1$  для всех образцов независимо от сроков эксплуатации. Константа скорости взаимодействия

Изменение  $k^*$  в процессе эксплуатации древесины сосны (при сорбции воды)



релаксантов  $k^*$  не зависит от сроков эксплуатации древесины для всех сорбатов, кроме  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$ . Характер изменения  $k^*$  для системы древесина –  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$  показан на рисунке. Константа скорости взаимодействия релаксантов постоянна в течение 400 лет эксплуатации и составляет 0,01. Очевидно, это можно объяснить устойчивостью структуры древесины в первые 400 лет, когда вымываются низкомолекулярные компоненты. Через 500 лет происходит значительное изменение структуры, вызванное объединением микрополостей и микротрещин в более крупные пустоты, что обуславливает увеличение  $k^*$ .

Для  $\text{C}_6\text{H}_6$  величина  $k^*$  существенно уменьшается, как правило, при снижении сроков эксплуатации. Что касается величины  $\beta$ , то для данных систем трудно отметить какую-либо закономерность.

Почти для всех изученных образцов древесины характерна общая закономерность – значения предельной сорбции воды и водных растворов превышают значения предельной сорбции бензола (см. таблицу), кроме образцов древесины, эксплуатируемой 130 лет, для которой эти значения практически одинаковы. Разность между значениями предельной сорбции воды и бензола характеризует степень развития капилляров древесины. Практически все изученные образцы имеют развитую систему капилляров, за исключением древесины, эксплуатируемой 130 лет, которая сильно деградирована и в которой полностью отсутствует система капилляров, а внутренняя поверхность представлена крупными порами и полостями.

Таким образом, изучение с помощью ЭВМ процесса сорбции древесины различной длительности эксплуатации позволяет сделать следующие выводы

1. С рассматриваемых позиций лимитирующей стадией процесса сорбции древесины различных сроков эксплуатации являются не диффузные ограничения, а скорость взаимодействия релаксантов.

2. Величина сорбции характеризует состояние внутренней структуры древесины и зависит от вида сорбата (сорбция воды и водных растворов превышает сорбцию бензола в 6–10 раз).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А.А. и др. Оценка кинетических параметров сорбции и набухания полимеров с учетом релаксационного механизма данных процессов / А.А. Аскадский, В.А. Арсламбеков, Т.А. Андриющенко и др. // Высокомолек. соединения. – 1989. – А31, № 8. – С. 1616–1623.
2. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Науч. мир, 1999. – 544 с.
3. Гуль В.Е. Роль молекулярных сил в механизме набухания высокополимеров. Кинетика набухания // Коллоид. журн. – 1953. – Т. 15, № 3. – С. 170–177.
4. Догадкин Б.А., Гуль В.Е. Изменение релаксационных свойств при набухании вулканизированного каучука // Докл. АН СССР. – 1950. – Т. 70, № 6. – С. 1017–1019.
5. Зубов П.И. и др. К вопросу о набухании полимеров в парах низкомолекулярных жидкостей на примере блок-сополимеров полистирола с полибутадиеном / П.И. Зубов, Ю.И. Матвеев, А.А. Аскадский, Т.А. Андриющенко // Высокомолек. соединения. – 1980. – А 22, № 6. – С. 1347–1358.
6. Покровская Е.Н., Котенева И.В. Изучение древесины памятников деревянного зодчества // Лесн. журн. – 2003. – № 2-3. – С. 23-26. – (Изв. высш. учеб. заведений).

Московский государственный  
строительный университет

Институт элементоорганических соединений, РАН

Поступила 20.09.03

*E.N. Pokrovskaya, I.V. Koteneva, A.A. Askadsky*

### **Determination of Sorption Limiting Stage Based on Wood of Different Service Time**

Relaxation characteristics of sorption processes are studied in wood of different wooden architecture monuments.

---