

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

© 2012 С. С. Глазков, Е. В. Снычева, Ю. С. Альбинская, О. Б. Рудаков

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. 20-летия Октября, 84, 394006 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию 12.01.2012 г.

Аннотация. Приведены результаты исследований свободной поверхностной энергии и трех ее составляющих — неполярной, кислотной и основной для древесины и модификаторов различной природы и структуры. Определение указанных параметров проведено методом тестовых жидкостей. Установлено изменения полярности, а также соотношение между кислотной и основной компонентами свободной поверхностной энергии в ряду древесных пород и модификаторов. Полученные результаты согласуются со структурными и функциональными особенностями исследованных материалов.

Ключевые слова: поверхность контакта, составляющие свободной поверхностной энергии, кислотно-основная теория, краевой угол смачивания

ВВЕДЕНИЕ

Энергетическое состояние поверхности играет определяющую роль в фундаментальных физических процессах адсорбции, хемосорбции, миграции адсорбированных частиц вдоль поверхности, химическом взаимодействии частиц вблизи раздела двух фаз и т.д. Качество композиционных материалов в большой степени определяется уровнем адгезионного контакта на границе раздела фаз «наполнитель — связующее», который в свою очередь зависит от характера межфазного взаимодействия [1]. Однако природа этого взаимодействия очень сложна и до конца не выяснена [2]. В ряде работ [3—6] авторы приводят результаты теоретических и экспериментальных исследований роли энергетических параметров на поверхности контакта. Однако ограниченность исследований данного направления и нередко противоречивые результаты свидетельствуют о необходимости дальнейшего более глубокого рассмотрения и совершенствования методических возможностей с позиций современных представлений — молекулярной теории смачивания Джирифалко-Гуда-Фоукса или макроскопической модели термодинамического уравнения состояния [7, 8].

Целью настоящих исследований являлось определение условий направленного изменения поверхностных энергетических характеристик твердого тела методом тестовых жидкостей Ван

Осса — Чадхри — Гуда [7, 8]. Задачей работы было выявление факторов, влияющих на воспроизводимость величины краевого угла смачивания; определение составляющих СПЭ исходных и модифицированных поверхностей твердых тел; выявление и анализ полученных зависимостей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служила древесина березы. Образцы березы модифицировали методом изотермической диффузионной пропитки растворами поливинилацетатной дисперсии (ПВА) различной концентрации. Пропитанные образцы березы в течение 2—24 часов сушили в вытяжном шкафу при температуре 105 ± 3 °С до постоянной массы. Для растворов ПВА различной концентрации определяли вязкость по вискозиметру ВЗ-4, поверхностное натяжение методом де Нуи. Образованные образцы исследовали на прочностные свойства (машина разрывная ИР 5057), определяли показатели водостойкости (объемное набухание и водопоглощение) по стандартным методикам [9]. Также изучались энергетические характеристики поверхности березы и модифицированных ПВА березовых образцов. Согласно современным представлениям (метод Ван-Осс — Чадхри — Гуда) свободную поверхностную энергию (СПЭ) любого тела можно представить в виде трех составляющих: неполярной — Лившица — Ван-дер-

Вaalсово́й (σ^{LW}) и двух полярных — кислотной (σ^+) и основной (σ^-). Соотношения между этими компонентами в определяющей степени влияют на поверхностные явления: смачивание, адсорбцию и адгезию. Взаимосвязь между компонентами СПЭ выражаются по формулам [7, 8]:

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

При изучении энергетических характеристик поверхности твердых тел применяются тестовые жидкости (вода, дийодметан, формамид) с известными энергетическими характеристиками [7, 8]. На поверхность исследуемого образца с помощью шприца-дозатора наносили каплю тестовой жидкости определенного объема, профильное изображение которой снимали с помощью видеокамеры, подсоединенной к персональному компьютеру (схема установки приведена на рис. 1).

Далее полученные изображения капли в состоянии равновесия обрабатывали с помощью программ ПК для редактирования изображений и получали величину равновесного краевого угла смачивания тестовой жидкостью поверхности древесины и модифицированной ПВА поверхности древесины. СПЭ образцов и ее составляющие определяли решением системы уравнений по найденным краевым углам смачивания каждой тестовой жидкостью исследуемых материалов:

$$\begin{aligned}\sigma_{l1}(1 + \cos \theta_1) &= 2(\sqrt{\sigma_s^{LW} \sigma_{l1}^{LW}} + \sqrt{\sigma_s^+ \sigma_{l1}^-} + \sqrt{\sigma_s^- \sigma_{l1}^+}), \\ \sigma_{l2}(1 + \cos \theta_2) &= 2(\sqrt{\sigma_s^{LW} \sigma_{l2}^{LW}} + \sqrt{\sigma_s^+ \sigma_{l2}^-} + \sqrt{\sigma_s^- \sigma_{l2}^+}), \\ \sigma_{l3}(1 + \cos \theta_3) &= 2(\sqrt{\sigma_s^{LW} \sigma_{l3}^{LW}} + \sqrt{\sigma_s^+ \sigma_{l3}^-} + \sqrt{\sigma_s^- \sigma_{l3}^+}),\end{aligned}$$

где $\sigma_s^{LW}, \sigma_l^{LW}$ — Лившиц — Ван-дер-Вaalсовы компоненты поверхностной энергии соответствующих границ раздела, нижние индексы s и l указывают на принадлежность параметров к твердому телу или тестовой жидкости соответственно, σ_s^+, σ_l^+ и σ_s^-, σ_l^- — компоненты свободной энергии, обусловленные электроакцепторными и электронодонорными взаимодействиями твердого тела с жидкостью, θ — краевой угол смачивания поверхности твердого тела тестовой жидкостью [7, 8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства исходной древесины березы представлены в табл. 1 [9, 10]. Анализируя данные табл. 1, приходим к следующим наблюдениям. Для приведенных пород древесины в ряду сосна, береза, дуб с увеличением плотности древесины происходит уменьшение пористости и, соответственно, удельного объема пустот, максимальной влажности, и отмечается рост прочностных показателей, в частности, твердости торцевой. Однако коэффициент набухания, который может характеризовать формостабильность древесного материала, нарушает указанную закономерность. Если рассматривать величины объемного коэффициента набухания, то в отличие от сосны и дуба береза характеризуется значительно большей величиной коэффициента объемного набухания (табл. 1).

Объемное набухание или изменение линейных размеров древесины в первую очередь зависит от изменения размеров клеточной стенки, которые в свою очередь зависят от состава компонентов клеточной стенки и их соотношения между собой. Так для сосны характерно присутствие смолистых веществ, включающих производные терпенов, которые повышают устойчивость клеточных сте-

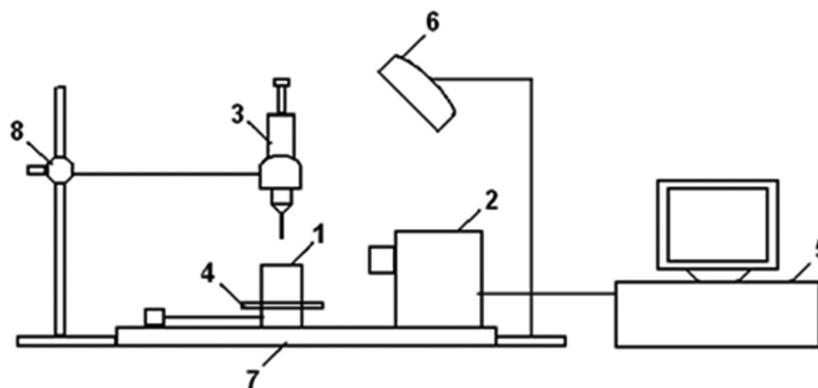


Рис. 1. Установка для определения краевого угла смачивания: 1 — исследуемый образец; 2 — цифровая видеокамера; 3 — шприц-дозатор; 4 — подвижная платформа; 5 — компьютер; 6 — светильник; 7 — стационарная платформа; 8 — лабораторный штатив

нок к действию молекул воды, как путем закупорки смоляных ходов, так и возможной изоляции внешних клеточных стенок [9, 10].

В предварительных исследованиях были изучены в качестве модификаторов древесины представители различных классов полимеров и олигомеров (табл. 2).

Результаты исследований показали, что перспективными модификаторами являются те функциональные полимеры и олигомеры, которые

способны за счет полярных групп при свободной сегментальной подвижности периодически изменять полярность модифицируемой поверхности древесного композита [5]. Поэтому модификацию проводили пропиткой древесины растворами ПВА различной концентрации методом изотермической диффузионной пропитки (табл. 2).

Свойства растворов ПВА различной концентрации представлены на рис. 2 а и рис. 2 б. Вязкость растворов с повышением концентрации полимера

Таблица 1. Сравнительная характеристики исходной древесины березы

Порода	Плотность, кг/м ³	Пористость, %	Удельный объем пустот, мл/г	W _{max} , %	Коэфф. разбухания, % на % влажности			Твердость торцевая, Н/мм ²
					рад.	танг.	объем.	
Сосна	505	66,4	1,31	185	0,18	0,31	0,51	28,4
Береза	640	58,0	0,91	135	0,29	0,34	0,65	46,3
Дуб	690	54,9	0,80	116	0,20	0,30	0,52	65,5

Таблица 2. Свойства модификаторов

Название	Структурная формула	M _n	n	d ₁₅ ⁰ _c , кг/м ³	T _{пл} /T _{размг.} , °C
Парафин	$\text{C H}_3 - [\text{C H}_2]_n - \text{C H}_3$	300-400	16-33	880-930	45-65/
Воск	$\text{C}_{15}\text{H}_{31} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{C}_{31}\text{H}_{63}$	690	-	945	70-85/
ПФС	$\text{H} - \left[\text{O} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_2-\text{OH}}{\underset{\text{CH}_2-\text{OH}}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n - \text{OH}$	1500-5000	5-15	920-990	95/30
ПВА	$-\left[\text{C H}_2 - \overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \right]_n - \text{C H}_3$	10-150т.	17-58	1050-1190	180/35-50

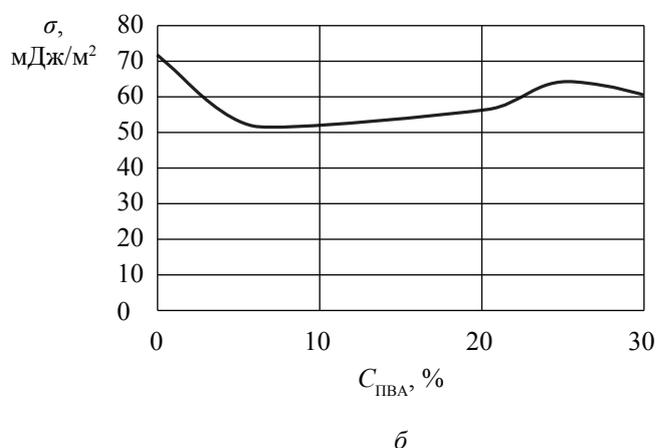
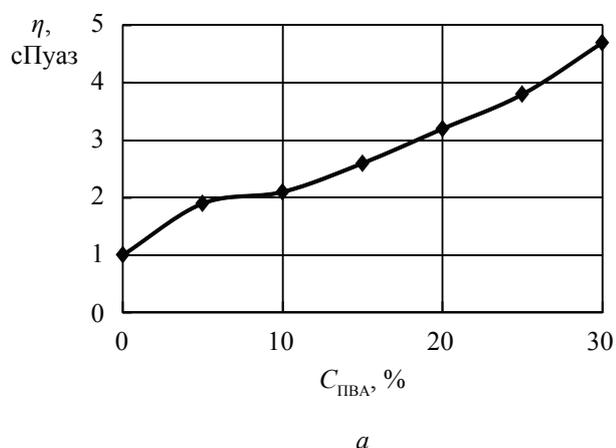


Рис. 2. Зависимости вязкости η (а) и поверхностного натяжения σ (б) растворов ПВА от концентрации

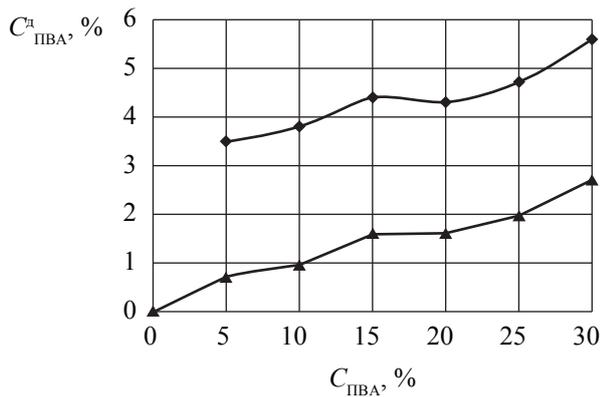
монотонно возрастает (рис. 2а). При низких концентрациях полимера (5—10%) наблюдается снижение поверхностного натяжения (рис. 2б), что благоприятно для модификации древесины методом пропитки.

Обработанные образцы исследовали на прочностные свойства, показатели водостойкости и энергетические характеристики поверхности. С ростом концентрации полимера ПВА в образце древесины прочность увеличивается не существенно (рис. 3а и рис. 3б). То есть увеличение содержания полимера в древесине более чем в 5 раз не приводит к повышению прочностного показателя более чем на 5—10%.

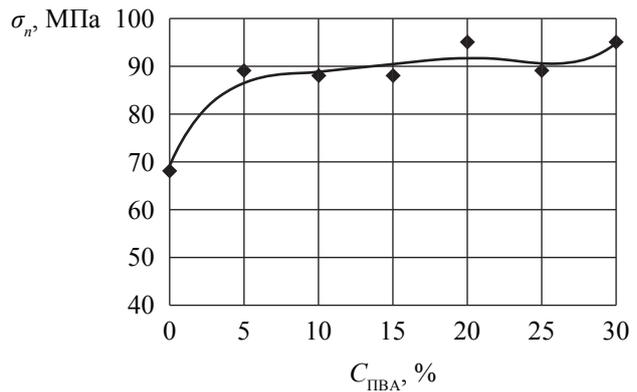
Установлено, что с ростом концентрации раствора ПВА в древесине от 5% до 10% объемное набухание образцов снижается, при концентрации раствора ПВА в древесине от 10% до 15% этот параметр повышается, а затем снова уменьшается (рис. 4а). Кривая зависимости водопоглощения от

концентрации раствора ПВА в древесине в аналогичных отрезках концентраций имеет такой же характер (рис. 4б). Это определяется тем, что при определенных концентрациях ПВА в древесине образуются устойчивые ассоциаты модификатора со структурно-функциональной поверхностью древесины.

Для нахождения остаточного содержания влаги модифицированные образцы березы вымачивали и тщательно высушивали. В исследуемых материалах с увеличением концентрации пропиточного раствора в древесине наблюдается существенный рост остаточного содержания влаги (рис. 5а). Обнаружено, что при низком содержании ПВА в древесине березы величины объемного набухания имеют нулевое или отрицательное значение (рис. 5б). Таким образом, повышенная формостабильность модифицированных образцов подтверждает образование более устойчивых ассоциатов полимера с древесиной.

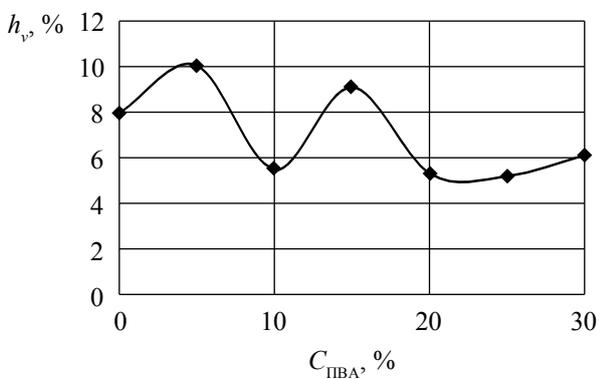


а

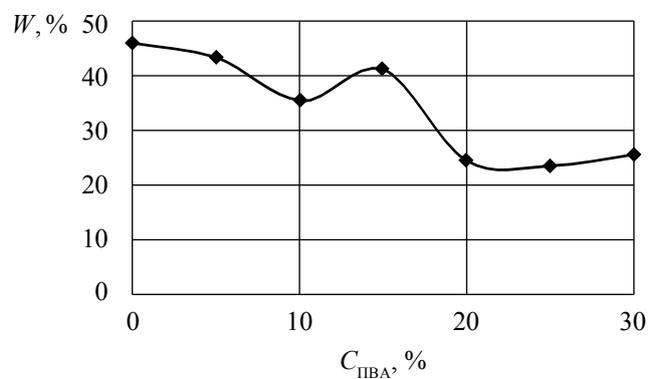


б

Рис. 3. Влияние концентрации раствора ПВА на содержание полимера в древесине $C_{ПВА}^{д}$ (а) и прочность древесного образца σ_n (б)



а



б

Рис. 4. Зависимости показателей объемного набухания h_v (а) и водопоглощения W (б) для модифицированной березы от концентрации пропиточных растворов ПВА

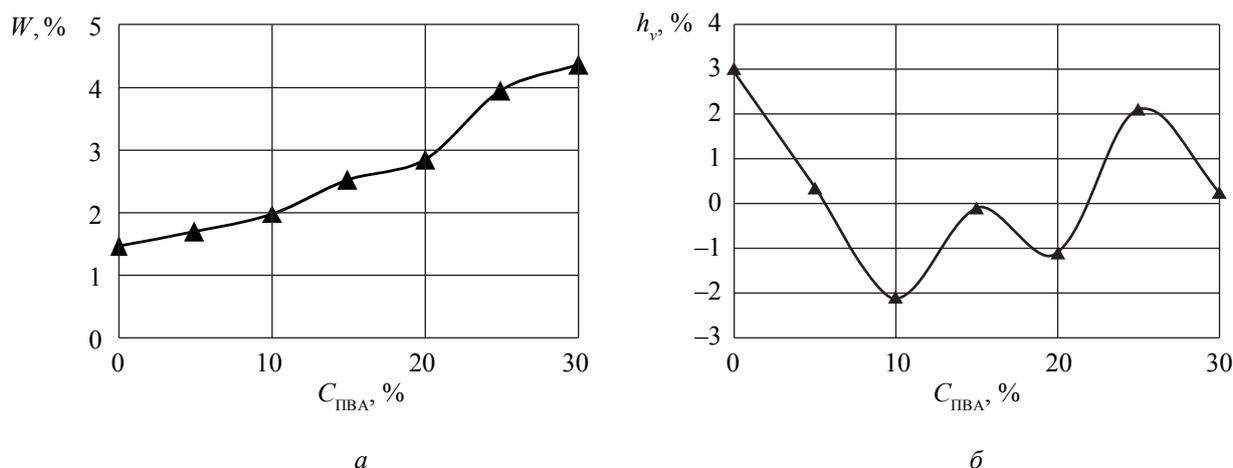


Рис. 5. Зависимости показателя водопоглощения W (а) и объемного набухания h_v (б) для модифицированной и вымоченной и тщательно высушенной березы от концентрации пропиточных растворов ПВА

В работе были определены энергетические характеристики поверхности древесины березы и модифицированной поверхности данной породы. Значения компонентов СПЭ исследуемых материалов сведены в табл. 3.

Анализ расчетно-экспериментальных данных показал, что древесина березы — монополярное вещество с преобладанием основной по Льюису компоненты СПЭ (доля основной составляющей от СПЭ составляет 47%). При пропитке древесного материала растворами ПВА концентрацией 0—25% полярность его уменьшается (за счет уменьшения основной составляющей СПЭ), а также уменьшается СПЭ (с 42,03 мДж/м² до 38,07 мДж/м²). Таким образом, введение ПВА концентрацией раствора до 25% в состав древесины меняет природу поверхности, значительно усиливая ее гидрофобность (содержание полярной составляющей падает до

4%). Это объясняется тем, что при увеличении концентрации раствора (даже при большом разбавлении) начинается взаимодействие вытянутых и гибких макромолекул между собой и образуются структурированные системы, ассоциаты. Образование ассоциатов также влияет на увеличение вязкости растворов ВМС (рис. 1а) [11, 12]. При более высоких концентрациях пропиточного раствора наблюдаются рост СПЭ древесины и ее гидрофильности — увеличивается электронодонорная по Льюису составляющая СПЭ (до 16%). Это можно объяснить увеличением количества кислородных атомов эфирных связей ПВА в древесине, имеющих избыток электронов (неподеленную электронную пару) (табл. 3).

Изменение краевого угла смачиваемости древесины водой (тестовой жидкостью), содержащей модификатор, приведено в табл. 4.

Таблица 3. Энергетические характеристики поверхности березы и модифицированной ПВА поверхности древесины березы

Содержание ПВА, % масс.	σ^{LW} , мДж/м ²	σ^- , мДж/м ²	σ^+ , мДж/м ²	σ^{AB} , мДж/м ²	σ , мДж/м ²	σ^-/σ , %
0	42,03	19,92	0,00	0,00	42,03	47
5	42,93	4,27	0,00	0,00	42,93	10
10	39,10	3,68	0,00	0,00	39,10	9
15	37,01	1,55	0,00	0,00	37,01	4
20	40,11	1,65	0,00	0,00	40,11	4
25	38,07	1,57	0,00	0,00	38,07	4
30	45,03	7,18	0,00	0,00	45,03	16

Таблица 4. Краевые углы смачивания водой модифицированной ПВА древесины березы

Концентрация раствора ПВА, %	0	5	10	15	20	25	30
Краевые углы смачиваемости, °	72	96	98	108	100	104	88

При пропитке древесины растворами ПВА наблюдается увеличение краевых углов смачиваемости ее водой — рост гидрофобности древесины (табл. 4). Тем не менее, увеличение содержания модификатора в древесине приводит к чередованию, увеличению или снижению изучаемого параметра. Последующие слои модификатора или увеличивают число атомов кислорода в древесине — увеличивается смачиваемость древесины водой или приводят к ассоциации молекул, экранированию гидрофильных центров — смачиваемость водой падает (табл. 4), что согласуется со значениями физико-механических показателей древесины (рис. 4, 5).

Из табличных данных следует (табл. 3, 4), что пропитанную древесину рекомендуется совмещать с полярными связующими. Повышенная полярность поверхности модифицированной ПВА древесины будет улучшать растекание адгезива по поверхности субстрата [13].

ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе были получены данные физико-механических испытаний модифицированной поливинилацетатной дисперсией древесины березы, а также ее свободной поверхностной энергии. Наблюдается корреляция формостабильности образцов с энергетическими характеристиками модифицированной поверхности. Выявлены эффективные концентрации растворов поливинилацетатной дисперсии, обеспечивающие рост прочности и показателей водостойкости древесины. На основании анализа результатов проведенных исследований можно судить о перспективности данных исследований и возможности в

дальнейших работах развить и уточнить выявленные тенденции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазков С. С. Древесные композиционные материалы на основе вторичного сырья. Воронеж: Издательство Воронежского государственного университета, 2002. С. 174.
2. Глазков С. С., Рудаков О. Б. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 1. С. 67—73.
3. Глазков С. С., Козлов В. А. // Известия вузов. Строительство. 2008. № 9. С. 99—105.
4. Глазков С. С. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 9. С. 1562—1565.
5. Глазков С. С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 2. С. 233—238.
6. Глазков С. С., Рудаков О. Б., Снычева Е. В. // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2006. № 5. С. 102—106.
7. Van Oss C. J., Chaudhury M. K., Good R. J. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 927—941.
8. Good R. J., van Oss C. J. The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies // In "Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications" (Schrader M., Loeb G., Eds.) N.Y.: Plenum, 1992. P. 1—27.
9. Богомолов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Лесн. пром-ть, 1973. С. 400.
10. Харук Е. В. Проницаемость древесины газами и жидкостями. Н: Наука, 1976. С. 190.
11. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981. С. 656.
12. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. М.: Химия, 1990. С. 432.
13. Леонович А. А. Физико-химические основы образования древесных плит. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2003. С. 153.

Снычева Елена Васильевна — к.х.н., н.с. кафедры физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (473) 2717617, e-mail: snycheva.lena@yandex.ru

Глазков Сергей Сергеевич — д.т.н., профессор кафедры физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (473) 2717617, e-mail: glackov@mail.ru

Snycheva Elena V. — PhD (Chem.), science of Physic and Chemistry chair, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2717617, e-mail: snycheva.lena@yandex.ru

Glackov Sergey S. — grand PhD (Eng.), professor of Physic and Chemistry chair, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2717617, e-mail: glackov@mail.ru

Альбинская Юлия Сергеевна — аспирант кафедры физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (473) 2717617, e-mail: usa.17@yandex.ru

Рудаков Олег Борисович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (473) 2717617, e-mail: robi57@mail.ru

Al'binskaya Uliya S. — the post graduate student of Physic and Chemistry chair, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2717617, e-mail: usa.17@yandex.ru

Rudakov Oleg B. — grand PhD (Chem.), professor, head of Physic and Chemistry chair, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2717617, e-mail: robi57@mail.ru