

CISNIENIE PĘCZNIENIA DREWNA ZMODYFIKOWANEGO POLISTYRENEM

Waldemar Moliński, Jan Raczkowski

Instytut Tworzyw Drzewnych AR w Poznaniu

WSTĘP

Do realizowanych już i potencjalnych zastosowań drewna zmodyfikowanego przy użyciu żywic syntetycznych potrzebna jest możliwie wszechstronna i pogłębiona znajomość całego kompleksu ich właściwości. Do grupy niedostatecznie poznanych dotychczas właściwości drewna zmodyfikowanego należy jego zdolność do aktywnego wywierania sił podczas tłumienia pęcznienia, zwanych ciśnieniem pęcznienia. Ciśnienie pęcznienia jest jedną z ważniejszych, obok stabilności wymiarowej, cech drewna zmodyfikowanego, która może niekiedy warunkować techniczną przydatność tego tworzywa. Znajomość bowiem naprężeń, jakie mogą wystąpić podczas wzrostu wilgotności w układzie ze sztywno powiązanego drewna zmodyfikowanego ma dla stateczności całego układu istotne znaczenie.

W dziedzinie ciśnienia pęcznienia drewna zmodyfikowanego polimerami winylowymi znane są jedynie dane dotyczące drewna zmodyfikowanego polimetakrylanem metylu — PMMA (3). Brak jest natomiast — o ile autorom wiadomo — jakichkolwiek danych na temat ciśnienia pęcznienia drewna zmodyfikowanego polistyrenem (PST). Zbyt mała ilość zaś takich danych staje się szczególnie wyrazista, jeśli się zważy, że opracowana przez prof. M. Ławniczaka i realizowana na skalę techniczną w Polsce metoda modyfikacji drewna bazuje właśnie na styrenie [7, 8].

Kierując się przeto potrzebą częściowego choćby wypełnienia istniejącej w literaturze luki w zakresie ciśnienia pęcznienia drewna zmodyfikowanego postanowiono przeprowadzić serię doświadczeń, których bezpośrednim celem było zbadanie ciśnienia pęcznienia drewna buka zmodyfikowanego PST i jego porównanie z ciśnieniem pęcznienia drewna zmodyfikowanego PMMA oraz z ciśnieniem pęcznienia naturalnego drewna tego gatunku.

METODYKA

SPOSÓB PRZYGOTOWANIA MATERIAŁU DOŚWIADCZALNEGO

Do doświadczeń użyto drewna buka (*Fagus silvatica* L.) przede wszystkim ze względu na stosunkową łatwość jego równomiernego nasycenia monomerami. Do modyfikacji drewna zastosowano styren (ST) i metakrylan metylu (MMA). Proces modyfikacji przeprowadzono w drodze katalityczno-termicznej polimeryzacji wprowadzonych do drewna monomerów. Jako inicjatora polimeryzacji użyto nadtlenku benzoilu. Zastosowano monomery z dodatkiem metanolu i wody w celu zwiększenia ich zdolności do przenikania w głąb ścian komórkowych [1, 2]. Do nasycenia drewna użyto roztworów w składzie: 75⁰/₀ styrenu lub metakrylanu metylu, 20⁰/₀ metanolu, 2⁰/₀ wody i 3⁰/₀ nadtlenku benzoilu w stosunku wagowym.

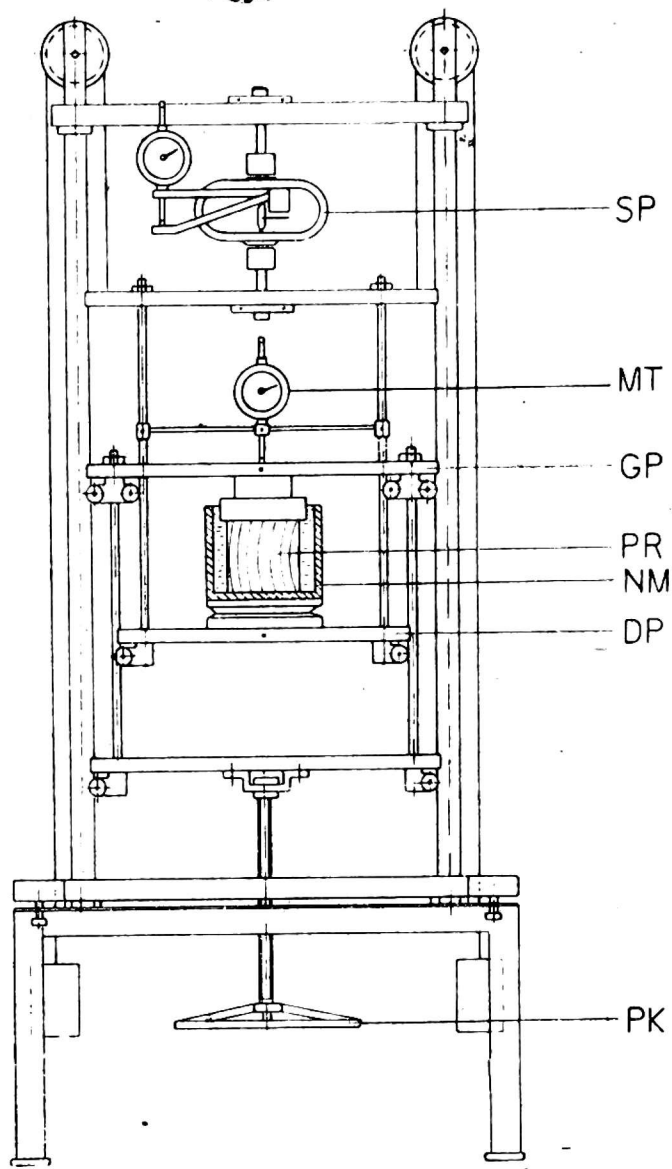
Zupełnie suche próbki drewna o wymiarach 25×25×15 mm umieszczano w naczyniu próżniowym, w którym wytwarzano przez okres 1 godz. podciśnienie o wartości 6665 Pa pozostającego ciśnienia. Następnie, nie redukując podciśnienia, do naczynia wprowadzano roztwór monomeru w ilości potrzebnej do całkowitego zanurzenia próbek. Po upływie 30 min. wyrównywano ciśnienie do atmosferycznego i pozostawiano próbki w stanie zanurzonym przez 24 godziny. Po nasyceniu próbki owijano szczelnie folią aluminiową oraz folią polietylenową i poddawano procesowi polimeryzacji w atmosferze azotu przy normalnym ciśnieniu. Proces polimeryzacji prowadzono w temperaturze 348 K przez 6 godzin, w temperaturze 358 K przez dalszych 6 godzin i w końcu w temperaturze 375 K przez 36 godzin.

W rezultacie opisaney procedury otrzymano zmodyfikowane drewno buka zawierające 40,1⁰/₀ (35-46⁰/₀) polistyrenu i 40,2⁰/₀ (33-45⁰/₀) polimetakrylanu metylu, w stosunku do masy zupełnie suchego drewna. Gęstość badanych próbek wynosiła 890 ± 32 kg/m³ dla układu buk — PST, 1010 ± 23 kg/m³ dla układu buk — PMMA i 735 ± 3 kg/m³ dla naturalnego drewna buka.

SPOSÓB POMIARU CIŚNIENIA PĘCZNIENIA

Ciśnienie pęcznienia drewna definiuje się zwykle jako ciśnienie, które odpowiada liczbowo ciśnieniu zewnętrznemu niezbędnemu do zachowania stałego wymiaru drewna w mierzonym kierunku, mimo jego nawilżania [3, 9].

Pomiary ciśnienia pęcznienia wykonano zgodnie z powyższą definicją, posługując się prototypowym urządzeniem przedstawionym na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat urządzenia użytego do pomiaru ciśnienia pęcznienia

W zakres jednego pomiaru ciśnienia pęcznienia wchodziły następujące czynności. Zupełnie suchą próbkę (*PR*) umieszczano w płaskodennym naczyniu metalowym (*NM*) ustawionym na kuliście ułożyskowanej podkładce dolnej płyty oporowej urządzenia (*DP*). Górną powierzchnię próbki poprzez podkładki metalowe doprowadzano do zetknięcia się z górną płytą oporową (*GP*) urządzenia pomiarowego. Następnie stopkę mikromierza tarczowego (*MT*) doprowadzano do kontaktu z górną płytą oporową, a działkę zerową skali mikromierza przemieszczano do położenia wskazówki. Doświadczenie rozpoczynało się z chwilą napełnienia naczynia z próbką wodą destylowaną o temperaturze 293 ± 2 K. W momencie, gdy wskazówka mikromierza wykazała spęcznienie próbki w mierzonym kierunku wynoszące $\Delta h = 0,005$ mm przez obrót pokrętła (*PK*) wywierano na powierzchnię próbki ciśnienie zewnętrzne potrzebne do zlikwidowania powstałego spęcznienia, co następowało z chwilą powrotu wskazówki mikromierza (*MT*) do początkowego zerowego położenia. Zabieg ten powtarzano ilekroć badana próbka zwiększyła swą wysokość o wielkość nie prze-

kraczącą 0,005 mm. Sumaryczną siłę potrzebną do cofnięcia dopuszczalnej wielkości pęcznienia rejestrował siłomierz pałkowy (SP).

Ciśnienie pęcznienia obliczano jako iloraz siły pęcznienia i pola przekroju poprzecznego próbki.

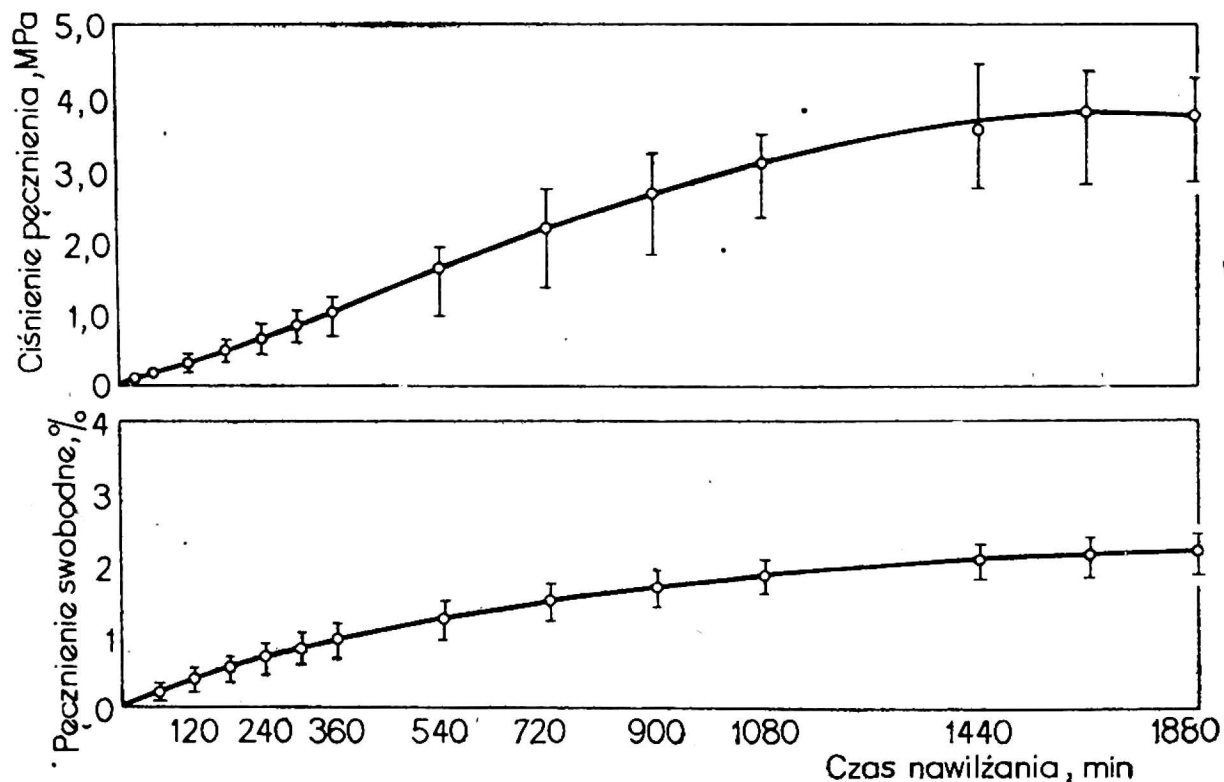
Jednocześnie na próbkach bliźniaczych oznaczano pęcznienie swobodne i nasiąkliwość, korzystając z powszechnie znanych i wielokrotnie opisywanych metod.

Ponadto oznaczano również umowną wytrzymałość na ściskanie w poprzek włókien badanych materiałów przy wilgotności w chwili wystąpienia maksymalnego ciśnienia pęcznienia. Za kryterium umownej wytrzymałości na ściskanie w poprzek włókien przyjęto naprężenie na granicy proporcjonalności.

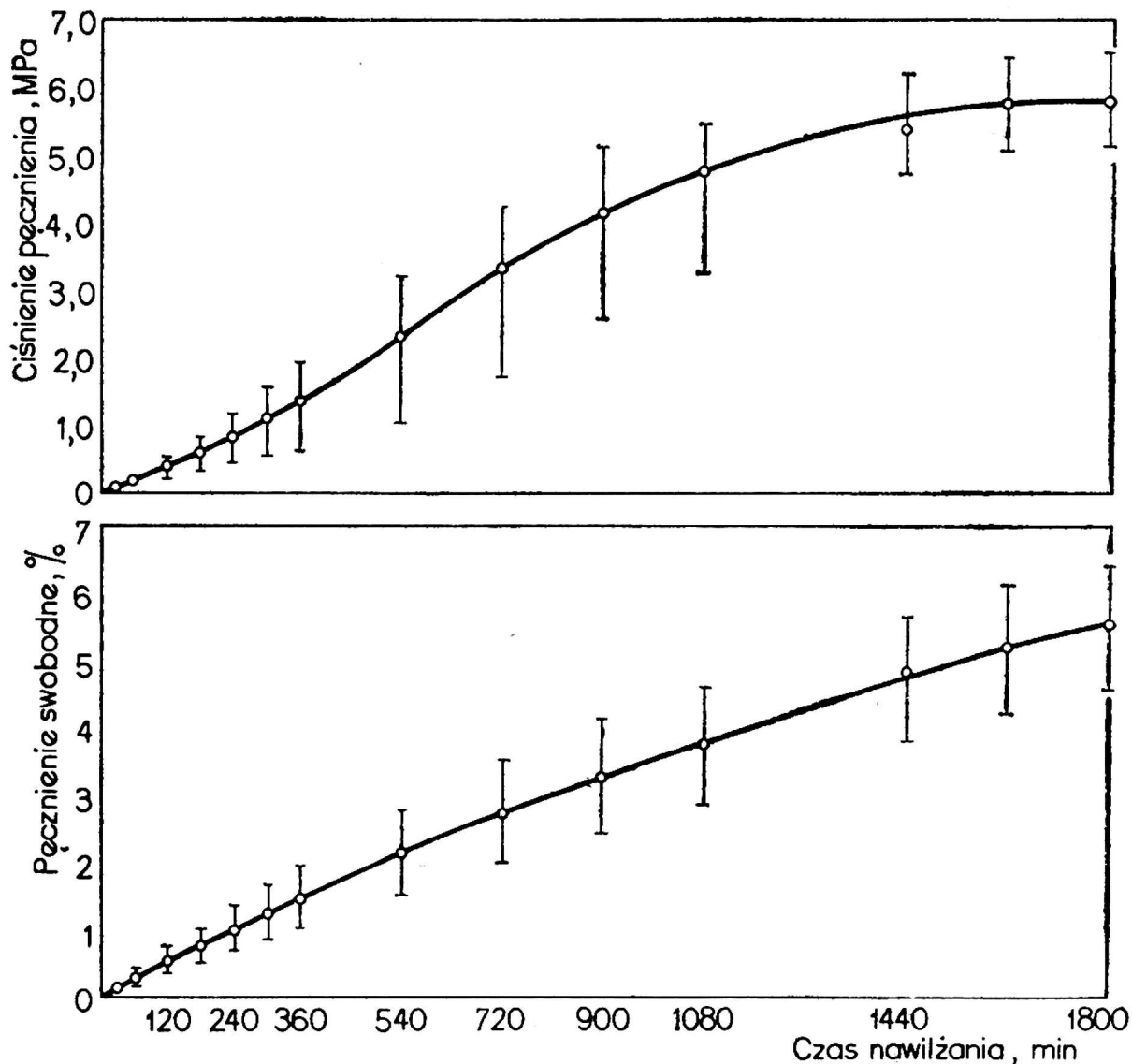
WYNIKI I ICH ANALIZA

Przebieg ciśnienia pęcznienia zmodyfikowanego polistyrenem i poli-metakrylanem metylu oraz naturalnego drewna buka w zależności od czasu nawilżania w wodzie przedstawiono na rysunkach 2-7. Na wykresach tych zobrazowano również przebieg pęcznienia swobodnego. Zamieszczone na rysunkach dane są średnimi arytmetycznymi z 3 próbek w przypadku ciśnienia pęcznienia lub z 2 próbek w przypadku pęcznienia swobodnego.

Z przebiegu krzywych ciśnienia pęcznienia wynika, że kinetyka procesu jest uzależniona od rodzaju badanego materiału. Narastanie ciśnienia



Rys. 2. Przebieg ciśnienia pęcznienia i pęcznienia swobodnego w kierunku promieniowym drewna buka modyfikowanego PST



Rys. 3. Przebieg ciśnienia pęcznienia i pęcznienia swobodnego w kierunku stycznym drewna buka modyfikowanego PST

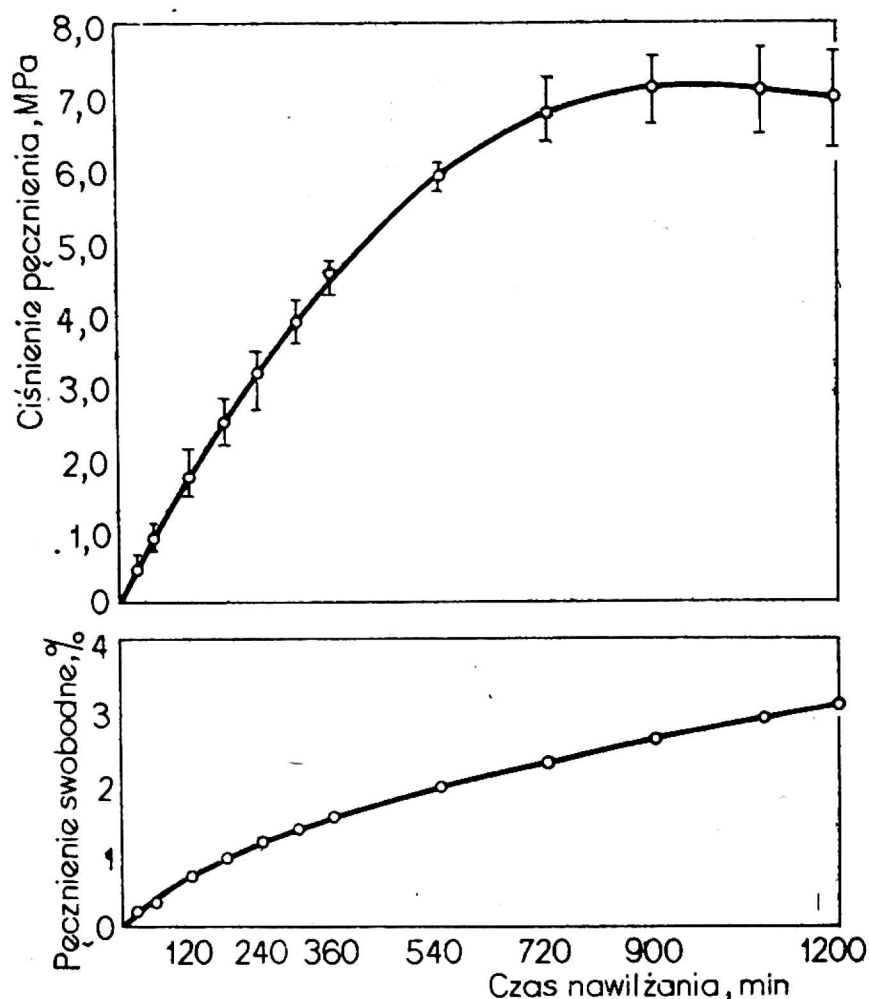
pęcznienia w zależności od czasu nawilżania jest dla drewna zmodyfikowanego, zgodnie z oczekiwaniem, znacznie wolniejsze niż dla drewna naturalnego. Czas potrzebny do wystąpienia maksymalnego ciśnienia pęcznienia jest dla drewna zmodyfikowanego PST przeciętnie 15 razy, a dla drewna zmodyfikowanego PMMA 10 razy dłuższy niż dla naturalnego

Tabela 1

Sredni czas (min) potrzebny do wystąpienia maksymalnego pęcznienia

Rodzaj materiału	Kierunek pomiaru ciśnienia pęcznienia	
	promieniowy	styczny
Buk-PST	1650	1500
Buk-PMMA	942	1080
Buk	90	117

drewna buka (tab. 1). Proces narastania ciśnienia pęcznienia jest bezpośrednio uzależniony od szybkości nawilżania i oddziaływania drobin wody z elementami strukturalnymi ścian komórkowych drewna [6, 11]. Wszyst-



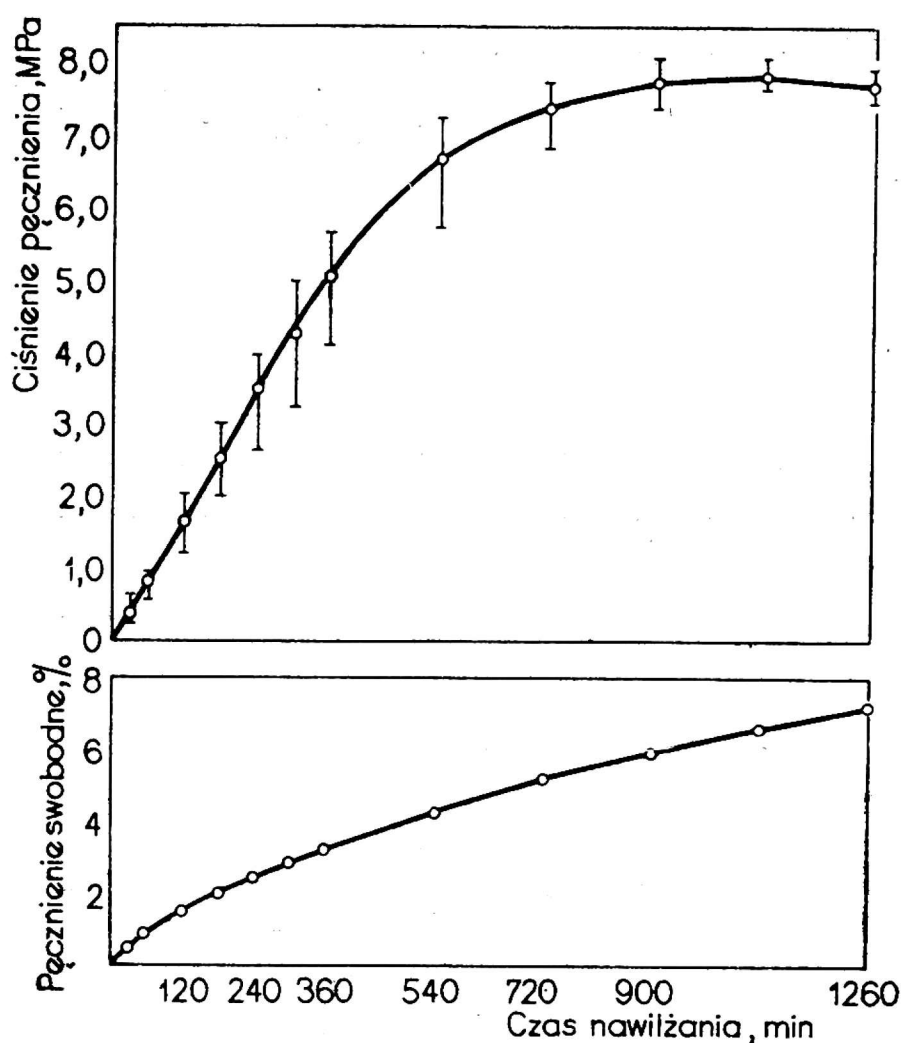
Rys. 4. Przebieg ciśnienia pęcznienia i pęcznienia swobodnego w kierunku promieniowym drewna buka modyfikowanego PMMA

kie przeto czynniki, które zmniejszają prędkość nawilżania obniżają jednocześnie kinetykę narastania ciśnienia pęcznienia. Obecność zaś w tkance drzewnej utwardzonego polimeru jest czynnikiem wybitnie opóźniającym zwilżanie komponentów ściany komórkowej.

Tabela 2

Przeciętna wilgotność w chwili wystąpienia maksimum ciśnienia pęcznienia

Rodzaj materiału	Wilgotność %	
	całego układu	drewna w układzie
Buk-PST	12,8	15,4
Buk-PMMA	12,1	16,5
Buk	32,0	



Rys. 5. Przebieg ciśnienia pęcznienia i pęcznienia swobodnego w kierunku stycznym drewna buka modyfikowanego PMMA

Srednią wilgotność badanych materiałów w chwili wystąpienia maksymalnego ciśnienia pęcznienia ilustrują dane zebrane w tabli 2. Wilgotność drewna zmodyfikowanego obliczano jako wilgotność całego układu, a więc udział wody w układzie odnoszono do zupełnie suchej masy drewna i zawartego w nim polimeru. Wilgotność (W_d) samego drewna w układzie drewno — polimer obliczano ze wzoru [5]:

$$W_d = W_m \frac{\rho_m}{\rho_d}, \quad (\%)$$

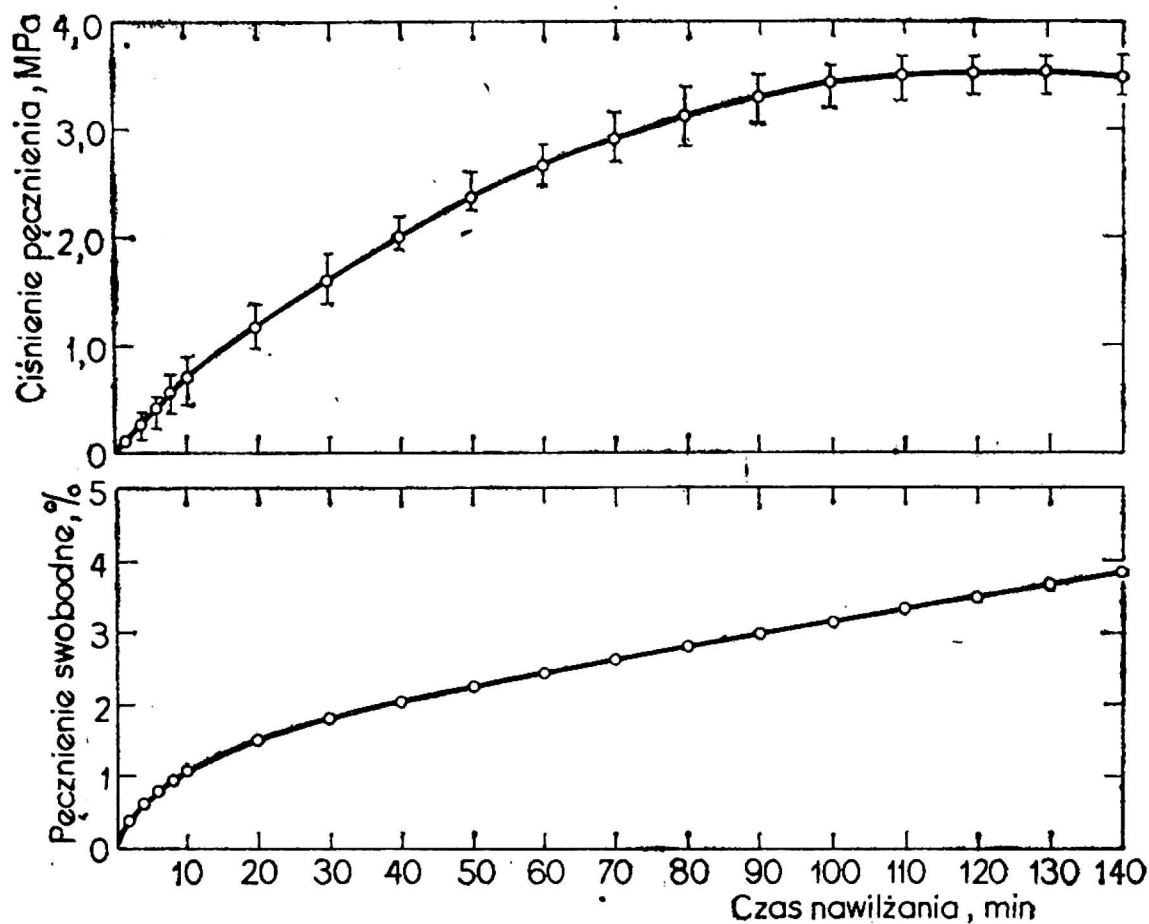
gdzie:

W_m — wilgotność całego układu,

ρ_m — gęstość układu,

ρ_d — gęstość drewna w układzie w stanie zupełnie suchym.

Za kryterium prędkości nawilżania przyjąć można iloraz wilgotności w chwili wystąpienia maksymalnego ciśnienia pęcznienia (W_d) i czasu potrzebnego do jego wystąpienia (v_{cp}). Z danych tabeli 3 wynika, że war-



Rys. 6. Przebieg ciśnienia pęcznienia i pęcznienia swobodnego w kierunku promieniowym drewna buka

Tabela 3

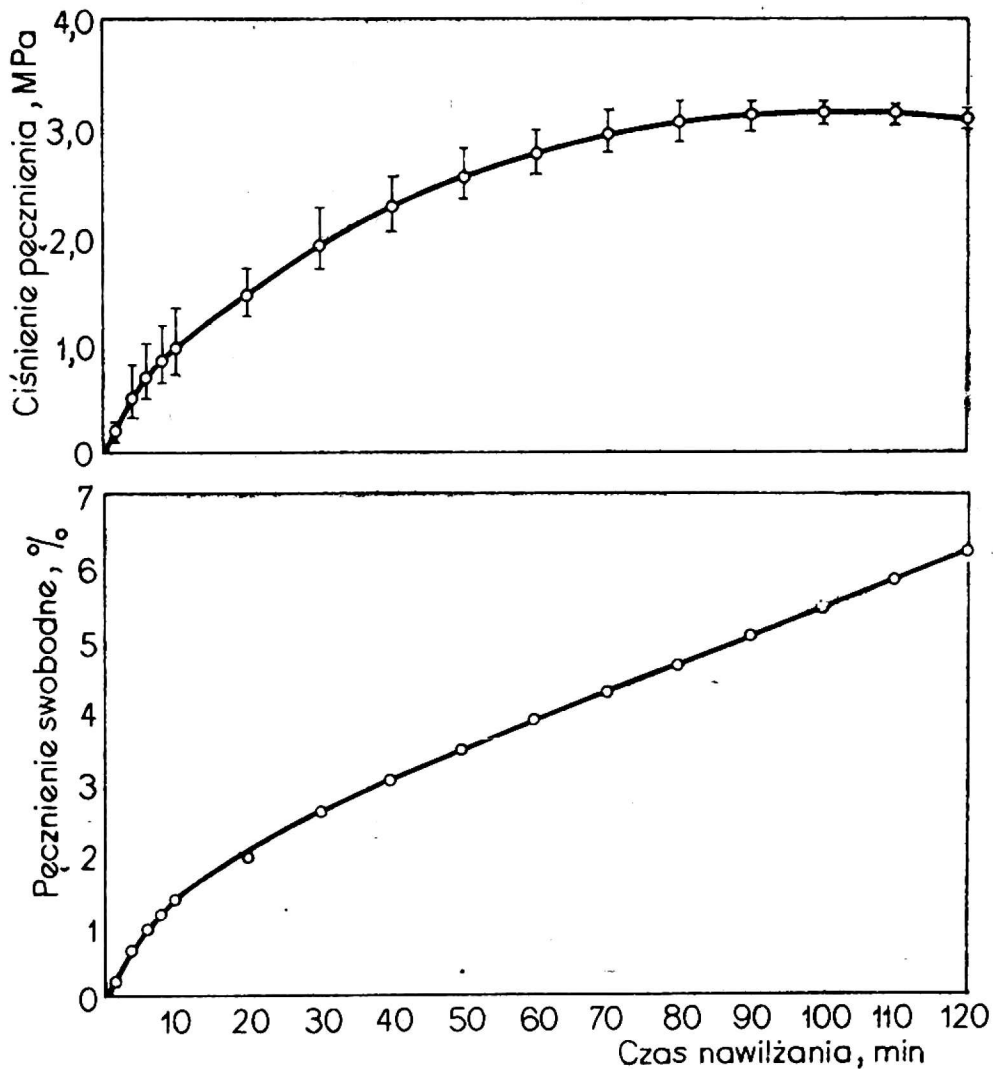
Wskaźnik prędkości nawilżania

Rodzaj materiału	Wskaźnik prędkości nawilżania %/min
Buk-PST	0,010
Buk-PMMA	0,016
Buk	0,308

Tabela 4

Wartości średnie pęcznienia swobodnego w chwili wystąpienia maksimum ciśnienia pęcznienia, wyrażone w procentach maksymalnych stopni pęcznienia

Rodzaj materiału	Pęcznienie w kierunku	
	promieniowym	stycznym
Buk-PST	92	65
Buk-PMMA	65	72
Buk	56	38



Rys. 7. Przebieg ciśnienia pęcznienia i pęcznienia swobodnego w kierunku stycznym drewna buka

tości tak obliczonego wskaźnika prędkości nawilżania są najniższe dla drewna buka zmodyfikowanego polistyrenem.

Maksymalne ciśnienie pęcznienia zmodyfikowanego PST i PMMA oraz naturalnego drewna buka występuje przed osiągnięciem maksymalnych wartości pęcznienia swobodnego przez próbki bliźniacze nawilżane w wodzie w tych samych warunkach (tab. 4). Wynika stąd, że pęcznienie swobodne jeszcze narasta, podczas gdy ciśnienie pęcznienia osiągnęło już wartość maksymalną i utrzymuje się na stałym poziomie bądź obniża się.

Maksymalne wartości ciśnienia pęcznienia badanych materiałów zestawiono w tabeli 5. Spośród badanych materiałów najwyższym ciśnieniem pęcznienia odznacza się drewno zmodyfikowane PMMA. Wartości liczbowe ciśnienia pęcznienia naturalnego i zmodyfikowanego PMMA drewna buka otrzymane w niniejszej pracy są zbliżone do wartości uzyskanych już wcześniej dla tych materiałów [3].

Godnym uwagi jest fakt, że drewno buka zmodyfikowane polistyrenem odznacza się niższym ciśnieniem pęcznienia od drewna zmodyfiko-

Tabela 5

Wartości średnie maksymalnego ciśnienia
pęcznienia (MPa).

Rodzaj materiału	Kierunek pomiaru ciśnienie pęcznienia	
	promieniowy	styczny
Buk—PST	3,77	5,62
Buk—PMMA	7,15	7,84
Buk	3,53	3,13

wanego PMM, przy jednakowej (mniej więcej) wytrzymałości umownej na ściskania w poprzek włókien (tab. 6). Różnica między ciśnieniem pęcznienia drewna buka zmodyfikowanego PST i PMMA dla kierunku promieniowego wynosi 47%, a dla kierunku stycznego — 28%.

Tabela 6

Wytrzymałość umowna na ściskanie w poprzek
włókien (MPa) przy wilgotności w chwili wy-
stąpienia maksymalnego ciśnienia pęcznienia

Rodzaj materiału	Kierunek pomiaru	
	promieniowy	styczny
Buk—PST	14,2	10,3
Buk—PMMA	15,7	9,2
Buk	6,1	3,5

Przyczyną obniżonego ciśnienia pęcznienia drewna buka zmodyfikowanego PST w porównaniu z układem buk-PMMA jest przypuszczalnie zróżnicowanie stopnia trwałego spęcznienia drewna w procesie jego modyfikacji (tab. 7).

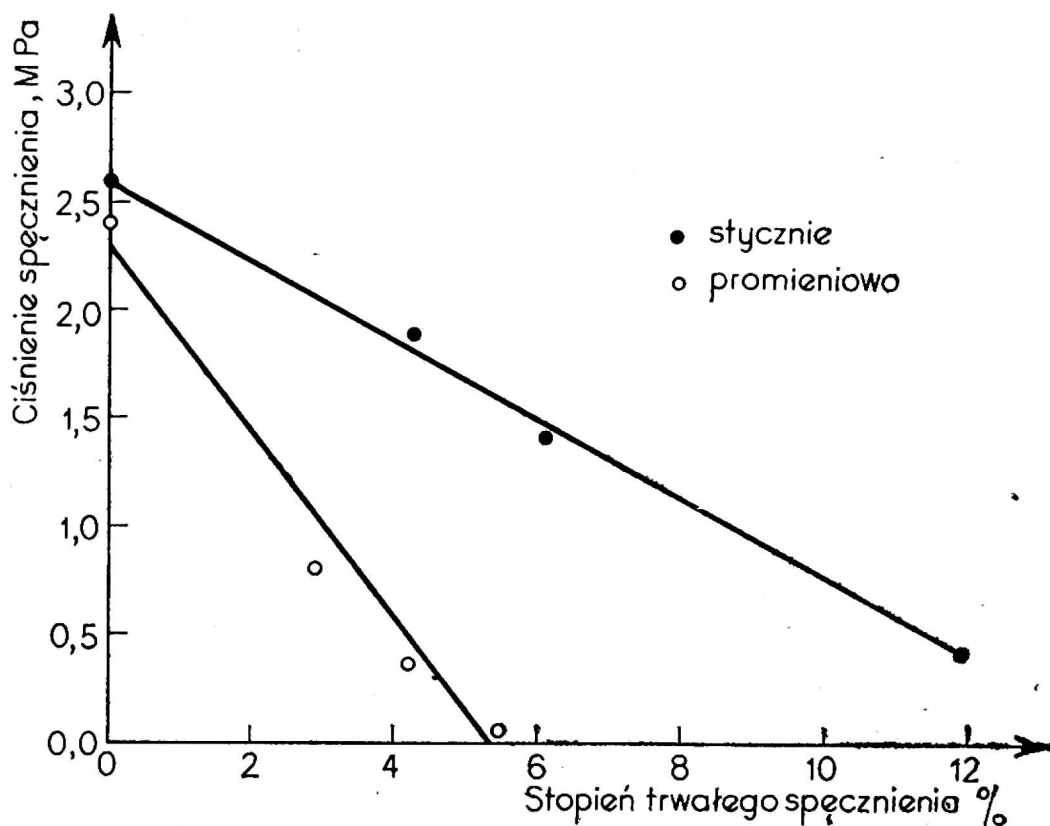
Z danych tabeli 7 wynika, że drewno buka zmodyfikowane polistyrenem wykazuje większy stopień trwałego spęcznienia od drewna zmodyfikowanego PMMA. Wzrost stopnia trwałego spęcznienia układu buk-PST

Tabela 7

Trwale spęcznienie drewna buka, powstałe w procesie
modyfikacji

Rodzaj materiału	Trwale spęcznienie, %	
	kierunek pomiaru	
	promieniowy	styczny
Buk—PST	4,5—4,9—5,8	9,0—10,4—11,7
Buk—PMMA	2,1—2,7—3,3	5,2—6,5—8,3

w porównaniu z układem buk-PMMA wynosi 80% dla kierunku promieniowego i 60% dla kierunku stycznego, natomiast im większy jest stopień trwałego spęcznienia, tym mniejsza jest energia układu, jaka przejawić się może w postaci ciśnienia pęcznienia. Wykazały to wcześniejsze doświadczenia nadciśnieniem pęcznienia drewna buka zmodyfikowanego poliglikolem etylenowym — PEG [10], których wyniki ilustruje rysunek 8.



Rys. 8. Wpływ trwałego spęcznienia drewna buka w procesie jego modyfikacji poliglikolem etylenowym (PEG) na ciśnienie pęcznienia

Wykazany doświadczalnie fakt dość niskiego ciśnienia pęcznienia jest korzystną cechą drewna buka zmodyfikowanego polistyrenem. Świadczy on bowiem o tym, że drewno buka zmodyfikowane PST w porównaniu z układem buk-PMMA odznacza się nie tylko korzystniejszym wskaźnikiem stabilności wymiarowej [4], lecz wykazuje jednocześnie zmniejszoną skłonność do wywierania naprężeń adsorpcyjnych. Umożliwia to stosowanie drewna zmodyfikowanego PST w sztywnych układach użytkowanych w warunkach zwiększającej się wilgotności bez obawy powstania znaczniejszych naprężeń adsorpcyjnych.

WNIOSKI

1. Maksymalne ciśnienie pęcznienia drewna buka zmodyfikowanego polistyrenem (PST) wynosi dla kierunku promieniowego 3,8 MPa, a dla

kierunku stycznego 5,6 MPa i jest niższe od ciśnienia pęcznienia drewna zmodyfikowanego polimetakrylanem metylu (PMMA).

2. Czas potrzebny do wystąpienia maksymalnego ciśnienia pęcznienia podczas nawilżania w wodzie dla układu buk-PST jest średnio 15 razy, a dla układu buk-PMMA 10 razy dłuższy niż dla naturalnego drewna buka.

3. Przyczyną obniżonego ciśnienia pęcznienia układu buk-PST w porównaniu z układem buk-PMMA jest przypuszczalnie jego zwiększony stopień trwałego spęcznienia w procesie polimeryzacji.

4. Względnie niskie ciśnienie pęcznienia jest korzystną cechą drewna buka zmodyfikowanego PST w stosunku do drewna zmodyfikowanego PMMA.

LITERATURA

1. Furno T., Goto T.: The structure of the interface between wood and sythetic polymer. III. Penetration of MMA into woody cell-wall. Mokuzaï Gakk., 1973, 19/6, 271-274
2. Furno T., Nagadomi W., Goto T.: X. Tensile failure of springwood and summerwood in wood-polymer composite (WPC). Mokuzaï Gakk., 1977, 23(2), 89-98
3. Helińska-Raczkowska L., Lipovszky G., Raczkowski J.: Effect of polymethyl methacrylate content in beech wood on its swelling pressure. *Holzforsch. und Holzverwert.* 1973, 25(1), 12-18
4. Helińska-Raczkowska L., Raczkowski J.: Effect of swelling under mechanical restraing on the shrinkage of beech wood modified with polyethyl methacrylate (PMMA) and polystyrene (PST). *Holzforsch. und Holzverwert.* 1977, 29(2), 27-32
5. Iwanow Ju. M: Mietdy fiziko-miechaniczieskich ispytanii modifitsirowannoï driewiesiny. Stroiizdat, Moskawa, 1973
6. Kurjatko S.: Vplyv štruktúrnych smerow a teploty na pohyb viazanej vody v dreve. VŠLD Zvolen, 1973
7. Ławniczak M.: Sposób polimeryzacji monomerów w drewnie. Patent PRL nr 81 908. Zgł. 1971, opubl. 1976
8. Ławniczak M.: Badania zmierzające do opracowania technologii modyfikacji drewna na drodze polimeryzacji termicznej. Pr. Komis. Technol. Drewna PTPN 1976, 6, 49-77
9. Perkitny T.: Badania nad ciśnieniem pęcznienia drewna. PWRiL, Warszawa, 1951
10. Perkitny J., Raczkowski J.: Effect of polyethylene glykol content in beech wood on its swelling pressure. *Holzforsch. und Holzverwert.* 1970, 22(6), 1-5
11. Raczkowski J.: A fa dagádasi nyomasának kinetikaja (Kinetyka ciśnienia pęcznienia drewna). *Faipar* 1962, 12(1), 9-21

М. Молинъски, Я. Рачковски

ДАВЛЕНИЕ НАБУХАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИСТИРОЛОМ (PST)

Резюме

Исследовали давление набухания, свободное набухание и водопоглощение буковой древесины модифицированной полистиролом (PST) и для сравнения -- буковой древесины модифицированной полиметилметакрилатом (PMMA). Модификация древесины проводилась по каталитическо-термическому методу при применении перекиси бензоила как инициатора полимеризации.

Максимальное давление набухания буковой древесины модифицированной PST составляет для радиального направления 3,8 МПа, а для тангентального направления 5,6 МПа и является ниже, чем давление набухания древесины модифицированной PMMA. Время нужное для появления максимального давления набухания для системы бук-PST в среднем в 15 раз, а для системы бук-PMMA в 10 раз длинее, чем для натуральной буковой древесины. Причиной сниженного давления набухания системы бук-PST кажется по всей вероятности ее высшее остаточное набухание в процессе полимеризации в сравнении с системой бук-PMMA.

Сравнительно низкое давление набухания является благоприятным свойством древесины модифицированной PST, свидетельствующим об ее меньшей склонности к проявлению адсорбционных напряжений.

W. Moliński, J. Raczkowski

SWELLING PRESSURE OF WOOD MODIFIED WITH POLYSTYRENE (PST)

Summary

The swelling pressure, free swelling and moistening of the beech wood modified with polystyrene (PST) and for comparison of the beech wood modified with polymethyl methacrylate (PMMA) were investigated. The wood modification was carried out by the thermo-catalytic method, using the benzoyl peroxyde as an initiator of the polymerization.

The maximum swelling pressure of the modified beech wood is for the radial direction 3.8 MPa and for the tangential direction 5.6 MPa and is lower than the swelling pressure of the wood modified with PMMA. The time needed for the maximum swelling pressure occurrence is for the beech-PST system, on the average, 15 times and for the beech-PMMA system 10 times longer than for the natural beech wood. The cause of the reduced swelling pressure of the beech-PST system is most probably its higher permanent swelling in the polymerization process as compared with the beech-PMMA system.

A relatively low swelling pressure is a favourable feature of the wood modified with PST, proving its less disposition to exert adsorption stresses.