

ПРИМЕНЕНИЕ ФОРМАЛИЗОВАННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ БИОКОМПОЗИТОВ

© 2016 г. Н.С. КАМАЛОВА, Н.Ю. ЕВСИКОВА, Н.Н. МАТВЕЕВ, В.В. ПОСТНИКОВ

ФГБОУ ВО Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова
e-mail: rc@icmail.ru

Физико-механические свойства сложных биокomпозитных материалов (таких, например, как древесина), во многом определяются надмолекулярной структурой их волоконобразующей компоненты (целлюлоза в древесине). При этом исследование микроструктуры последней сопряжено с рядом трудностей. Во-первых, ее формирование в композите происходит под влиянием слабоструктурируемых составляющих (аморфный лигнин в древесине). Во-вторых, выделение этой составляющей из композита для исследования чревато существенным изменением ее свойств. Кроме того, анализ результатов наблюдений затруднен еще и потому, что отклик композита на любое внешнее воздействие носит комплексный характер.

В настоящей работе предлагается способ наблюдения изменений надмолекулярной структуры целлюлозы непосредственно в образцах древесины по результатам электрических измерений и их анализа с помощью формализованного моделирования.

В качестве параметра, характеризующего отклик надмолекулярной структуры целлюлозы на внешнее воздействие, удобно выбрать относительное изменение концентрации ее кристаллитов, определяемой как

$$\delta = \frac{\Delta n}{n}, \quad (1)$$

где Δn – изменение концентрации кристаллической фазы n целлюлозы в результате отклика биокomпозита на внешнее воздействие. Таким воздействием может быть, например, постоянная неоднородность температуры вдоль одного из линейных размеров образца. Если образец представляет собой тонкий слой, такую неоднородность можно создать медленным нагреванием одной из его плоскостей с постоянной скоростью β . [1]. При таких условиях нагрева вследствие весьма низкой температуропроводности композита на противоположных его плоскостях (при толщине образца l_0) возникает перепад температур [2]

$$\Delta T = K_{yc} l_0 \beta, \quad (2)$$

где K_{yc} – коэффициент пропорциональности, контролирующей условия проведения эксперимента.

Поскольку кристаллическая целлюлоза и аморфный лигнин (выступающий в роли «наполнителя») имеют разные коэффициенты расширения, неоднородное температурное поле в образце стимулирует деформацию (сжатие) кристаллита целлюлозы, которое с учетом (2) также будет зависеть от β :

$$\Delta x = -\alpha \Delta T x = -\alpha K_{yc} l_0 \beta x, \quad (3)$$

где α – коэффициент расширения наполнителя.

Тогда, моделируя зависимость концентрации кристаллитов от расстояния до центра кристаллизации как $n = n_0 \exp(-x/x_k)$ (x_k - размер кристаллита целлюлозы) [2], можно получить соотношение, показывающее функциональную зависимость параметра δ от скорости β :

$$\ln \delta = \ln \frac{\Delta n}{n} = \alpha K_{yc} \frac{l_0^2}{x_k} \beta . \quad (4)$$

Кристаллиты целлюлозы обладают пьезо- и пирозлектрическими свойствами, поэтому их деформация приводит к возникновению в образце электрического поля термического происхождения, оценочное выражение для разности потенциалов вдоль толщины слоя которого [3-5]:

$$U = U_0 \delta . \quad (5)$$

Здесь $U_0 = A_R K_{yc} l_0^2 \beta$; $A_R = \frac{(d_R c_R \mu_R \alpha - \gamma_R) n_0}{\epsilon_R \epsilon_0}$ - характеризует пьезо- и пиро-

электрические свойства целлюлозы ($\epsilon_R, \gamma_R, d_R, c_R$ - экспериментально полученные максимальные значения составляющих тензоров диэлектрической проницаемости, пирозлектрического коэффициента, пьезоэлектрических модулей и модуля Юнга для древесины в радиальном направлении соответственно, μ_R - отношение модуля Юнга лигнина к модулю Юнга целлюлозы, ϵ_0 - электрическая постоянная). Из соотношений (1)-(5) можно аналитически оценить изменение надмолекулярной структуры целлюлозы:

$$\delta = \frac{U}{U_0} , \quad (6)$$

если определить параметр U_0 .

Однако, создание режима с постоянной скоростью нагрева сопряжено с рядом трудностей.

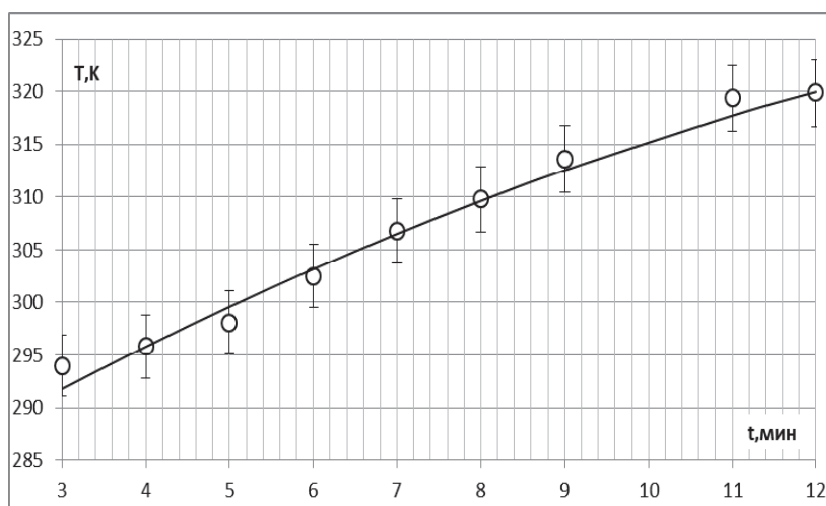


Рис. 1. Типичная зависимость температуры нижней плоскости слоя от времени при температурном сканировании.

На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость температуры от времени. Очевидно, что она не является линейной. В рамках формализованного подхода зависимость скорости нагрева от времени в линейном приближении можно моделировать как

$$\beta(t) = \beta(1 - \chi t) , \quad (7)$$

где χ -параметр линейной формализации. На рис. 1 результат моделирования показан сплошной линией. Хорошая согласованность экспериментальных данных с результатами моделирования методом линейной регрессии наступает, когда χ составляет 2,8% от β . При этом выражение (5) приобретает вид:

$$U(t) = U_0 \exp((1 - 2\chi t) \ln \delta) (1 - \chi t) \quad (8)$$

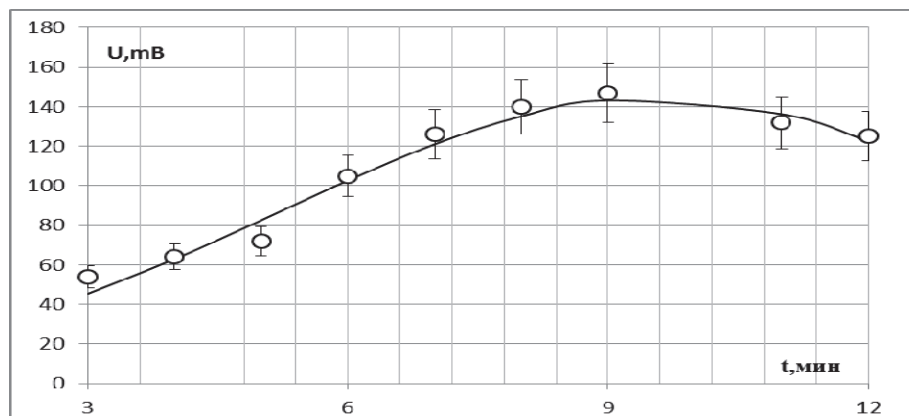


Рис. 2. Изменение разности потенциалов в тонком слое ($l_0 \sim 100$ мкм) древесины березы влажностью около 40%. при термическом сканировании.

На рис. 2 приведены данные измерений $U(t_i)$. Полученные с помощью линейной регрессии U_0 и δ , при сопоставлении результатов измерений (точки) и рассчитанной зависимости (8) (кривая) позволяют оценить A_R из соотношения:

$$A_R = \frac{U_0}{K_{yc} l_0^2 \beta} \quad (9)$$

Таким образом, с помощью формализованного моделирования можно оценить изменение надмолекулярной структуры целлюлозы в древесине δ и параметр A_R , характеризующий пьезо- и пирозлектрические свойства кристаллитов целлюлозы в древесине с помощью электрических измерений при наличии неоднородности температуры в слое без какого-либо химического воздействия и разрушения структуры композита.

В заключение необходимо отметить, что подобный формализованный подход может лечь в основу экспериментального мониторинга влияния внешних воздействий на изменение концентрации кристаллитов, которая в свою очередь у многих полимерных композитов не только природного, но и искусственного происхождения является показателем, напрямую связанным с такими их характеристиками как прочность, твердость и износостойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеев Н. Н., Постников В. В., Саушкин В. В. Поляризационные эффекты в кристаллизующихся полимерах. Воронеж: ВГЛТА, 2000. С.170
2. Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Матвеев Н.Н., Постников В.В. Новый подход к определению степени кристалличности целлюлозы в древесине // Известия РАН, сер. Физическая. – 2010, Т. 74, № 9, с. 1373-1374.
3. 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 РАН, сер. Физическая.. – 2013, Т. 77, № 8, с. 1185.
4. Коротких Н.И., Матвеев Н.Н., Камалова Н.С. Электрические поля термического происхождения в кристаллизующихся полимерах // Известия РАН, сер. Физическая. – 2010, Т. 74, № 9, с. 1370-1372.