



УДК 541.64:678.01

Поверхностные энергетические характеристики композитов на основе природных полимеров

Глазков С.С., Козлов В.А., Пожидаева А.Е., Рудаков О.Б.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 18.12.2008 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. Установлены последовательности изменения полярности и соотношение между кислотной и основной компонентой в исследованном ряду древесных пород и модификаторов, которые согласуются со структурными и функциональными особенностями материалов.

Ключевые слова: адсорбция, свободная поверхностная энергия, кислотно-основная теория, дисперсионная и полярная составляющая свободной поверхностной энергии, твердое тело, диффузия, макро- и микропоры

Results of researches of free superficial energy and its three components - not polar, acid and by the basic for wood and modifiers of the various nature and structure are resulted. Definition of the specified parameters is lead by a method of test liquids. Sequences of change of polarity and parity between acid and the basic component in the investigated number of tree species and modifiers which will be coordinated with structural and functional features of materials are established.

Key words: adsorption, free superficial energy, the acid-base theory, a dispersive and polar component of free superficial energy, a firm body, diffusion, macro-and micro porous.

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].

Целью настоящих исследований являлось определение условий направленного изменения поверхностных энергетических характеристик твердого тела методом тестовых жидкостей. При достижении поставленной цели решались следующие задачи: выявление факторов, влияющих на воспроизводимость величины

краевого угла смачивания; определение составляющих СПЭ исходных и модифицированных поверхностей твердых тел; выявление и анализ полученных зависимостей.

Эксперимент

В качестве объектов исследования использована древесина различных пород (сосна, береза, дуб), которую обрабатывали методом изотермической диффузионной пропитки органическими модификаторами различной полярности (парафин, воск, пентафталевая смола, поливинилацетатная дисперсия). При изучении энергетических характеристик модифицированной поверхности твердых тел применялись тестовые жидкости с известными энергетическими характеристиками (вода, дийодметан, формамид) [3].

Методами исследования служили: метод Ван-Осс-Гуда (VOG) – метод тестовых жидкостей; стандартные (по ГОСТу) методы определения физико-механических показателей исходной и модифицированной древесины; прикладная программа “Mathcad”.

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^-). Соотношения между этими компонентами в определяющей степени влияют на поверхностные явления: смачивание, адсорбцию и адгезию. Взаимосвязь между отдельными компонентами СПЭ выражаются соотношениями (1) [4]:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma^{LW} + \sigma^{AB} \\ \sigma^{AB} &= 2\sqrt{\sigma^+ \sigma^-} \\ \sigma &= \sigma^{LW} + 2\sqrt{\sigma^+ \sigma^-}\end{aligned}\quad (1)$$

В данной работе определение компонентов СПЭ исследуемых тел проведено с помощью метода Ван-Осс-Гуда или метода тестовых жидкостей. В основе метода лежит аддитивный характер дисперсионных сил, состояние равновесия между которыми на границе раздела трех фаз – жидкость, твердое тело и газ можно представить в виде схемы на рис. 1.

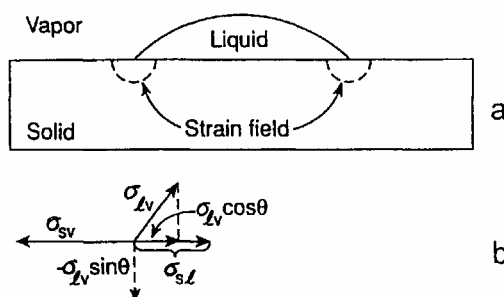


Рис. 1. Схема неподвижной капли на поверхности твердого тела (а), с указанием сил действующих на границе соприкосновения трех фаз (б): σ_{LV} -

поверхностное натяжение на границе жидкость – газ; σ_{SV} - поверхностное натяжение на границе твердое тело – газ; σ_{SL} - поверхностное натяжение на границе твердое тело – жидкость; Liquid – жидкость; Solid – твердое тело; Vapor- газ; Strain field – область напряжения

Нами были использованы следующие тестовые жидкости: неполярная – дийодметан и две полярных – вода и формамид с известными величинами СПЭ, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1. Компоненты поверхностной энергии тестовых жидкостей [3]

Жидкости	σ , мДж/м ²	σ^{LW} , мДж/м ²	σ^{AB} , мДж/м ²	σ^+ , мДж/м ²	σ^- , мДж/м ²	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$, %
Вода	72.80	21.80	51.00	25.50	25.50	70.06
Дийодметан	50.80	50.80	0.00	0.00	0.00	0.00
Формамид	58.00	39.00	19.00	2.28	39.60	32.76

Баланс сил в точке трех фаз, представленный на рис. 1 положен в основу получения системы трех уравнений (2), ранее представленных в обзоре [4]. Данная система необходима для определения трех составляющих СПЭ исследуемой поверхности: неполярной σ^{LW} и двух полярных - кислотной σ^+ и основной σ^- .

Измеряя краевые углы смачивания каждой из тестовых жидкостей на исследуемом материале, и подставляя их величины в систему уравнений (2) с помощью программы Mathcad, были рассчитаны компоненты СПЭ.

$$\sigma_s^{LW} = \frac{1}{4} \sigma_{пробная} (1 + \cos \theta_{пробная})^2 = \frac{1}{4} \sigma^{LW}_{пробная} (1 + \cos \theta_{пробная})^2$$

$$\sigma_{l1} \cdot (1 + \cos \theta_1)^2 = (\sigma_s^{LW} \sigma_{l1}^{LW})^{1/2} + 2(\sigma_s^+ \sigma_{l1}^-)^{1/2} + 2(\sigma_s^- \sigma_{l1}^+)^{1/2} \quad (2)$$

$$\sigma_{l2} \cdot (1 + \cos \theta_2)^2 = (\sigma_s^{LW} \sigma_{l2}^{LW})^{1/2} + 2(\sigma_s^+ \sigma_{l2}^-)^{1/2} + 2(\sigma_s^- \sigma_{l2}^+)^{1/2}$$

где σ – СПЭ (для жидкостей поверхностное натяжение жидкостей), мДж/м²; верхний индекс LW – физические неполярные (Лившиц-Ван-дер-Ваальсовы) компоненты СПЭ, мДж/м²; θ – краевой угол смачивания поверхности твердого тела тестовой жидкостью, градус; нижний индекс «пробная» характеризует тестовую неполярную или инертную жидкость, то есть дийодметан; нижние индексы s и l указывают на принадлежность параметров к твердому телу или жидкости соответственно; нижние индексы 1 и 2 указывают на принадлежность параметров двум полярным тестовым жидкостям, например, воде и формамиду; верхние индексы + и – Льюисовы кислотные и основные компоненты поверхностного натяжения соответственно.

Начальный этап исследований посвящен определению условий наилучшей воспроизводимости измерений краевого угла смачивания на поверхности исходной и модифицированной древесины. В качестве условий выбраны следующие: объем капли тестовых жидкостей, высота нанесения капли на исследуемый материал, плотность тестовой жидкости, плотность исследуемого материала, структура поверхности – пористость, шероховатость и др., способ подготовки поверхности к исследованию – ножевой срез, лазерный срез, абразивная зачистка и др., вид газовой фазы (воздух, инертный газ), давление, влажность.

Предварительные исследования позволили выявить условия, которые обеспечивают удовлетворительную воспроизводимость результатов, с ошибкой опыта 10...15 %. В оптимальных условиях проводили измерения краевого угла смачивания на установке (рис. 2) по нижеприведенной методике.

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.

Далее полученные изображения капли в состоянии равновесия обрабатывали и получали величину равновесного краевого угла смачивания.

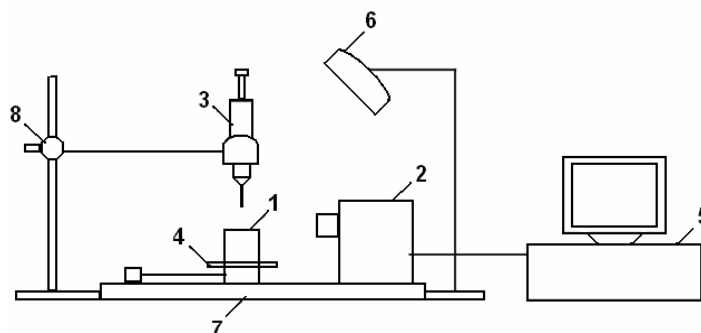


Рис.2. Установка для определения краевого угла смачивания: 1 – исследуемый образец; 2 – цифровая видеокамера; 3 – шприц-дозатор; 4 – подвижная платформа; 5 – компьютер; 6 – светильник; 7 – стационарная платформа; 8 – лабораторный штатив

В работе в качестве объектов исследования служили образцы древесины следующих пород: сосна, дуб и береза. Свойства исходной древесины представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики исходных пород древесины

Порода	Плотность, кг/м ³	Пористость, %	Удельный объем пустот, мл/г	W _{max} , %	Кoeff. 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

Анализируя данные табл. 2, приходим к следующим интересным 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 только величины объемного коэффициента набухания, то при незначительном отличии для сосны и дуба не в пользу указанной зависимости, береза характеризуется значительно большей величиной коэффициента объемного набухания.

Объемное набухание или изменение линейных размеров древесины в первую очередь зависит от изменения размеров клеточной стенки [5], которые в свою очередь зависят, на наш взгляд, от состава компонентов клеточной стенки и их соотношения между собой. Так, для сосны характерно присутствие смолистых веществ, включающих производные терпенов, которые повышают устойчивость клеточных стенок к действию молекул воды, как путем закупорки смоляных ходов, так и возможной изоляции внешних клеточных стенок.

Проницаемость древесины различных пород для растворов полимеров определяется структурой и строением микро и макроуровня древесного вещества [6], а также физико-химическими свойствами растворов полимеров, которые в свою очередь зависят от структуры, состава и молекулярно-массовых характеристик полимера [5].

Опираясь на общее строение клетки и особенности морфологии хвойных и лиственных пород древесины [5], можно оценить проникающую способность макромолекул полимерного стабилизатора с точки зрения размеров основных анатомических элементов проводящей системы.

Проведенный анализ позволил выделить следующие уровни структуры древесины в зависимости от размеров проводящих элементов:

1) клеточная стенка включает микроуровень или капилляры I рода - проводящих элементов, которые определяются:

- микропорами в матриксе с размерами от 5...6 нм до 30...40 нм,
- межфибриллярными пустотами с размерами 5...10 нм;

2) межклеточные элементы сообщения представляют макроуровень или капилляры II рода - проводящей системы древесины в виде отверстий в маргинальной зоне мембраны, разделяющей полости, как правило, парных пор с размерами отверстий до 20 нм и внутриклеточных размеров от 13,8 до 39,4 мкм, характерных для хвойных пород, и в частности для сосны.

Следовательно, для хвойных пород проницаемость для стабилизатора определяется межклеточной проницаемостью, которая лимитируется в свою очередь характером простых и окаймленных пор, положением торуса и размерами отверстий в маргинальной зоне, величина которых составляет 20 нм.

Для лиственных пород проникновение стабилизатора на уровень клетки будет определяться размерами перфорированных отверстий в нижней и верхней части клеток волокон либриформа. Отверстия же пор в сосудах лиственных пород характеризуются большими размерами и лучшей проницаемостью. Длина и диаметр сосудов достигают 300...70 мм и 5...100 мкм соответственно.

Для их модификации использованы: парафин, воск и пентафталевая смола марки ПФ-283, структура и сравнительные свойства которых представлена в таблице 3. Модификацию образцов, представленных в табл. 2 пород древесины проводили различными способами в зависимости от типа модификатора, структурные формулы и физические свойства которых отражены в табл. 3. Парафин, воск и раствор пентафталевой смолы (ПФС) нагревали до температуры $105 \pm 3^\circ\text{C}$ и помещали образцы древесины. При данной температуре, когда происходит интенсивное выделение влаги из древесины, выдерживали время, при котором выделение паровоздушных пузырьков становилось не значительным. Далее отключали нагрев модифицирующих смесей и после некоторого охлаждения (на $10-17^\circ\text{C}$) древесина в силу образовавшегося вакуума в капиллярах втягивала часть модификатора в пористую часть древесного образца. Затем образцы сушили под тягой при комнатной температуре, а заканчивали сушку в термошкафу по специальной программе подъема температуры, то есть температуру ступенчато доводили до максимальной $135 \pm 3^\circ\text{C}$, не переходя порог термической деструкции.

Как следует из таблицы 3 в ряду использованных модификаторов – парафин, воск и ПФС происходит последовательный рост молекулярной массы веществ и соответственно степени полимеризации (n). Причем при переходе от воска к ПФС увеличение молекулярной массы происходит более, чем в 7 раз.

Таблица 3. Сравнительные физико-химические характеристики модификаторов

Название	Структурная формула	M_n	n	$d_{15}^{0\text{C}}$, кг/м ³	$T_{\text{пл}}/T_{\text{размяг}}$, °C
Парафин	$\text{CH}_3 - \left[\text{CH}_2 \right]_n - \text{CH}_3$	300-400	16-33	880-950	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	$\text{H} - \left[\text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \text{OH}}{\overset{\text{CH}_2 - \text{OH}}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH} \right]_n$	1500-5000	5-15	920-990	95/30

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.

Обсуждение результатов

Результаты статистической обработки экспериментально-аналитических величин для краевого угла смачивания тестовых жидкостей и соответствующих компонентов СПЭ исследуемых материалов сведены в таблицу 4.

Таблица 4. Расчетно-экспериментальные составляющие СПЭ исходной древесины и модификаторов

МАТЕРИАЛ	θ^0			σ^{LW} , мДж/м ²	σ^- , мДж/м ²	σ^+ , мДж/м ²	σ^{AB} , мДж/м ²	σ , мДж/м ²	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$, %
	МИ	Аq	ФА						
Парафин	57	105	86	30.30	1.07	0.61	1.62	31.92	5.06
Воск	67	94	80	24.56	4.62	0.0006	0.11	24.67	0.44
ПФС	40	68	63	39.61	22.87	0.48	6.63	46.24	14.30
Береза	73	32	20	21.76	38.22	7.99	34.94	56.70	61.62
Дуб	36	46	33	41.56	30.24	0.57	8.32	49.88	16.67
Сосна	37	55	35	41.09	19.94	0.90	8.49	49.58	17.13

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

Анализ расчетно-экспериментальных данных, представленных в таблице 3 показал:

1. Все исследуемые породы древесины являются полярными материалами, которые согласно доле кислотно-основной компоненты можно расположить в следующий ряд по возрастанию полярности: дуб < сосна < береза. Причем, если для дуба и сосны разница незначительна и определяется основной компонентой, то для

березы кислотная составляющая почти на порядок (в 10 раз) выше, чем для дуба и сосны.

2. Для модификаторов также установлен ряд, в котором происходит увеличение полярности в следующем порядке: воск < парафин < ПФС. В случае воска отмечено, что полярность данного модификатора определяется преимущественно основной компонентой. Как видно из таблицы, кислотная составляющая для воска имеет величину на четыре порядка (в 10000 раз) меньше, чем основная. Таким образом, можно говорить об определенной монополярности воска.

3. В качестве рабочей гипотезы выдвинуто предположение о преимущественной совместимости воска и березы.

Для модифицированных образцов древесины установлено (таблица 5), что характер изменения полярности для исследуемых пород почти одинаков. Происходит снижение доли кислотно-основной компоненты в следующей последовательности модификаторов: парафин > воск > ПФС. То есть, максимальный эффект деполяризации наблюдается для пентафталевой смолы. Для воска и ПФС отмечено снижение кислотной составляющей у всех пород, а для парафина наблюдается обратная тенденция, то есть рост кислотной компоненты.

Таблица 5. Краевые углы тестовых жидкостей и составляющие свободной поверхностной энергии исследуемых материалов

Материал	θ^0			σ^{LW} , мДж/м ²	σ^- , мДж/м ²	σ^+ , мДж/м ²	σ^{AB} , мДж/м ²	σ , мДж/м ²	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$, %
	МИ	Аq	ФА						
Парафин									
Сосна	45	105	92	37,01	2,96	4,01	6,89	43,90	15,69
Береза	33	115	67	42,94	6,58	19,91	22,90	65,83	34,78
Дуб	57	118	77	30,30	0,48	1,09	1,45	31,75	4,57
Воск									
Сосна	57	80	76	30,30	16,74	0,52	5,90	36,20	16,30
Береза	35	84	76	31,50	11,87	0,45	4,61	36,05	12,78
Дуб	47	75	77	35,93	25,46	2,29	15,28	51,21	29,84
ПФС									
Сосна	30	88	52	44,22	0,37	0,49	0,86	45,09	1,90
Береза	35	80	58	42,03	5,92	0,0011	0,16	42,19	0,38
Дуб	20	88	60	47,78	1,79	0,072	0,72	48,50	1,47
Примечание: θ^0 - краевой угол смачивания; МИ, Аq, ФА – названия тестовых жидкостей, соответственно дийодметан, вода, формамид.									

Необходимо отметить, что наблюдаемые эффекты согласуются со структурой и функциональным содержанием как модификаторов (таблица 3), так и физико-

химическими (таблица 2) и энергетическими показателями используемых пород древесины

Заключение

Отработана методика определения составляющих СПЭ твердых тел в соответствии с методом тестовых жидкостей Ван-Осс-Гуда. Проведен анализ соотношений компонентов СПЭ для различных пород древесины и модификаторов.

Установлено, что древесина всех исследуемых пород является полярным материалом, который по степени полярности можно расположить в следующий ряд: береза > сосна > дуб, при значительном преимуществе березы в основном за счет кислотной составляющей, которая практически на порядок превышает аналогичный показатель для дуба и сосны.

Для модификаторов показано, что по степени полярности их можно расположить в следующий ряд: воск < парафин < ПФС. Причем воск как наименее полярный из модификаторов, отличается пренебрежимо малой величиной (отличие в три порядка) кислотной составляющей. Поэтому его можно рассматривать в качестве монополярного вещества, которое наиболее эффективно будет совмещаться с материалами, поверхность которых будет включать соизмеримую по величине кислотную компоненту, что наблюдается в случае древесины березы.

Получены зависимости характера свободной поверхностной энергии древесины от породы, а также выявлен порядок изменения полярности модификатора в зависимости от химического состава и структуры. На основании анализа результатов проведенных исследований была сформулирована рабочая гипотеза о преимуществе в совместимости для пары порода древесины - модификатор, имеющих существенное отличие по полярной составляющей. Правомерность гипотезы предполагается оценить в последующих работах. На основании анализа результатов проведенных исследований были сформулированы основные выводы и рекомендации, исходя из которых, можно говорить о перспективности данных исследований и возможности в дальнейших работах развить и уточнить выявленные тенденции.

Список литературы

1. Синергетика композиционных материалов / В. И. Соломатов. – Липецк: НПО «Ориус», 1994. – 153 с.
2. Бормотов А.Н. Полимерные композиционные материалы для защиты от радиации: монография / А.Н. Бормотов, А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, А.М. Данилов, Ю.А. Соколова. – М: Издательство “Палеотип”, 2006. – 272 с.
3. Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. Monopolar surfaces // *Chem. Rev.* 1988. - V. 88. - P. 927-941-.
4. 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.
5. Богомолов, Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений / Б.Д. Богомолов. – М.: Лесн. пром-ть, 1973. – 400 с.
6. Харук, Е.В. Проницаемость древесины газами и жидкостями / Е.В. Харук. – Новосибирск: Наука, 1976. – 190 с.

Глазков Сергей Сергеевич - к.т.н., доцент каф. химии Воронежского архитектурно-строительного университета

Козлов Владимир Анатольевич - д.ф.-м.н., профессор кафедры теоретической механики Воронежского архитектурно-строительного университета

Пожидаева Александра Евгеньевна – студент Воронежского архитектурно-строительного университета

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Воронежского архитектурно-строительного университета

Glazkov Sergey S. - c.th.n., docent of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, E-mail: glazkov@mail.ru

Kozlov Vladimir A. – d.f.-m.n., professor of theoretical mechanical of Voronezh state university of architecture and civil engineering

Pozhidaeva Alexandra E. – student of Voronezh state university of architecture and civil engineering

Rudakov Oleg B. – d.kh.n., professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, E-mail: robi@ymail.ru