

ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ МАТЕРИАЛА НА КРАЕВОЙ УГОЛ СМАЧИВАНИЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ

© 2014 С. С. Глазков, А. Е. Пожидаева, А. К. Тарханов, О. Б. Рудаков

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. 20-летия Октября, д. 84, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: glackov@mail.ru*

Поступила в редакцию 13.11.2013 г.

Аннотация. Древесина различных пород является распространенным строительным материалом, для которого характерна анизотропность свойств. Но, если для физико-механических показателей древесины определены различия в продольном и поперечном направлениях, то для процессов смачивания и энергетических характеристик поверхности информация носит крайне ограниченный характер. Это побудило к данным исследованиям с позиций теории краевого угла смачивания и кислотно-основной теории. Установлено существенное отличие в величинах краевого угла смачивания и энергетических характеристиках поверхности вдоль и поперек волокон исследованных пород. Выявлена закономерность между данными характеристиками и породным составом древесины.

Ключевые слова: древесина, анизотропия, кислотно-основная теория, краевого угол смачивания

ВВЕДЕНИЕ

Древесина является материалом с весьма ярко выраженной анизотропией. Ее упругие свойства резко отличаются для направлений вдоль и поперек волокон — почти в 20 раз, а максимальное напряжение в момент, предшествующий разрушению (предел прочности), примерно, в 40 раз. Это объясняется особенностями строения древесины, представляющей собой совокупность волокон, расположенных в основном лишь в одном направлении. Второй, не менее важной причиной анизотропии древесины является ее анатомическое строение с ярко выраженной слоистостью по годовым слоям и структурными особенностями в зависимости от породы [1].

Существуют результаты исследований, направленных на изучение физико-механических свойств древесины различных пород и энергетических характеристик ее поверхности [2]. Получен ряд корреляций для различных гидрофобизаторов древесины с применением теории краевого угла смачивания [3].

К достоинствам работ, связанных с исследованием адгезионных свойств древесины различных пород, можно отнести модельный подход, в основе

которого лежит теория краевого угла смачивания и кислотно-основная теория [4, 5].

Однако в данных исследованиях был использован стандартизированный метод, предполагающий определение краевого угла смачивания (КУС) только для продольной поверхности древесины, кондиционированной в определенных условиях и с различной обработкой поверхности перед определением величины КУС [6].

Однако, как выяснилось в работах по изучению хемосорбционных процессов [7], при создании древесно-полимерных композитов существует целесообразность выявления закономерностей, связанных с измерением КУС на поперечной поверхности древесины.

В настоящей работе приведены и обсуждаются результаты исследования смачивания и энергетических свойств древесной поверхности в продольном и поперечном направлениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Величины краевого угла смачивания получали на установке (рис. 1) с использованием программы обработки видеоизображения капли, учитывающей ширину и высоту капли и моделирующей в дина-

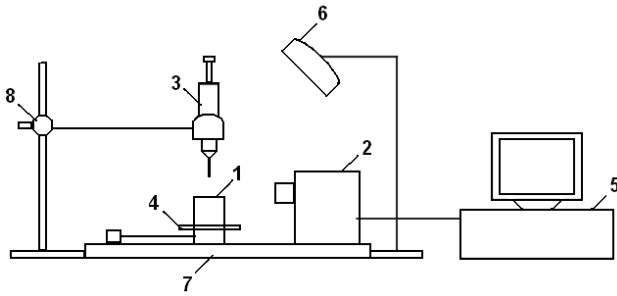


Рис. 1. Установка для определения краевого угла смачивания: 1 — исследуемый образец; 2 — цифровая видеокамера; 3 — шприц-дозатор; 4 — подвижная платформа; 5 — компьютер; 6 — светильник; 7 — стационарная платформа; 8 — лабораторный штатив

мическом режиме соответствующие капли окружности и касательные прямые в точке раздела трех фаз (рис. 2).

Для изучения использовали образцы древесины сосны, березы и дуба размерами 20x20x30 мм, которые предварительно выдерживались в термощкафу до постоянной массы и хранили в эксикаторе над хлористым кальцием.

Оценку шероховатости продольной и торцевой поверхности древесных образцов проводили с по-

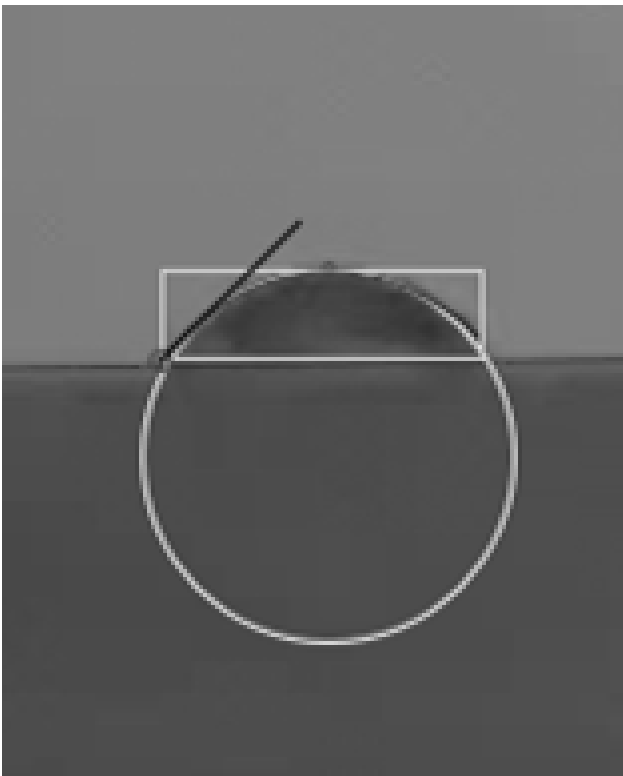


Рис. 2. Фрагмент видеоизображения сидячей капли тестовой жидкости с элементами компьютерного определения краевого угла смачивания

мощью зондового сканирующего микроскопа (СЗМ) марки NanoEducator. Для количественной характеристики сканированных зондовым микроскопом изображений часто используют параметры шероховатости изображения, которые определяются следующим образом [8].

Средняя шероховатость:

$$S_z = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l) - \mu| \quad (1)$$

где $z(x_k, y_l)$ — значение высоты рельефа в точке поверхности с координатами (x_k, y_l) ; MN — размер кадра (количество точек); μ — средняя высота изображения:

$$\mu = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} z(x_k, y_l) \quad (2)$$

Среднеквадратичная шероховатость:

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l) - \mu]^2} \quad (3)$$

Согласно современным представлениям, свободную поверхностную энергию (СПЭ) любого тела можно представить в виде трех составляющих: неполярной — Лившица-Ван-дер-Ваальсовой (σ^{LW}) и двух полярных — кислотной (σ^+) и основной (σ^-), которые выражаются через кислотно-основной параметр σ^{AB} . Соотношения между этими компонентами в определяющей степени влияют на поверхностные явления: смачивание, адсорбцию и адгезию. Взаимосвязь между отдельными компонентами СПЭ выражаются соотношениями [9]:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma^{LW} + \sigma^{AB}, \\ \sigma^{AB} &= 2\sqrt{\sigma^+ \sigma^-}, \\ \sigma &= \sigma^{LW} + 2\sqrt{\sigma^+ \sigma^-}. \end{aligned} \quad (4)$$

В результате работы было получено шесть массивов входных величин КУС тестовых жидкостей, обработка которых осуществлялась системой уравнений (5), и с помощью программы MathCad были рассчитаны неполярная и кислотно-основная компоненты СПЭ, значения которых приведены в табл. 3:

Таблица 1. Характеристики исходных пород древесины [9]

Порода	Плотность, кг/м ³	Пористость, %	Прочность на сжатие вдоль волокон*, МПа	Удельный объем пустот, мл/г	W _{max} ^{**} , %	Коэфф. разбухания, % на % влажности			Твердость торцевая, Н/мм ²
						рад.	танг.	объем.	
Сосна	505	66.4	47	1.31	185	0.18	0.31	0.51	28.4
Береза	640	58.0	50	0.91	135	0.29	0.34	0.65	46.3
Дуб	690	54.9	53	0.80	116	0.20	0.30	0.52	65.5

* при влажности древесины — 12%; от радиального к тангенциальному направлению,

** максимальное водопоглощение

$$\sigma_S^{LW} = \frac{1}{4} \sigma_{\text{пробная}} (1 + \cos \theta_{\text{пробная}})^2,$$

$$\sigma_{i1} \cdot (1 + \cos \theta_1) = (\sigma_S^{LW} \sigma_{i1}^{LW})^{1/2} + 2(\sigma_S^+ \sigma_{i1}^-)^{1/2} + 2(\sigma_S^- \sigma_{i1}^+)^{1/2}, \quad (5)$$

$$\sigma_{i2} \cdot (1 + \cos \theta_2) = (\sigma_S^{LW} \sigma_{i2}^{LW})^{1/2} + 2(\sigma_S^+ \sigma_{i2}^-)^{1/2} + 2(\sigma_S^- \sigma_{i2}^+)^{1/2}.$$

где $\sigma_{\text{пробная}}$, σ_{i1} , σ_{i2} — поверхностные натяжения тестовых жидкостей, где пробная неполярная, а остальные две полярные; σ_{i2}^{LW} , σ_{i2}^- , σ_{i2}^+ — неполярная, основная и кислотная компоненты тестовых жидкостей; σ_S^{LW} , σ_S^- , σ_S^+ — неполярная, основная и кислотная компоненты исследуемой поверхности древесного образца.

Расчет компонентов свободной поверхностной энергии твердых тел производили в соответствии с методом VOG с использованием тестовых жидкостей (воды, диодметана и формамида), свойства которых приведены в источнике [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Свойства исследуемых пород древесины приведены в табл. 1.

Для приведенных пород можно отметить последовательное увеличение плотности, прочности на сжатие вдоль волокон, торцевой твердости и снижении пористости и удельного объема пустот в ряду сосна, береза, дуб. Данная закономерность позволяет предполагать, что анизотропность будет коррелировать в указанном ряду. Однако существенное влияние на морфологию будет оказывать химический состав (терпеновые смолы для сосны и дубильные вещества соответственно для дуба) [11]. Из табл. 1 видно, что береза, лишённая отмеченных компонентов, обладает самым высоким коэффициентом разбухания во всех направлениях.

Определение параметров шероховатости, представленных на рис. 3 и в табл. 2, в целом, подтвердили свойства исследуемых пород древесины.

Таблица 2. Количественные характеристики шероховатости исследуемых пород древесины

Показатель	Порода древесины					
	береза		сосна		дуб	
	торец	пласть	торец	пласть	торец	пласть
Средняя шероховатость, S _a , нм	4492	1174	3328	966	2143	575
Среднеквадратичная шероховатость, S _q , нм	5815	1394	4203	1156	3126	742

На рис. 3 отчетливо проявляется разница в морфологии торцевой и продольной поверхности древесины на примере лиственной породы березы. Торцевая характеризуется более выраженной шероховатостью в сравнении с продольной поверхностью. Данное различие связано в первую очередь системой проводящих сосудов и прозенхимных клеток вдоль ствола, длина которых в случае березы/дуба достигают — 1.0/0.31 мм, толщина стенок — 5.0/3.0 мкм, диаметр — 15/19 мкм соответственно. Диаметр же сосудов лиственных пород достигает 200÷400 мкм и содержанием 10—55 % от объема. Береза имеет более рыхлую, по сравнению с дубом, структуру, связанную с уменьшением толщины стенок (на 40 %), увеличением поперечных и продольных размеров структурных элементов соответственно на 27 и 69 %, а также разницей в содержании лигнина [12]. Содержание лигнина в древесине хвойных и лиственных пород соответственно 23—38 и 14—25 % по массе. Лигнин — нерегулярный полимер с молекулярной массой от 1 до 150 тысяч [13]. Его разветвленные макромолекулы построены, главным образом, из остатков замещенных фенолоспиртов. Лигнин расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве растений и скрепляет целлюлозные волокна. Основным структурным элементом сосны является клетка, занимающая основную долю объема древесины (~ 90 %), с толщиной стенок — до 5.9 мкм и поперечными размерами 20÷41 мкм, то есть в 10 раз меньшими, чем у березы. При этом сосна содержит на уровне межклеточного пространства значительное количество смоляных веществ (более 6 % от массы), основу которых составляют терпеновые соединения, фенольные производные, абиетиновая кислота, то есть структуры с повышенным содержанием электронной плотности в неопределенных фрагментах. В структуре же дуба большое влияние на свойства оказывают дубиль-

ные вещества — высокомолекулярные фенольные соединения, являющиеся производными пирогаллола, пирокатехина, флороглюцина с молекулярной массой от 1000 до 20 000 и содержанием до 6 % от массы [13]. Очевидно, что при формировании продольных срезов внутренняя структура древесины будет влиять на шероховатость поперечного направления. Данные табл. 2 удовлетворительно согласуются с отмеченными особенностями. Установлено, что при использовании одинакового режущего инструмента поверхность древесины в ряду сосна, береза, дуб характеризуется последовательным снижением величин шероховатости на 20—30 %. Разница в шероховатости между торцом и пластью для рассматриваемых пород приблизительно одинакова и достигает четырехкратного снижения для пласты. Смачивание поверхности твердого тела жидкостью существенно зависит от шероховатости и гетерогенности [16]. Это отчетливо видно из результатов, представленных в табл. 3. Для всех исследуемых пород древесины отмечена устойчивая тенденция к снижению величин свободной поверхностной энергии (σ) и ее полярной компоненты (σ^{AB}) при определении КУС для тестовых жидкостей на поперечной стороне древесного образца. Наибольший показатель поверхностного натяжения соответствует сосне, что, вероятно, связано с максимальной гетерогенностью обеих поверхностей, обусловленной присутствием смоляных веществ и их периодической концентрацией в годовых кольцах.

Как видно из сводной табл. 3, расчет компонентов свободной поверхностной энергии показал, что наибольшая разница в величинах полярности исследуемых пород древесины вдоль и поперек волокон наблюдается у березы, затем у дуба, и наименьшая разница у сосны, что в целом соответствует морфологическому строению и химическому составу рассмотренных пород древесины.

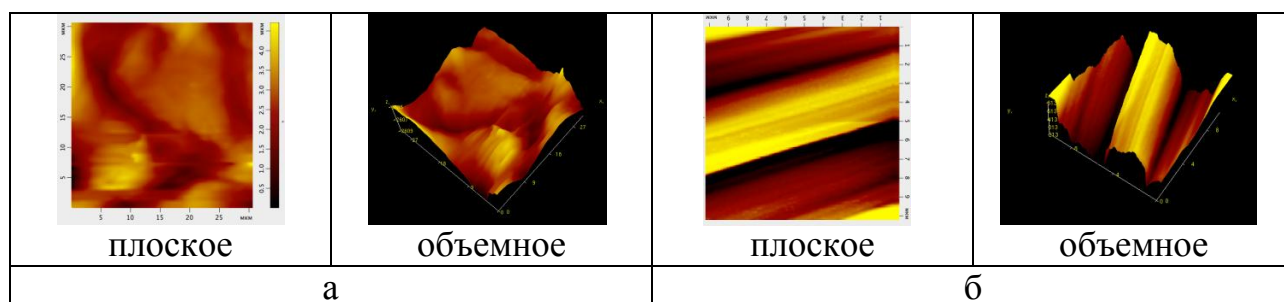


Рис. 3. Сканированные изображения: а) торцевой и б) продольной поверхности березы

Таблица 3. Энергетические характеристики исследованных пород древесины в продольном и поперечном направлениях (МДж/м²)

Виды поверхности	КУС (θ^0)			σ	σ^{LW}	σ^+	σ^-	σ^{AB}	$\sigma^{AB}/\sigma \cdot 100\%$
	$\theta_{дм}$	$\theta_{вода}$	$\theta_{фа}$						
Дуб									
Вдоль	60.8	92.7	94.4	45.9	28.1	5.2	15.3	17.8	38.7
Поперек	70.2	100.8	97.1	29.5	22.8	2.8	4.1	6.8	22.9
Сосна									
Вдоль	25.6	96.0	37.2	315.6	46.0	140.5	129.2	269.6	85.4
Поперек	24.2	97.5	55.0	163.2	46.4	65.2	52.3	116.8	71.6
Береза									
Вдоль	44.9	84.5	63.2	40.7	37.1	5.0	0.7	3.6	8.8
Поперек	57.8	91.7	83.1	30.1	29.9	$5,6^* \cdot 10^{-3}$	3.3	0.3	0.9

ВЫВОДЫ:

1. Все породы согласно расчетам являются полярными поверхностями. σ^{AB} находится в интервале от 17% до 72%.

2. Для всех пород наблюдается существенная разница в энергетических характеристиках поверхностей, измеренных вдоль и поперек волокон.

3. Для лиственных пород поперечные энергетические характеристики ниже, а для хвойных выше, что вероятно связано с анатомическими особенностями и химическим составом данных пород древесины (наличием смоляных веществ, для сосны и дубильных для дуба).

4. Отношение полярной компоненты к величине СПЭ позволяет расположить данные породы в следующий ряд: сосна > дуб > береза, что согласуется с ростом анизотропии исследованных пород древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ашкенази Д. М. Анизотропия древесины и древесных материалов. М.: Лесная промышленность, 1978. 224 с.
2. Глазков С. С., Снычева Е. В., Альбинская Ю. С., Рудаков О. Б. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 168—174.
3. Глазков С. С., Рудаков О. Б. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 19. № 3. С. 71—74.
4. Глазков С. С., Козлов В. А., Пожидаева А. Е., Рудаков О. Б. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 1. С. 59—65.

5. Глазков С. С., Козлов В. А. // Известия вузов. Строительство. 2008. № 9. С. 99—105.

6. Глазков С. С. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 9. С. 1562—1565.

7. Глазков С. С., Рудаков О. Б. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 1. С. 67—73.

8. Рудаков О. Б., Усачев С. М., Кукина О. Б., Черноусова О. В. Сканирующая зондовая микроскопия. Воронеж: Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, 2010. С. 28.

9. Good R. J. Contact Angle, Wettability and Adhesion. / Ed. K. L. Mittal. VSP, Utrecht, The Netherlands, 1993. P. 3—36.

10. Van Oss C. J., Chaudhury M. K., Good R. J. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 927—941.

11. Глазков С. С. Методология создания наполненных композитов из вторичных полимеров на основе моделей совмещения компонентов: дис. докт. техн. наук: Бийск, 2010. 400 с.

12. Лигнин [электронный ресурс] // Химик. Сайт о химии. URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2312.html>. (Дата обращения 30.10.2013)

13. Уголев Б. Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения. М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2007. С. 351.

14. Евстигнеев Э. И. Химия древесины. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. С. 371

15. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров СПб.: Изд-во СПбЛТА, 1999. С. 628.

16. Емельяненко А. М., Бойнович Л. Б. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. С. 27—36.

Глазков Сергей Сергеевич — д. т. н., профессор кафедры химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (952) 9551978, e-mail: glackov@mail.ru

Пожидаетва Александра Евгеньевна — аспирант кафедры химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (920) 4016218, e-mail: pozhidaeva@vgasu.vrn.ru

Тарханов Андрей Константинович — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (473) 2561522, e-mail: anvetkin@yandex.ru

Рудаков Олег Борисович — д. х. н., профессор, зав. кафедрой химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (473) 2715430, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

Glazkov Sergey S. — Dr. Sci. (Eng.), Professor of Chemistry Chair, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (952) 9551978, e-mail: glackov@mail.ru

Pozhidaeva Alexandra Y. — postgraduate student of Chemistry Chair, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (920) 4016218, e-mail: pozhidaeva@vgasu.vrn.ru

Tarchanov Andrey K. — Cand. Sci. (Phys. — Math.), Associate Professor of Physics Chair, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2561522, e-mail: anvetkin@yandex.ru

Rudakov Oleg B. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Chemistry Chair, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2715430, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru