

Адсорбционные и диэлектрические свойства природного композиционного полимера древесины

Adsorption and dielectric properties of natural composite polymer wood

V.V. SAUSHKIN, N.N. MATVEEV, N.YU. EVSIKOVA, N.S. KAMALOVA

V.V. SAUSHKIN, N.N. MATVEEV, N.YU. EVSIKOVA, N.S. KAMALOVA

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия
Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov
nmtv@vgtl.vrn.ru

Изучено состояние воды в природном полимере – древесине – по ее влиянию на диэлектрические параметры и токи термостимулированной деполяризации (ТСД) адсорбционной системы. Показано, что поверхностные гидроксилы древесины не играют существенной роли в адсорбции воды, и она происходит преимущественно в порах изменяющегося объема. Интерпретация поведения токов ТСД показала, что на начальной стадии поляризованность линейно зависит от величины адсорбции воды, затем эта линейность нарушается, что мы связываем с началом миграционной поляризации.

Ключевые слова: древесина, состояние воды, диэлектрические параметры, токи термостимулированной деполяризации

The state of water in a natural polymer, wood, was studied by its effect on the dielectric parameters and currents of thermostimulated depolarization (TSD) of the adsorption system. It has been shown that surface wood hydroxyls do not play a significant role in the adsorption of water, which occurs mainly in pores of varying volume. Interpretation of the behavior of the TSD currents showed that at the initial stage the polarization linearly depends on the water adsorption value, then this linearity is violated, which we associate with the onset of migration polarization.

Keywords: wood, water state, dielectric parameters, thermally stimulated polarization currents

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-30-32

Проблема взаимодействия полимеров с водой является актуальной и с точки зрения изучения структуры самих полимеров, и с точки зрения их практического применения [1–4]. Объектом изучения в данной работе является вещество древесины, представляющее собой природный полимер. Состояние воды в древесине и характер ее взаимодействия с поверхностью является важным вопросом как для физики конденсированного состояния вообще, так и для физики древесины в частности [1, 5–8].

В качестве методов исследования нами применены методы классической гравиметрии, диэлектрической спектроскопии и метод токов ТСД. В качестве объекта исследования использованы мелкодисперсные образцы древесины сосны с размерами частиц в интервале от 0,25 до 0,5 мм и микротомные срезы толщиной 100 мкм. Как известно [9, 10], вещество древесины сосны имеет наиболее простое строение, и при такой степени дисперсности стенки клеток существенно не нарушены, т.е. сохраняют свои естественные адсорбционные свойства, и, вместе с тем, все клетки доступны парам адсорбата.

Предэкспериментальная подготовка образцов проводилась в два этапа: сушка при атмосферном давлении и температуре (375 ± 2) К и в вакууме при температуре (325 ± 1) К, что соответствует ГОСТ 16483.7-71 [11]. Постоянство массы образца достигалось через 30–35 часов сушки при атмосферном давлении и после 10–17 часов сушки в вакууме. Остаточное давление газов над образцом в конце сушки составило $p \approx 1,33$ Па. Предварительно методом ртутной порометрии высокого давления определена удельная поверхность данного образца древесины $S_{уд} = (2,3 \pm 0,4)$ м²/г.

Изотермы адсорбции определены методом классической гравиметрии [12]. При измерениях диэлектрических свойств и токов ТСД использован герметичный конденсатор специальной конструкции [13].

Изотермы адсорбции-десорбции воды определены при ступенчатом изменении давления паров адсорбата над адсорбентом. При каждом заданном значении давления система выдерживалась для достижения адсорбционного равновесия не менее двух часов. В

течение всего эксперимента поддерживалась постоянная температура образца $T = (307 \pm 0,1)$ К.

Изотермы адсорбции-десорбции воды при $T = 307$ К показаны на рис. 1 как функция отношения массы адсорбата к массе адсорбента α_i от относительного давления p_i/p_s (p_s – давление насыщающих паров воды при данной температуре).

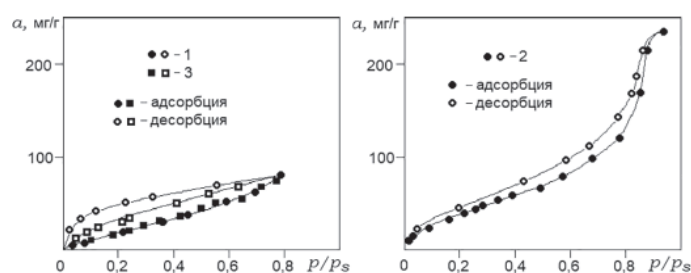


Рис. 1. Изотермы адсорбции и десорбции воды на древесине сосны при температуре 307 К. 1 – вакуумно-сухой образец; 2 – образец, высушенный при температуре 295 К; 3 – образец, модифицированный формальдегидом.

Формальное применение БЭТ-теории [12] к адсорбционной ветви изотермы дает оценку емкости монослоя воды на данном образце древесины $a_m = 20,1$ мг/г или $a_m = 14,5$ молек/нм² при энергетической константе $c = 10$. Оценка теплоты адсорбции дала величину 5,7 кДж/моль, что почти на порядок меньше теплоты конденсации воды (43,7 кДж/моль). Низкие значения c и теплоты адсорбции указывают на слабое взаимодействие молекул воды с веществом древесины [14–16].

Десорбционная ветвь изотермы располагалась значительно выше адсорбционной, причем адсорбционный гистерезис простирался во всей исследованной области относительных давлений ($0 \leq p_i/p_s \leq 0,8$) вплоть до самых малых значений. Гистерезис при низких давлениях обусловлен набуханием частиц, сопровождающим адсорбцию [14], и связан с необратимой деформацией структуры древесины [7, 10].

Изотермы адсорбции воды на древесине, полученные при более низких температурах, сохраняют все особенности рассмотренных изотерм с той лишь разницей, что абсолютные значения сорбции при одинаковых значениях p_i/p_s оказываются более высокими, что соответствует общим закономерностям процесса адсорбции.

Интересный результат получен для образца, который после насыщения водой высушивался при температуре $T = 295$ К. При такой температуре не происходит полная дегидратация образца и, как следствие, полное «схлопывание» стенок клетки (рис. 1, кривая 2) [11]. В этом случае наблюдается, во-первых, значительное поглощение воды в области больших давлений. Во-вторых, петля гистерезиса становится уже (в сравнении с кривой 1). В-третьих, в области давлений $p_i/p_s < 0,04$ изотерма становится обратимой. Это обстоятельство подтверждает предположение об ответственности процесса набухания за гистерезис сорбции при низких давлениях.

Согласно известным представлениям, усадку и набухание древесины можно существенно снизить (на 40–80%) путем прямой обработки ее в сухом состоянии газообразным формальдегидом. При этом протекает реакция, затрагивающая гидроксильные группы целлюлозы и лигнина, приводящая к образованию поперечных метиловых связей [17–19], что может снизить деформируемость древесины и повлиять на адсорбционный гистерезис в области малых давлений. Действительно, модифицирование древесины газообразным формальдегидом сказалось на кривой гистерезиса (рис. 1, кривая 3), но, вопреки ожиданию, в области низких давлений необратимость сорбции не уменьшилась, а, напротив, возросла. Вероятно, это объясняется тем, что полимерные звенья или простое отложение формальдегида могли образовать жесткую структуру адсорбента, то есть уменьшить необратимость деформации. Этот же механизм мог повлиять на увеличение пористости или повлиять на структуру пор. Образец мог стать агломерированным, и тогда набухание играет относительно малую роль, а главной причиной гистерезиса при низких давлениях является активированное прохождение молекул в более широкие полости через образовавшиеся сужения.

Методом диэлектрической спектроскопии измерены диэлектрическая проницаемость ϵ' и фактор диэлектрических потерь ϵ'' системы древесина – вода в диапазоне частот внешнего электрического поля (0,05–3) МГц в температурном интервале (100–300) К [20, 21]. Измерения проведены для пяти состояний образца: высушенного по ГОСТу [11] и при дозировках адсорбированной воды в количествах 5,6; 10,8; 16,5; 21,7 мг/г.

Характерно, что в дегидратированном образце наблюдается релаксационный процесс, проявляющийся в виде экстремума температурной зависимости диэлектрических потерь, который с дальнейшим увеличением гидратации образца увеличивается (рис. 2).

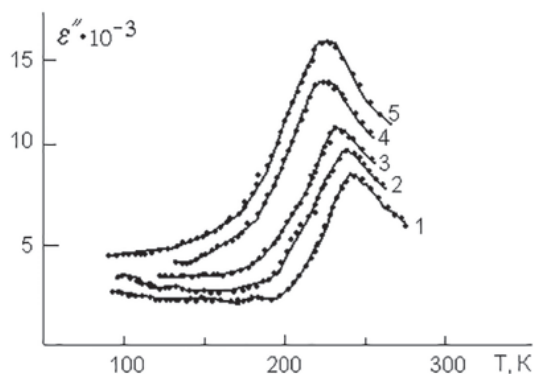


Рис. 2. Температурная зависимость фактора диэлектрических потерь древесины ($\nu = 50$ кГц) при различной адсорбции воды: 1 – дегидратированный образец; 2 – 5,6; 3 – 10,8; 4 – 16,5; 5 – 21,7 мг/г.

Температурная и частотная области проявления максимума зависимости $\epsilon''(T)$ и достаточно высокое значение энергии активации этого процесса (76 кДж/моль) указывает на относительно прочное закрепление релаксаторов в образце. Максимум потерь в высушенном образце можно было бы объяснить релаксационным процессом в компонентах вещества древесины [22, 25]. Но следует иметь в виду, что используемые условия подготовки образца не способствуют полному удалению воды из образца. Повышение

температуры вакуумной подготовки выше 325 К приводит не только к более полному удалению воды, но и к сухой перегонке древесины, что изменяет ее естественные адсорбционные свойства [23]. На основании экспериментальных данных мы предполагаем, что наблюдаемые процессы в дегидратированном образце связаны с оставшейся водой, которая ответственно за поглощение энергии электрического поля, и она достаточно прочно закреплена в адсорбенте.

Измерение диэлектрических потерь гидратированной системы показало отсутствие поглощения энергии в области температур (150–200) К, где на радиочастотах обычно проявляется процесс, связанный с релаксацией молекул воды, адсорбированных на поверхностных гидроксиллах [6, 7, 22, 23]. На этом основании можно предположить, что поверхностные ОН-группы древесины не играют существенной роли в адсорбции воды, которая, на наш взгляд, происходит преимущественно в порах изменяющегося объема.

Перед измерением токов ТСД [24] образец поляризовался во внешнем постоянном электрическом поле напряженностью $E = 50$ кВ/см при температуре $T = (293 \pm 1)$ К в течение 30 минут и затем охлаждался до азотных температур с постоянной скоростью $\beta = 4$ К/мин. Для удаления инжекционных зарядов с обкладок измерительного конденсатора они перед измерением токов ТСД закорачивались на 10 минут, после чего образец нагревался со скоростью, равной скорости охлаждения. При этом сигнал подавался на вход двухкоординатного самописца. Термограммы токов ТСД получены для значений адсорбции 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 БЭТ-монослоя (рис. 3).

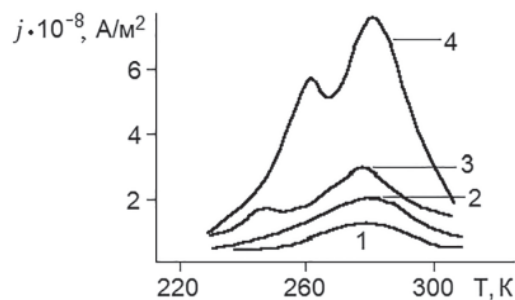


Рис. 3. Термограммы токов ТСД в древесине сосны при различной адсорбции воды: 1 – 5,6; 2 – 10,8; 3 – 16,5; 4 – 21,7 мг/г.

С началом адсорбции воды на термограмме токов ТСД появляется релаксационный максимум при температуре (276 ± 1) К, температурное положение которого не зависит от величины адсорбции, а зависимость величины поляризованности регистрируемого процесса носит линейный характер вплоть до заполнения в 0,5 БЭТ-монослоя ($\approx 10,8$ мг/г). При адсорбции в 0,75 БЭТ-монослоя и выше регистрируется процесс при $T_1 = (243 \pm 1)$ К, температурное положение которого смещается вплоть до $T_2 = (260 \pm 1)$ К при заполнениях, близких к монослойному ($\approx 21,7$ мг/г). Энергия активации, определенная по методу Гарлика, практически не зависит от величины адсорбции и равна $\epsilon_a = 23$ кДж/моль. При заполнениях более 0,5 монослоя линейность зависимости поляризованности от величины адсорбции нарушается, что интерпретируется нами как появление второго максимума, вклад которого в интегральную поляризованность и приводит к отклонению от линейной зависимости. Механизм поляризованности в этом случае может быть связан с образованием кластеров, участвующих в миграционной поляризации.

На основании результатов, полученных прямыми экспериментами по изучению адсорбционных свойств изучаемых материалов, можно сделать вывод, что при диэлектрических измерениях природных биокмполитов необходимо учитывать влияние адсорбированных молекул воды на результаты диэлектрических измерений, так как в объеме этих материалов существует капиллярно конденсированная влага, удаление которой весьма затруднительно в связи со спецификой структуры и состава образца.

Литература

1. Вода в полимерах: пер. с англ. / под ред. С. Роуланда. – М.: Мир, 1984. – 544 с.
2. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1978. – 544 с.

3. Адсорбция паров воды полиамидной пленкой и релаксационные свойства адсорбированных молекул / В.С. Воишев, Н.Н. Матвеев, Н.К. Блинова, Б.В. Котов, А.Н. Праведников // Доклады Академии наук СССР. – 1984. – Т. 275, № 1. – С. 102–106.
4. Релаксационные переходы кристалл-кристалл в природных полимерах / Н.Н. Матвеев, Э.Г. Некрасова, В.В. Постников, В.В. Саушкин // Релаксационные явления в твердых телах: тезисы докладов школы-семинара, Воронеж, 23–26 февраля 1993 г. / Воронежский политехнический институт. – Воронеж, 1993. – С. 108–109.
5. Колосовская, Е.А. Физические основы взаимодействия древесины с водой / Е.А. Колосовская, С.Р. Лоскутов, Б.С. Чудинов. – Новосибирск: Наука, 1989. – 216 с.
6. On One Approach to the Analysis of IR-Spectra of Heterostructures of Natural Origin / N.S. Kamalova, V.V. Saushkin, V.V. Postnikov, V.I. Lisitsyn, N.N. Matveev // OAJ Materials and Devices. – 2019. – Vol. 4, № 1. – P. 51. – DOI: 10.23647/ca.md20191506.
7. Исследование влияния импульсного магнитного поля и адсорбированной воды на свойства древесины методом инфракрасной спектроскопии / В.В. Саушкин, Н.Н. Матвеев, В.В. Постников, Н.С. Камалова, В.И. Лисицын, Н.Ю. Евсикова, К.В. Жужукин, Х.Т. Нгуен // Лесотехнический журнал. – 2018. – Т. 8, № 2 (30). – С. 222–232. – DOI: 10.12737/article_5b24061b468a19.01199073.
8. Вода в дисперсных системах: монография / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураева, Ф.Д. Овчаренко, В.В. Саушкин [и др.]. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
9. Москалева, В.Е. Строение древесины и его изменение при физических и механических воздействиях / В.Е. Москалева; отв. ред. В.Е. Вихров; Акад. наук СССР, Ин-т леса. – М.: АН СССР, 1957. – 165 с.
10. Чудинов, Б.С. Вода в древесине / Б.С. Чудинов. – Новосибирск: Наука СО, 1984. – 296 с.
11. Уголев, Б.Н. Древесиноведение и лесное товароведение / Б.Н. Уголев. – М.: МГУЛ, 2007. – 351 с.
12. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауэр. – М.; Л.: Иностран. лит. 1948. – 752 с.
13. А.с. 1195289 СССР, МКИЗ G01R 27/26. Устройство для измерения диэлектрических параметров. / В.В. Саушкин, И.В. Жиленков. СССР. – 3740662/24-21; заявл. 07.03.84; опубл. 30.11.85. Бюл. № 44. – 3 с.
14. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
15. Исследование физических свойств древесины и древесных материалов / А.Л. Гутман, А.В. Демидов, О.П. Иванова, Б.М. Кумицкий, Н.Н. Матвеев, Э.Г. Некрасова, В.В. Саушкин // Строение, свойства и качество древесины: материалы симпозиума Координационного совета по современным проблемам древесиноведения, Москва–Мытищи, 13–17 ноября 1990 г. / редкол.: А.Я. Любавская [и др.]; Московский лесотехнический институт. – М.; Мытищи, 1990. – С. 160–166.
16. Термополяризационный эффект в полосных структурах гетерогенных систем / В.И. Лисицын, Н.С. Камалова, Н.А. Саврасова, И.П. Бирюкова, Б.М. Кумицкий, В.В. Саушкин // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2013. – Т. 77, № 8. – С. 1180.
17. Уокер, Д.Ф. Формальдегид / Д.Ф. Уокер. – М.: Госхимиздат, 1957. – 608 с.
18. Воздействие импульсного магнитного поля на подвижность макромолекул в биокompозите / Н.С. Камалова, В.В. Постников, В.В. Саушкин, Н.Н. Матвеев // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – № 1. – С. 154–155.
19. Возникновение электрических полей термического происхождения в древесине / Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова, В.И. Лисицын, Н.Н. Матвеев, В.В. Постников, Н.А. Саврасова, В.В. Саушкин // Проблемы и перспективы лесного комплекса: материалы межвузовской научно-практической конференции, Воронеж, 26–27 мая 2005 г. / ВГЛТА. – Воронеж, 2005. – Т. 1. – С. 169–175.
20. Саушкин, В.В. Состояние воды в древесине: адсорбционные и диэлектрические свойства / В.В. Саушкин, Э.Г. Некрасова, Н.Н. Матвеев // Совершенствование сушильной технологии и техники и кооперация в производстве оборудования для сушки древесины: материалы Всесоюзной научно-технической конференции. – Архангельск, 1990. – С. 103–107.
21. Оценка влияния флуктуаций температуры на пожаробезопасность лесных массивов / Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова, В.И. Лисицын, В.В. Саушкин // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика: сборник научных трудов по материалам международной заочной научно-практической конференции. – Воронеж, 2014. – № 3, ч. 4 (8–4). – С. 69–72.
22. Торговников, Г.И. Диэлектрические свойства древесины / Г.И. Торговников. – М.: Лесн. пром-сть, 1986. – 128 с.
23. Возможности ИК-спектроскопии при анализе микроструктуры композитов на основе древесины / Н.Н. Матвеев, Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова, В.В. Саушкин // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика: сборник научных трудов по материалам международной заочной научно-практической конференции. – Воронеж, 2017. – Т. 5, № 5 (31). – С. 115–119.
24. Некрасова, Э.Г. Электрическая релаксация молекул воды, адсорбированных древесиной / Э.Г. Некрасова, В.В. Саушкин, Н.Н. Матвеев // Релаксационные процессы в диэлектриках: межвузовский сборник научных трудов / ВПИ. – Воронеж, 1990. – С. 133–136.
25. Исследование надмолекулярной структуры целлюлозы по отклику на воздействие неоднородного температурного поля / Н.Н. Матвеев, Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова, В.В. Саушкин // Лесотехнический журнал. – 2014. – Т. 4, № 4 (16). – С. 106–115.
26. Пироэлектрический эффект в природном биокompозите целлюлозе / Н.Н. Матвеев, В.В. Саушкин, Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова, В.И. Лисицын // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика: сборник научных трудов по материалам международной заочной научно-практической конференции. – Воронеж, 2018. – Т. 6, № 7 (43). – С. 169–174.