

Б. В. Е. Вихров, С. И. Карпович. Оценка качества пропитки древесины жидкостями, — "Деревообрабатывающая промышленность", 1971, № 5.

Б. Д. И. Любецкий, С. С. Макаревич, Г. М. Хвесько. К вопросу влажности модифицированной древесины. — В сб.: Модификация древесины синтетическими полимерами, вып. 1. Минск, 1973.

А. М. Олехнович, С. Д. Туманов, Ю. Ф. Черноногов

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

Натуральная древесина березы в абсолютно сухом состоянии является достаточно хорошим диэлектриком. Но по причине высокой гигроскопичности древесина подвержена действию влажности окружающей среды, в результате чего ее свойства, особенно электрические, сильно снижаются [1—4]. Как показывают исследования [5, 9], путем модификации можно не только стабилизировать свойства древесины, но и заметно улучшить их.

Значения экспериментальных исследований электрических свойств модифицированной древесины не ограничиваются определением возможности использования ее в качестве электроизоляционного материала. Знание электрических параметров (частной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь) необходимо и для разработки технологии сушки модифицированной древесины токами высокой частоты. Кроме того, электрические методы могут быть использованы для отработки оптимальных режимов отверждения смол, введенных в древесины, а также для выяснения возможного взаимодействия вещества древесины с полимером.

В настоящей работе поставлена задача изучить электрические свойства древесины березы, модифицированной полиэфирной смолой ПН-1. Полиэфирная смола ПН-1 представляет собой 33%-ный стирольный раствор продукта поликонденсации диэтиленгликоля малеинового и фталевого ангидридов (МРТУ 6-05-1082-67). В качестве инициатора использовали 50%-ную пасту перекиси бензоила и дибутилфталата в количестве 0,5% от веса смолы (в пересчете на чистую перекись бензоила).

Таблица 1
Значение удельного объемного ρ_v , удельного поверхностного ρ_s сопротивлений
и электрической прочности E_{np} при исследуемых материалах

		Полиэфирная смола ПН-1		Модифицированная древесина					
Натуральная древесина абсолютно сухого состояния		режим А		режим Б		торцевой срез		тангенциальный срез	
торцевой срез	тангенциальный срез	режим А	режим Б	режим А	режим Б	режим А	режим Б	режим А	режим Б
$\rho_{v\text{см}}$	$2,9 \cdot 10^{14}$ [3]	$5,1 \cdot 10^{14}$ [3]	$4,5 \cdot 10^{14}$	$1,2 \cdot 10^{15}$	$1,2 \cdot 10^{15}$	$5,0 \cdot 10^{12}$	$3,2 \cdot 10^{14}$	$1,8 \cdot 10^{15}$	$2,9 \cdot 10^{15}$
$\rho_{s\text{см}}$	-	-	$2,4 \cdot 10^{15}$	$3,2 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^{14}$	$1,3 \cdot 10^{14}$	$4,4 \cdot 10^{14}$	$9,2 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{14}$
$E_{np\text{кв/мм}}$	1,26 [4]	9,1 [4]	13,4	14,5	6,4	8,1	12,6	15,7	

Пропитку иницированной смолой заготовок цельной древесины, предварительно высушенных до абсолютно сухого состояния, осуществляли по методу вакуум-давления (время выдержки при остаточном давлении 20 мм рт. ст. - 60 мин; время выдержки при давлении 10 атм - 12 ч). Полимеризацию введенной в древесину смолы осуществляли при температуре $t^{\circ}=70^{\circ}\text{C}$ в течение 6 ч (режим А), часть заготовок после этого подвергали термообработке при $t^{\circ}=120^{\circ}\text{C}$ в течение 8 ч (режим Б). Содержание полиэфирной смолы в заготовках составляло 108—112% от веса их в абсолютно сухом состоянии.

Электрические характеристики: удельное объемное ρ_v , удельное поверхностное ρ_s , сопротивления, относительную диэлектрическую проницаемость ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, электрическую прочность $E_{\text{пр}}$ измеряли при нормальном-контролируемых условиях (температура $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, относительная влажность воздуха $65 \pm 5\%$), согласно стандартным методикам и методикам, изложенным в работах [7,8]. Измерение указанных величин выполняли на образцах, изготовленных из заготовок древесины, модифицированной на режимах А и Б, а также самой смолы, запolyмеризованной при тех же условиях, через 3 суток после окончания процесса полимеризации.

Удельное объемное и удельное поверхностное сопротивления измеряли с помощью тераомметра типа ЕК6-7 при напряжении 100 в. Результаты измерений приведены в табл. 1. Как для самой смолы, так и для модифицированной древесины значения ρ_v и ρ_s зависят от условий полимеризации. Опытные данные [9] указывают на ионный механизм электропроводности ненасыщенной полиэфирной смолы, который обеспечивается за счет различных добавок (например, ускорителей, инициаторов). В процессе отверждения смолы объемное сопротивление ее сильно возрастает [9]. В нашем случае режим А, по-видимому, обеспечивает достаточно высокую степень структурирования полимера, и в дальнейшем скорость изменения подвижности носителей зарядов и их концентрация изменяются незначительно. Значение удельного объемного сопротивления смолы после проведения режима Б хорошо согласуется с литературными данными [10]. Что же касается значения ρ_s , то оно несколько выше их. Возможно, что здесь обнаруживается влияние перекиси бензоила, используемой нами в качестве инициатора при горячем отверждении, так как известно [11], что свойства отвержденной смолы зависят от природы инициатора.

Режимы полимеризации неодинаково влияют на проводимость модифицированной древесины торцевого и тангенциального

го срезов. Если для торцевого среза ρ_v увеличивается в 64 раза, то для тангенциального — только в 1,9 раза. На наш взгляд, это объясняется анизотропией самой древесины и возможным ориентирующим действием ее на зведенный полимер в процессе его отверждения. При расположении волокон вдоль поля токопроводящими элементами являются сами волокна и включения полимера, которые заполняют поры древесины. Так как указанные элементы оказываются соединенными параллельно, то это и приводит к возрастанию электропроводности материала, а значит, к уменьшению его сопротивления. Если же волокна расположены перпендикулярно к полю, то ток проходит в основном через поперечные сечения стенок — клеток древесины, и проводимость полимера в этом случае не играет существенной роли в электропроводности всей системы. Сравнивая данные, приведенные в табл. 1, видим, что древесина безрезы, модифицированная ПН-1, обладает большим удельным объемным сопротивлением, чем в абсолютно сухом состоянии. Если учесть, что при нормально-контролируемых условиях ρ_v этой древесины имеет значение около 10^{10} ом·см [3], то эффект модификации составит 4—5 порядков.

Электрическую прочность определяли на установке АМИ-60 на частоте 50 гц. Измерения пробивного напряжения выполнялись нами с помощью киловольтметра С-96 в трансформаторном масле при плавном подъеме со скоростью 1 кв/сек (предварительно было установлено, что масло за время проведения опыта не пропитывает модифицированную древесину). Использовались латунные электроды диаметром 10 мм. Результаты измерений (табл. 1) показывают, что электрическая прочность модифицированной древесины гораздо выше, чем натуральной в абсолютно сухом состоянии. Это можно объяснить влиянием двух факторов. Во-первых, электрическая прочность самой смолы достаточно высокая. Во-вторых, и это основное, используемая технология модификации обеспечивает заполнение используемым полимером полостей сосудов древесины, в результате чего существенно уменьшается в ней число воздушных включений. Наличие же последних в диэлектриках обуславливает, как известно [12], снижение $E_{пр}$ вследствие ионизации газов под действием сильного поля. При одинаковых условиях измерения электрическая прочность модифицированной древесины оказывается еще выше по сравнению с натуральной; для торцевого среза в 7,7 раза, для тангенциального — в 1,9 раза. Кроме того, модификация приводит к уменьшению анизотропии $E_{пр}$, что легко понять на основе выше сказанного.

Значения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ исследуемых материалов на различных частотах

Частота, 24	Натуральная древесина абсолютно сухого со- стояния		Полиэфирная смола ПН-1		Модифицированная древесина			
	торцевой срез	тангенси- альный срез	режим А	режим Б	торцевой срез		тангенсиальный срез	
					режим А	режим Б	режим А	режим Б
50	2,96 [13]	2,22 [13]	4,85	4,47	5,89	5,21	4,86	4,27
ϵ 10	2,52 [13]	2,1 [13]	4,19	4,12	5,03	4,73	4,28	4,13
$\text{tg} \delta \cdot 10^4$								
50	115 [13]	84 [13]	445	357	417	174	193	128
$2 \cdot 10^3$	-	-	728	655	600	413	339	290
$5 \cdot 10^3$	-	-	-	-	-	1100	826	707
$1 \cdot 10^6$	467 [13]	258 [13]	339	316	570	531	360	355

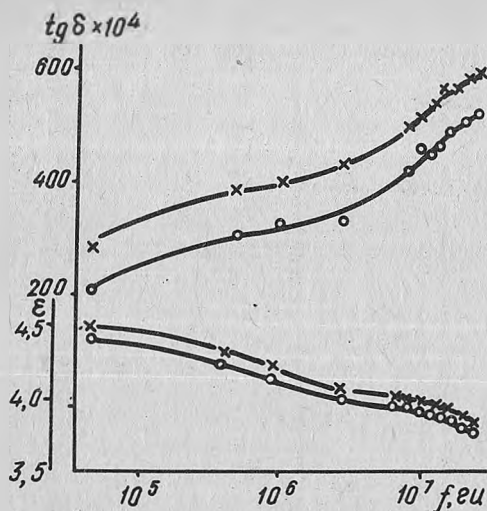


Рис. 1. Зависимость ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ от частоты электрического поля для полиэфирной смолы ПН-1 (x—режим А, o — режим Б).

Электрическая прочность самой смолы и модифицированной древесины, как видно на основе полученных данных, незначительно зависит от условий полимеризации. Это указывает на тот факт, что E_{np} менее чувствительная величина по сравнению с ρ_v к структурным изменениям вещества.

Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь на промышленной частоте измеряли с помощью моста Р525 при напряжении 1200 в, на звуковых частотах — с помощью моста ВМ 400Е, а на высоких частотах в диапазоне 0,05 + 28 МГц — с помощью куметров Е9-4 и Е9-5.

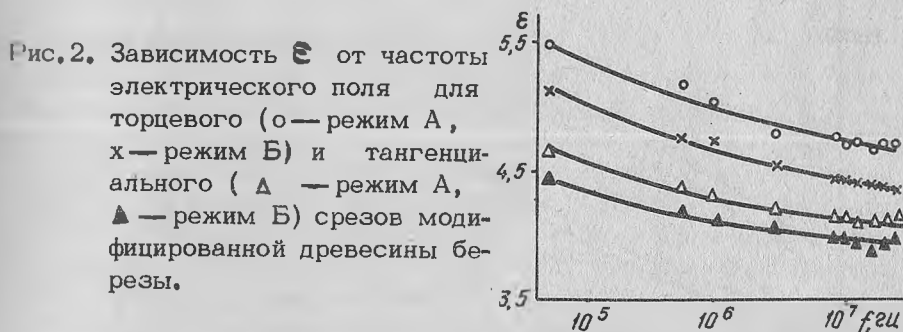
Анализ полученных данных (табл. 2, рис. 1,2) и сопостав-

ление их с данными работы [13] показывает, что диэлектрическая проницаемость полиэфирной смолы больше, чем натуральной древесины березы абсолютно сухого состояния. Это указывает на более высокую полярность полимера по сравнению с веществом древесины. На начальной стадии отверждения

ϵ полиэфирной смолы еще выше и составляет 6,0 при частоте 10 кгц [9]. По мере углубления процесса отверждения этот параметр уменьшается, что может быть объяснено снижением концентрации свободных радикалов перекиси бензоила [14], "замораживанием" полярных групп и уменьшением ненасыщенности системы. В нашем случае термическая обработка смолы не приводит к большому изменению ϵ , так как режим А, о чем было сказано выше, обуславливает достаточно высокую

степень отверждения. С увеличением частоты электрического поля ϵ полиэфирной смолы уменьшается. Причем, дисперсия диэлектрической проницаемости зависит от уровня отверждения: при выбранных режимах в порядке их осуществления $\Delta\epsilon$ в исследуемом диапазоне частот составляет соответственно 1,27 и 0,9.

Диэлектрическая проницаемость модифицированной древесины существенно выше натуральной абсолютно сухого состояния. Этого следовало ожидать по причине большего значения ϵ смолы, чем древесины. Обращает на себя внимание тот факт, что это увеличение ϵ неодинаково для различных срезов. Для торцевого среза оно составляет 2,25, а для тангенциального - 2,05 (при $f=50$ гц). Вследствие этого возрастает анизотропия ϵ древесины в результате ее модификации. Характер структурного среза оказывает влияние и на процесс отверждения введенной смолы. Если в результате осуществления режимов полимеризации диэлектрическая проницаемость образцов π -среза изменилась на 0,67, то для образцов τ -среза это изменение составило только около 0,1 ($f=50$ гц). Наблюдаемые эффекты представляют несомненный интерес. Однако объяснение их затруднительно и требует проведения дополнительных исследований. На рис. 2 приведена зависимость ϵ модифицированной древесины от частоты электрического поля. Из графиков видно, что с увеличением частоты ϵ для обоих срезов уменьшается, причем это уменьшение сильнее выражено для π -среза.



Установлено [9], что значения тангенса угла диэлектрических потерь и ход зависимости $\operatorname{tg} \delta = \psi(f)$ для полиэфирной смолы зависят от ее состояния. Согласно опытным данным авторов [9] и нашим (табл. 2, рис. 1), в процессе отверждения

полимера $\text{tg } \delta$ резко снижается. Это снижение особенно сильно выражено в области низких частот. К сожалению, нам не удалось исследовать частотную зависимость $\text{tg } \delta$ в непрерывном диапазоне $50 + 28 \cdot 10^6$ гц, так как верхний предел моста ВМ 400Е по $\text{tg } \delta$ составляет 0,11. Но с учетом значений $\text{tg } \delta$, полученных с помощью куметра Е9-3, можно утверждать, что тангенс потерь ПН-1 в интервале частот $5 \cdot 10^3 - 1,2 \cdot 10^4$ проходит через острый максимум (на исследуемой нами стадии отверждения). На высоких частотах ($0,05 + 28$ Мгц) $\text{tg } \delta$ опять возрастает (рис. 1), превышая значения на промышленной частоте. Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что ПН-1 в отвержденном состоянии относится к классу диэлектриков с явно выраженной полярностью. Известно (13), что в частотной зависимости тангенс угла потерь для древесины березы в абсолютно сухом состоянии проходит через максимум, лежащий на $f \approx 2,3 \cdot 10^7$ гц, причем числовое значение $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ для разных срезов различное. Большое содержание полиэфирной смолы, введенной в древесину, определяет не только значения $\text{tg } \delta$ на отдельных частотах, но принципиально изменяет ход частотной зависимости его. В исследуемом диапазоне тангенс угла потерь модифицированной древесины для обоих срезов выше, чем натуральной, но ниже, чем для самой смолы (табл. 2). Важно отметить, что увеличение $\text{tg } \delta$ неодинаково для различных срезов и зависит от частоты

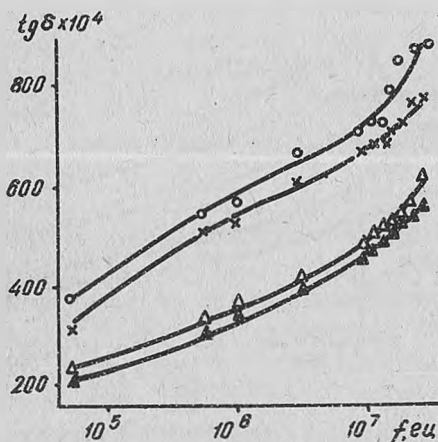


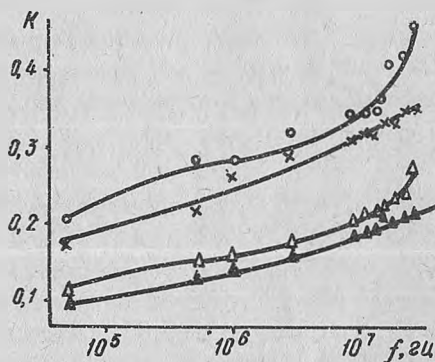
Рис. 3. Зависимость $\text{tg } \delta$ от частоты электрического поля для торцевого (о — режим А, х — режим Б) и тангенциального (Δ — режим А, \blacktriangle — режим Б) срезов модифицированной древесины березы.

поля. Для торцевого среза на $f = 50$ гц оно составляет 59, для тангенциального — 44, а на $f = 1 \cdot 10^6$ гц — соответственно 64, 87. Как и для ПН-1 $\text{tg } \delta$ модифицированной древесины

и зависимости $\operatorname{tg} \delta = \varphi(f)$ на низких частотах (10^3 , $1,2 \cdot 10^4$ гц) проходит через максимум, но который в этом случае не так резко выраженный. На высоких частотах величина $\operatorname{tg} \delta$ опять возрастает (рис. 3), превывая значения на промышленной частоте. На основе данных табл. 2 видим, что модификация приводит к увеличению анизотропии $\operatorname{tg} \delta$. В процессе отверждения тангенс угла потерь модифицированной древесины уменьшается. Как и для ϵ это уменьшение в большей степени выражено для торцевого среза, чем для тангенциального (на $f=50$ гц $\Delta \operatorname{tg} \delta_n = -243$; $\Delta \operatorname{tg} \delta_t = 65$).

Для разработки оптимальных режимов сушки токами высокой частоты необходимо знание комплексной диэлектрической проницаемости или коэффициента потерь $K = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ материала.

Рис. 4. Зависимость коэффициента потерь от частоты электрического поля торцевого (о — режим А, х — режим Б) и тангенциального (Δ — режим А, ▲ — режим Б) срезов модифицированной древесины березы.



На рис. 4 приведены графики частотной зависимости K в диапазоне $0,05 + 28$ Мгц для модифицированной древесины при условиях полимеризации А и Б. При различных условиях полимеризации коэффициент потерь с увеличением частоты поля возрастает для обоих срезов. Но характер самого возрастания этой величины определяется степенью отверждения смолы, введенной в древесину. Если при режиме Б K изменяется практически линейно, то при режиме А на конце диапазона наблюдается более резкое его увеличение. В процессе отверждения смолы коэффициент потерь уменьшается на всех частотах в большей степени для образцов торцевого среза.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. При нормально контролируемых условиях электрическая прочность и удельное сопротивление древесины березы, моди-

фицированной полиэфирной смолой ПН-1, значительно выше натуральной.

2. Большое содержание смолы в древесине приводит к увеличению ξ и $tg\delta$ и определяет характер частотной зависимости этих величин.

3. Модифицированная древесина, обладая хорошими электрическими свойствами, может быть использована в качестве электроизолирующего материала в установках, работающих на постоянном и переменном напряжении промышленной частоты в условиях атмосферной влажности.

4. Электрические методы (в частности, измерение $tg\delta$) могут быть использованы для контроля процесса отверждения смолы, введенной в древесину. Причем эти методы являются более чувствительными по сравнению с другими.

Литература

1. F. D. Kolmann. Technologie des Holzes und Holzwerkstoff, B. 1. München, 1951.

2. W. Trapp, L. Pungs. — Holzforchung. 1956. B. 10, 1.

3. В. М. Спиридонов. Автореф. канд. дисс. Минск, 1967.

4. В. М. Спиридонов, А. З. Хартанович. — Тез. докл. Всесоюз. конф. по современным проблемам древесиноведения. Минск, 1971.

5. Л. Л. Постников. Автореф. канд. дисс. Рига, 1972.

6. Ю. В. Вихров, С. И. Карпович, В. П. Лаптев. — В сб: Механическая технология древесины. Минск, 1972.

7. А. Р. Хиппель. Диэлектрики и их применение, М.—Л., 1959.

8. Б. И. Сажин, П. Н. Щербак. — "Заводская лаборатория", 1960, № 2.

9. L. S. Gorge, P. Geoffrey, L. Appl. Polymer. Sci., 1969, 13, № 10.

10. Справочник по пластическим массам под редакцией М. И. Гарбара и др. Т. 11. М., 1969.

11. А. Ф. Николаев. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1966.

12. Н. И. Богородицкий, В. В. Пасынков. Материалы радиоэлектронной техники, М., 1966.

13. А. М. Олехнович, С. Д. Туманов. — В сб: Модификация древесины синтетическими полимерами, вып. 1. Минск, 1973.

14. P. F. Oesper, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64.