



УДК 541.64:678.01

## Сорбционные процессы с периодическим изменением полярности целлюлозосодержащей поверхности КОМПОЗИТОВ

Глазков С.С.

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж*

Поступила в редакцию 18.12.2009 г.

### Аннотация

Выявлены особенности сорбции различных по природе олигомерных и полимерных соединений при многослойном нанесении их на поверхность целлюлозосодержащих сорбентов. Установлено послойное чередование поверхностей с преимущественным гидрофильным или гидрофобным характером. Наиболее выраженный характер данное явление наблюдается для поли- или олигомерных соединений содержащих полярные функциональные группы. Показаны перспективы использования данного явления для создания композиционных материалов с прогнозируемыми свойствами при эксплуатации в различных условиях.

**Ключевые слова:** химия твердого тела, адсорбция, ПАВ, целлюлозосодержащие сорбенты, олигомерные и полимерные соединения, гидрофильная и гидрофобная поверхность, составляющие свободной поверхностной энергии, свободная энергия адгезии, адгезионный контакт,

Features sorption various by the nature low-molecular polymers and polymeric connections are revealed at their multilayered drawing on a surface cellulose sorbents. Level-by-level alternation of surfaces with primary hydrophilic or waterproof character is established. The most expressed character the given phenomenon is observed for highly- or low-molecular connections containing polar functional groups. Prospects of use of the given phenomenon for creation of composite materials with predicted properties are shown at operation in various conditions.

**Keywords:** chemistry of a firm body, adsorption, superficially active substances, cellulose sorbents, low-molecular polymer and polymeric connections, hydrophilic and a waterproof surface, components of free superficial energy, free energy of adhesion, adhesive contact

### Введение

Наиболее изучены процессы адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ), для которых установлено последовательное чередование гидрофильных и гидрофобных слоев на поверхности различных сорбентов [1]. Причем характер последнего слоя зависит как от природы сорбента, так и в первую очередь от концентрации раствора ПАВ и времени контакта с сорбентом.

Наблюдаются подобные явления и в хроматографических процессах, в частности газо-жидкостной, когда жидкую фазу, например

полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), наносят на носитель – диатомитовый кирпич, при определенной концентрации раствора и времени, обеспечивающие необходимую концентрацию функциональных групп [2].

Известны приемы и рекомендации использования некоторых растворных клеев, в основном органической природы, когда требуется перед контактом склеиваемых поверхностей нанести один грунтовочный слой и после подсушки второй [3].

В случае с ПАВ процесс хорошо изучен и дифильность молекулы ПАВ дает наглядное представление механизма образования чередующихся слоев с различной фильностью. В остальных приведенных выше примерах он не так очевиден. Но главное в данном всеобщем для многих процессов явлении недостаточно изучен и обоснован энергетический аспект данного явления с позиций дисперсионных и кислотно-основных взаимодействий на межфазовой поверхности контакта.

В настоящей работе предпринята попытка на основе выше отмеченных позиций и с использованием метода Ван-Осс-Гуда (VOG) [4] или метода тестовых жидкостей развить представления о механизме чередования слоев поли – и олигосоединений с различной полярностью на поверхности древесины различных пород. В качестве тестовых жидкостей использованы одна неполярная (дийодметан) и две полярных (вода и формамид) с известными справочными данными по неполярной (Лившица – Ван – дер – Ваальсовой) и полярной (кислотно-основной) компонентам свободной поверхностной энергии (СПЭ).

## Эксперимент

Использованы экспериментальные древесные образцы с размерами  $20 \times 20 \times 30$  мм, которые приняты в деревообработке за стандартные.

Равновесное состояние в процессе адсорбции определялось по изменению прироста массы древесного образца и по изменению концентрации полимерного вещества в растворе. Данный контроль осуществлялся гравиметрическим методом.

При повторной пропитке образцов древесины раствором пентафталевой смолы (ПФС) было обнаружено резкое повышение полярности модифицированной поверхности в 2, 4 и 7 раз для дуба, сосны и березы соответственно. Для проверки данного явления был проведен эксперимент по многослойному нанесению модификатора с различной полярностью на поверхности различных пород древесины. Наряду с ранее использованными веществами для модификации древесины парафином, воском и пентафталевой смолой (ПФС) было использовано высокомолекулярное соединение – поливинилацетат (ПВА). Сравнительные физико-химические характеристики модификаторов органической природы сведены в таблице 1.

Как следует из таблицы 1 в ряду использованных модификаторов – парафин, воск, ПФС и ПВА происходит последовательный рост молекулярной массы веществ и соответственно степени полимеризации ( $n$ ). Причем при переходе от ПФС к ПВА увеличение молекулярной массы происходит более, чем в 10 раз. В указанной последовательности происходит закономерное повышение температуры плавления и размягчения, а также увеличение плотности. Последнее вероятно определяется как ростом молекулярной массы, так и свободносочлененным характером основной цепи, содержащей в большом количестве полярные функциональные группы, способные к межмолекулярной ассоциации.

Таблица 1. Сравнительные физико-химические характеристики модификаторов

Название	Структурная формула	$M_n$	$n$	$d_{15}^{0C_3}$ кг/м <sup>3</sup>	$T_{пл}/T_{размяг.}$ <sup>0</sup> C
Парафин	$CH_3 - [CH_2]_n - CH_3$	300-400	16-33	880-930	45-65/
Воск	$C_{15}H_{31} - \overset{O}{\parallel} C - O - C_{31}H_{63}$	690	-	945	70-85/
ПФС	$H - \left[ O - CH_2 - \overset{CH_2-OH}{\underset{CH_2-OH}{ }} C - CH_2 - O - \overset{O}{\parallel} C - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{O}{\parallel} C \right]_n - OH$	1500-5000	5-15	920-990	95/30
ПВА	$- [CH_2 - \overset{H}{\underset{O}{ }} C]_n - CH_3$	10-150т.	17-58	1050-1190	180/35-50

Парафин и воск в необходимом количестве расплавляли в термостойком химическом стакане и доводили температуру расплава до 150÷160 °С на электроплитке. Погружали стандартные образцы древесины (20×20×30 мм) в расплав и засекали время. Образцы выдерживали в расплаве при данной температуре до тех пор, пока не существенно замедлится или прекратится совсем выделение из образцов паро-газовых пузырьков. Затем давали некоторое время для впитывания модификатора в поры древесины после выключения нагрева и некоторого остывания расплава. Все операции по пропитке проводили в лабораторном вытяжном шкафу.

В случае ПФС для пропитки использован раствор смолы в органическом растворителе с концентрацией смолы 50 % масс. (растворитель смешанной природы – на основе ацетатов, ароматических углеводородов и ацетонов). ПВА применялся в виде водной дисперсии с концентрацией полимера не ниже 50 % масс. Раствор с ПФС нагревали до 70÷80 °С. При этом нашел эффективное применение технологический прием интенсификации пропитки путем предварительного прогрева древесных образцов в термошкафу при 105 °С и быстрого перемещения их в более холодный пропитывающий раствор.

## Обсуждение результатов

Результаты анализа поверхностных характеристик исходных пород древесины (сорбентов) и модификаторов в соответствии с методикой тестовых жидкостей (VOG) представлены в таблице 2.

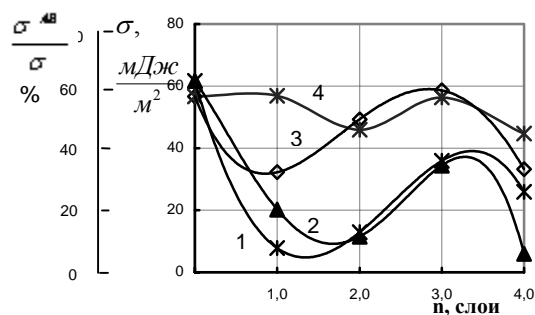
Как видно (таблица 2) все исследуемые образцы пород достаточно полярные, то есть доля кислотно-основной компоненты ( $\sigma^{AB}/\sigma$ ) на их поверхности составляет от 17 до 60 %. Причем если для материала из дуба и сосны значения этой величины крайне близки (16,67 и 17,13 соответственно), то древесина березы по полярности превышает первые две породы более чем в 3,5 раза. Данный факт, вероятно, связан особенностью структуры материала березы, для которой в отличие от сосны и дуба удельное содержание целлюлозы, не заблокированной лигнином, смолами терпенового ряда, танинами и т.д. максимально. Таким образом, можно утверждать, что полярность древесного сорбента в основном определяется содержанием целлюлозы и ее доступностью для контакта как с тестовыми жидкостями, так и модификаторами. Для последних также наблюдается существенная разница в

полярной компоненте свободной поверхностной энергии (СПЭ). Видно (таблица 2), что воск и парафин, наименее полярные вещества. Тем не менее, значение доли полярной компоненты для парафина почти в 12 раз превышает аналогичный показатель для воска, что противоречит функциональному составу (таблица 1). Данное несоответствие может быть связано с предысторией парафина, способного к окислению кислородом воздуха при хранении и, особенно в процессе высокотемпературной обработки древесных образцов. Максимальной полярностью характеризуется поливинилацетат (ПВА) с некоторым преимуществом перед пентафталевой смолой (ПФС), что в целом согласуется со структурными, функциональными и молекулярно-массовыми характеристиками данных соединений (таблица 1).

Таблица 2. Энергетические характеристики поверхности древесины при нанесении модификатора с различной полярностью

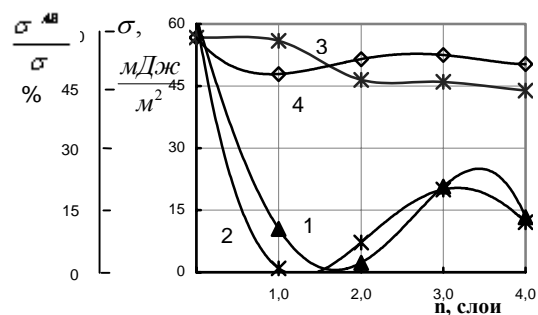
Материал	$\sigma^{LW}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^-$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^+$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^{AB}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$ , %
Парафин	30,30	1,07	0,61	1,62	31,92	5,06
Воск	24,56	4,62	0,0006	0,11	24,67	0,44
ПФС	39,61	22,87	0,48	6,63	46,24	14,30
ПВА	44,2	55,8	0,61	11,7	55,9	20,9
Береза	21,76	38,22	7,99	34,94	56,70	61,62
Дуб	41,56	30,24	0,57	8,32	49,88	16,67
Сосна	41,09	19,94	0,90	8,49	49,58	17,13

Статистически обработанные результаты эксперимента по изучению энергетических поверхностных характеристик обработанных образцов природных композитов (образцы березы, дуба и сосны) представлены на рисунке 1. Согласно выше отмеченным свойствам используемых модификаторов (таблица 2) наиболее четко выраженная периодичность изменения гидрофобно-гидрофильного состояния модифицированной поверхности наблюдается у ПФС и ПВА (рисунок 1 б, г, е). Необходимо отметить, что отличие в свойствах и этих близких по полярности соединений метод тестовых жидкостей, основанный на теории краевого угла смачивания, достаточно удовлетворительно фиксирует. Это наглядно проявляется в характере кривых для поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) и доли полярной компоненты ( $\sigma^{AB}/\sigma$ ). В частности для ПФС происходит либо запаздывание процесса гидрофобизации как в случае с березовым композитом, либо процесс идет в противофазе с процессом сорбции ПВА. Воск и парафин проявляют свою способность к гидрофобизации в соответствии с указанными особенностями в их полярности и молекулярной массе. Это хорошо проявляется в ходе кривых для всех природных сорбентов (рисунок 1 а, в, д). При отсутствии четкого послыонного эффекта, происходит постепенное уменьшение полярности сорбента, которая на последнем слое принимает величину, соответствующую исходному модификатору.



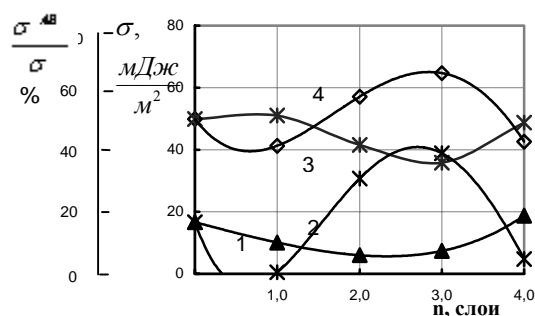
а) береза

$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$ : 1 – парафин; 2 – воск;  $\sigma$ : 3 – парафин; 4 – воск



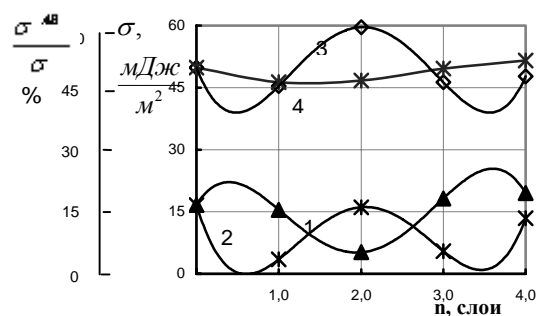
б) береза

$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$ : 1 – ПФС; 2 – ПВА;  $\sigma$ : 3 – ПФС; 4 – ПВА



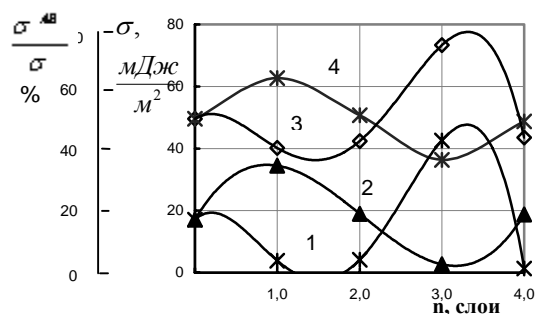
в) дуб

$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$ : 1 – парафин; 2 – воск;  $\sigma$ : 3 – парафин; 4 – воск



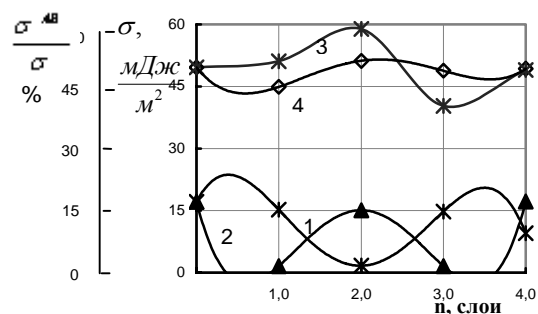
г) дуб

$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$ : 1 – ПФС; 2 – ПВА;  $\sigma$ : 3 – ПФС; 4 – ПВА



д) сосна

$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$ : 1 – парафин; 2 – воск;  $\sigma$ : 3 – парафин; 4 – воск



е) сосна

$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$ : 1 – ПФС; 2 – ПВА;  $\sigma$ : 3 – ПФС; 4 – ПВА

Рис. 1. Зависимость полярности ( $\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$ , %) и СПЭ ( $\sigma, \frac{МДж}{м^2}$ )

модифицированной поверхности древесины различных пород от количества слоев модификатора

Рассмотрим на примере соснового композита с ПВА, как наиболее распространенный случай применения в практике, термодинамическую устойчивость, совместимость, которая по нашему мнению способна прогнозировать

прочность соединения на фазовой границе и в композите в целом. Для этого воспользуемся данными, представленными в таблице 3.

Таблица 3. Составляющие СПЭ соснового композита при послойном нанесении ПВА

Количество слоев	$\theta^0$			$\sigma^{LW}$ мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^-$ мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^+$ мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^{AB}$ мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma$ мДж/м <sup>2</sup>	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$ %
	МИ	Аq	ФА						
1 слой	8	68	47	50,3	12,1	0,014	0,84	51,1	1,6
2 слой	10	20	35	50,0	63,9	0,308	8,88	58,91	15,07
3 слой	40	28	40	39,6	59,5	0,002	0,7	40,3	1,6
4 слой	38	56	36	40,6	19,3	0,9	8,5	49,0	17,2

Примечание:  $\theta^0$  - краевой угол смачивания; МИ, Аq, ФА – названия тестовых жидкостей, соответственно дийодметан, вода, формамид.

Согласно [4], изменение свободной энергии адгезии (или работы адгезии, но в нашем случае удобнее пользоваться термином энергии) определяется разностью между возникшей межфазовой свободной поверхностной энергией (СПЭ или поверхностным натяжением) и СПЭ контактирующих фаз для двухфазной системы:

$$\Delta G_{ij}^a = \sigma_{ij} - \sigma_i - \sigma_j = -W_{ij}^a = -2(\sqrt{\sigma_i^{LW} \sigma_j^{LW}} + \sqrt{\sigma_i^+ \sigma_j^-} + \sqrt{\sigma_i^- \sigma_j^+}). \quad (1)$$

В соответствии с теорией Лившица и кислотно-основной теорией члены в правой части уравнения можно представить в виде суммы двух компонент: неполярной или Лившица Ван-дер-Ваальсовой (LW) и полярной или кислотно-основной (AB или “+” и “-“)

$$\sigma_i = \sigma_i^{LW} + 2\sqrt{\sigma_i^+ \sigma_i^-}, \quad \sigma_j = \sigma_j^{LW} + 2\sqrt{\sigma_j^+ \sigma_j^-}, \quad \sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{LW} + \sigma_{ij}^{AB},$$

(2) где

$$\sigma_{ij}^{LW} = \sigma_i^{LW} + \sigma_j^{LW} - 2\sqrt{\sigma_i^{LW} \sigma_j^{LW}} = (\sqrt{\sigma_i^{LW}} - \sqrt{\sigma_j^{LW}})^2$$

$$\sigma_{ij}^{AB} = 2(\sqrt{\sigma_i^+ \sigma_i^-} + \sqrt{\sigma_j^+ \sigma_j^-} - \sqrt{\sigma_i^+ \sigma_j^-} - \sqrt{\sigma_i^- \sigma_j^+}) = 2(\sqrt{\sigma_i^+} - \sqrt{\sigma_j^+})(\sqrt{\sigma_i^-} - \sqrt{\sigma_j^-}) \quad (3)$$

Воспользуемся уравнениями (1)-(3) для рассмотрения и анализа прочности соединения двухфазной системы при различном соотношении компонентов СПЭ контактирующих поверхностей сосны, обработанных различным количеством слоев ПВА (таблица 3).

Результаты расчетов сведем в таблицу 4

Данные представленные в таблице 4 позволяют осуществить прогноз прочности и устойчивости систем целлюлозосодержащих композитов, отдельные компоненты (фазы) которых соединены посредством различного количества слоев модификатора (аппрета). Вполне закономерно наблюдается аналогичная периодичность изменения свободной межфазной энергии адгезии ( $\Delta G_{ij}^a$ ) в соответствии с изменением доли полярной компоненты СПЭ ( $\sigma^{AB}/\sigma$ ) представленной в таблице 3. Нулевые значения величины межфазовой дисперсионной составляющей ( $\sigma_{ij}^{LW}$ ) объясняется модельным равенством

$\sigma_j^{LW} = \sigma_i^{LW}$ , так как в данном случае  $j = i$ . Полярная межфазовая компонента не совсем отчетливо, но согласуется с величинами свободной энергии адгезии (СЭА), то есть если в трех и четырехслойном покрытии отмечено закономерное соответствие большего уменьшения СЭА с меньшим содержанием полярной межфазовой компоненты. В одно и двухслойном покрытии тенденция обратная, что вероятно определяется отсутствием четкой зависимости в периодичности для основной составляющей полярной компоненты. В то же время для кислотной составляющей эта зависимость настолько сильна, что их величины для соседних слоев отличаются от двух до трех порядков (от 22 до 450 раз).

Таблица 4. Термодинамические характеристики двухкомпонентной системы в зависимости от слоев ПВА

Количество слоев модификатора на каждой поверхности	$\Delta G_{ij}^a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_{ij}^a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{ij}^{LW}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{ij}^{AB}$ , мДж/м <sup>2</sup>
1 + 1	- 102,3	102,3	0	22,6
2 + 2	- 117,8	117,8	0	110,7
3 + 3	- 80,6	80,6	0	117,6
4 + 4	- 97,9	97,9	0	23,7

Таким образом, изменения величин хорошо коррелирует с отмеченными зависимостями изменения величин поверхностного натяжения контактирующей поверхности (фазы) и кислотной составляющей полярной компоненты (таблица 3). При этом можно говорить, что данный метод может служить мощным средством изучения физико-химических процессов на межфазной поверхности контакта и выполнять функцию прогноза при создании новых и совершенствовании существующих композиционных материалов и изделий.

## Заключение

Анализ полученных результатов свидетельствует о возможности целенаправленного регулирования энергетических параметров поверхности природных композитов методом адсорбции на их поверхности различных по полярности олигомерных и полимерных соединений. Установлен периодический характер изменения полярности сорбента в зависимости от количества наносимых слоев модификатора. Предложен экспериментально-расчетный способ количественной оценки уровня межфазового контакта, способный регулировать адгезионный контакт на межфазной границе и выполнять функцию прогноза.

## Список литературы

1. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
2. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С.Петровой. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 318 с.

3. Шилдз Дж. Клеящие материалы: Справочник. Пер. с англ./ Пер. Ю.А. Гаращенко и др.; Под ред. В.П. Батизата. М: Машиностроение, 1980. – 368 с.

4. Good R. J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review / R. J. Good // Contact Angle, Wettability and Adhesion. Ed. K.L. Mittal. VSP, Utrecht, The Netherlands. – 1993. – P. 3 – 36.

---

**Глазков Сергей Сергеевич** - к.т.н., доцент кафедры химии Воронежского архитектурно-строительного университета, Воронеж

**Glazkov Sergey S.** - c.th.n., docent of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, e-mail: [glazkov@mail.ru](mailto:glazkov@mail.ru)