

DIELEKTRYCZNA SPEKTROSKOPIA KOMPOZYTU
DREWNO-POLISTYREN

Stefan Poliszko, Grzegorz Hoffmann

Katedra Fizyki AR w Poznaniu

1. WSTĘP

W badaniach nad modyfikacją drewna polimerami ważne jest, zwłaszcza w aspekcie stabilizacji wymiarowej, lecz nie w pełni dotychczas wyjaśnione, zagadnienie penetracji ścian komórkowych przez wprowadzony do drewna monomer [7]. Przyjmuje się, że niepolarne monomery winylowe, stosowane obecnie przy modyfikacji drewna na skalę przemysłową [5, 7], nie penetrują suchej substancji drzewnej i tylko w warunkach stopniowej wymiany spęczniającej drewno wody na niepolarny monomer może dochodzić do jego lokalizacji w ścianach komórkowych [15].

Wyniki analiz chemicznych oraz informacje świadczące o 10-15-procentowym zmniejszeniu się kurczliwości drewna zmodyfikowanego polimerami winylowymi [2, 7, 12] mogą świadczyć o tym, że przynajmniej do częściowej wymiany wody na monomer dochodzi również w klasycznych warunkach modyfikacji drewna o różnej od 0% wilgotności wyjściowej. Zmierzając do weryfikacji tego przypuszczenia postanowiono przeprowadzić badania kompozytu drewno-polimer poprzez zastosowanie metody spektroskopii dielektrycznej [1], szczególnie przydatnej w badaniach układów wieloskładnikowych.

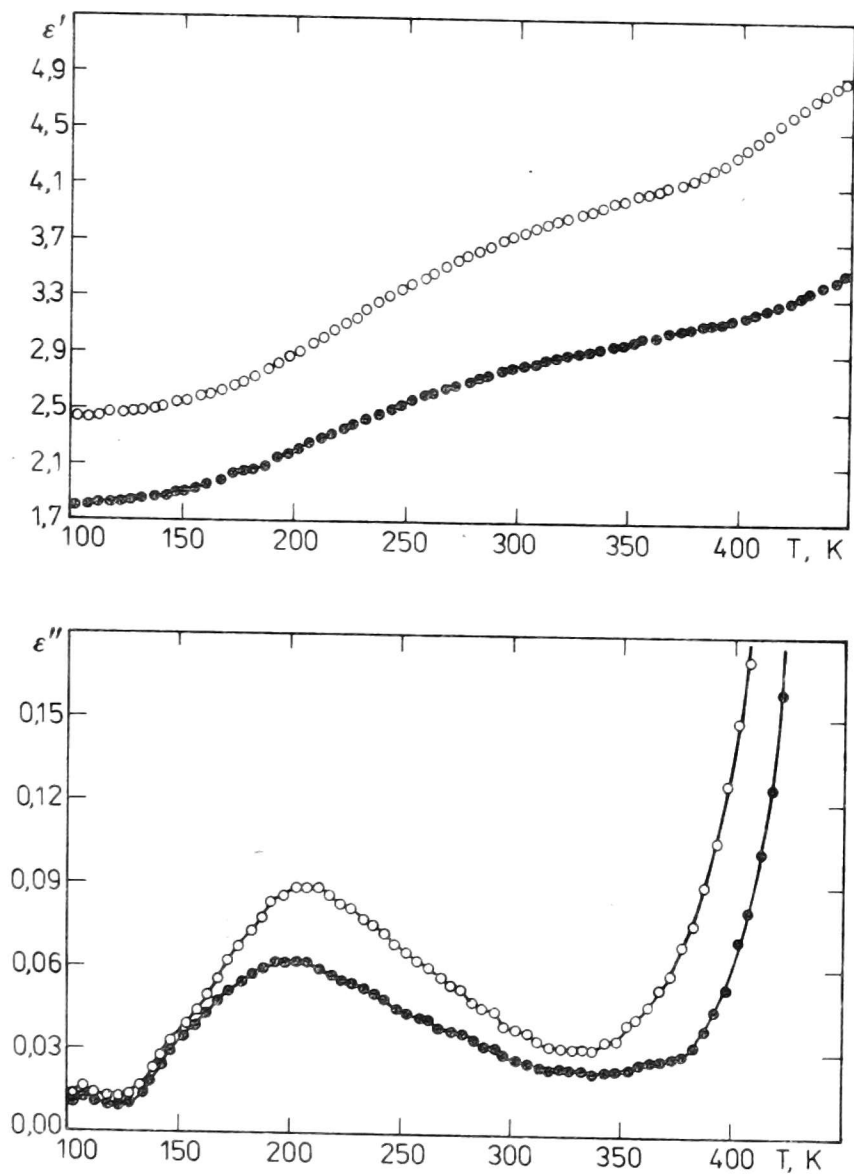
2. METODYKA BADAŃ

W części pomiarowej metoda spektroskopii dielektrycznej służy do określenia przebiegów składowych zespolonej przeniesienia

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

kalności elektrycznej w szerokich przedziałach temperatur oraz częstości pomiarowych pól elektrycznych. Pomiar $\epsilon'(T, \omega)$ i $\epsilon''(T, \omega)$

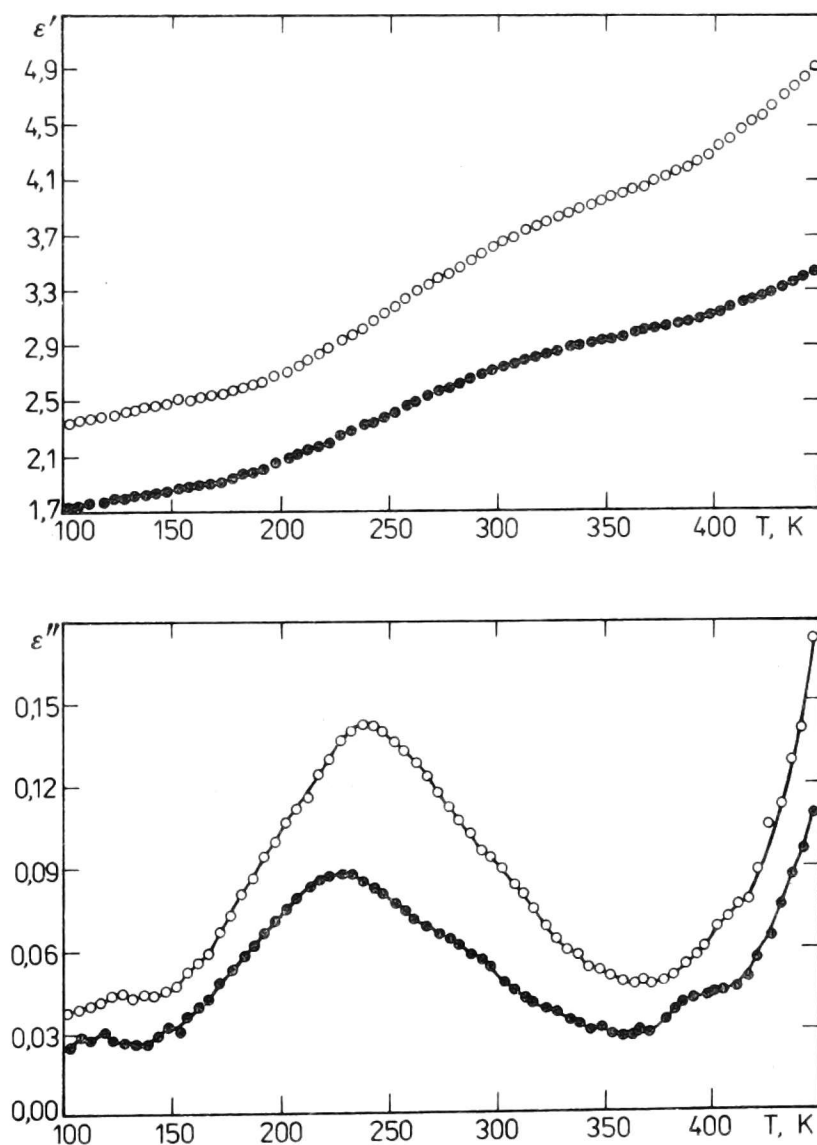
naturalnego i zmodyfikowanego polimerem drewna zrealizowano przy pomocy spektrometru dielektrycznego, zbudowanego na bazie mostka RLC przystosowanego do pomiarów pojemności i tangensa kąta strat dielektrycznych w zakresie częstości od 20 Hz do 20 kHz oraz zaopatrzono w komorę, umożliwiającą pomiary w atmosferze azotu w przedziale temperatur od 100 do 450 K [4]. Umieszczony w przestrzeni roboczej komory standardowy kondensator pomiarowy przystosowano do badania próbek w kształcie krążków o średnicy 20 mm i grubości 1,5 mm. Zdecydowano się stosować próbki wycięte w sposób zapewniający orientację linii sił pomiarowego pola elektrycznego w kierunku zgodnym z przebiegiem włókien.



Rys.1. Temperaturowe zależności stałej dielektrycznej ϵ' i współczynnika strat dielektrycznych ϵ'' przy częstości 0,42 kHz dla naturalnego (●) i zmodyfikowanego polistyrenem (○) drewna olchy w stanie zupełnie suchym oraz w kierunku wzdłuż włókien

Materiał badawczy stanowiło naturalne drewno olszy o gęstości 540 kg/m^3 i to samo drewno zmodyfikowane polistyrenem o zawartości polimeru $L_m 0,8 \text{ kg/kg}$ drewna.

Badaniom poddano kompozyt uzyskany metodą polimeryzacji katalityczno-termicznej, stosowaną przy przemysłowej produkcji lignomeru [6]. Wyjściowa wilgotność przeznaczonego do modyfikacji drewna wynosiła 11%, natomiast pomiary składowych przenikalności elektrycznej przeprowadzono na materiale doprowadzonym do stanu zupełnie suchego poprzez suszenie w temperaturze 376 K.



Rys. 2. Temperaturowe zależności stałej dielektrycznej ϵ' i współczynnika strat dielektrycznych ϵ'' przy częstotliwości 10 kHz dla naturalnego (\bullet) i zmodyfikowanego polistyrenem (\circ) drewna olszy w stanie zupełnie suchym oraz w kierunku wzdłuż włókien

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Stałe dielektryczne ϵ' i współczynniki strat ϵ'' zupełnie suchego drewna naturalnego i zmodyfikowanego polimerem zostały zmierzone w przedziale temperatur od 100 do 450 K. Wyniki tych pomiarów, przeprowadzonych przy częstościach pomiarowego pola elektrycznego równych 0,42 i 10 kHz, przedstawiono na rysunku 1 i 2.

Uzyskane dla drewna naturalnego przebiegi $\epsilon''(T)$ w zakresie niskich temperatur odznaczają się występowaniem maksimów, świadczących o zachodzeniu zjawisk relaksacyjnych, które przypisuje się procesom reorientacji polarnych grup funkcyjnych, zlokalizowanych w nieuporządkowanych obszarach ścian komórkowych [10, 11]. Występowaniu maksimów $\epsilon''(T)$ towarzyszy, typowa dla relaksacji, dyspersja wartości $\epsilon'(T)$ [11]. Wzrost wartości $\epsilon''(T)$ i $\epsilon'(T)$, obserwowany w zakresie wysokich temperatur, jest prawdopodobnie uwarunkowany wyzwoleniem relaksacji segmentalnej, związanej z rozszkleniem fazy amorficznej wielkocząsteczkowych składników drewna [4].

Zbliżony do opisanego dla drewna naturalnego charakter zależności $\epsilon'(T)$ i $\epsilon''(T)$ otrzymanych dla kompozytu, stwarza możliwość interpretacji zmian struktury, zachodzących w substancji drzewnej na skutek modyfikacji drewna polistyrenem. Hipotetycznie przyjmuje się, że modyfikacja taka może prowadzić zarówno do ułożenia polistyrenu w pustych przestrzeniach drewna, jak i do związania styrenu ze składnikami ścian komórkowych drewna, powodując powstanie kopolimeru [14].

Zgodnie z zasadą addytywności [9] własności dielektryczne homopolimerów powinny być określone przez własności odosobnionych składników mieszaniny oraz ich względne udziały w jednostce objętości kompozytu. Jak wynika z obszernej literatury dotyczącej własności dielektrycznych czystego polistyrenu [11, 13], w zakresie niskich temperatur tworzywo to odznacza się w przybliżeniu stałą wartością $\epsilon'_p \approx 2,52$ oraz bardzo małymi współczynnikami strat dielektrycznych $\sim 10^{-4}$, tysiąckrotnie mniejszymi, niż dla drewna naturalnego ($\sim 10^{-1}$). W związku z powyższym w homopolimerowym kompozycie drewna i polistyrenu powinno obserwować się zależność $\epsilon''(T)$ nie różniącą się od otrzymanej dla drewna nie modyfikowanego, natomiast przebieg $\epsilon'(T)$ dla homopolimeru powinien być równoległym przesunięciem odpowiedniego przebiegu dla drewna naturalnego. Wyniki doświadczeń wskazują jednak, że spodziewany dla homopolimeru

przebieg $\epsilon'(T)$ ogranicza się jedynie do temperatur nie przekraczających 200 K i zaczyna odbiegać od przewidywanego w obszarze niskotemperaturowej dyspersji przenikalności elektrycznej drewna. W obszarze tym odnotowuje się również zwiększone o 50% straty dielektryczne w kompozycie, w porównaniu ze stratami w drewnie nie modyfikowanym. Przytoczone dane sugerują, że w trakcie modyfikacji dochodzi do zmian struktury w amorficznych obszarach ścian komórkowych drewna. Charakter tych zmian, sprowadzających się między innymi do zwiększenia o ok. 50% liczby przypadających na jednostkę objętości grup polarnych, które uczestniczą w procesie relaksacyjnym, można tłumaczyć wprowadzeniem substancji drzewnej kompozytu w stan spęcznienia, wynikający z ulokowania w amorficznych obszarach ścian komórkowych drewna szczepionego lub mechanicznie uwięzionego (poli)styrenu.

Dodatkowym źródłem informacji, świadczącym o możliwości penetracji ścian komórkowych przez styren, jest pojawienie się różnic w położeniu niskotemperaturowego maksimum strat dielektrycznych w drewnie naturalnym i zmodyfikowanym.

Przy charakterystycznym dla drewna symetrycznym widmie czasów relaksacji niskotemperaturowej [10], warunek występowania maksimum dla zależności $\epsilon'(T)$ wyznaczonej przy stałej częstości przyjmuje postać:

$$\frac{h\nu}{kT} \exp\left\{\frac{\Delta H - T_{\max} \cdot \Delta S}{RT_{\max}}\right\} = 1,$$

gdzie:

h , k i R oznaczają odpowiednio stałą Plancka, stałą Boltzman-na i stałą gazową,

ΔH i ΔS to odpowiednio entalpia i entropia aktywacji procesu relaksacyjnego.

Obliczone na podstawie uzyskanych wyników pomiarów wartości entalpii i entropii aktywacji dla drewna naturalnego i zmodyfikowanego wynoszą:

$$\begin{array}{ll} \Delta H_d = 10,5 \text{ kcal/mol} & \Delta H_m = 9,8 \text{ kcal/mol} \\ & \text{oraz} \\ \Delta S_d = 10,4 \text{ j.e.} & \Delta S_m = 4,8 \text{ j.e.} \end{array}$$

Zmniejszenie się entalpii aktywacji w drewnie modyfikowanym świadczy o rozluźnieniu struktury i potwierdza postulowany wyżej efekt spęcznienia substancji drzewnej przez penetrujący ją styren. Znacznie większy spadek entropii aktywacji procesu relaksacyjnego dowodzi, że w drewnie zmodyfikowanym stopień porządkowania dipoli przez zewnętrzne pole elektryczne ulega istotnemu zmniejszeniu. Źródłem tego efektu może być, wywołane usieciowieniem lub wypełnieniem, zamrożenie części konformacyjnych stopni swobody fragmentów makromolekuł, będących nośnikami polarnych grup funkcyjnych.

Analiza ilościowa, dotycząca wagowej zawartości szczepionego (uwzięzionego) w ścianach komórkowych styrenu, może być przeprowadzona tylko w ograniczonym zakresie, wynikającym z braku liczbowych danych dotyczących wpływu samego tylko spęcznienia na przebieg zjawisk relaksacji dielektrycznej w drewnie. Z porównania zmian, jakie w przebiegu krzywych $\epsilon''(T)$ i $\epsilon'(T)$ wywołuje modyfikacja drewna polistyrenem z odpowiednimi zmianami obserwowanymi przy spęcznianiu drewna wodą [3] wynika, że ilość styrenu penetrującego ściany komórkowe kompozytu prawdopodobnie nie przekracza 0,06 kg na 1 kg substancji drzewnej.

4. WNIOSKI

Na podstawie temperaturowych zależności składowych zespolonej przenikalności elektrycznej dla drewna naturalnego i zmodyfikowanego polistyrenem stwierdzono możliwość penetracji ścian komórkowych kompozytu przez (poli)styren.

Stwierdzony w przypadku kompozytu wzrost liczby grup polarnych, uczestniczących w procesach relaksacyjnych, uzasadniono możliwością trwałego spęcznienia substancji drzewnej.

Zmiany wartości entropii aktywacji niskotemperaturowego procesu relaksacyjnego świadczą o zamrożeniu części konformacyjnych stopni swobody fragmentów makromolekuł w wyniku obecności w ich otoczeniu szczepionego lub mechanicznie uwięzionego (poli)styrenu.

Udział wagowy modyfikatora zawartego w ścianach komórkowych oszacowano na około 6%.

LITERATURA

1. Čelidze T. L., Derevianko A. I., Kurilenko O. D.: Električeskaja spektroskopija geterogennych sistem. Naukova Dumka, Kiev, 1977.
2. Czechowski Z., Zakrzewski R.: Wpływ rodzaju i stężenia inicjatorów na przebieg polimeryzacji styrenu wprowadzonego do drewna. Materiały z I Sympozjum; Modyfikacja Drewna. Poznań - Lasiki 1977, s.74-83.
3. Handa T., Fukuoka M., Yoshizawa S., Konamoto T.: The effect of moisture on the dielectric relaxations in wood. J. Appl. Sci., 27, 1982, s.439-453.
4. Hoffmann G., Poliszko S.: Zjawiska relaksacji dielektrycznej w drewnie buka w przedziale temperatur od 100 K do 450 K.
5. Ławniczak M.: Lignomer - Polymerholz in Polen. Holz u.Kunststoffverarbeitung, 13, 5, 1978, s.422-430.
6. Ławniczak M.: Pat. PRL nr 81908, 1976.
7. Meyer J. A.: Wood-polymer materials. State of the Art. Wood Sci., 14, 2, 1981, s.49-54.
8. Meyer J. A.: Wood-plastic materials and their current commercial applications. Polym.-Plast. Technol., Eng., 9, 2, 1977, s.181-206.
9. Nanassy A. J.: Overlapping of dielectric relaxation spectra in oven-dry yellow birch at temperatures from 20 to 100°C. Wood Sci. and Techn., 4, 1970, s. 104-121.
10. Norimoto M.: Dielectric properties of wood. Wood Research, 59/60, 1976, s.106-152.
11. Perepečko I. I.: Svojstva polimerov pri nizkikh temperaturach. Chimija, Moskva 1977.
12. Raczkowski J.: Wpływ dawki promieniowania gamma na polimeryzację styrenu w drewnie i niektóre własności kompozytu. Materiały z III Sympozjum; Modyfikacja Drewna. Poznań-Zielonka 1981, s.362-375.
13. Smyth C. P.: Dielectric phenomena. Physics and chemistry of the organic solid state, t.1, J. Wiley, New York 1963.
14. Thejappa N., Pandey S. N.: Characteritiation of cotton-polystyrene graft copolymers. J. Appl. Polym. Sci., 27, 1982, s.2307-2315.
15. Timmons T.K., Meyer J. A., Cote W. A. Jr.: Polymer location in the wood-polymer composite. Wood Sci., 4, 1, 1971, s.13-24.

С. Полишко, Г. Гоффманн

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПОЗИТА ДРЕВЕСИНА-ПОЛИСТИРОЛ

Р е з ю м е

В статье рассматриваются результаты диэлектрических измерений свойств природной и модифицированной полистиролом ольховой древесины. Исследовали и сравнивали ход составных комплексной электрической проницаемости указанных материалов в пределе температуры 100-450 К, при частотах измерительного электрического поля равных 0,42 и 10 кГц. Установлены изменения строения клеточных стенок древесины

проявляющиеся ростом функциональных полярных групп участвующих в релаксационных процессах и частичным замораживанием конформационных степеней свободы фрагментов макромолекул являющихся носителями указанных групп. Причиной изменений строения может являться набухание древесной массы под влиянием полистирола проникающего в клеточные стенки композита.

S. Poliszko, G. Hoffman

DIELECTRICAL SPECTROSCOPY OF THE WOOD-POLYSTYRENE
COMPOSITE

S u m m a r y

Results of dielectrical measurements of properties of natural and polystyrene-modified alder wood are presented in the paper. Courses of components of complex electrical permeability of these materials within the temperature interval of 100-450 K, at frequencies of the measuring electric field amounting to 0.42 and 10 kHz were determined and compared. Changes of the structure of wood cell walls manifesting themselves in a growth of functional polar groups participating in the relaxation processes and of a partial freezing of conformation degrees of freedom of particular macromolecule fragments being carriers of these groups have been proved. The cause of structural changes can be swelling of wood matter under the effect of polystyrene penetrating composite cell walls.