



УДК 541.64:678.01

Хемосорбционные процессы при создании целлюлозосодержащих композитов

Глазков С.С., Рудаков О.Б.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Поступила 18.12.2008 г.

Аннотация

Показана возможность хемосорбции при совмещении реакционноспособных, функциональных соединений и олигомеров при совмещении их методом изотермической диффузионной пропитки с дальнейшей термообработкой. Определены оптимальные условия, которые определяют наиболее высокие физико-механические показатели модифицированных природных композитов. Установлена методами ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа способность отдельных соединений к химическому взаимодействию по функциональным группам с целлюлозной составляющей композита. Предложены возможные схемы взаимодействия, расположения в структуре и характер влияния на свойства природного композита.

Ключевые слова: химия твердого тела, сорбционные и хемосорбционные процессы, целлюлоза, древесина, диффузия, макро- и микропоры, адсорбция.

The opportunity chemisorption is shown at overlapping reactive, functional connections and low-molecular polymers at overlapping by their method isothermal diffusion impregnations with the further heat treatment. Optimum conditions which define the highest physic mechanical parameters of the modified natural composites are certain. It is established by a method of infrared-spectroscopy and DTA - the test ability of separate connections to chemical interaction on functional groups from a cellulose component of a composite. Are offered potential schemes of interaction, an arrangement in structure and character of influence on properties of a natural composite.

Key words: chemistry of a firm body, sorption and chemisorptions processes, cellulose, wood, diffusion, macro-and micro porous, adsorption.

Введение

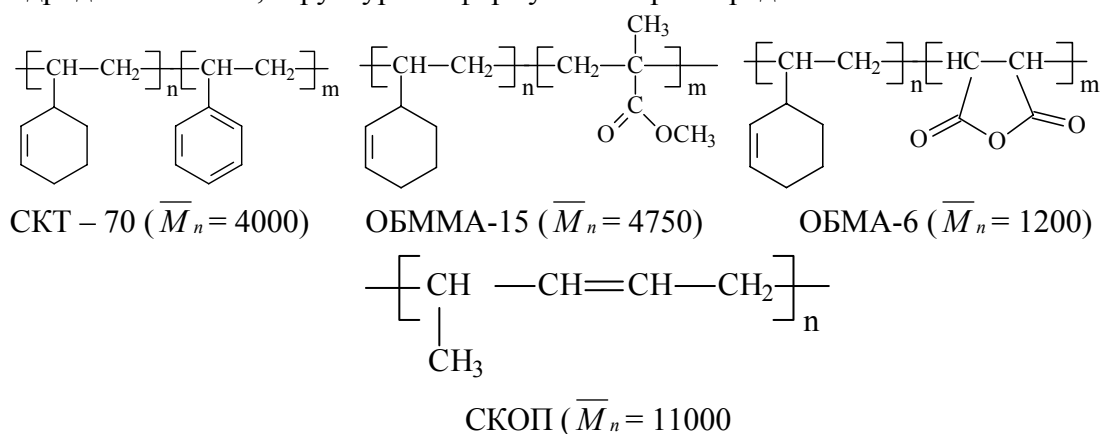
Известно, что пропитка древесины является сложным массообменным процессом, который сопровождается различными явлениями, в том числе сорбцией, хемосорбцией, диффузией и др.

Уровень качества природных композиционных материалов на основе древесины в большой степени определяется их способностью сохранять формостабильность в условиях эксплуатации с переменной влажностью. Потому существуют разнообразные пропитывающие растворы на основе различных соединений, в том числе и латексных систем, призванных решить указанную проблему.

Однако в силу разнообразия пород древесины и ее особенностей как природного композита решения проблемы стабилизации формоустойчивости древесины и композитов на ее основе пока не нашла своего признанного решения. Немаловажное значение в решении данной проблемы имеет задача целенаправленного межфазного взаимодействия между целлюлозной составляющей и модификатором на уровне клеточной системы природного композита [1]. Однако природа этого взаимодействия очень сложна и до конца не выяснена [2].

Эксперимент

В эксперименте использованы глицерин и синтезированные сополимеры 4-винилциклогексена-1 (ВЦГ) со стиролом СКТ-70 (цифра обозначает содержание связанного сомономера), с метилметакрилатом ОБММА-15, малеиновым ангидридом ОБМА-6, структурные формулы которых представлены ниже.



Образцы березы размером $20 \times 20 \times 30$ мм, высушенные до 8 – 10% влажности, помещают в раствор модификатора (растворителем в случае модификации древесины опытным сополимером - ОБМА-6 являлась вода, СКТ – 70, ОБММА-15, СКОП и ксилол, глицерин как в воде, так и в изопропиловом спирте). Через определенное время вынимали, давали испариться основной массе растворителя в течение суток, а затем термозакаливали в термическом шкафу по программе постепенного подъема температуры в зависимости от изучаемого процесса от комнатной до 130 или 170°C . Исходную влажность образцов определяют по ГОСТ 16483.7-71.

Модифицирование фильтровальной бумаги (с содержанием целлюлозы 99,7% и влажностью 5-7 %) осуществляли аналогично.

Выявление равновесной адсорбции контролировалось по изменению содержания олигомерного вещества в древесном образце, а также по изменению сухого остатка пропитывающего раствора [3].

Обсуждение результатов

Среднестатистические наблюдения показывают преимущественное снижение скорости пропитки в ряду береза, сосна, дуб при некоторых отклонениях для отдельных видов олигомеров, в частности для стиролсодержащего олигомера СКТ-70 и СКОП.

Для растворов олигомеров с молекулярной массой (\overline{M}_n), лежащей в пределах от 1500 до 15000, характерно лимитирование процесса внутренним массопереносом, о чем свидетельствуют величины критерия $Bi \geq 30$.

О степени взаимодействия макромолекулы с древесинным веществом можно судить по данным о его содержании в древесине после экстракции, в соответствии, с которыми последние можно расположить в следующий ряд: СКОП < ОБММА-15 < СКТ-70 < ОБМА-6.

Сравнение ИК-спектров опытных сополимеров и пропитанной целлюлозы со спектрами исходной целлюлозы показало, что после пропитки и термообработки в образцах целлюлозы наблюдается возникновение полос поглощения в областях: 1190 см^{-1} , 1160 см^{-1} , 1145 см^{-1} , 1120 см^{-1} , 1090 см^{-1} . Усиление полос поглощения в этой области характерно для всех видов пропиточных составов и может свидетельствовать об увеличении количества соединений, содержащих эфирные группировки.

Прочность пропитанной фильтровальной бумаги может косвенно свидетельствовать о возможном характере взаимодействия между олигомерным комплексом и целлюлозой, возникающего в процессе пропитки и термообработки. Как следует из данных таблицы 1, прочность пропитанной бумаги существенно выше исходной.

Таблица 1. Прочность фильтровальной бумаги, пропитанной растворами низкомолекулярных полимерных продуктов

Вид олигомера	Предел прочности при разрыве, МПа			
	без сиккатива		с сиккативом	
	X	σ	X	σ
Контрольный	14,07	1,19	–	–
СКОП	32,87	7,19	36,89	5,32
СКТ-70	35,58	3,56	40,62	4,86
ОБМА-6	22,06	4,95	45,73	5,37
ОБММА-15	35,62	2,02	38,56	3,21
Натур. олифа	–	–	15,95	0,64
Композ.олифа	–	–	28,56	2,63

Определено, что предел прочности при разрыве модифицированной опытным сополимером фильтровальной бумаги – модели целлюлозы увеличился на $57 \pm 5\%$.

Термическим анализом установлено, что повышение прочности и гидрофобности обработанной древесины (таблица 2) происходит за счет взаимодействия модификаторов с активным лигноцеллюлозным комплексом древесины (рис. 2). Сравнительным анализом деструкции наполнителя (сосновых опилок) и фильтровальной бумаги – модели целлюлозы (рисунок 2 кривые 2, 3) установлено, что пики кривых 2 и 3 практически совпадают. Это говорит о преобладании в составе древесных опилок целлюлозы, которая разлагается при $250 - 350^{\circ}\text{C}$ (интенсивный экзотермический распад при температуре $275 - 280^{\circ}\text{C}$).

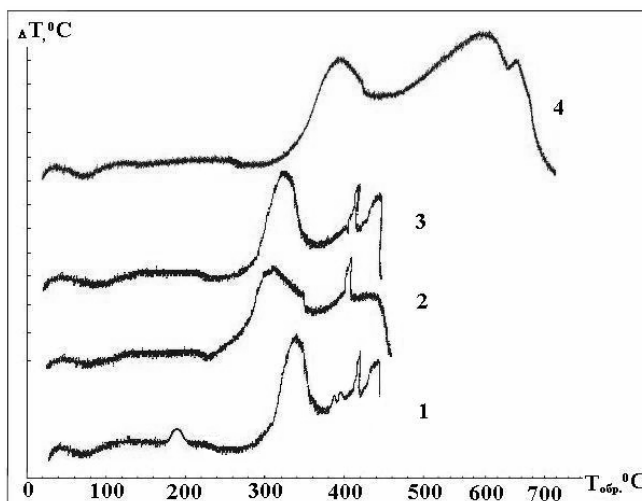
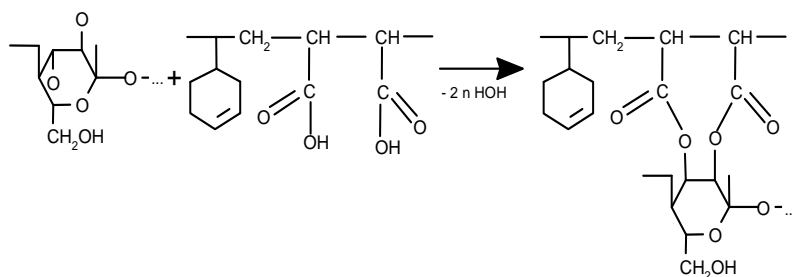


Рис. 1. Кривые ДТА разложения: 1 – фильтровальной бумаги, модифицированной глицерином; 2 – сосновых опилок; 3 – фильтровальной бумаги; 4 – обработанных сополимером опилок

Качественный анализ термических кривых чистой измельченной целлюлозы и модифицированной глицерином показал в случае модифицированной целлюлозы появление трех новых максимумов в области 190, 387 и 395⁰С, характеризующих разложение предположительно простых эфиров целлюлозы и глицерина (рис. 1, кривые 1, 3).

Температура стеклования (T_c) целлюлозы характеризуется специфичным изломом на кривой и равна 220⁰С. Согласно термической кривой ДТА модифицированных сосновых опилок (рис. 1 (4)) при модификации произошел сдвиг термического разложения компонентов в область высоких температур, с 250⁰С до 310⁰С, то есть, возросли термостойкость древесины и T_c целлюлозы. При этом происходит уменьшение теплового эффекта пика, характеризующего разложение целлюлозы и сдвиг его в область высоких температур. Повышение T_c целлюлозы древесины при введении сополимера (рис. 1(4)) свидетельствует о том, что в целлюлозе появились дополнительные заместители (сополимер-модификатор), ограничивающие сегментальную подвижность макромолекул: заместители в боковой цепи вызывают в полимерах структурную асимметрию, повышают жесткость и обеспечивают более сильное межмолекулярное взаимодействие из-за более плотной упаковки цепей. Последнее является желательным, так как способствует повышению упругости и прочности материала (табл. 4.3).



Результаты физико-механических испытаний модифицированных образцов березы (табл. 2), фильтровальной бумаги и термический анализ (рис. 2) свидетельствуют о возможности образования химических связей между компонентами древесины и сополимером ОБМА-6. Процесс подобного взаимодействия на примере целлюлозы можно представить в виде следующей схемы.

Характерной особенностью модифицированных образцов на начальном этапе пропитки при малом содержании глицерина является уплотнение их структуры, о чем свидетельствует минимум тангенциального и радиального набухания (рис. 3), который находится в отрицательной области. Отмеченный эффект можно рассматривать как способность молекул глицерина образовывать более устойчивые водородные связи с компонентами древесины, а возможно, и более прочные ковалентные связи.

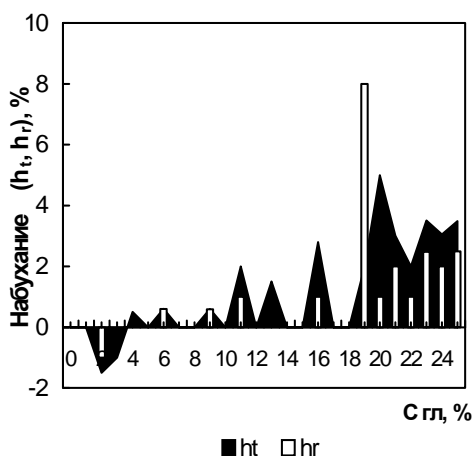


Рис. 2. Остаточное набухание (h_t – тангенциальное и h_r – радиальное) в зависимости от содержания глицерина

Поэтому в условиях низкой концентрации последнего в структуре древесины происходит, вероятно, замещение ряда ориентированных посредством водородных связей молекул воды на молекулы глицерина, занимающие меньший объем. С ростом содержания глицерина и последующего вытеснения молекул воды происходит укрупнение водородных ассоциатов и увеличение линейных размеров образцов древесины (рис. 2).

Характер размещения полимерных макромолекул в структуре пропитанных образцов древесины выясняли методами фото- и электронной микроскопии лазерных срезов.

Последовательные срезы приведены на рис. 3. Внешняя поверхность древесного образца, модифицированного СКОП (рис. 3а), представляет собой неоднородный по плотности полимерный слой без видимых разрывов сплошности покрытия. На последующих срезах (рис. 3 б,в,г) полимерная фаза, редая, становится более однородной, но с разрывами, которые на последнем слое выглядят как незаполненные водопроводящие каналы, где больше вероятности пройти большему числу макромолекул с более высокой молекулярной массой. Причем, так как диффузия протекает одновременно с двух сторон, то на определенном этапе внутри образца возникает воздушный “мешок” препятствующий проникновению олигомера внутрь.

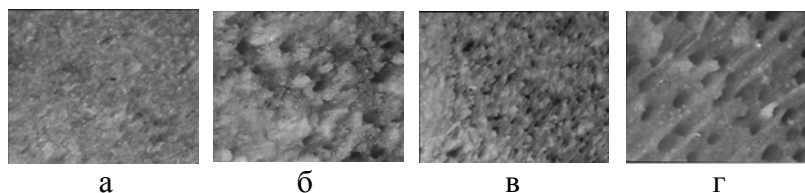


Рис. 3. Микрофотографии лазерных срезов стабилизированной березы а – внешняя торцевая поверхность; б,в,г – первый, второй и третий лазерные срезы соответственно при увеличении 50 ×

Установлено, что сополимер ОБМА-6 способен проникать на клеточный уровень структуры древесины, плотно заполняя полость клетки (рис. 4в и 4г), что способствует повышению характеристик водостойкости пропитанных образцов за счет уменьшения порового пространства и снижения доступа молекул воды к клеточной стенке.

Расположение олигомера ОБМА-6 на уровне клетки представлено на рис. 4. Снимок лазерного среза выполнен с помощью электронного микроскопа ESEM (USA).

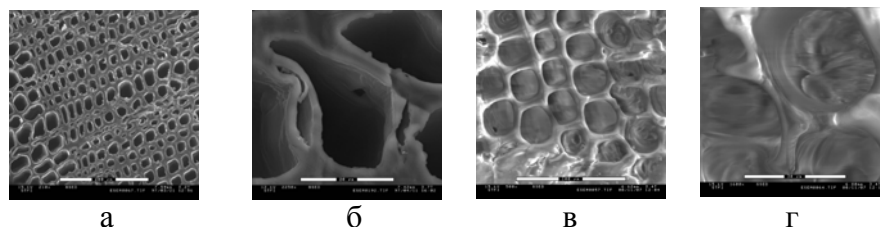


Рис. 4. Электронные снимки расположения олигомера на клеточном уровне сосны

а – клетки сосны без олигомера (500×); б – клетки и межклеточный лигноцеллюлозный матрикс (1600×); в – клетки сосны с олигомером; г – олигомер в клетке и межклеточном лигноцеллюлозном матриксе

В результате статистической обработки получена оптимизационная модель режима совмещения древесины с модификатором в виде системы уравнений регрессии, коэффициенты которых определены по результатам ПФЭ 2^4 при коэффициенте доверительной вероятности $p < 0,05$. Уравнения регрессии исследовались на экстремум по методу Фиакко и Маккормика с ограничениями, наложенными на факторы:

- концентрация раствора олигомера (фактор X_1 , %) $20 \leq X_1 \leq 40$;
- продолжительность пропитки (фактор X_2 , ч) $4 \leq X_2 \leq 8$;
- температура пропитывающего состава (фактор X_3 , °C) $60 \leq X_3 \leq 90$,
- концентрация сиккатива (фактор X_4 , %) $2 \leq X_4 \leq 4$.

Для оптимизации при наличии ограничений использовался метод внутренних штрафных функций, реализованный на ПЭВМ.

Сопоставление полученных результатов позволило определить условия реализации опытов, в которых все указанные целевые функции были оптимальны одновременно.

В соответствии с оптимизационным решением системы регрессионных уравнений по вышеназванному алгоритму наиболее эффективные режимы модификации имеют следующие значения: концентрация полимерного продукта, % мас. – 35...45; содержание сиккатива, % мас. – 4,0; время пропитки, ч – 6...8; температура пропитывающего состава, °C – 70...90; температура сушки, °C – 115...125; продолжительность сушки, ч – 2,5.

Как следует из представленных в табл. 2 данных, функциональная зависимость показателей обработанной древесины в зависимости от содержания олигомера носит в представленном диапазоне монотонный характер и является оптимальным для получения ряда древесных композиционных материалов (паркет, панели, втулки и др.)[4].

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные показатели целлюлозосодержащего композиционного материала

Содержание стабилизатора, %		Объемное разбухание за 24 ч, %		Водопоглощение за 24 ч, %		Предел прочности вдоль волокон, МПа		Твердость торцевой поверхности, Н/мм ²		Истираемость Торцевой поверхности, см ³	
расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
4,5	5,4	13,0	13,1	48,8	49,0	68,7	67,0	116	115	0,095	0,093
12,0	12,4	8,5	8,0	33,8	34,0	82,7	84,0	121	125	0,076	0,073
22,3	21,4	4,5	4,4	24,5	25,0	100,9	101,0	135	139	0,055	0,057
35,1	35,8	2,8	2,7	11,3	12,0	126,2	126,0	146	147	0,041	0,039
0		16,3		95,6		38,0		113		0,108	

Заключение

Результаты исследований показали, что сорбция низкомолекулярного реакционноспособного олигомера и глицерина на развитой поверхности целлюлозосодержащих систем в условиях изотермической пропитки при высокотемпературной сушке способна сопровождаться химическими взаимодействиями (хемосорбцией). Установлена возможность образования гетерофазных комплексов между целлюлозой и модификаторами. Предложены схемы образования таких комплексов и возможное объяснение причин повышения физико-механических показателей подобных композиционных материалов.

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. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 318 с.
4. 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.

Глазков Сергей Сергеевич - к.т.н., доцент каф. химии 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

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@vmail.ru