

TEMPERATURA ZESZKLENIA LIGNOMERU W STANIE  
ZUPEŁNIE SUCHYM

Jan Raczkowski

Katedra Nauki o Drewnie AR w Poznaniu

1. WSTĘP

Znajomość wpływu temperatury na właściwości drewna zmodyfikowanego tworzywami sztucznymi nie jest dotychczas wystarczająca i dotyczy jedynie niektórych modyfikatorów oraz wybranych sposobów ich polimeryzacji w drewnie [1, 5, 7, 9, 16].

Wzrost temperatury powoduje, jak wiadomo, wzrost odkształceń polimerów wskutek zwiększenia ruchliwości drobin lub ich fragmentów, co może być niekiedy niepożądane z praktycznego punktu widzenia. Wpływ temperatury na zachowanie się polimerów charakteryzuje się najczęściej za pomocą tzw. krzywych termomechanicznych. Krzywe te obrazują związek między deformacją a temperaturą podczas działania stałej siły. Krzywe termomechaniczne umożliwiają wyznaczenie przedziału temperaturowego, poniżej którego polimer wykazuje właściwości materiału twardego, będącego w stanie zeszkłonym. Powyżej zaś tego przedziału polimer odznacza się cechami materiału miękkiego, będącego w rozeszklonej, kauczukopodobnej postaci. Temperatura rozgraniczająca te dwa przedziały nosi nazwę temperatury przemiany zeszklenia lub temperatury zeszklenia -  $T_g$  [5, 18].

Dotychczasowe badania termomechaniczne drewna naturalnego, jego składników, a w szczególności drewna zmodyfikowanego są raczej skąpe [1-6, 10, 13, 14]. Mając przeto na uwadze niedostatek danych doświadczalnych o termomechanicznych właściwościach drewna zmodyfikowanego, a zwłaszcza tzw. lignomeru - drewna zmodyfikowanego polistyrenem według realizowanej w Polsce technologii [8] wykonano serię doświadczeń na ten temat.

Bezpośrednim celem tych doświadczeń było zbadanie wpływu wzrostu temperatury podczas działania różnych, lecz stałych obciążeń ściskających na odkształcanie się naturalnego drewna buku, lignomeru bukowego i czystego polistyrenu oraz wyznaczenie temperatury zeszklenia tych materiałów. Pośrednim zaś celem badań było zebranie praktycznych wskazówek o zakresie temperatur, w którym lignomer znajduje się w stanie zeszkłonym i może być traktowany jako materiał względnie twardy i sztywny.

## 2. OPIS DOŚWIADCZEŃ

Lignomer do badań wytworzono z graniaków bukowych (*Fagus silvatica* L.) o wymiarach 60 x 80 x 350 mm przy użyciu styrenu oraz wodoronadtlenków mentapinanu i kumenu jako inicjatorów polimeryzacji. Nasycone drewno poddawano polimeryzacji w stanie zanurzone w glikolu etylenowym, utrzymując je przez 2 godziny w temperaturze 85°C, przez dalsze 2 godziny w temperaturze 95°C i przez następne 6 godzin w temperaturze 105°C. Wytworzony lignomer zawiera średnio 23,4% polistyrenu w stosunku do masy drewna zupełnie suchego.

Z lignomeru oraz naturalnego drewna buku wyrabiano próbki kostkowe o boku 10 mm. Analogiczne próbki czystego polistyrenu wykonano metodą wtryskową z granulatu w następujących warunkach: temperatura wtrysku 180°C, ciśnienie 75 MPa, czas wtrysku 12 s i czas chłodzenia 18 s.

Badania termomechaniczne przeprowadzono na próbkach w stanie zupełnie suchym, suszonych przez 16 godzin w temperaturze 55°C w warunkach podciśnienia około 6,6 kPa. Gęstość zakwalifikowanych do badań próbek wynosiła dla lignomeru 860–880 kg/m<sup>3</sup>, dla drewna naturalnego 690–720 kg/m<sup>3</sup> i dla czystego polistyrenu 1020–1040 kg/m<sup>3</sup>.

Do badań termomechanicznych użyto układu składającego się z konsystometru Höpplera, ultratermostatu i autotransformatora regulacyjnego. Konsystometr służył do obciążania badanej próbki i pomiaru jej odkształceń podczas jednoczesnego ogrzewania za pomocą cieczy ogrzewczej przepompowywanej z ultratermostatu. Jako medium grzejne zastosowano olej silnikowy o temperaturze zapłonu 300°C\*.

\*W doświadczeniach uczestniczył mgr K. Nowakowski.

Już wcześniej wykonane badania wykazały przydatność konsystometru Höpplera do pomiaru niektórych właściwości reologicznych drewna [1, 6, 9, 11].

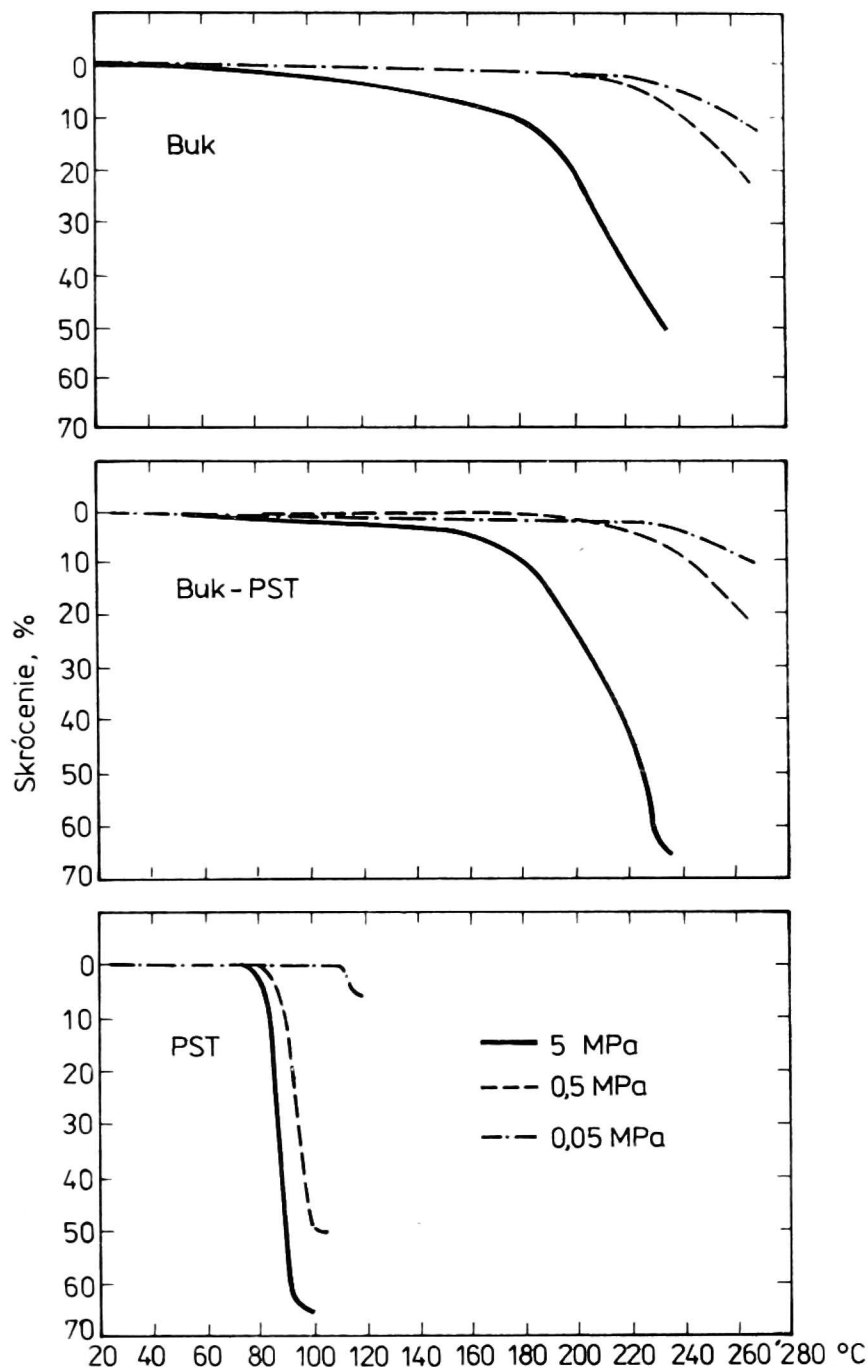
Badane próbki poddawano działaniu naprężeń ściskających w odstopniowaniu dekadowym, a mianowicie 0,05, 0,5 i 5 MPa. W przypadku lignomeru i drewna naturalnego obciążenie przykładano w kierunku stycznym i promieniowym. Próbki zaś izotropowego polistyrenu obciążano w jednym kierunku. Próbki ogrzewano ze stałą prędkością  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  aż do wyraźnego przekroczenia temperatury zeszklenia. Kierując się wskazaniem literatury [2, 17, 18] próbki ogrzewano w przedziale temperatur od 25 do  $270^{\circ}\text{C}$  w warunkach ograniczonego dostępu powietrza w cylindrze pomiarowym. Skrócenia próbek mierzono w odstępach 1-minutowych mikromierzem tarczowym z dokładnością do 0,01 mm.

### 3. WYNIKI DOŚWIADCZEŃ I ICH ANALIZA

Wyniki doświadczeń obrazujące związek między jednostkowym skróceniem badanych próbek i temperaturą w zależności od wielkości działających naprężeń ściskających przedstawiono na przykładzie lignomeru oraz drewna naturalnego w kierunku stycznym i czystego polistyrenu (rys. 1). Dane te wskazują na istnienie wpływu wielkości działających w czasie ogrzewania próbek naprężeń ściskających na przebieg krzywych termomechanicznych. W przypadku drewna naturalnego i lignomeru wyraźny wzrost deformacji ogrzewanych próbek następuje dopiero przy naprężeniach 5 MPa, zaś w przypadku czystego polistyrenu gwałtowny wzrost odkształceń ma miejsce już przy naprężeniach 0,5 MPa.

Badane materiały w normalnej temperaturze odznaczają się bardzo zróżnicowaną odpornością na działanie obciążeń ściskających (tab. 1). Z porównania naprężeń na granicy proporcjonalności w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  z wielkością działających naprężeń w czasie ogrzewania próbek wynika, iż naprężenia te dochodziły dla drewna naturalnego do 41%, dla lignomeru do 16% i dla polistyrenu do 50% odpowiednich naprężeń na granicy proporcjonalności.

Temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ) wyznaczano graficznie na krzywych  $\bar{\epsilon} = f(t)$  dla poszczególnych próbek jako temperaturę odpowiadającą punktowi przecięcia się stycznych do odcinka krzywej charakteryzu-



Rys. 1. Krzywe termomechaniczne naturalnego drewna bukowego, lignomeru bukowego i polistyrenu w warunkach działania różnych obciążeń ściskających

jącej materiał w stanie zeszkłonym i odcinka krzywej, obrazującego zachowanie się materiału w stanie rozeszklonym.

Wielkości liczbowe temperatury zeszklenia jako średnie arytmetyczne zestawiono w tabeli 2. Najniższą temperaturę zeszklenia w przedziale od 84 do 112°C wykazuje - zgodnie z oczekiwaniem - czysty polistyren. Są to wielkości zbliżone do tych, jakie znaleźć można w literaturze [15,17,18]. Najwyższą zaś temperaturę zeszklenia w przedziale od 192 do 241°C wykazuje drewno naturalne. Zróżnicowanie temperatur zeszklenia między drewnem naturalnym i lignomerem jest zależne od wielkości działających w czasie ogrze-

T a b e l a 1

Napężenia na granicy proporcjonalności występujące przy ściskaniu badanych materiałów w stanie zupełnie suchym w temperaturze 20°C

Rodzaj materiału	Kierunek ściskania	Napężenia na granicy proporcjonalności MPa
Buk	styczny	18,8
	promieniowy	12,3
Buk-PST	styczny	32,0
	promieniowy	30,8
PST		93,4

T a b e l a 2

Temperatura zeszklenia ( $T_g$ ) badanych materiałów

Materiał	Kierunek ściskania	Napężenie ściskające, MPa		
		0,05	0,5	5,0
		temperatura zeszklenia, °C		
Buk	styczny	234	229	192
	promieniowy	241	238	200
Buk-PST	styczny	232	233	185
	promieniowy	240	241	187
PST	-	112	86	84

wania naprężeń ściskających. Temperatura zeszklenia przy naprężeniach 0,05 i 0,5 MPa jest dla drewna naturalnego i lignomeru prawie jednakowa. Przy naprężeniach zaś 5 MPa temperatura zeszklenia lignomeru jest obniżona w porównaniu z temperaturą drewna naturalnego o ok.  $10^{\circ}\text{C}$ .

Wraz ze wzrostem wielkości naprężeń ściskających temperatura zeszklenia badanych materiałów ulega obniżeniu. Dla polistyrenu wyraźny spadek temperatury zeszklenia, wynoszący  $26^{\circ}\text{C}$ , występuje już przy wzroście naprężeń do 0,5 MPa, dalsze zaś zwiększenie naprężeń do 5 MPa prawie nie wpływa na temperaturę zeszklenia, natomiast w przypadku drewna naturalnego i lignomeru wzrost naprężeń do 0,5 MPa powoduje jedynie nieznaczne zmiany w temperaturze zeszklenia. Dopiero wzrost naprężeń do 5 MPa wywołuje spadek temperatury zeszklenia, wynoszący średnio  $38^{\circ}\text{C}$  dla drewna naturalnego i  $51^{\circ}\text{C}$  dla lignomeru.

Dla drewna naturalnego i lignomeru temperatury zeszklenia przy działaniu sił ściskających w kierunku promieniowym są nieco wyższe niż przy ściskaniu w kierunku stycznym.

Doświadczalnie wykazano, że tzw. temperatura mięknięcia ( $T_m$ ) wyznaczona z krzywej mięknięcia ( $S_m = d\bar{\epsilon}/dt$ ) w funkcji czasu nie pokrywa się z temperaturą zeszklenia -  $T_g$  [12]. W zależności od wielkości działających naprężeń różnica ( $T_m - T_g$ ) wynosi dla drewna naturalnego  $11-24^{\circ}\text{C}$ , dla lignomeru  $8-22^{\circ}\text{C}$ . Dla polistyrenu różnica ta jest najmniejsza i nie przekracza  $7^{\circ}\text{C}$ .

#### 4. ZAKOŃCZENIE

Najniższą temperaturę zeszklenia wykazuje polistyren ( $84-112^{\circ}\text{C}$ ), najwyższą zaś naturalne drewno buku ( $192-241^{\circ}\text{C}$ ). Temperatury zeszklenia lignomeru bukowego są zbliżone do temperatur zeszklenia drewna naturalnego. Wzrost obciążeń działających na próbki w czasie ogrzewania powoduje obniżenia temperatury zeszklenia. Dla polistyrenu już wzrost naprężeń do 0,5 MPa powoduje spadek temperatury zeszklenia o  $26^{\circ}\text{C}$ , zaś dla drewna naturalnego i lignomeru dopiero wzrost naprężeń do 5 MPa wywołuje obniżenie temperatury zeszklenia o  $38^{\circ}\text{C}$  w przypadku drewna naturalnego i o  $51^{\circ}\text{C}$  w przypadku lignomeru. Zróżnicowanie temperatury zeszklenia między drewnem naturalnym i lignomerem jest zależne od wielkości naprę-

żeń ściskających. Temperatura zeszklenia przy naprężeniach 0,05 i 0,5 MPa jest dla drewna naturalnego i lignomeru prawie jednako-  
kowa. Temperatura zeszklenia lignomeru przy naprężeniu 5 MPa jest  
obniżona w porównaniu z temperaturą drewna naturalnego o ok. 10°C.  
Przy ściskaniu w kierunku promieniowym temperatura zeszklenia dre-  
wna naturalnego i lignomeru jest nieco niższa niż przy ściskaniu  
stycznym. W aspekcie praktycznym jest więc lignomer w stanie zupe-  
łnie suchym w pełni porównywalny z drewnem naturalnym pod wzglę-  
dem temperatury zeszklenia.

## LITERATURA

1. Čanga E. E., Zoldners Ju. A., Surna Ja. A.: Termomechaničeski-  
je svoistva dreviesiny bierozy modificirovanoj niekotorymi po-  
limerami. Chim. modif. dreviesiny, Zinatne, Riga 1975, s. 108-  
-115.
2. Goring D. A. J.: Thermal softening, adhesive properties and  
glass transitions in lignin, hemicellulose and cellulose. Con-  
solidation of the paper web. vol. 1 (Ed. F. Bolam). British Pa-  
per and Board Makers Assoc., London 1966, s. 555-568.
3. Hillis W. E., Rozsa A. N.: The softening temperature of wood.  
Holzforschung, 32/2, 1978, s. 68-73.
4. Kajmin I. F., Joełovič M. Ja., Słyś Ł. J.: Vlijanije plastifi-  
katorov na temperaturnyje peremyny cellulozы. Vysokomol. Soed.,  
Kratkije Soobšč., 19B/8, 1977, s. 612.
5. Kawakami A., Shiraishi N., Yakota T.: Thermal softening of wo-  
od and wood-polymer composites. Mokuzai Gakk., 23/3, 1977, s.  
143-150.
6. Ławniczak M.: Wpływ temperatury drewna na odkształcenie wystę-  
pujące podczas długotrwałego obciążenia drewna w poprzek włó-  
kien oraz po odciążeniu. Pr. Komis. Technol. Drewna PTPN, Poz-  
nań 1970, 3/2, s. 3-23.
7. Ławniczak M.: Effect of temperature on some rheological proper-  
ties of modified beech wood. Holzforschung und Holzverwertung,  
23/6, 1971, s. 107-110.
8. Ławniczak M.: Sposób polimeryzacji monomerów w drewnie. Pat.  
PRL nr 81 908, 1976.
9. Ławniczak M., Walentynowicz T.: Wpływ temperatury na odkształ-  
cenia drewna i lignomeru olchowego powstałe w następstwie ob-  
ciążen ściskających. Referat na Sympozjum p.t.: Reologia drewna  
i konstrukcji drewnianych. Zielonka k. Poznania 21-22 X 1982.
10. Najmark N. J.: Vlijanije plastificirujuščich židkich sred na  
temperatury steklovanija cellulozы. Vysokomol. Soed., Kratkije  
Soobšč., 20B/1, 1978, s. 3-7.
11. Nedbal F.: Die Anwendung des Höppler-Konsistometers zur Verfor-  
mungsmessungen an Kiefernholz. Holz als Roh- und Werkst.,  
19/1, 1961, s. 9-14.
12. Raczkowski J.: Untersuchungen zur Glasuwandlungstemperatur von  
mit Polystyrol (PS) modifiziertem Rotbuchenholz. Holztechnolo-  
gie, 21/1, 1980, s. 34-40.

13. Sawabe O.: Studies on the thermal softening of wood. Part.II. Mokuzai Gakk., 17, 1971, s. 51-56.
14. Sawabe O.: Studies on the thermal softening of wood. Part III. Mokuzai Gakk., 20, 1974, s. 517-522.
15. Schultz J.: Polymer materials science. Prentice-Hall Inc., Englewood Clifs, New York 1974.
16. Todokoro K., Sadoh, T., Nakato, K.: Temperature depeddence of rheological behavior of wood-PVAc camposite. Mokuzai Gakk., 22/5, 1976, s. 309-313.
17. Tobolsky A., Hoffman, M.: Mechanische Eigenschaften und Struktur von Polymeren. Berliner Union, Stuttgart 1967.
18. Ward J. M.: Mechaniczne własności polimerów jako tworzyw konstrukcyjnych, PWN, Warszawa 1975.

Я. Рачковски

#### ТЕМПЕРАТУРА ОСТЕКЛОВАНИЯ ЛИГНОМЕРА В АБСОЛЮТНО СУХОМ СОСТОЯНИИ

##### Р е з ю м е

Были построены термохимические кривые для природной буковой древесины и чистого полистирола в абсолютно сухом состоянии при сжимающих нагрузках 0,05, 0,5 и 5,0 МПа.

Установлено, что температура остеклования снижается по мере роста сжимающей нагрузки. Для природной древесины температура остеклования колеблется в пределах 192-241°C, Полистирол расстеклотывается в температуре 84-112°C. Температура остеклования лигномера лишь незначительно ниже в сравнении с природной древесиной. При нагрузке 0,05 и 0,5 МПа температура остеклования для природной древесины и лигномера практически одинакова. При нагрузке же 5,0 МПа температура остеклования лигномера на около 10°C ниже в сравнении с природной древесиной.

J. Raczkowski

#### TEMPERATURE OF VITRIFICATION OF LIGNOMER IN THE ABSOLUTE DRY STATE

##### S u m m a r y

Thermomechanical curves for natural beech wood, beech lignomer and pure polystyrene in the absolute dry state at compression loads of 0.05, 0.5 MPa have been plotted.



A decrease of the vitrification temperature along with increasing compression load has been found. The vitrification temperature for natural wood lies within the limits of 192-241°C. Polystyrene undergoes devitrification at the temperature of 82-112°C. The lignomer vitrification temperature is only slightly lower as compared with natural wood. At the loads of 0.05 and 0.5 MPa the vitrification temperature is practically equal for both natural wood and lignomer, whereas at the load of 5.0 MPa the lignomer vitrification temperature is by about 10°C lower as compared with natural wood.