

Формализованная модель поляризации биополимерного композита в неоднородном температурном поле

Formalized model of polarization of a biopolymer composite in an inhomogeneous temperature field

Н.Н. МАТВЕЕВ, В.И. ЛИСИЦЫН, Н.С. КАМАЛОВА, Н.Ю. ЕВСИКОВА

N.N. MATVEEV, V.I. LISITSYN, N.S. KAMALOVA, N.YU. EVSIKOVA

Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

viktor-lisicyn@yandex.ru

В статье представлена сформированная в рамках классической термодинамики формализованная модель механизма поляризации в слое древесины в неоднородном температурном поле. Модель является базовой для вычислительного эксперимента по определению параметров кинетики микроструктуры древесины на основе данных измерения разности потенциалов, возникающей в образце в неоднородном температурном поле.

Ключевые слова: биополимерный композит, микроструктура, явление поляризации, неоднородное температурное поле, разность потенциалов

The article presents a formalized model built according to classical thermodynamics that describes the polarization mechanism in a layer of wood in an inhomogeneous temperature field. The model provides the basis for a computational experiment to determine the parameters of the kinetics of the wood microstructure based on the measurement data of the potential difference that occurs in a sample in a non-uniform temperature field.

Keywords: biopolymer composite, microstructure, polarization phenomenon, inhomogeneous temperature field, potential difference

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-34-36

При создании новых композитов широко используются природные целлюлозосодержащие материалы, например, древесина [1–4]. Для выбора оптимальных решений задач в области конструирования материалов с определенными свойствами на базе природных высокомолекулярных композитов важно понимание динамики изменения их микроструктуры под воздействием внешних факторов. Поэтому, несмотря на то, что компоненты древесины достаточно хорошо изучены, исследования свойств целлюлозы и других составляющих этого природного композита продолжаются [5–9]. Среди физико-химических методов структурного анализа, применяемых для изучения надмолекулярной структуры природных и синтетических полимеров, много средств неразрушающего контроля [10–13]. В работах [14–16] было показано, что для исследования надмолекулярной структуры кристаллизующихся полимеров можно использовать явление поляризации в неоднородном температурном поле. Такой метод не только сохраняет уникальную надмолекулярную структуру, но и расширяет наши представления о термополяризации в сложных высокомолекулярных композитах, естественного происхождения в том числе. Изменение температуры – наиболее распространенный фактор воздействия окружающей среды, поэтому разработка фундаментальной концепции механизмов конформации длинных молекул в условиях устойчивого градиента температуры – одна из актуальных проблем современных технологий в области создания материалов с заданными свойствами.

Целью работы является создание формализованной модели для исследования микроструктуры биополимерного композита древесины по отклику на действие температурного градиента. Для достижения поставленной цели в рамках классической термодинамики решается задача по формированию модельных соотношений с параметрами, которые определяются из экспериментальных данных измерения разности потенциалов, возникающей в образце древесины при поляризации в неоднородном температурном поле.

Экспериментальная часть

Экспериментально исследовалось явление поляризации в образцах древесины, помещенных в неоднородное температурное поле, методика создания которого описана в работе [17]. Объектами исследования были микротомные срезы древесины березы цилиндрической формы площадью s и толщиной h порядка нескольких сотен микрон. В процессе измерения образцы (1) (см. рис. 1) помещались между двумя массивными измерительными электродами (2 и 3), толщина которых значительно превышала толщину слоя h , причем верхний электрод был снабжен теплоотводом, а боковая поверхность древесины теплоизолирована с помощью специально изготовленного ограничителя (4).

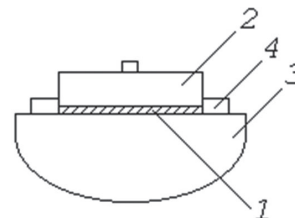


Рис. 1. Плоский конденсатор измерительной ячейки: 1 – микросрез древесины; 2 – верхний измерительный электрод; 3 – нижний электрод; 4 – ограничитель.

Нижний электрод нагревался с постоянной скоростью β , его температура менялась с течением времени по линейному закону $T_1 = T_0 + \beta t$. Температура верхнего электрода при этом определялась по соотношению [18]:

$$T_2 = T_1 + \frac{2\beta h}{\lambda_0 s} (c_3 m_3 + c_0 m_0), \quad (1)$$

где c_3 – удельная теплоемкость материала электродов; m_3 – масса верхнего электрода; λ_0 , c_0 и ρ_0 – теплопроводность, теплоемкость и плотность образца соответственно. Из-за слабой теплопроводности

вещества древесины в образце формировалось неоднородное температурное поле с градиентом вдоль его толщины:

$$\frac{\Delta T}{h} = \nabla T = \frac{2\beta}{\lambda_0 s} (c_3 m_3 + c_0 m_0). \quad (2)$$

Соотношение (2) показывает, что формирование градиента температуры ∇T вдоль толщины микросреза в эксперименте происходит контролируемо и определяется скоростью нагрева нижнего электрода, материалом и конструкцией измерительной ячейки, теплоемкостью, теплопроводностью и массой микросреза древесины. Если с течением времени отклонение зависимости $T_1(t)$ от линейного закона минимально (см. рис. 2, где прямая линия построена методом наименьших квадратов при относительном отклонении от данных эксперимента, не превышающем 3%), то величину градиента температуры можно считать постоянной.

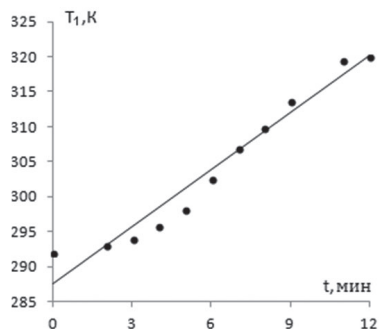


Рис. 2. Динамика изменения температуры нижнего электрода.

При наличии градиента температуры ∇T в древесине, в силу значительной величины коэффициента теплового расширения лигнина, стимулируются пьезоэлектрический и пирозлектрический эффекты в кристаллитах целлюлозы и формируется разность потенциалов, которая, в свою очередь, способствует поляризации боковых групп макромолекул аморфной части целлюлозы [19, 20]. Таким образом, отклик биокompозита на наличие градиента температуры постоянной величины вдоль толщины может быть зарегистрирован путём измерения разности потенциалов. Причем разность потенциалов не является постоянной величиной, а изменяется с течением времени нелинейно, обнаруживая переходный характер (кружки на рис. 3). Понимание кинетики микроструктуры при отклике на действие неоднородного температурного поля во многом способствовало бы развитию технологий в области формирования материалов с определенными свойствами на основе природных композитов.

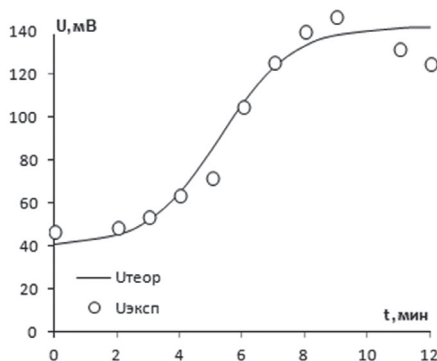


Рис. 3. Сопоставление результатов вычислительного эксперимента с данными измерений.

Формализованное моделирование

Очевидно, что отклик такого высокомолекулярного биокompозита как природная древесина на постоянный перепад температуры носит комплексный характер, и поляризованность образца $P_{i\sigma}$ определяется как сумма четырех слагаемых, сопоставимых по порядку величины [21]:

$$P_{i\sigma} = - \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} d_{ijk} c_{jkl} \mu_{ml} \alpha dT + \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} \gamma_i h dT + \Delta P_{in} + P_{\sigma}, \quad (3)$$

где d_{ijk} – тензор пьезоэлектрических модулей; c_{jkl} – константы упругой жесткости; μ_{ml} – отношение модуля Юнга лигнина к модулю Юнга целлюлозы; α – коэффициент теплового расширения лигнина; γ_i – пирозлектрический коэффициент целлюлозы;

ΔP_{in} – изменение ориентационной поляризованности в боковых полярных группах макромолекул аморфной части целлюлозы и гемичеселлюлозы в возникающем электрическом поле; P_{σ} – дипольная ориентационная поляризованность молекул воды в порах древесины.

При стационарном потоке тепла в тонком слое биокompозита можно считать, что коэффициенты d_{ijk} , c_{jkl} , μ_{ml} , α и γ_i слабо зависят от температуры, тогда (3) переписывается в виде:

$$P_{i\sigma} = -d_{ijk} c_{jkl} \mu_{ml} \alpha \Delta T + \gamma_i \Delta T + \Delta P_{in} + P_{\sigma}. \quad (4)$$

Изменение ориентационной поляризованности ΔP_{in} образца древесины при постоянном перепаде температуры ΔT вдоль толщины слоя в среднем прямо пропорционально изменению числа частично свободных боковых групп некристаллической части ΔN макромолекул целлюлозы: $\Delta P_{in} = p_i \Delta N$, где p_i – усредненный дипольный момент боковых групп некристаллической части макромолекул целлюлозы. ΔP_{in} может быть определен из конформации макромолекулы.

Термодинамическая вероятность поляризации W также пропорциональна доле относительно свободных боковых групп $W \sim \Delta N/N$ (N – число макромолекул, которое предполагается неизменным в отсутствии химических реакций) и определяется по известному соотношению Больцмана для энтропии

$$k_B dW/W = -dS = -dQ/T \quad (5)$$

С учетом низкой теплопроводности древесины λ в приближении стационарности потока при величине неоднородности температурного поля ΔT количество теплоты, переносимое через площадь s образца за элементарный промежуток времени dt , можно оценить как

$$\delta Q = \lambda s \Delta T dt / h \quad (6)$$

Тогда для относительного изменения числа поляризованных групп получим соотношение

$$d(\Delta N)/\Delta N = -\lambda s \Delta T dt / (hT). \quad (7)$$

Введем в (7) обозначение $\mu \equiv \lambda s \Delta T / (hT)$. Поскольку размерность вводимой физической величины μ обратно пропорциональна времени, то логично предположить, что она характеризует частоту реализации такого события, как ориентация диполей аморфной части целлюлозы. В таком случае абсолютная величина μ будет уменьшаться с увеличением ΔN , так как число молекул в образце ограничено. Поэтому с большой долей вероятности можно утверждать, что $\mu = \mu_0 - \chi \Delta N$, где μ_0 – интенсивность ориентационных процессов в аморфной части целлюлозы; χ – не зависящий от времени параметр, характеризующий степень уменьшения μ . С учетом описанных предположений, из соотношения (7) получаем дифференциальное уравнение:

$$d(\Delta N)/\Delta N = -(\mu_0 - \chi \Delta N) dt, \quad (8)$$

которое решается аналитически с начальными условиями $t = t_0$ и $\Delta N = \Delta N_0$.

Решение уравнения (8) дает возможность оценить $\Delta P_{in} = p_i \Delta N$:

$$\Delta P_{in} = \frac{\mu_0 P_0 \exp(-\mu_0(t-t_0))}{\mu_0 + \chi P_0 (\exp(-\mu_0(t-t_0)) - 1) / p_i}, \quad (9)$$

где введено обозначение $P_0 \equiv p_i \Delta N_0$.

Тогда формирующаяся в сухом образце с течением времени разность потенциалов в приближении плоского конденсатора будет определяться соотношением:

$$U_s = U_{dp} + \frac{U_0 \exp(-\mu_0(t-t_0))}{1 + \eta (\exp(-\mu_0(t-t_0)) - 1)}, \quad (10)$$

где U_{dp} – разность потенциалов, формируемая пьезоэлектрическим и пирозлектрическим откликом кристаллической части целлюлозы; U_0 – зависящая от начальной поляризованности биокompозита разность потенциалов; $\eta = \chi P_0 / (\mu_0 p_i)$ – безразмерный параметр, который определяется особенностями процессов стабилизации состояния надмолекулярной структуры биокompозита.

Результаты исследования влияния влажности древесины на процессы поляризации в неоднородном температурном поле [22] показали, что разность потенциалов в образце с влажностью ϕ можно моделировать соотношением

$$U = U_s [1 + \phi k / (\epsilon_i (1 - \phi))], \quad (11)$$

где $k = m_0 p_i^2 N_A / (3 M V k_B T)$ (M – молярная масса воды, m_0 – масса сухой древесины, N_A – число Авогадро).

Соотношения (10) и (11) служат основой формализованной модели для оценки параметров микроструктуры сложного биополимерного композита – древесины. Определяемыми в вычислительном эксперименте в рамках предложенного подхода параметрами являются U_0 , μ_0 , η и U_{dp} . Для древесины березы влажностью 40% эти параметры составили: $U_0 = 1$ мВ; $\mu_0 = 0,87$ с⁻¹; $\eta = 0,0098$; $U_{dp} = 40$ мВ. Оценка проводилась методом минимизации среднего отклонения экспериментальных данных от модельной кривой. Сопоставление полученной в результате вычислительного эксперимента модельной зависимости разности потенциалов, возникающей в образце биокompозита в неоднородном температурном поле, от времени с данными экспериментальных измерений представлено на рис. 3.

Таким образом, в работе предложена формализованная модель отклика сложного биополимерного композита – древесины – на действие температурного градиента. Параметры модели имеют конкретный физический смысл. Модель базируется на существующем представлении о составе и надмолекулярной структуре композита, а основные соотношения получены в рамках классической термодинамики впервые. Предложенная модель реализуется путем вычислительного эксперимента по нахождению параметров и может быть использована для систематизации данных о термостимулированной поляризации биокompозитов, имеющих кристаллическую и аморфную фазы.

Литература

1. Камалова Н.С., Постников В.В. Физические основы модифицирования древесины: монография. Воронеж: ФГБОУ ВО «ВГЛУ», 2019. 164 с.
2. Gutiérrez T.J., Alvarez T.J. Cellulosic materials as natural fillers in starch-containing matrix-based films: a review // *Polymer Bulletin*, 2017, т. 74, №6, с. 2401–2430.
3. Михайлов А.И., Каплун Л.Д., Кузина С.И., Шилова И.А., Кузнецов Е.А., Сажин А.А. Эффективные экологически безопасные процессы химической переработки древесины в волокнистые композиционные материалы // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)*, 2004, т. XLVIII, №3, с. 70–79.
4. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе / Под ред. Л.А. Алешиной, В.А. Гуртова, Н.В. Мелех. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. 240 с.
5. Жбанков Р.Г., Козлов П.В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1983. – 296 с.
6. Боголицын К.Г., Лунин В.В. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 492 с.
7. Карманов А.П., Беляев В.Ю., Марченко Т.А., Кочева Л.С., Монаков Ю.Б. Топологическая структура макромолекул природного лигнина березы // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 2002, т. 44, №2, с. 233–238.
8. Врублевская В.И., Матусевич В.О., Кузнецова В.В. Обоснование механизма взаимодействия компонентов древесины с влагой // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*, 2017, №3 (357), с. 152–163.
9. Koide M., Henniges U., Rosenau T., Wataoka I., Urakawa H., Kajiwara K. Intrinsic characteristics of cellulose dissolved in an ionic liquid: the shape of a single cellulose molecule in solution // *Cellulose*, 2019, т. 26, №4, с. 2233–2242.
10. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Генъш К.В., Колосов П.В. Методы исследования древесины и ее производных: Учебное пособие / Под ред. Н.Г. Базарновой. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
11. Хвилюзов С.С., Боголицын К.Г., Гусакова М.А., Зубов И.Н. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК-Фурье-спектроскопии // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – №9–1. – С. 87–90.
12. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: уч. для вузов. СПб.: Лань, 2010. 624 с.
13. Максимов Э.А., Пашаев Б.Г., Раджабов М.Р. Определение конформации и размеров макромолекул ПЭГ в системах вода-ПЭГ-NaOH методом вискозиметрии // *Журнал физической химии*, 2021, т. 95, №1, с. 57–62.
14. Матвеев Н.Н., Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Саушкин В.В. Исследование надмолекулярной структуры целлюлозы по отклику на воздействие неоднородного температурного поля // *Лесотехнический журнал*, 2014, №4 (16), с. 106–115.
15. Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Черных А.С. Оценка флуктуаций параметров микроструктуры целлюлозы в древесине в неоднородном температурном поле // *Пластические массы*, 2017, №7–8, с. 42–43.
16. Матвеев Н.Н., Борисова Н.И., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. Термополяризационный эффект в линейном полиэтиленоксиде при кристаллизации из расплава // *Физика твердого тела*, 2018, т. 60, вып. 10, с. 1911–1915.
17. Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Постников В.В., Янковский А.В. Методика получения неоднородного температурного поля для исследования поляризационных эффектов в кристаллизующихся полимерах. Физика диэлектриков (Диэлектрики – 2004): материалы 10 Международной конференции, Санкт-Петербург, 23–27 мая 2004 г. / Отв. ред.: Ю.А. Гороховатский. СПб, 2004, с. 295–297.
18. Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Постников В.В., Матвеев Н.Н. Возникновение неоднородного температурного поля при температурном сканировании кристаллизующихся полимеров // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*, 2007, т. 7, №3, с. 99–102.
19. Матвеев Н.Н., Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Коротких Н.И. Роль кристаллитов целлюлозы в поляризации биополимерного композита – древесины в неоднородном температурном поле // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*, 2013, т. 77, №8, с. 1185.
20. Matveev N.N., Kamalova N.S., Evsikova N.Yu., Litvinova Yu.A., Litvinova L.A. The mechanism of the appearance of a potential difference in the natural high-molecular heterostructures by natural temperature changes // *Ferroelectrics*, 2018, vol. 536, issue 1, p. 187–193.
21. Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Саушкин В.В. Процесс возникновения разности потенциалов в тонком слое древесины при устойчивом перепаде температуры вдоль его толщины // *Лесотехнический журнал*, 2017, т. 7, №2 (26), с. 19–26.
22. Матвеев Н.Н., Постников В.В., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. Контроль влажности биокompозита в неоднородном температурном поле // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения (INTERMATIC-2015)*. М.: МИРЭА, 2015, т. 15, №2, с. 172–174.