

УДК 691.075.5

Ю. В. ЦАПКО

Київський науково-дослідний інститут судових експертиз Мін'юсту України

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ МОДИФІКУВАННІ ДЕРЕВИНИ

Розроблено методику визначення складових вільної поверхневої енергії твердих тіл на основі методу Фоукса, яка дозволяє давати кількісну оцінку дисперсної і полярних складових поверхневого натягу на межі міжфазного контакту і служить основою цілеспрямованого підбору ефективних модифікаторів деревини. Наведено результати досліджень вільної поверхневої енергії та їх складових – полярної і дисперсної для деревини сосни та берези і модифікаторів різної природи та структури. Визначення зазначених параметрів проведено методом тестових рідин. Встановлено послідовності зміни полярності і співвідношення їх з основною компонентою в дослідженому ряду деревних порід і модифікаторів, який узгоджується зі структурними і функціональними особливостями деревини.

адсорбція вільної поверхневої енергії, дисперсна і полярна складова, тверде тіло

АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ

Енергетичний стан поверхні відіграє визначальну роль у фундаментальних фізичних процесах адсорбції, міграції адсорбованих частинок уздовж поверхні, хімічній взаємодії частинок поблизу розділу двох фаз. Якість модифікації целюлозовмісних матеріалів більшою мірою визначається рівнем адгезійного контакту на межі розділу фаз «покриття-матеріал», який у свою чергу залежить від характеру міжфазної взаємодії.

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ПУБЛІКАЦІЙ

Проникність деревини визначається структурою і будовою мікро- і макrorівня деревної речовини, а також фізико-хімічними властивостями модифікаторів.

Спираючись на загальну будову клітини та особливості морфології хвойних і листяних порід, можна оцінити проникну здатність макромолекул розчину з точки зору розмірів основних анатомічних елементів провідної системи. Проведений аналіз дозволив виділити наступні рівні структури деревини залежно від розмірів провідних елементів [1]:

1) клітинна стінка включає мікрорівень або капіляри 1 роду – провідних елементів, які визначаються мікропорами в матриксі з розміром від 5...6 нм до 30...40 нм, міжфібрилярними порожнечами з розміром 5...10 нм.

2) міжклітинні елементи обміну представляють макrorівень або капіляри 2 роду – провідної системи деревини у вигляді отворів в маргінальній зоні мембрани, що розділяє порожнини, як правило, парних пір з розмірами отворів до 20 нм і внутрішньоклітинних розмірів від 13,8 до 39,4 мкм (хвойні породи).

Вільна енергія поверхні деревини може бути знижена в результаті адсорбції пластифікувальних, стабілізувальних речовин, частинки яких мають силове поле меншої інтенсивності, ніж у частинок деревини [2]. Таким чином, на поверхні деревини можуть адсорбуватися пластифікувальні, стабілізувальні речовини, що знижують поверхневий натяг. Величина адсорбції обумовлюється розміром вільної поверхні, тиском, концентрацією, температурою, а також природою адсорбенту і адсорбтива (адсорбуючого і адсорбувальної речовини). Отже, чим більше концентрація, тим більше адсорбція і навпаки. Залежність адсорбції від концентрації при постійній температурі зазвичай зображають ізотермами адсорбції. Адсорбційна рівновага настає тоді, коли швидкість процесу адсорбції

дорівнює швидкості зворотного процесу десорбції. Швидкість процесу адсорбції залежить як від концентрації вільних точок на поверхні адсорбенту, так і від концентрації молекул адсорбтива в об'ємі.

МЕТА РОБОТИ

Визначення умов спрямованої зміни поверхневих енергетичних характеристик деревини при модифікації сумішами неорганічних і органічних речовин.

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Ефективність нанесення просочувальних складів, антипіренів, антисептиків і гідрофобізаторів, їх розтікання і прилипання до різних поверхонь обумовлена вільною енергією поверхні, в аспекті полярної і дисперсної частин обох компонентів (модифікатора і поверхні деревини). Для оцінки поверхневої енергії деревини та модифікаторів використовували метод Фоукса [3, 4], який дозволяє врахувати дисперсійні, водневі та диполь-дипольні взаємодії на міжфазній границі тверде тіло-рідина:

$$\cos \theta = -1 + 2 \left[\left(\sigma_{mz}^d \cdot \sigma_{жсг}^d \right)^{1/2} + \left(\sigma_{mz}^p \cdot \sigma_{жсг}^p \right)^{1/2} \right] \cdot \sigma_{жсг}^{-1}, \quad (1)$$

де індекс p означає складову повної поверхневої енергії, яка обумовлена водневими та диполь-дипольними взаємодіями, а індекс d – дисперсійними взаємодіями. Дане рівняння має дві невідомі величини σ_{mz}^d та σ_{mz}^p і для практичного використання необхідні дані контактних кутів для двох різних рідин з відомими поверхневими натягами $\sigma_{жсг}^d$ та $\sigma_{жсг}^p$.

Спочатку була визначена вільна енергія поверхні (ВЕП) дерев'яних зразків без просочення і з просоченням. Виміри проводилися за методом лежачої краплі, як тестові рідини використовували воду і етиленгліколь. При виборі рідин враховувалася можливість адсорбції рідини після формування краплі: 98 % початкового об'єму краплі повинні були бути видними в ході дослідження. На кожному зразку було сформовано 10 крапель, середнє значення наведено в таблиці нижче. За даними крайових кутів була розрахована ВЕП за методом Фоукса. Результати визначення крайового кута змочування тестовими рідинами і визначення відповідних компонентів вільної енергії поверхні деревини сосни та берези наведено у таблиці 1.

Таблиця 1 – Крайовий кут змочування та компоненти вільної енергії поверхні деревини

Деревина	Крайовий кут		Вільна енергія поверхні			
	вода	етиленгліколь	загальна	полярна	дисперсна	
сосна	73,2	42,4	49,6	8,2	41,4	16,5
береза	68,6	41,8	55,4	33,3	22,1	60,1

Процес просочення деревини залежить від поверхневих властивостей, таких як поверхневий і міжфазний натяг, вільна енергія поверхні, адгезія. Ефективність нанесення просочувальних складів, антипіренів, антисептиків і гідрофобізаторів, їх розтікання і прилипання до різних поверхонь обумовлена вільною енергією поверхні, в аспекті полярної і дисперсної частин обох компонентів (модифікатора і поверхні деревини). Однак для визначення ефективного модифікування по відношенню їх нанесення на тверду поверхню необхідно знати ВЕП (на основі двокомпонентної моделі Фоукса) і адгезійні властивості модифікатора.

Для антипірену на основі сумішей сульфатів і фосфатів амонію за допомогою контактного кута і метода Фоукса розраховані полярні і дисперсні компоненти при обробленні деревини (табл. 2).

Таблиця 2 – Крайовий кут змочування та компоненти вільної енергії антипірену

Характеристики ВЕП	Антипірен
Поверхневий натяг, мН/м	22,1
Кут змочування, °	29,0
Полярна складова, мДж/м ²	47,8
Дисперсна складова, мДж/м ²	4,6
Загальна ВЕП, мДж/м ²	52,4
Полярність розчину, %	8,7

Для визначення вільної енергії поверхні антисептиків було виміряно крайовий кут змочування тefлонової пластини та розраховані компоненти ВЕП (табл. 3).

Таблиця 3 – Компоненти вільної енергії антисептиків

Антисептик	Крайовий кут змочування тefлону, θ , °	Вільна енергія, мДж/м ²			Полярність, %
		загальна	полярна	дисперсна	
Полігексаметиленгуанідин фосфат	67,4	34,6	3,6	31,0	10,4
Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметил-бензиламоній хлорид	66,8	33,2	3,1	30,1	9,3
Полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду	71,8	35,7	6,4	29,3	17,9
Полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію	72,2	36,2	6,3	29,9	17,4

Для того, щоб оцінити, наскільки міцні зв'язки між модифікаторами і антипірованою деревиною, необхідно також визначити поверхневу і міжфазну енергію системи. Результати визначення крайового кута змочування модифікаторами і визначення відповідних компонентів вільної енергії поверхні деревини сосни та берези наведено у таблиці 4.

Таблиця 4 – Компоненти вільної енергії поверхні модифікованої деревини

Матеріал модифікований сумішшю сульфатів і фосфатів амонію	Крайовий кут змочування, θ , °	Вільна енергія поверхні, мДж/м ²			Полярність, %
		загальна	полярна	дисперсна	
Полігексаметиленгуанідин фосфат					
сосна	27,8	38,09	3,94	34,15	8,1
береза	27,8	39,12	4,02	35,10	8,2
Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид					
сосна	27,7	28,91	3,31	25,60	8,5
береза	27,6	27,18	3,22	23,96	8,7
Полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду					
сосна	26,3	26,82	2,92	23,90	10,9
береза	26,4	27,44	2,88	25,56	11,3
Полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію					
сосна	26,4	26,20	2,84	23,36	10,8
береза	26,2	28,33	2,77	23,56	11,9

Як показало дослідження, вільна енергія і полярність деревини зменшуються при збільшенні вмісту активної речовини в ній (просоченні).

Розглядаючи захист деревини від вологості на тривалий період, слід врахувати два параметри: крайовий кут змочування по поверхні водою і міжфазний натяг між покриттям і модифікованою деревиною. Чим більше крайовий кут, тим краще проявляються водовідштовхувальні властивості. Останні дослідження міжфазної взаємодії вода-дерево і дерево-покриття показали тенденцію до заміщення фаз, тобто до розриву зв'язків дерево-покриття під дією вологи, що вигідно з точки зору термодинаміки.

Полісилоксани широко застосовуються при виготовленні покриттів для різних поверхонь [5], зокрема, на їх основі виробляються різні лакофарбові матеріали (фарби, просочення, шпаклівки і т. п.). Молекула полісилоксану складається з-SiO-скелета і різних органічних радикалів; деякі метильні радикали замінені складними органічними групами, наприклад ефірами. Такі з'єднання особливо цінні, завдяки високій термічній стабільності. Силоксани мають найменший поверхневий натяг з усіх відомих робочих рідин. У результаті обробки поверхні полісилоксановим розчином поліпшується її термічна стабільність і адгезія, водо-і брудовідштовхувальні властивості за рахунок зменшення поверхневого натягу плівок. Збільшення стабільності поверхні може бути оцінене за допомогою вимірювання крайового кута змочування і поверхневого натягу. Зменшення поверхневого натягу безпосередньо залежить від вмісту диметилосилану кремнію: чим більше груп – $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]$ -, тим менше поверхневий натяг силоксану.

Вплив функціональних груп на термічну стійкість було розглянуто на прикладі двох силоксанів: $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHO}]_n$ – поліетилгідридсилоксан $[(\text{CH}_3)\text{SiO}]_n$ – полідиметилсилоксан у 5 % робочого розчину у гексані.

Були виміряні ВЕП і полярні компоненти для їх розчинів у гексані. Для цього покривали скляну пластину їх розчинами і вимірювали контактний кут. За даними вимірювання на основі моделі Фоукса провели розрахунки ВЕП (табл. 5)

Таблиця 5 – Компоненти вільної енергії гідрофобізаторів

Характеристики ВЕП	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHO}]_n$	$[(\text{CH}_3)\text{SiO}]_n$
контактний кут по воді, °	87,1	81,0
контактний кут по дийодометану, °	44,6	62,0
Полярна складова, мДж/м ²	1,04	2,07
Дисперсна складова, мДж/м ²	37,23	27,42
Загальна ВЕП, мДж/м ²	38,27	32,39
Полярність поверхні, %	2,72	15,34

У результаті проведених досліджень встановлено, що полярність полідиметилсилоксану вище, ніж у поліетилгидридсилоксану та у дерев'яних зразків, крім того, полярність поліетилгидридсилоксану мінімальна серед усіх зразків. У результаті зіставлення даних можна зробити висновок, що поліетилгидридсилоксан буде краще взаємодіяти з деревом, що містить більш високу концентрацію активного компонента, і навпаки, полідиметилсилоксан буде краще наноситися на дерево з мінімальною кількістю просочення, а тому згідно з рівнянням Фоукса-Допре термодинамічна робота адгезії (табл. 6) повинна бути вища:

$$W = 2 \cdot (\sigma_s^d \cdot \sigma_a^d)^{1/2} + 2 \cdot (\sigma_s^p \cdot \sigma_a^p)^{1/2}, \quad (2)$$

де σ_s^p, σ_s^d – полярна і дисперсна складові поверхневої енергії деревини,
а σ_a^p, σ_a^d – полярна і дисперсна складові поверхневої енергії покриття.

Таблиця 6 – Компоненти вільної енергії поверхні модифікованої деревини

Матеріал модифікований сумішшю сульфатів і фосфатів амонію	Термодинамічна робота адгезії, мДж/м ²	
	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHO}]_n$	$[(\text{CH}_3)\text{SiO}]_n$
Полігексаметиленгуанідин фосфат		
сосна	62,69	55,04
береза	59,03	51,88
Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид		
сосна	63,41	55,66
береза	61,69	54,18
Полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду		
сосна	76,67	67,11
береза	74,94	65,61
Полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію		
сосна	85,11	74,44
береза	85,99	75,22

Як видно з табл. 6, найбільшою роботою адгезії до деревини володіє поліетилгидридсилоксан, однак і полідиметилсилоксан показав значні адгезійні властивості до деревини обробленої антипіренами та антисептиками.

Таким чином, збільшення активного компонента (просочення) призводить до зниження ВЕП і полярності поверхні деревини. У результаті комплексного підходу до поверхневих властивостей (вивченню змочуваності, полярності, міжфазного натягу) можна підібрати стабільні покриття для деревини різної якості.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сафин, Р. Г. Основы переработки древесных материалов : учеб. пособие [Текст]. – М. : ГОУ ВПО МГЛУ, 2005. – 196 с. – 1500 пр. – ISBN 5-8135-0287-4.
2. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник для вузов [Текст]. – 2-е изд. перераб. и доп. – М. : Химия, 1988. – 464 с. : ил. – 23700 пр. – ISBN 5-7245-0244-5.

3. Ролдугин, В. И. Физикохимия поверхности [Текст] / В. И. Ролдугин. – Долгопрудный : Издательский дом «Интеллект», 2008. – 508 с. – 1500 пр. – ISBN 978-5-91559-008-2.
4. Козлова, Г. А. Физическая и коллоидная химия. Поверхностные явления : учеб.-метод. пособие [Текст] / [Г. А. Козлова, Е. А. Тиньгаева]. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2012. – 80 с. – 100 пр. – ISBN 978-5-398-00869-2.
5. Микитин, М. К. Химия в реставрации : Справ изд. [Текст]/ М. К. Микитин, Е. П. Мельникова. – Л. : Химия, 1990. – 304 с. – 1500 пр. – ISBN 978-5-398-00869-2.
6. Кинлок, Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология [Текст] : пер. с англ. / Э. Кинлок. – М. : Мир, 1991. – 484 с. – 1860 пр. – ISBN 5-03-002028-4.

Отримано 17.12.2013

Ю. В. ЦАПКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ДРЕВЕСИНЫ

Киевский научно-исследовательский институт судебных экспертиз МЮ Украины

Разработана методика определения составляющих свободной поверхностной энергии твердых тел на основе метода Фоукса, которая позволяет давать количественную оценку дисперсной и полярных составляющих поверхностного натяжения на границе межфазного контакта и служит основой целенаправленного подбора эффективных модификаторов древесины. Приведены результаты исследований свободной поверхностной энергии и их составляющих – полярной и дисперсной для древесины сосны и березы и модификаторов различной природы и структуры. Определение указанных параметров проведено методом тестовых жидкостей. Установлено последовательности смены полярности и соотношение их с основной компонентой в исследованном ряду древесных пород и модификаторов, который согласуются со структурными и функциональными особенностями древесины.

адсорбция свободной поверхностной энергии, дисперсная и полярная составляющая, твердое тело

YURIY TSAPKO

OF SURFACE ENERGY CHARACTERISTICS FOR MODIFICATION OF WOOD

Kiev Research Institute of Forensic Examination of the Ministry of Justice of Ukraine

The method of determining the components of the surface free energy of solids on the basis of Fouks, which can give a quantitative assessment of dispersion and polar components of surface tension on the border contact, and is the basis of purposeful selection of efficient wood modifiers. The results of studies of free surface energy and its components – the polar and disperse wood pine and birch and modifiers of different nature and structure have been given. Determination of these parameters carried out by the test liquids. It has been found out that sequence polarity and value of the main components in the investigated range of tree species and modifiers, which are consistent with the structural and functional characteristics of wood.

adsorption, surface free energy, disperse and polar component, solid

Цапко Юрій Володимирович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник лабораторії криміналістичних видів досліджень Київського науково-дослідного інституту судових експертиз Міністерства юстиції України. Наукові інтереси: дослідження процесів біологічного та термічного руйнування целюлозовмісних матеріалів, захист від зовнішніх агресивних середовищ, процеси створення модифікаторів, модифікованих матеріалів і виробів.

Цапко Юрий Владимирович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории криминалистических видов исследований Киевского научно-исследовательского института судебных экспертиз Министерства юстиции Украины. Научные интересы: исследования процессов биологического и термического разрушения целлюлозосодержащих материалов, защита от внешних агрессивных сред, процессы создания модификаторов, модифицированных материалов и изделий.

Tsapko Yuriy – PhD (Eng.), forensic laboratory species research, Kiev Research Institute of Forensic Examination of the Ministry of Justice of Ukraine. His research interests include the study of biological and thermal destruction of cellulose materials, protection against external corrosive environments, processes of creation modifiers and materials and products.