



УДК 678.4

Особенности механизма адсорбции олигомеров при модификации древесины методом пропитки

Глазков С.С.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Аннотация

Приведены результаты исследований сорбционных процессов, протекающих при модификации древесины различных пород методом пропитки в условиях изотермической диффузии в растворах олигомеров. Показана корреляция между удельной величиной адсорбции, породой древесины и молекулярной массой олигомерных модификаторов

Введение

Модификация древесины позволяет решать многочисленные задачи, связанные с целенаправленным изменением свойств композиционных материалов и приобретает повышенную актуальность для лиственных пород, которые характеризуются низкими эксплуатационными показателями. Эффективность модификации во многом определяется характером совмещения модификатора с капиллярно-пористой матрицей древесины, что существенно зависит от метода обработки. Кинетические закономерности процесса массопереноса во многом зависят от технологического режима и применяемого оборудования. Благодаря простоте и доступности наибольшее распространение в технологиях пропитки получили методы пропиточных ванн [1], в основе которых лежит комплекс сложных массообменных процессов, сопровождающихся явлениями сорбции, диффузии и др. Поэтому, для организации эффективного процесса пропитки необходимо знание основных закономерностей сорбции и диффузии макромолекул олигомерных материалов, в том числе и на основе отходов нефтехимии [2, 3].

Эксперимент

В качестве модификаторов использованы олигомерные материалы, свойства которых приведены в табл. 1.

В исследованиях были использованы образцы березы, сосны и дуба, вырезанные из данных пород древесины по следующим размерам: $a \times b \times h = 20 \times 10 \times 1,5$ (мм), где a и b - соответственно длина и ширина поперек волокон, h - толщина вдоль волокон.

Таблица 1. Свойства и структура олигомерных модификаторов[4]

Показатели	Тип олигомера-модификатора			
	СКТ-70	ОБММА-15	ОБМА-6	ОБС-50
Содержание сомономера, % мас.	70	15	6	50
Бромное число, г Br/100 г	70,6	139,0	160,2	213,0
Кислотное число, мг КОН/г	0,0062	0,0088	0,09	0,0053
Эфирное число, мг КОН/г	-	312,5	-	-
Температура каплепадения, °С	65	45	-	-
Плотность, кг/м ³	1064	1070	990	920
Молекулярная масса (\bar{M}_n)	3050...5650	5714...9164	800...1600	900...1200

Данные размеры обусловлены сорбционным методом исследования диффузии, в основе которого лежит метод измерения массы образца с характеристиками “бесконечной пластины”, т.е. толщиной, пренебрежительно малой в сравнении с другими размерами. В данном случае величина $1/(0,5 a)^2$ или $1/(0,5 b)^2$ составляет несколько процентов от $1/(0,5 h)^2$, что соответствует проценту точности метода при одномерном процессе диффузии [5].

Установление равновесного состояния в процессе пропитки определялось по изменению прироста массы древесного образца и по изменению концентрации полимерного вещества в растворе. Данный контроль осуществлялся гравиметрическим методом.

Использованы растворы опытных олигомеров в ксилоле с содержанием 27...32 % по сухому остатку.

Выявление равновесной адсорбции контролировалось по изменению содержания олигомерного вещества в древесном образце, а также по изменению сухого остатка пропитывающего раствора [6]. Скорость адсорбции измерялась по увеличению концентрации полимерного вещества в составе древесного образца. Значение адсорбции рассчитывалось для каждого момента времени t по соотношению:

$$A(t) = \frac{m_0(t) - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где m_0 – масса исходного абсолютно сухого древесного образца, г ; $m(t)$ – текущая масса древесного образца, содержащего полимерное вещество и высушенное до постоянной массы, г.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена зависимость $A = A(t)$ для процесса адсорбции макромолекул олигомерных модификаторов на образцах березы, сосны и дуба с вышеприведенными размерами. Анализ кинетических исследований

свидетельствует об общей тенденции к снижению поглощения модификаторов в ряду береза, сосна, дуб, что согласуется с особенностями капиллярно-пористых систем данных пород древесины.

Процесс адсорбции на данных породах древесины в условиях эксперимента достигает равновесия практически для каждого изучаемого олигомера через 40...60 минут. При этом удельная адсорбция для СКОП принимает следующие равновесные значения: для березы – 114,6; сосны – 86,6; дуба – 61,7 мг/г. Полученные значения являются минимальными в ряду изученных олигомерных материалов, что вероятно связано с наиболее высокой молекулярной массой макромолекулы СКОП, а также её жесткостью, определяемой присутствием двойных связей в основной цепи.

С уменьшением молекулярной массы макромолекулы стабилизатора и повышением её сегментальной подвижности наблюдается рост сорбционной активности. Процесс адсорбции, для трех исследуемых пород, в случае СКТ-70 достигает равновесия через 60 минут (рис. 1). При этом, удельная адсорбция принимает следующие равновесные значения: для березы – 218,0, сосны – 180,9; для дуба – 129,4 мг/г. Как видно (табл.1), среднечисленная молекулярная масса макромолекулы СКТ-70 в 4...6 раз меньше, чем в случае со СКОП. Отсутствие двойных связей в основной цепи снижает жесткость макромолекулы СКТ-70 и увеличивает её сегментную подвижность. Способность к различным конформациям за счет цилиндрической σ -связи основной цепи и возможность к круговому вращению вокруг оси обеспечивает гибкость макромолекул СКТ-70. Последняя особенность макромолекул СКТ-70 является существенной при пропитке сложнопористой, капиллярно неоднородной древесины.

Для сравнения была исследована натуральная олифа, приготовленная на основе льняного и подсолнечного масел и содержащая аналогичное количество и тип растворителя. Содержание пленкообразующего вещества составляло 30 % масс.

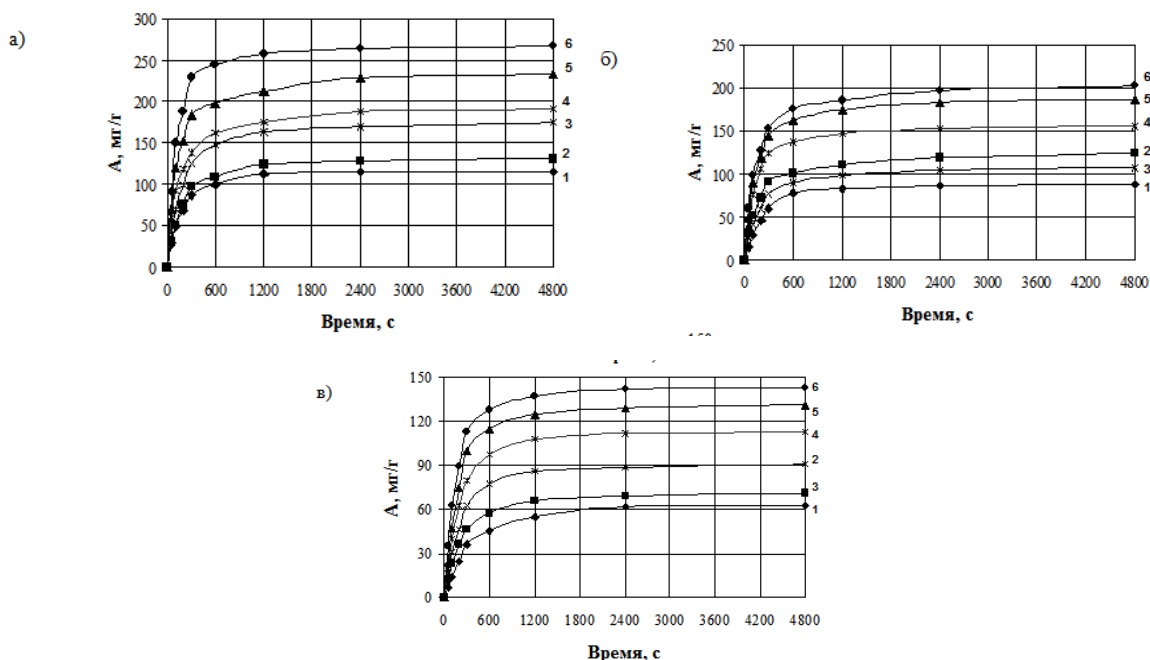


Рис.1. Кинетика поглощения олигомеров образцами
а) березы; б) сосны; в) дуба:
1 – СКОП; 2 – ОЛИФА; 3 – ОБММА-15; 4 – СКТ-70;
5 – ОБМА-6; 6 – ОБС-50

Таблица 1. Характеристики сорбции при пропитке

Вид модификатора	M_n	Порода древесины								
		Береза			Сосна			Дуб		
		$A_{уд},$ мг/г	$F = \frac{A}{A_{max}}$	K_p	$A_{уд},$ мг/г	$F = \frac{A}{A_{max}}$	K_p	$A_{уд},$ мг/г	$F = \frac{A}{A_{max}}$	K_p
СКОП	21000	115	0,99	0,4	87	0,99	0,3	62	0,99	0,21
СКТ-70	3000	233	0,98	0,85	187	0,97	0,68	138	0,94	0,48
ОБММА-15	6000	131	0,98	0,43	123	0,96	0,40	71	0,93	0,28
ОБМА-6	1500	195	0,88	0,69	156	0,79	0,53	116	0,91	0,40
ОБС-50	900	268	0,96	0,88	204	0,97	0,74	144	0,97	0,53
Олифа	2300	190	0,91	0,44	117	0,86	0,27	92	0,83	0,23

Примечание – величину F рассчитывали для времени t , при котором наступало равновесие в системе (прирост массы образца в пределах ошибки измерения)

Исследования показали (рис. 2), что характер кинетических кривых для олифы близок к процессу адсорбции полимерного вещества во времени, наблюдаемому как для СКОП, так и СКТ-70. Процесс приходит к равновесному состоянию через 20...40 мин с величинами удельной адсорбции для березы – 153 мг/г, сосны – 95 мг/г, дуба – 68 мг/г. Нетрудно заметить, что показатели сорбции для олифы находятся между показателями для СКОП и СКТ-70. Отмеченное наблюдение не укладывается в общую картину увеличения сорбции с уменьшением молекулярной массы макромолекулы адсорбата. Это, вероятно, объясняется разветвленным характером макромолекулы, структура которой обсуждалась при рассмотрении модели полимерного стабилизатора.

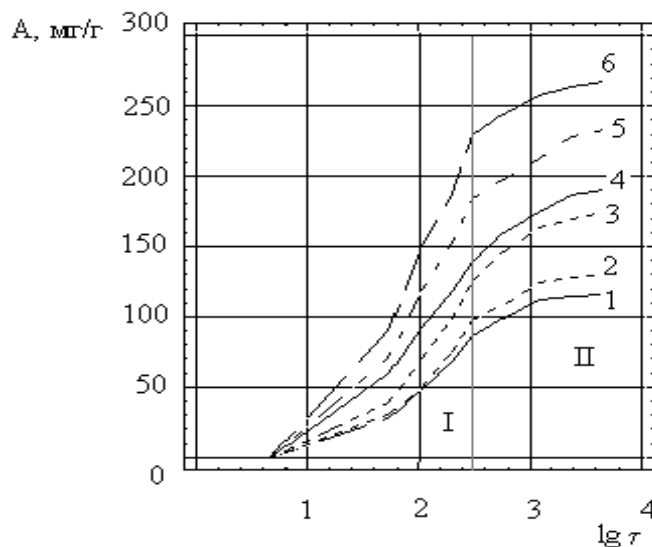


Рис. 2. Сорбция полимерных стабилизаторов образцами березы во времени: 1 – СКОП; 2 – Олифа; 3 – ОБММА; 4 – СКТ-70; 5 – ОБМА-6; 6 – ОБС-50; I – зона насыщения капилляров первого рода; II – зона насыщения капилляров второго рода

Представим кинетику сорбции полимерных стабилизаторов в случае березы в полулогарифмических координатах и проанализируем характер заполнения капиллярно-пористой структуры образца древесины.

Анализ кривых поглощения олигомеров во времени (рис. 2) свидетельствует об общей тенденции к снижению величины удельной сорбции (A) стабилизаторов в ряду береза, сосна, дуб, что согласуется с особенностями капиллярно-пористых систем данных пород древесины. Характерный излом кривой в полулогарифмических координатах позволяет оценить процесс заполнения соответствующих капилляров во времени. Наиболее отчетливый перегиб кривой наблюдается для самых низкомолекулярных стабилизаторов (ОБМА-6 и ОБС-50). При этом заполнение капилляров второго рода для данных стабилизаторов наступает значительно быстрее.

Воспользуемся формулами для расчета коэффициента распределения полимерного вещества между раствором и древесиной [7]

$$K_p = A / C_s, \quad (2)$$

где A – величина адсорбции макромолекул полимерного стабилизатора на древесном образце мг/г; C_s – остаточная концентрация полимерного вещества в растворе в пересчете на 1 г древесного образца, мг/г, а также величины

$$F = A/A_{max}, \quad (3)$$

(где A_{max} – величина максимальной адсорбции макромолекул полимерного стабилизатора на древесном образце мг/г), характеризующей степень достижения равновесия в момент времени t , или степень завершенности процесса (табл. 1).

Результаты эксперимента, представленные в таблице 1, свидетельствуют об определенной закономерности между структурой макромолекулы полимерного стабилизатора и её сорбционной активностью. Так, для синтезированных сополимеров с линейной структурой основной цепи наблюдается заметное снижение величины удельной адсорбции с ростом молекулярной массы макромолекулы для всех рассмотренных пород древесины. В ряду береза, сосна, дуб пропитка раствором каждого олигомера сопровождается последовательным снижением величины коэффициента распределения в соответствии с ранее рассмотренными характеристиками их капиллярно-пористой системы. При $M_n > 1000$ наблюдается снижение A_{y0} с M_n , которое согласуется с уравнением (4.3), так как естественно предположить, что эффективный удельный объем $V_x(1 + \lambda)$ [8] должен расти с M_n . Как видно из рис. 3 а,б, зависимость A_{y0} от M_n (растворитель ксилол), несмотря на разброс точек, удовлетворительно спрямляется в билигарифмических координатах. Уравнения, рассчитанные для исследуемых пород древесины можно представить в следующем общем виде:

$$Lg A_{y0} = C_1 - C_2 Lg M_n \quad (4)$$

при $C_1 = 2,48; 2,39; 2,21$ для березы, сосны и дуба соответственно, а $C_2 = 0,07; 0,06; 0,06$ при незначительной погрешности можно принять $C_2 = 0,063$.

Основная погрешность, получаемая при использовании предложенного уравнения, вытекает из существенного различия в структуре синтезированных низкомолекулярных полимеров и главным образом макромолекулы олифы, которая отличается принципиально по своему строению (рис. 3, а). Вносит определенный вклад в разброс точек и олигомер ОБММА-15, для которого характерна повышенная жесткость метилиметакрилатных звеньев, и, соответственно влияние этих групп на поперечные размеры макромолекулы, которые в случае олигомеров играют существенную роль при движении в стесненном поровом пространстве древесины. Для более однотипных макромолекул (рис. 3, б), с невысокой функциональностью наблюдается достаточно высокая корреляция ($R = 0,91 \dots 0,99$) для уравнения (4).

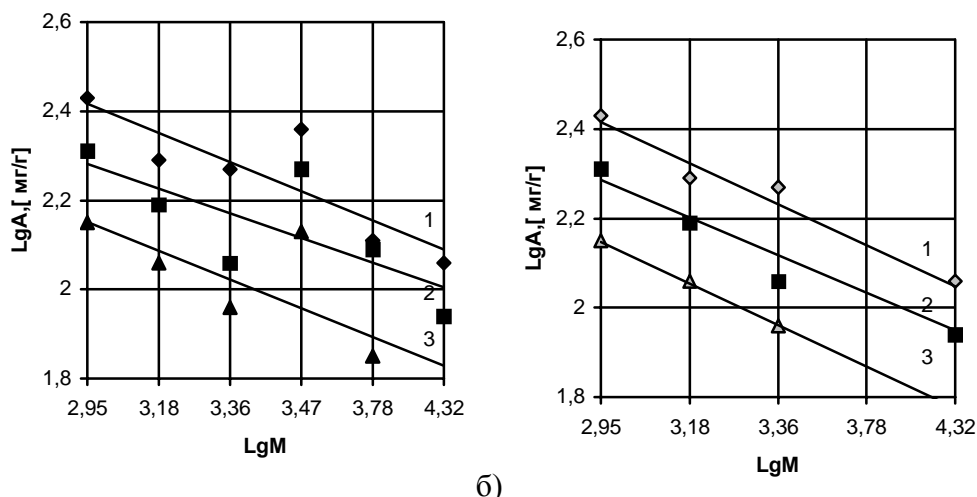


Рис.3. Зависимость удельной адсорбции от молекулярной массы олигомерных стабилизаторов в билогарифмических координатах (а) для всех типов олигомеров; в отсутствие олифы (б): 1 – береза, 2 – сосна, 3 – дуб

Заключение

Установлены закономерности в кинетике сорбции олигомеров древесиной различных пород. Показано, что существует корреляция между удельным поглощением олигомера, породой древесины, структурой и молекулярной массой олигомера. Получена аналитическая зависимость между удельным поглощением и молекулярной массой олигомера с коэффициентами, учитывающими породу древесины. Коэффициент распределения и степень завершенности процесса имеют тенденцию к взаимно обратному изменению с увеличением молекулярной массы и разветвленности макромолекулы олигомера. Отмечена общая закономерность к снижению удельной адсорбции в ряду пород древесины: береза > сосна > дуб. Характерный перелом в кинетических кривых, полученных в полулогарифмических координатах, свидетельствует об определенном порядке в заполнении капилляров первого и второго рода. Более раннее заполнение микрокапилляров показано для олигомеров с линейной структурой и минимальной молекулярной массой.

Список литературы

1. Процессы и аппараты производства древесных плит и пластиков: учеб. пособие для вузов / А.Н. Обливин, Н.С. Прокофьев, А.К. Воскресенский и др. – М.: Экология, 1991. – 448 с.

2. Глазков, С.С. Применение олигомерных композиций для стабилизации формоустойчивости древесины низкосортных пород / С.С.Глазков // Интеграция фундаментальной науки и высшего лесотехнического образования по проблемам ускоренного воспроизводства, использования и модификации древесины: Материалы Междунар. научн.-практ. конф., 13-16 июня 2000 г.: В 2-х т.–Воронеж: ВГЛТА, 2000.–Т.2.–С.124–127.

3. Повышение формоустойчивости древесины хвойных пород / С.С. Глазков, А.А. Филонов, А.И. Тарасова, В.А. Седых // Лесн. журн. – 1994.– № 4.– С.62.

4. Моделирование синтеза полимерных модификаторов с заданным составом на основе кубовых остатков производства синтетического каучука / С.С. Глазков [и др.] // Производство и использование эластомеров. – 2002. – № 6. – С.11-13.

5. Вигдорович, А.И. Древесные композиционные материалы в машиностроении: справочник / А.И. Вигдорович, Г.В. Сагалаев, А.А. Поздняков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1991. – 240 с.

6. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 318 с.

7. Дубинин, М.М. Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин // Труды IV Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. – Ленинград, 29 янв.-2 февр. 1974. – М.: Наука, 1976. – 357 с.

8. Энтелис, С.Г. Реакционноспособные олигомеры / С.Г. Энтелис, В.В. Евреинов, А.И. Кузаев. – М.: Химия, 1985. – 304 с.

Features of the mechanism of adsorption low-molecular polymers at updating wood by a method of impregnation

Glazkov S.S.

The Voronezh state architecturally-building university

Results of researches sorption the processes proceeding at updating of wood of various breeds by a method of impregnation in conditions of isothermal diffusion in solutions low-molecular polymers are resulted. Correlation between specific size of adsorption, breed of wood and molecular weight of modifiers is shown.

Ключевые слова: модификация древесины, композиционные материалы, капиллярно-пористая матрица древесины, массообменные процессы, явления сорбции и диффузии, равновесная адсорбция, коэффициент распределения полимерного вещества, капилляры первого и второго рода, удельная и максимальная адсорбция.