

А.М. Олехнович, Л.Ф. Туровец, Ф.М. Олехнович

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛОЙ

Установлено [1], что некоторые синтетические смолы, в частности фенолоформальдегидные, в процессе модификации проникают в клеточные стенки древесины. Проникновение модифицирующего агента в клеточные стенки существенно влияет на целый ряд физико-механических свойств древесно-полимерного материала [1,2].

Настоящая работа выполнена с целью изучения влияния указанного эффекта на электрические и теплофизические свойства древесины березы, модифицированной фенолоформальдегидной смолой.

Пропитку заготовок осуществляли 12%, 25% и 50%-ным водным раствором фенолоспиртов (ТУ-05-1164-69) по технологии, разработанной в проблемной лаборатории модификации древесины БТИ им. С.М. Кирова. Содержание фенолоформальдегидной смолы в отобранных образцах составляло соответственно 20, 32 и 62--65% от веса их в абсолютно сухом состоянии.

Электрические характеристики: удельное объемное ρ_v , удельное поверхностное ρ_s сопротивление, относительную диэлектрическую проницаемость ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ измеряли при температуре 20°C и относительной влажности $65 \pm 5\%$. Теплофизические свойства (коэффициенты тепло- и температуропроводности λ , α ; удельную теплоемкость C) исследовали в интервале температур $20\text{--}140^\circ\text{C}$. Образцы естественной и модифицированной древесины, на которых были выполнены все измерения, высушивали до постоянного веса.

Удельное объемное и удельное поверхностное сопротивления измеряли при напряжении 100 в. Результаты измерений приведены в табл. 1. Анализ полученных результатов и их сопоставление с данными по электропроводности древесины березы абсолютно сухого состояния [3], которые также приведены в табл. 1, показывает, что с увеличением содержания полимера в древесине ее электропроводность g вдоль волокон значительно возрастает. Увеличение g в большей мере выражено в интервале изменений содержания смолы 0--32%, чем в интервале 32--65%. Этот факт можно предположительно объяснить

Таблица 1. Электрические свойства исследованных матриц

Материалы	Содержание смолы	$(\rho_v \times 10^{-12}),$ ом·см.	$(\rho_s \times 10^{-14})$ ом	ϵ					
				10^3	$2,5 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^7$			
				частота, Гц					
					10^3	$2,5 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^7$

Тангенциальный срез

Естественная древесина абсолют-но сухого состоя-ния ($\chi = 605$ кг/м³)

Тангенциальный срез	510	2,37	2,08	1,88	87	266	359
Торцевой срез	230*	2,90	2,56	2,35	147	488	543

Тангенциальный срез

Модифицированная древесина исход-ного технологи-ческого состоя-ния	20	4,0	2,62	2,28	2,21	195	291	378
	32	2,6	2,75	2,37	2,32	231	329	422
	62-65	370	1,5	2,82	2,80	-	379	460

Торцевой срез

Торцевой срез	20	67	8,2	3,57	3,0	2,83	361	496	562
	32	38	5,7	3,64	3,22	3,03	384	508	583
	62-65	8,6	9,6	-	3,40	3,38	-	516	612

* Данные работы [3].

следующим образом. В результате проникновения полимера в клеточные стенки древесины определенным образом изменяется надмолекулярная структура составляющих компонентов древесины, прежде всего целлюлозы. Не следует также исключать влияния особенностей анатомического строения самой древесины на характер отверждения введенного полимера. Эти факторы, в основном, обуславливают рост электропроводности древесины, пока клеточные стенки ее не окажутся полностью "насыщенными" смолой. При дальнейшем увеличении содержания полимера он размещается в полостях сосудов, обволакивания их стенки. В этом случае "модифицированные" клеточные стенки древесины и слои полимера, удельное сопротивление которого меньше, чем естественной древесины и составляет около 10^{13} ом·см [4], играют роль параллельно соединенных токопроводящих элементов. Это приводит к дальнейшему уменьшению удельного сопротивления системы вдоль волокон. Если же волокна располагаются перпендикулярно полю, то ток проходит, в основном, через поперечное сечение клеток, и количество полимера, а также характер его размещения в древесине не играют заметной роли в электропроводности системы древесина—полимер. По этой причине в данном случае наблюдается незначительное уменьшение ρ_v в зависимости от содержания смолы в древесине.

Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь измеряли в диапазоне частот $50-2,8 \cdot 10^7$ гц. Числовые значения этих величин на отдельных частотах приведены в табл. 1, а частотная зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ — на рис. 1 и 2. Фенолоформальдегидная смола (даже в стадии резита) обладает явно выраженной полярностью, которая обуславливается наличием в молекулах этого полимера групп ОН [5]. Согласно литературным данным [5,6], ϵ этой смолы на частоте 50 гц составляет 4,5, а $\text{tg } \delta$ — около 0,01. С увеличением частоты диэлектрическая проницаемость заметно уменьшается. Тангенс угла потерь в частотной зависимости проходит через незначительно выраженный минимум на частоте около 10^5 гц. При введении смолы в древесину следует ожидать увеличения диэлектрической проницаемости по двум причинам. Определенный вклад в увеличении ϵ вносит то количество смолы, которое внедряется в клеточные стенки, увеличивая таким образом полярность клетчатки. Та часть полимера, которая располагается в полостях каналов и пор, умень-

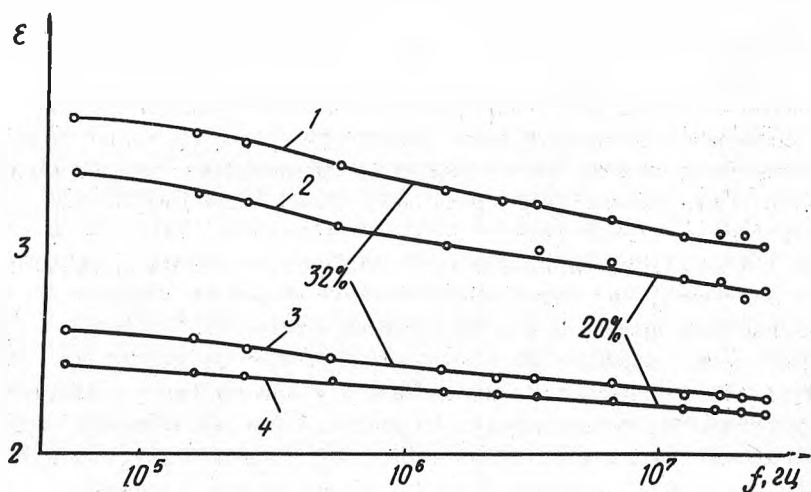


Рис. 1. Зависимость ϵ модифицированной древесины от частоты электрического поля при различном содержании смолы:

1, 2--торцевой срез; 3, 4--тангенциальный.

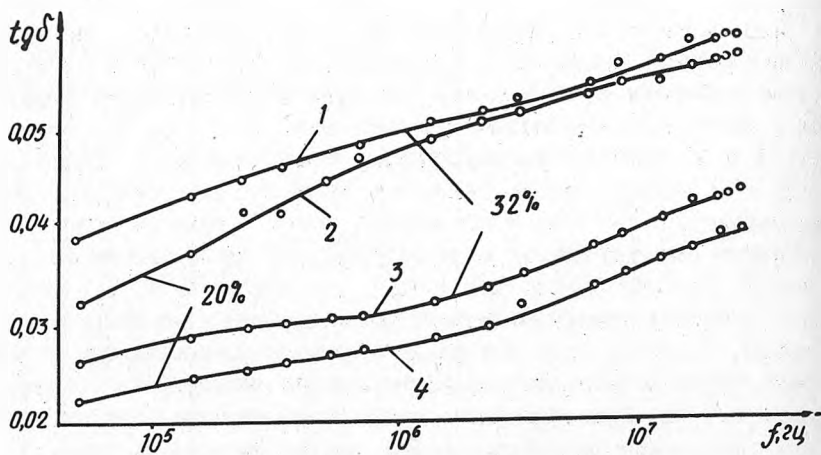


Рис. 2. Зависимость $\text{tg } \delta$ модифицированной древесины от частоты электрического поля при различном содержании смолы:

1, 2--торцевой срез; 3, 4--тангенциальный.

шает относительный объем воздушных включений, что также приведет к росту диэлектрической проницаемости [6]. Однако, как показывают экспериментальные данные (табл. 1), вклад указанных факторов неравноценный. При 20%-ном содержании смолы увеличение ϵ для образцов обоих структурных срезов максимально (особенно это заметно на низких частотах). Но для образцов торцевого среза оно выражено в большей степени (например, на частоте $f = 10^3$ гц $\Delta \epsilon$ для торцевого и тангенциального срезов соответственно составляет 0,67 и 0,25). Это, вероятно, объясняется ориентирующим действием структуры древесины на полярные кинетические единицы полимера в процессе его отверждения. Сравнительно незначительное возрастание ϵ при дальнейшем увеличении содержания смолы (вплоть до 65%) в древесине объясняется лишь частичным заполнением его полостей волокон и сосудов. В связи с этим интересно заметить, что диэлектрическая проницаемость древесины березы, пропитанной низкомолекулярным полиэтиленом, имеет большее значение, чем древесины, модифицированной фенолоформальдегидной смолой, хотя ϵ самих полимеров отличается почти в 2 раза (для П.Э.н.м. $\epsilon = 2,39$ при $f = 50$ гц) [7], а содержание их примерно одинаковое. Частотная зависимость ϵ модифицированной древесины при различном количестве смолы приведена на рис. 1. Анализируя графики, можно заключить, что дисперсия диэлектрической проницаемости в большей степени выражена для торцевого среза.

На низких частотах зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от содержания введенной смолы в древесину аналогична той, которая имеет место для диэлектрической проницаемости. Но для $\text{tg } \delta$ эта зависимость выражена более четко, особенно для образцов торцевого среза. Изменению надмолекулярной структуры компонентов древесины вследствие проникновения полимера в клеточные стенки соответствует наибольшее увеличение этого параметра. Анализ полученных данных позволяет утверждать, что количество смолы, необходимое для полного "насыщения" клеточных стенок, составляет около 20%. Даже на низких частотах большее содержание смолы не приводит к значительному увеличению $\text{tg } \delta$. Последнее может быть объяснено увеличением емкости воздушных включений за счет частичного заполнения их веществом, для которого $\epsilon > 1$. Известно [8], что для древесины березы абсолютно сухого состояния $\text{tg } \delta$ в частотной зависимости проходит через пологий максимум на частоте $f \approx 23$ Мгц. Максимум

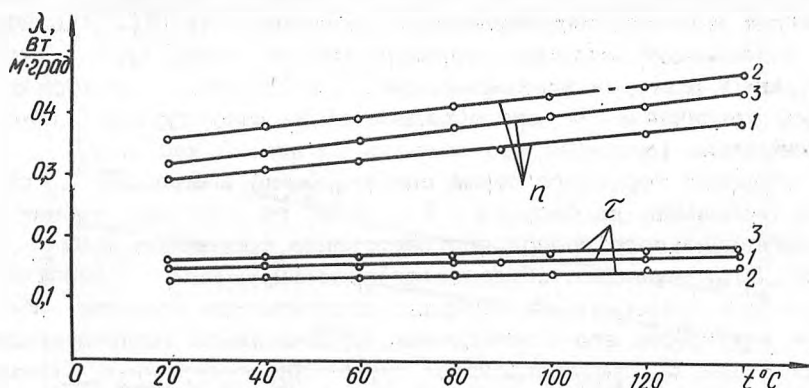


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры модифицированной (2-- с 20%-ным содержанием смолы; 3--32%-ным) и естественной древесины (1); n --торцевой срез; τ --тангенциальный срез.

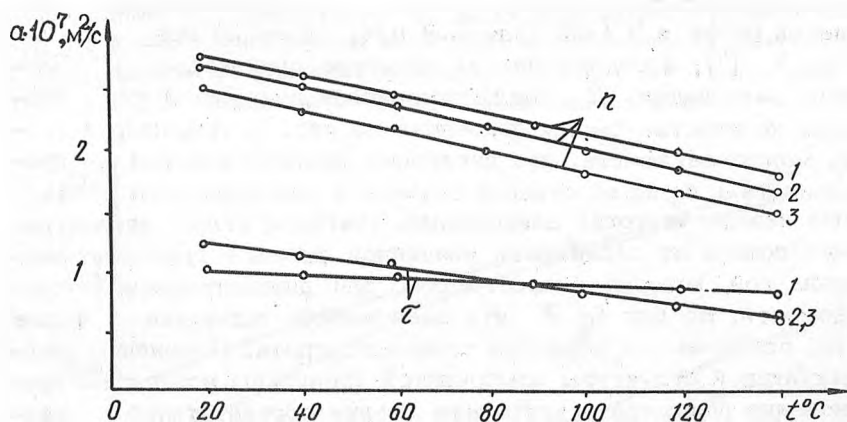


Рис. 4. Зависимость коэффициента температуропроводности от температуры модифицированной (2--с 20%-ным содержанием смолы, 3--с 32%-ным) и естественной древесины (1); n --торцевой срез; τ --тангенциальный срез.

же тангенса угла потерь модифицированной древесины, как показывают опытные данные (рис. 2), сдвигается в область более высоких частот. Причем на конце исследуемого диапазона частот значения $\text{tg } \delta$ образцов торцевого среза с различным содержанием полимера практически одинаково.

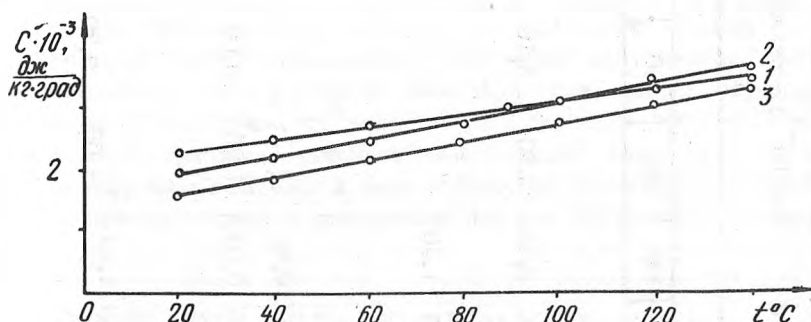


Рис. 5. Зависимость удельной теплоемкости от температуры модифицированной (2--с 20%-ным содержанием смолы, 3--с 32%-ным) и естественной древесины (1).

Для измерения теплофизических свойств использовали метод нагревателя постоянной мощности, теоретическое обоснование которого дано в работе [9]. Конструкция нашей установки позволяет из одного опыта определить значения коэффициентов тепло- и температуропроводности (λ , α). Удельная теплоемкость может быть рассчитана по формуле

$$C = \frac{\lambda}{\alpha \gamma},$$

где γ -- плотность материала.

При исследовании температурной зависимости параметров λ , α , γ отклонения от заданной температуры не превышали $\pm 0,001^\circ\text{C}$ за мин.

Графики (рис. 3, 4, 5) зависимости теплофизических характеристик исследованных материалов от температуры построены по результатам статистической обработки опытных данных. Численные значения этих величин при некоторых температурах приведены в табл. 2. Разброс значений измеряемых величин находится в пределах расчетных ошибок для данного метода [10] (5% для λ и 8% для α).

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента теплопроводности от температуры естественной и модифицированной древесины различных структурных срезов. Коэффициент теплопроводности естественной древесины вдоль волокон выше, чем в направлении, перпендикулярном к ним. В этом случае

Таблица 2. Теплофизические свойства исследованных материалов

Материал	Содержание смолы, %	$\lambda, \text{вт/м} \cdot \text{град}$	$(\alpha \cdot 10^7), \text{м}^2/\text{с}$					$(\epsilon \cdot 10^{-3}), \text{дж/кг} \cdot \text{град}$		
			20	90	140	20	90		140	
температура, °C										
Тангенциальный срез										
Естественная древесина абсолютно сухого состояния ($\gamma = 605 \text{ кг/м}^3$)		0,140	0,160	0,180	1,03	0,90	0,85	2,30	3,10	3,70
		0,295	0,345	0,390	2,75	2,20	1,80			
Тангенциальный срез										
Модифицированная древесина исходного технологического состава	20	0,123	0,141	0,153	1,27	0,87	0,59			
	32	0,150	0,168	0,180	1,27	0,87	0,59	1,95	3,00	3,80
Торцевой срез										
	20	0,385	0,435	0,503	2,75	2,08	1,62	1,60	2,70	3,50
	32	0,295	0,373	0,430	2,47	1,88	1,47			

теплопроводность пористого материала (древесины) обусловлена в основном теплопроводностью его твердой составляющей, так как воздушные прослойки параллельны тепловому потоку и лишь уменьшают полезное сечение теплопередачи (из-за незначительной ширины воздушных включений излучением можно пренебрегать). Если же фронт тепловой волны распространяется нормально к волокнам, то воздушные включения (при том же объемном содержании) создают тем большее тепловое сопротивление, чем они уже и чем больше их количество. Коэффициент теплопроводности древесины березы абсолютно сухого состояния в исследованном интервале температур увеличивается линейно (на конце интервала увеличение составляет 20–30%), На основании этого можно заключить, что в процессах теплопередачи древесина ведет себя как аморфное вещество [11]. Следует заметить, что значения теплофизических характеристик древесины березы в исследованном интервале температур, полученных нами, хорошо согласуются с литературными данными [12, 13]. В результате модификации древесины ее теплопроводность изменяется незначительно. Коэффициент λ вдоль волокон несколько возрастает, что обуславливается увеличением теплопроводности самих волокон за счет введенного полимера. Однако при изменении содержания смолы от 20% до 32% наблюдается некоторое уменьшение λ . Коэффициент теплопроводности образцов тангенциального среза, содержащих 20% смолы, заметно ниже, чем для естественной древесины. По-видимому, полимер, введенный в таком количестве, располагается только в клеточных стенках и не изменяет размеры и количество воздушных включений, которые играют роль основных элементов теплового сопротивления. Наряду с этим в процессе отвердевания полимера в древесине возникают внутренние напряжения, которые приводят к частичному разрушению поперечных волокон, соединяющих отдельные слои древесины. Разрушение этих теплопроводящих "мостиков" приводит к уменьшению коэффициента теплопроводности древесины в перпендикулярном к волокнам направлении. Этот фактор незначительно влияет на теплопроводность древесины вдоль волокон, которая обусловлена в основном теплопроводностью самих волокон. При увеличении содержания смолы (до 32%) наблюдается увеличение коэффициента теплопроводности в направлении, перпендикулярном волокнам. Логично предположить, что в этом случае полимер "насыщает" клеточные стенки и частично располагается в полостях древесных волокон и сосудов, обволаки-

вая стенки полостей. Поэтому ширина воздушных включений уменьшается и вследствие этого уменьшается их тепловое сопротивление.

Следует заметить, что в этом случае, когда введенный полимер не проникает в клеточные стенки древесины, а заполняет лишь полости волокон и сосудов, вытесняя из них воздух, имеет место значительное увеличение λ для обоих структурных срезов [7]. Характер зависимости коэффициента теплопроводности от температуры для древесины березы в результате модификации ее фенолоформальдегидной смолой не изменяется.

Как и следовало ожидать, удельная теплоемкость модифицированной древесины меньше, чем естественной, и не зависит от направления среза. Увеличение содержания смолы приводит к уменьшению удельной теплоемкости. Изменение температуры от 20°С до 140°С приводит к значительному росту удельной теплоемкости. Для естественной древесины это увеличение составляет 60%, а для модифицированной — 100—120% в зависимости от содержания смолы.

В ы в о д ы

1. Проникновение фенолоформальдегидной смолы в клеточные стенки древесины березы существенно влияет на электрические свойства этого древесно-полимерного материала. Поэтому электрические методы могут быть использованы для определения количества модифицирующего агента, проникающего в клеточные стенки древесины.

2. В результате модификации древесины березы фенолоформальдегидной смолой ее теплофизические свойства изменяются незначительно.

Л и т е р а т у р а

1. Вихров Ю.В. Определение проникающей способности синтетических смол в клеточные стенки древесины и изменение ее физико-механических показателей. — В сб.: Механическая технология древесины, вып. 1. Минск, 1971. 2. Кондратьева А.Т. Некоторые физико-механические свойства древесины, модифицированной смолой СБС-11. — В сб.: Модификация древесины синтетическими полимерами. Минск, 1973. 3. Спиридонов В.М. Электропроводность древесных пород, произрастающих на территории Белорусской ССР. Автореф. Канд. дис. Минск, 1967. 4. Богородицкий Н.И., Пасынков В.В., Та-

реев Б.М. Электротехнические материалы. Л., 1969. Яма - нов С.А. Химия и радиоматериалы. М., 1970. 6. Ренне В. Т. Электрические конденсаторы. Л., 1969. 7. Олехнович А.М. и др. Учет электрических и теплофизических свойств модифицированной древесины при выборе области ее рационального применения. — Мат-лы Всесоюз. научн. конф. Минск, 1974. 8. Олехнович А.М., Туманов С.Д. Электрические свойства модифицированной древесины. — В сб.: Модификация древесины синтетическими полимерами. Минск, 1973. 9. Вержинская А.Б., Новиченок Л.Н. Новый универсальный метод определения теплофизических коэффициентов. — ИФЖ. Т. III, 1962, № 2. 10. Фогель В.О., Алексеев П.Г. Новый метод комплексного определения теплофизических характеристик полимерных материалов и их зависимости от параметров внешней среды — температуры и давления. — ИФЖ. Т. У, 1962, № 2. 11. Жданов П.С. Физика твердого тела. М., 1962. 12. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М., 1968. 13. Перелыгин А.М., Уголев Б.Н. Древесиноведение. М., 1971.

Г.М. Хвесько

АНИЗОТРОПИЯ ПРЕДЕЛОВ ПРОЧНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ, ПРОПИТАННОЙ СМОЛОЙ ПН-1

Древесина — материал с ярко выраженной анизотропией физико-механических свойств, при изучении которых древесину принято считать ортотропным материалом [1].

Модификация древесины путем пропитки различными мономерами и олигомерами с последующей их полимеризацией приводит к существенному изменению ее физико-механических свойств.

Целью данной работы является экспериментальное исследование влияния пропитки смолой ПН-1 древесины березы на ее пределы прочности при сжатии под углами к волокнам.

Для оценки эффекта модификации испытаниям подвергалась как модифицированная, так и натуральная древесина березы, которая являлась исходным материалом для получения модифицированной древесины.