

FIZYKOCHEMICZNE ASPEKTY MODYFIKACJI DREWNA  
DLA ZESPOŁÓW TARCIA

Borys I. Kupczinow, Wasilij G. Rodnienkow

Instytut Mechaniki Układów Metal-Polimer AN  
Białoruskiej SRR w Homlu

Drewno jako polimer naturalny jest ostatnio coraz szerzej stosowane do wytwarzania materiałów łożyskowych. Jest to wywołane specyficznymi właściwościami drewna, a także możliwością rozwiązania w ten sposób problemów zaoszczędzenia metali.

Podczas ciernego oddziaływania drewna i metalu decydującą jest adhezyjna składowa siły tarcia [7, 17, 18]. W celu jej obniżenia drewno nasycza się najczęściej różnymi smarami. Są to oleje mineralne [8], zawiesiny grafitu [4], teflonu [3] siarczków molibdenu, oleje z dodatkiem polimerów [6], cerezyna itp. Obecnie szerokie zastosowanie w technice znajdują smary plastyczne (PS) charakteryzujące się licznymi zaletami. Perspektywy zastosowania takich smarów w charakterze czynników modyfikujących są uwarunkowane także tym, że wykazują one optymalne właściwości technologiczne (reologiczne właściwości PS w stanie płynnym pozwalają osiągnąć wysoki stopień nasycenia drewna po krótkim czasie modyfikacji). Jednakże problem zastosowania PS do wytwarzania materiałów samosmarownych nie został jeszcze rozwiązany. W związku z tym celem tego opracowania było poznanie szczegółów modyfikacji drewna - modelowym PS (olejem mineralnym zagęszczonym mydłem metalicznym).

### 1. METODYKA BADAŃ

Obiektem badań było drewno brzozone w postaci próbek o kształcie sześciangu i boku 40 mm. Modelowe PS otrzymywano poprzez zagęszczenie oleju MS-20 stearynianem cynku. Stopiony PS wprowadzano do drewna od strony czołowej na specjalnym urządzeniu, którego roboczą część stanowiła matryca z kanałem o zmiennym przekroju ze stre-

fami nasycania, ścieśniania i stabilizacji rozmiarów. Nasycanie próbek następowało pod działaniem podwyższonego ciśnienia wytwarzanego w stopionym PS podczas mieszania próbek w strefie nasycania, a ścieśnianie - wskutek zmniejszenia przekroju kanału matrycy w strefie ścieśniania.

Zgodnie z zasadą leżącą u podstaw pracy urządzenia największy stopień nasycenia osiąga się przy optymalnym stosunku przekrojów próbki i strefy nasycania. Ten parametr określa się eksperymentalnie stosując nowe pojęcie stopnia nasycenia. Przedstawia się go jako stosunek objętości czynnika modyfikującego wprowadzonego do drewna do wewnętrznej objętości ścieśnionego drewna wyrażony w procentach. Uwzględniając, że przy wzroście wilgotności drewna do 30% (przedział higroskopijności) gęstość materii drzewnej zmienia się wskutek sorpcji wilgoci, a przy wilgotności powyżej 30% pozostaje niezmienna i rozpoczyna się kapilarna kondensacja wilgoci, otrzymano następujące wzory do obliczania stopnia nasycenia:

- przy  $W \leq 30\%$

$$i = \frac{(P_{\text{mod}} - P_w) 100\%}{\rho_{\text{mod}} \left[ v_{\text{mod}} = \frac{P_{\text{mod}} (\rho_w + 0,01 W \rho_g)}{\rho_g \cdot \rho_w (1 + 0,01 W)} \right]}$$

- przy  $W > 30\%$

$$i = \frac{(P_{\text{mod}} - P_w) 100\%}{\rho_{\text{mod}} \left\{ v_{\text{mod}} - 1,22 P_{\text{mod}} - \frac{0,01 (30 - W)}{\rho_w [1 + 0,01 (30 - W)]} \right\}}$$

gdzie:

$i$  - stopień nasycenia, %,

$P_{\text{mod}}$  - masa próbki nasyconej i ścieśnionej,

$P_w$  - masa próbki o wilgotności  $W$  przed nasyceniem,

$v_{\text{mod}}$  - objętość próbki po nasyceniu i ścieśnianiu,

$\rho_{\text{mod}}$  - gęstość czynnika modyfikującego,

$\rho_g$  - gęstość masy drzewnej przy  $W = 0$  ( $1,56 \text{ g/cm}^3$ ),

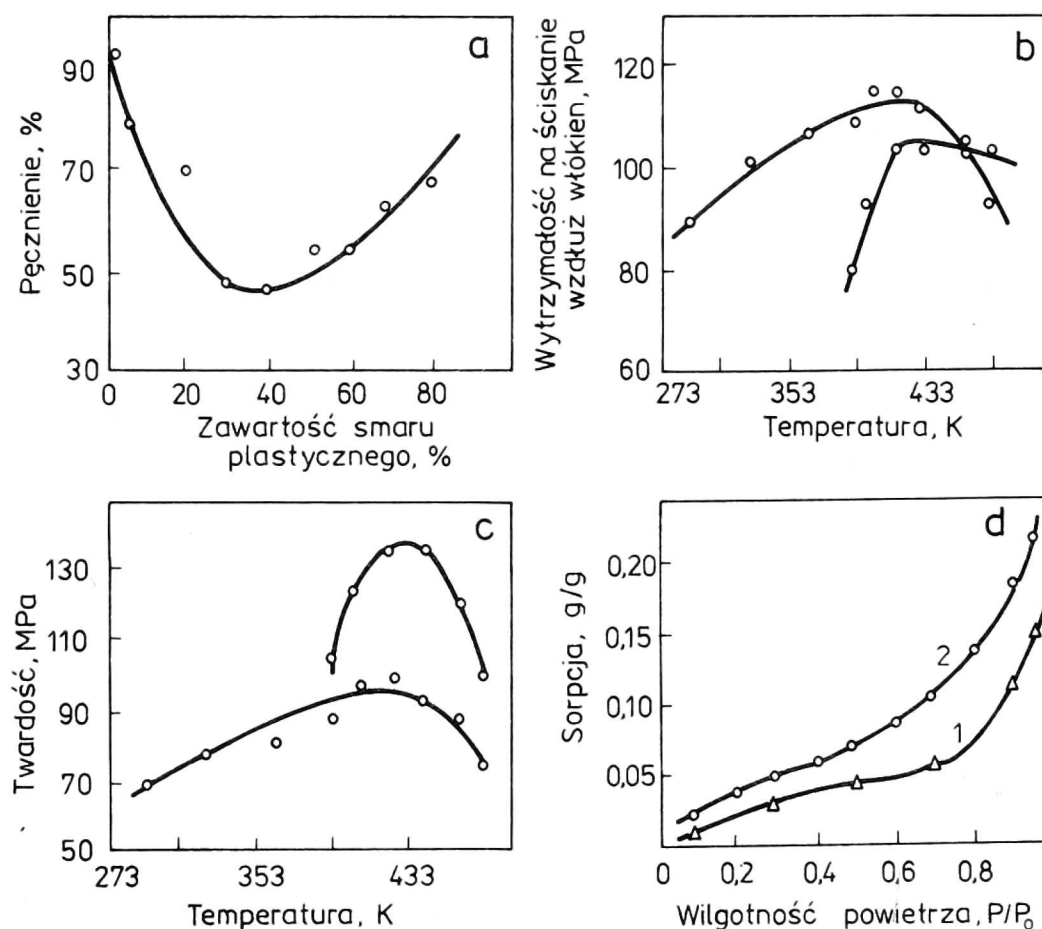
$\rho_w$  - gęstość wody.

Zaletą proponowanego sposobu określania stopnia nasycenia jest, w porównaniu z metodą tradycyjną, niezależność stopnia nasycenia od gęstości czynnika modyfikującego, co pozwala oceniać skuteczność nasycania drewna różnymi czynnikami modyfikującymi.

Widma IR drewna modyfikowanego zapisywano na spektrometrze UR-20. Próbki przygotowywano metodą pastylki z KBr. Widma emisyjne zdejmowano na spektrografie ISP-28. Zawartość metalu w drewnie modyfikowanym określano za pomocą polarografu PPT-I stosując  $1\text{ n NH}_4\text{Cl} + 3\text{ n NH}_3$  i kroplową elektrodę rtęciową.

## 2. WYNIKI BADAŃ I ICH INTERPRETACJA

Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 1 drewno modyfikowane PS charakteryzuje się mniejszą nasiąkliwością, pęcznieniem i wytrzymałością na ściskanie wzdłuż włókien, natomiast większą twardością w kierunku wzdłużnym niż drewno modyfikowane olejem w analogicznych warunkach. Takiego połączenia fizycznych i mechanicznych właściwości drewna modyfikowanego PS nie można wyjaś-



Rys. 1. Wpływ smarów plastycznych (PS) na właściwości drewna modyfikowanego:

a - zależność pęcznienia drewna od składu PS zawierającego stearynian cynku, b, c - zależność naprężenia niszczącego przy ścisaniu wzdłuż włókien (b) i twardości na przekroju poprzecznym (c) dla drewna modyfikowanego PS o optymalnym składzie (1) i olejem MS-20 (2) od temperatury nasycania, d - izotermy sorpcji pary wodnej przez drewno modyfikowane PS o optymalnym składzie (1) i olejem MS-20 (2)

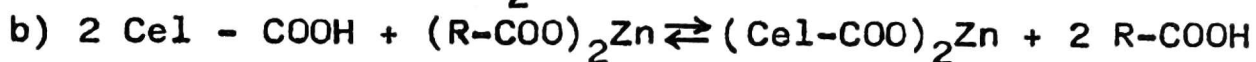
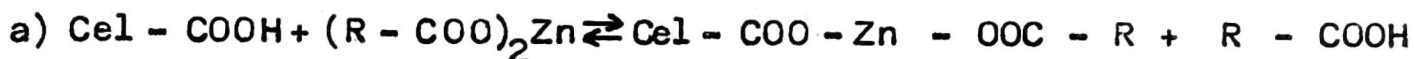
nić addytywnością właściwości PS i ścięsnionego drewna. Jeśli na przykład przyjąć, że obniżenie wytrzymałości drewna jest wywołane plastyfikującym działaniem PS, to przy tym powinna zmniejszyć się też jego twardość i zwiększyć pęcznienie i nasiąkliwość. Takich zjawisk jednak się nie obserwuje.

Według danych zawartych w innych pracach [10, 21, 22] podobny charakter zmian właściwości fizycznych i mechanicznych obserwuje się w przypadku celulozy i jej pochodnych wskutek działania czynników sieciujących (formaldehydu dwumetyłoloetylenomocznika). Sieciowaniu materiałów celulozowych zawsze towarzyszy zmniejszenie ich nasiąkliwości i wytrzymałości [27]. Wyjaśnienie tych zjawisk można znaleźć w pracy Dogotkina i Kormina [9], w której na przykładzie kauczuku wykazano, że zależność wytrzymałości od stopnia wulkanizacji jest opisana krzywą wykazującą maksimum. Najwidoczniej w naturalnych materiałach celulozowych, w których istnieją wiązania wodorowe mamy do czynienia z podobną zależnością w jej części wstępującej. Wytworzenie w materiałach celulozowych w sposób sztuczny wiązań międzycząsteczkowych powoduje przesunięcie się wspomnianej zależności w zakres zstępujący, co obniża wytrzymałość materiału.

Zatem na podstawie analizy porównawczej fizycznych i mechanicznych właściwości drewna modyfikowanego PS i usieciowanej celulozy można sądzić, że opisane właściwości drewna modyfikowanego PS są uwarunkowane wytworzeniem w kompleksie ligno-celulozowym wiązań międzycząsteczkowych.

Obróbka drewna wodnymi roztworami niektórych soli kwasów mineralnych ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  i in.) zmniejsza znacząco zdolność pęcznienia i sorpcji wilgoci [2, 11, 24, 26]. Według Solecznika [26] jest to związane ze zmianą ładunku elektrycznego włókien drzewnych. Zdolność sorpcyjna drewna może zostać obniżona także poprzez zmniejszenie ilości aktywnych sorpcyjnie grup  $-\text{OH}$  i  $-\text{COOH}$ . Składniki drewna zawierające grupy  $-\text{COOH}$  [6, 16, 20] są zdolne do wypierania jonów metali z roztworów ich octanów i rozcieńczonych roztworów silniejszych kwasów [12, 23]. W przypadku wielowartościowych jonów metali jest możliwe ich wiązanie przez kilka grup karboksylowych należących do sąsiednich cząsteczek. W wyniku czego tworzą się wiązania poprzeczne [13, 14]. Nie można wykluczyć, że opisany mechanizm miał miejsce w tych doświadczeniach [16]. Hydrofobowość drewna rośnie kosztem ograniczenia swobody makrocząsteczek w wyniku tworzenia wiązań poprzecznych.

Na podstawie powyższych wywodów można przyjąć, że przy modyfikacji drewna roztworem stearynianu metalu wielowartościowego w oleju mineralnym zachodzi reakcja wymiany jonowej między stearynianem a składnikami drewna zawierającymi grupy karboksylowe. Możliwe są przy tym dwa kierunki takiej reakcji:



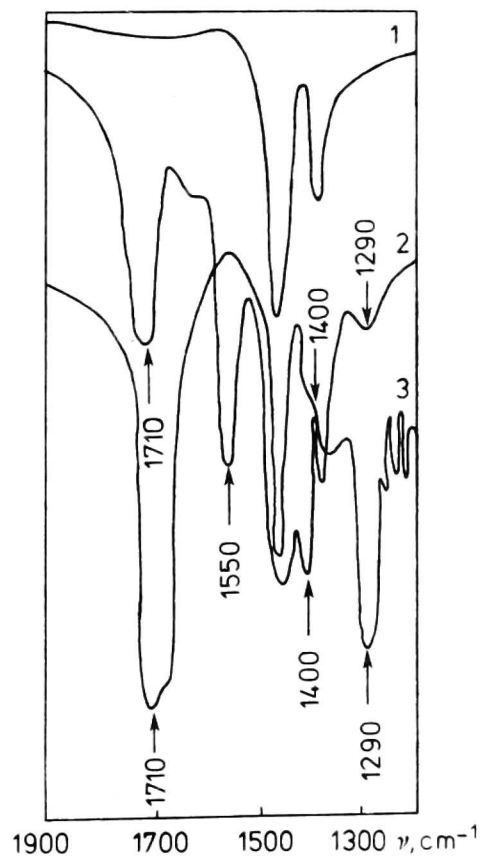
gdzie:

Cel - cząsteczka polisacharydu drewna,

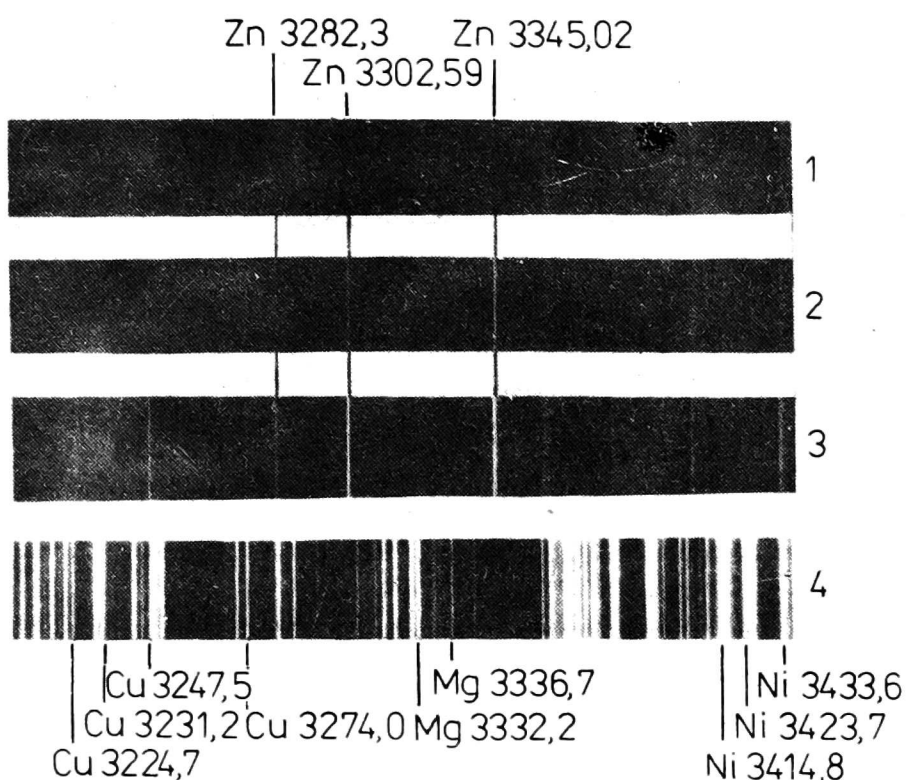
R - reszta kwasu stearynowego.

Zgodnie z przedstawionymi równaniami reakcji podczas modyfikacji drewna mieszaniną stearynianu cynku - olej MS-20 kwasowe składniki drewna wiążą cynk i powinien powstawać kwas stearynowy. Wykorzystano to przy doświadczalnym sprawdzeniu proponowanego mechanizmu reakcji stearynianu cynku ze składnikami drewna.

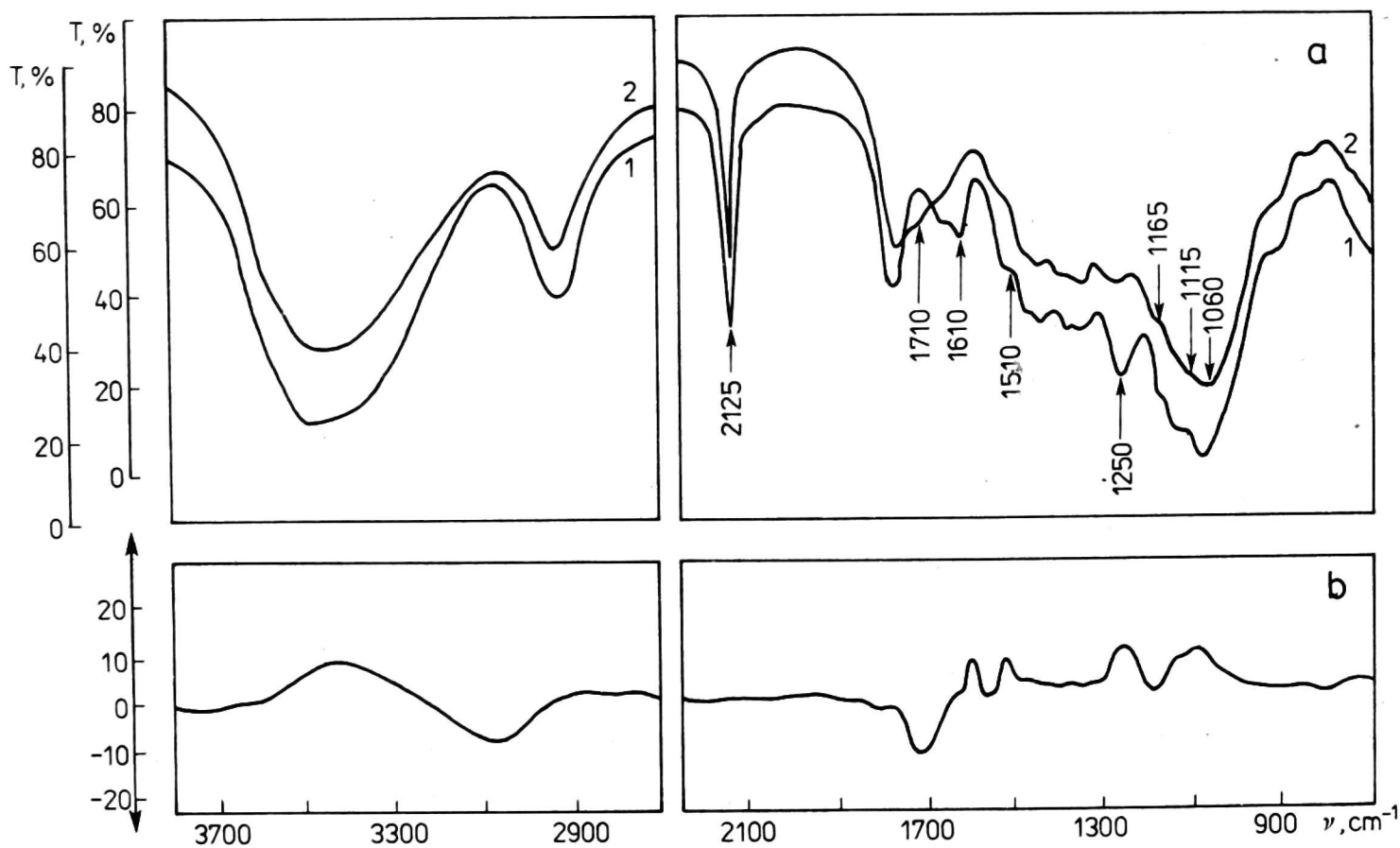
Rys. 2. Widma IR alkoholowo-benzenowych ekstraktów drewna modyfikowanego:  
1 - olejem MS-20, 2 - PS zawierającym 40% stearynianu cynku, 3 - widmo IR kwasu stearynowego



Na rysunku 2 przedstawiono widmo IR benzenowego ekstraktu drewna modyfikowanego smarem plastycznym zawierającym stearynian cynku. W widmie tym, obok pasm absorpcji przy 1400 i 1550 cm<sup>-1</sup> odnoszących się do symetrycznych i asymetrycznych drgań zjonizowanych grup karboksylowych w cząsteczce stearynianu cynku [20], widoczne są także pasma absorpcji przy 1290 i 1710 cm<sup>-1</sup>. Pasma te według



Rys. 2. Widma emisyjne:  
 1 - drewna naturalnego, 2 - modyfikowanego PS i ekstrahowanego, 3 - nie ekstrahowanego, 4 - wzorzec



Rys. 4. Widmo I R utlenionego drewna przed (1) i po modyfikacji (2) PS po ekstrakcji mieszaniną alkoholowo-benzenową (a) oraz widmo różnicowe drewna utlenionego modyfikowanego PS i ekstrahowanego względem drewna utlenionego (b)

Bellami'ego, Zazicina i Kupletskiej [1, 15] odnoszą się do drgań charakterystycznych dla grupy karboksylowej (rys.2 widmo 3). Pojawienie się ich w widmie ekstraktu może być wywołane utlenieniem składników PS lub obecnością składników drewna zawierających grupy karboksylowe w ekstrakcie benzenowym.

W celu wyjaśnienia pochodzenia absorpcji karboksylowej w widmach IR drewna modyfikowanego PS zarejestrowano także widma IR ekstraktu drewna modyfikowanego czystym olejem MS-20. W widmie nie zaobserwowano pasm absorpcji grup karboksylowych. Zatem absorpcja karboksylowa w widmie 2 (rys.2) nie jest związana z utlenieniem oleju i wymywaniem karboksylowych składników drewna. Utlenienie węglowodorowej reszty stearynianu cynku jest utrudnione i towarzyszy mu degradacja stearynianu, co nieuchronnie powoduje pojawienie się absorpcji karbonylowej w widmach IR.

Przeprowadzono analizy drewna na zawartość cynku. Badano drewno naturalne ekstrahowane i nie ekstrahowane, modyfikowane PS, utleniane i modyfikowane PS. Drewno ekstrahowano mieszaniną alkoholowo-benzenową (1:1) przez 20 godzin (czas oznaczono doświadczalnie sprawdzając zależność zawartości badanego pierwiastka od czasu trwania ekstrakcji).

Jakościową ocenę zawartości cynku w próbkach drewna przeprowadzono metodą spektroskopii emisyjnej, a ocenę ilościową - metodą polarografii.

Otrzymane wyniki zestawiono na rysunku 3 i tabeli 1. Natężenie analitycznych linii cynku w widmie drewna nasyconego PS, a następnie ekstrahowanego jest wyższe niż w widmie drewna naturalnego. Większą zawartość cynku w drewnie modyfikowanym PS potwierdzają także wyniki badań polarograficznych. Drewno o zwiększonej zawartości grup  $-COOH$  wiąże przy modyfikacji jeszcze więcej cynku (tab. 1). Pojawienie się zjonizowanych grup karboksylowych można wykryć spektroskopowo (rys.4a); świadczy o tym zwiększenie względnej gęstości optycznej pasm absorpcji przy  $1650$  i  $1690^{-1}$  oraz zmniejszenie względnej gęstości optycznej pasma przy  $1710\text{ cm}^{-1}$  (tab. 2). Zmiany natężeń pasm we wspomnianych zakresach najlepiej obserwuje się na widmie różnicowym (rys.4b) drewna utlenionego i modyfikowanego względem utlenionego.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazują, że zwiększenie twardości, obniżenia wytrzymałości, nasiąkliwości i pęcznienia drewna modyfikowanego PS jest spowodowane reakcją wymiany jonowej między

## Zawartość cynku w drewnie modyfikowanym

Numer doświadczenia	Drewno naturalne ekstrahowane mg/g	Drewno naturalne ekstrahowane mg/g	Drewno modyfikowane PS (40% stearynianu cynku) i ekstrahowane mg/g	Drewno utlenione ekstrahowane mg/g	Drewno utlenione, modyfikowane PS i ekstrahowane mg/g
1	0,0183	0,0153	0,459	0,0157	3,000
2	0,0216	0,0158	0,466	0,0160	3,116
3	0,0214	0,0145	0,538	0,0146	2,629
4	0,0192	0,0166	0,525	0,0165	2,404
5	0,0172	0,0150	0,459	0,0151	2,582
6	0,0206	0,0144	0,561	0,0143	1,655
$\bar{C}$	0,0197	0,0153	0,501	0,0154	2,598
$\pm \Delta C$	0,00186	0,00085	0,048	0,001	0,594
$\epsilon, \%$	9,45	5,59	9,63	5,79	22,9



T a b e l a 2

Względna gęstość optyczna pasm absorpcji w widmach IR  
drewna utlenionego przed i po modyfikacji

Liczba falowa cm <sup>-1</sup>	Drewno ekstrahowane	Drewno modyfikowane i ekstrahowane
3460 <sup>±</sup> 10	1,70 <sup>±</sup> 0,08	1,69 <sup>±</sup> 0,08
2935 <sup>±</sup> 5	0,91 <sup>±</sup> 0,07	0,90 <sup>±</sup> 0,06
2125 <sup>±</sup> 5	1,00	1,00
1750 <sup>±</sup> 5	0,89 <sup>±</sup> 0,05	0,66 <sup>±</sup> 0,03
1710 <sup>±</sup> 5	0,78 <sup>±</sup> 0,03	0,44 <sup>±</sup> 0,04
1650 <sup>±</sup> 5	0,55 <sup>±</sup> 0,02	0,64 <sup>±</sup> 0,04
1610 <sup>±</sup> 5	0,45 <sup>±</sup> 0,01	0,47 <sup>±</sup> 0,06
1590 <sup>±</sup> 5	0,41 <sup>±</sup> 0,02	0,48 <sup>±</sup> 0,03
1510 <sup>±</sup> 5	0,58 <sup>±</sup> 0,02	0,52 <sup>±</sup> 0,04
1470 <sup>±</sup> 5	0,92 <sup>±</sup> 0,04	0,73 <sup>±</sup> 0,04
1430 <sup>±</sup> 5	1,02 <sup>±</sup> 0,04	0,81 <sup>±</sup> 0,04
1380 <sup>±</sup> 5	1,05 <sup>±</sup> 0,06	0,87 <sup>±</sup> 0,1
1335 <sup>±</sup> 5	1,13 <sup>±</sup> 0,05	0,90 <sup>±</sup> 0,09
1250 <sup>±</sup> 5	1,14 <sup>±</sup> 0,02	0,94 <sup>±</sup> 0,08
1165 <sup>±</sup> 5	1,52 <sup>±</sup> 0,02	1,21 <sup>±</sup> 0,06
1115 <sup>±</sup> 5	2,01 <sup>±</sup> 0,11	1,46 <sup>±</sup> 0,08
1065 <sup>±</sup> 5	2,24 <sup>±</sup> 0,17	1,59 <sup>±</sup> 0,12
905 <sup>±</sup> 5	0,66 <sup>±</sup> 0,03	0,58 <sup>±</sup> 0,06

wchodzącymi w skład PS solami wyższych kwasów tłuszczowych i karboksylowymi składnikami drewna. Badany mechanizm jest podstawą nowej metody otrzymywania materiałów przeciwciernych [19].

## LITERATURA

1. Bellami D.: Infra krasnyje spiektry słożnych molekuł, Moskwa 1963, s. 583.
2. Berlin A. A.: Issledowanije w obłasti chimichnołogi obłogorażwanija dreviesiny i dreviesnych płasticzeskich mass. Moskwa 1950, s. 124.
3. Biełyj W. A., Annekow W.F., Jekimienko N.A., Wrublewskaja W.I.: Pressowonnaja dreviesina dla izgotowlenija detalej trenija. Awtor. Swid. 273409 (SSSR). Otkrytija. Izobretienija. Prom. Obrazcy. Towarn. Znaki, 20, 1970, s. 86.
4. Biełyj W. A., Kupczinow B. I., Pieszik A.P., Wrublewskaja W.I.: Sposób izgotowlenija antifrikcionnogo dreviesnogo płastika. Awtor. Swid. 329003 (SSSR). Otkrytija, Izobretienija..., 7, 1972, s. 52.
5. Biełyj W. A., Kupczinow B.I., Wrublewskaja W.I., Michniewicz A. S: Antifrikcionnaja pressowannaja dreviesina. Awtor. Swid. 306960 (SSSR). Otkrytija. Izobretienija ..., 20, 1971, s.45.
6. Bogołow B. D.: Chimja dreviesiny i osnovy chimii wysokomolekularnych sojedinienij, Moskwa 1973, s. 400.
7. Bouden F. P., Tejbor D.: Trenije i smazka twerdych tieł. Maszynostrojenije, Moskwa 1968, s. 544.
8. Denisenko W. W: Primienienije w maszinach dreviesnych detaliej skolzjaszczego trenija, Moskwa 1962, s. 68.
9. Dogodkin B. A., Kormin D. K.: Issledowanije w obłasti wulkanizacji kauczuka. Ujawlenie optimuma wulkanizacji u smiesiej s bolszim sodierżaniem strukturirujuszczego agienta. Kolloidn. Żurn. 9, 5, 1947, s. 348.
10. Gafurow G. G., Grigorjanc M. E., Szmatkina W. P., Usmanow C.U.: O wlijanii niekatorych faktorow na fiziko-mechaniczeskije swojstwa cellulocznych materiałow modifitsirowannyh formaldegidom. Struktura i Modyfikacija Chłopkowej Cellulozy, Taszkient 1972, s. 253-262.
11. Gubin S. B.: Sposób konserwirowanija dreviesiny. Awt. Swid. 25259 (SSSR), Biul, zobr. i towar. znakow, 12, 1931, s. 44.
12. Jermolenko I. N.: Spektroskopia w chimii okislennyh celluloz, Mińsk 1959.
13. Joslin M, A., Luca G. I.: Investigation of chemisorption of metallic cations using oxycellulose. J. Cellul. Sci., 12, 1, 1957, s. 108-114.
14. Katchalsky A., Zwick A.: Sorption of polycharging cations no oxycellulose. J. Polymer Sci., 16, 2, 1955, s. 221-226.
15. Kazicyna L. S, Kupletskaja N. B: Primienienije UF-, IK-, JaMR-spektroskopii w organiczeskiej chimii, Moskwa 1972, s. 264.
16. Kletocznaja stienka dreviesiny i jejo izmienienije pri chimiczeskom wozdejstwii, Riga 1972.
17. Kragelskij I. W.: Trenije i iznos. Maszynostrojenije, 1968, s. 480.
18. Kupczinow B. I.: Niekatoryje aspekty frikcionnogo wzaimodiejstwija prirodnyh polimerow pri trienii po metallam. Mechanika Polimerow, 2, 1975, s. 263-268.
19. Kupczinow B. I., Rodnienkow W. G., Biełyj W. A.: Sposob izgotowlenija antifrikcionnyh materiałow. Awt. Swid. 506992 (SSSR). Otkrytija. Izobretienija..., 4, 1978, s. 235.
20. Ligniny. Pod red.: Sarkanen K. W., Ludwig K. Ch., Moskwa 1975, s. 632.

21. Meszkuzijew Sz., Nigmanchodzajewa M.S., Adyłow A. A., Taszpułatow T.: Modifikacja chłopkowego wołokna rozlicznej stiepieni zrełosti dimetilenetilenmoczewinoj. Chimija i ttechnologieja cellulozy i wołokon, Taszkient 1973, s. 296.
22. Nigmanchodzajewa M. S., Gafurow G. G. Usmanow Ch. U.: Wlijanije otdiełki na fiziko-mechaniczeskije swojstwa chłopkowego wołokna. Struktura i modifikacija chłopkowej cellulozy, Taszkient 1972, s. 168-172.
23. Nikitin N. I.: Chimija drewiesiny i cellulozy, Moskwa 1962, s. 712.
24. Nysienko N. G., Genel S. W.: Płastifikacija celnoj drewiesiny, Moskwa 1958, s. 252.
25. Smolijakow A. I., Samodurov I. S., Michin N. M., Lapin K. S., Czaadajew A. E.: Antifrikcionnaja pressowannaja drewiesina. Aw. Swid. 444646 (SSSR). Otkrytija. Izobretienija... 36, 1973, s. 32.
26. Solecznik N. J.: Proizvodstwo drewiesnowołoknistych plit. Moskwa 1959, s. 298.
27. Tesoro D. K. Uillard D. D.: Sszitaja celluloz. Celluloza i jejo proizvodnyje, 2, 1974, s. 148.

Б. И. Купчиков, В. Г. Родненков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ  
ДЛЯ УЗЛОВ ТРЕНИЯ

Р е з ю м е

Целью труда было разъяснение явлений происходящих во время модификации древесины модельным пластическим смаром, таким как минеральное масло сгущенное стеаринатом цинка. Исследования набухания, устойчивости сжатию, твердости, изотерм сорбции водяного пара, выявили явления, которые можно разъяснить наличием структурированного строения древесины. Выдвинута гипотеза, что структурирующим фактором являются ионы цинка входящие в связь с содержащимися в древесине кислыми функциональными группами. Проведенные спектроскопные исследования (ИК и эмиссионная спектроскопия) подтвердили указанную гипотезу. Предложен механизм реакции стеарината цинка с составными древесного вещества.

B. I. Kupchinov, V. G. Rodnenkov

PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF THE WOOD MODIFICATION  
FOR FRICTION ASSEMBLIES

S u m m a r y

The aim of the work was to explain the phenomena occurring during the wood modification with the model plastic grease, such

as mineral oil condensed with zinc stearinate. The investigations on swelling, compression strength, hardness, water vapour sorption isothermes, have revealed the phenomena, which can be explained by existence of the cross-linking structure of wood. The hypothesis has been put that the cross-linking factor constitute bivalent ions of zinc binding with acid functional groups occurring in wood. The performed spectroscopic investigations (IR and emission spectroscopy) confirmed the above hypothesis. The mechanism of reaction of zinc stearinate with components of the wood substance has been proposed.