

Яремчук Л.А.
Нощенко Г.В.
Національний лісотехнічний
університет України, м. Львів

ВИЗНАЧЕННЯ СТІЙКОСТІ АДГЕЗІЙНОГО
КОНТАКТУ ОЛІЙНОЇ КОМПОЗИЦІЇ ДО
ДЕРЕВИНИ

УДК 684.59. 678.027

В даній роботі досліджена здатність льняної олії створювати деревини, базуючись на значеннях поверхневого натягу льняної олії та поверхневої енергії деревини. Величина поверхневого натягу льняної розрахована методом парахора. Міжфазовий натяг між льняною олією і поверхнею деревини розрахована згідно рівняння Джирифалко-Гуда. Розрахована робота адгезії льняної олії до поверхні деревини. Одержані значення роботи адгезії позитивні, про що свідчить стійкість адгезивного контакту.

Ключові слова: деревина, захисно-декоративне покриття, льняна олія, поверхневий натяг, адгезія.

Постановка проблеми. До використання екологічно безпечних і відновлюваних матеріалів, у виробничій сфері, з кожним роком все більше зростає увага. В цьому контексті, актуальним видається дослідження рослинних олій, в якості «зелених» плівкоутворюючих полімерів для створення лакофарбових матеріалів[1].

Особливий інтерес викликають висихаючі олії, оскільки, вони потребують мінімальної хімічної модифікації перед використанням.

Висихаючі олії здавна широко використовуються, як самостійні опоряджувальні матеріали та в рецептурах інших лакофарбових матеріалів, однак їх взаємодія з поверхнею деревини досконало не вивчена. Такі дослідження можуть зробити науково і технологічно обгрунтовану підготовку олійного матеріалу і деревинної підкладки до створення якісного захисно-декоративного покриття.

Одним із найважливіших параметрів захисно декоративного покриття, який характеризує стійкість адгезійного контакту поверхні деревини з поверхнею лакофарбового матеріалу (рослина олія) є міжфазний поверхневий натяг.

Мета роботи. Визначення поверхневого натягу льняної олії та поверхневої енергії деревинних підкладок для встановлення адгезійного контакту.

Методика проведення досліджень. Міжфазний поверхневий натяг на поверхні розділу деревина-олія ($\sigma_{рт}$) визначається вільною енергією поверхні деревини ($\sigma_{тг}$) і поверхневим натягом олії ($\sigma_{рг}$) згідно рівняння:

$$\sigma_{рт} = \sigma_{тг} - \sigma_{рг} \cos\theta - Q \quad (1)$$

де: Q – тиск набухання, θ – крайовий кут змочування.

$$\theta = \arccos[2(\sigma_{тг}/\sigma_{жг})^{0,5} - 1], \quad (2)$$

Міжфазовий натяг на поверхні розділу деревина – масло визначається рівнянням Джирифалко-Гуда:

$$\sigma_{жг} = \sigma_{тг} + \sigma_{жг} - 2\Phi(\sigma_{тг}\sigma_{жг})^{1/2}, \quad (3)$$

Φ – параметр взаємодії фаз, що дотикаються

$$\Phi = [4(V_{т}V_{р})^{1/3}]/[(V_{т}^{1/3} + V_{р}^{1/3})^2], \quad (4)$$

$V_{т}$ та $V_{р}$ – молярні об'єми твердого тіла та рідини

Робота адгезії обчислюється за рівнянням:

$$W_a = \sigma_{гг} + \sigma_{жг} - \sigma_{жт}, \quad (5)$$

Контакт олії з деревиною буде стійким за умови, якщо робота адгезії набуває додатних значень.

З метою визначення поверхневих натягів деревини і олії не одноразово проводились дослідження. При цьому, одержані експериментальні дані, відносно величини вільної енергії поверхні як деревини, так і поверхневого натягу олії, а також крайового кута змочування, часто відрізняються та можуть викликати протиріччя. Різні величини поверхневої енергії олій і особливості змочування ними поверхні деревини можна пояснити їх різним складом, який залежить від умов проростання [2, 3], методів добування і обробки [3].

У зв'язку з цим, доцільно розрахувати вільну енергію поверхні лляної олії виходячи із її хімічного складу, використовуючи метод парахора [2], який для речовин, що не утворюють водневі зв'язки дає розходження розрахункового значення з експериментальним не більше 5%, а для неполярних органічних рідин не більше 1 – 2%. При цьому, викликає цікавість розрахунок крайового кута змочування і роботи змочування деревини, використовуючи розрахункові значення поверхневого натягу лляної олії.

Для розрахунку приймається до уваги тільки тригліцеридний склад олії і не враховується вміст ефірних олій, пігментів і других речовин, які містяться в невеликій кількості. Такий підхід дає можливість оцінити величину поверхневого натягу зумовлену основними компонентами, вміст яких під час добування олії, його рафінації і навіть термічної обробки (полімеризації) практично не змінюється. Це дає можливість одержати деяку «буферну» величину поверхневого натягу лляної олії, відносно якої експериментальні величини можна розрахувати як такі, що відхилились від ідеального значення. Таке відхилення може бути наслідком впливу природних або додатково внесених чи утворених, в процесі обробки, поверхнево активних речовин.

Поверхневий натяг рідкої суміші на межі з їх парами може бути розрахований за формулою [3,4].

$$\sigma_{гг} = \left(\sum D_i (\rho_i x_i - \rho_v y_i) \right)^n \quad (6)$$

де: P_i – парахор і-го компоненту; ρ_i – кількість моль речовин в одиниці об'єму рідкої фази; ρ_v – кількість моль речовин в одиниці об'єму парів; x_i – мольна доля і-го компоненту в рідкій фазі; y_i – мольна доля і-го компоненту в газовій фазі; n – коефіцієнт близький до 4.

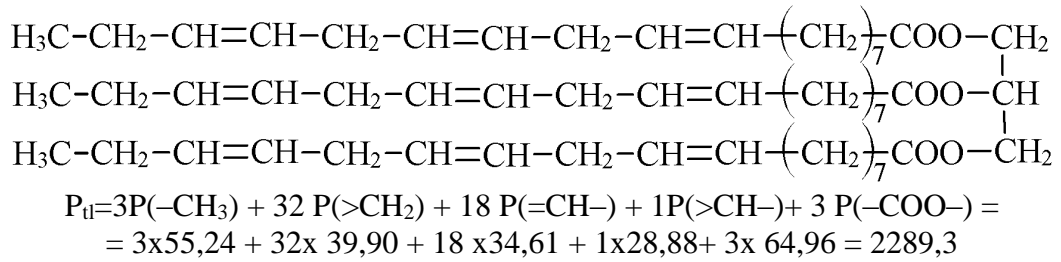
Враховуючи незначну випаровуваність тригліцеридів при атмосферному тиску і температурі використання рослинних олій ($t=20\pm 2^\circ\text{C}$) в якості лакофарбових матеріалів, величину $\rho_i x_i$ можна прийняти значно більшою від величини $\rho_v y_i$, внаслідок чого рівняння можна спростити.

$$\sigma_{гг} = \left(\sum D_i \rho_i x_i \right)^n \quad (7)$$

Парахор кожного компоненту рідкої суміші P_i можна розрахувати знаючи його хімічну будову, оскільки відомо, що парахор хімічного з'єднання рівний сумі атомних долів парахора.

На прикладі двох тригліцеридів – трилінолетана гліцерину, який має найбільш складну хімічну будову, в порівнянні з іншими основними тригліцеридами лляної олії, і на прикладі тристеарата гліцерину, який має більш просту хімічну будову, пропонується розрахунок парахору трилінолетату гліцерину P_{ll} .

Скорочена структурна формула трилінолетату гліцерину.

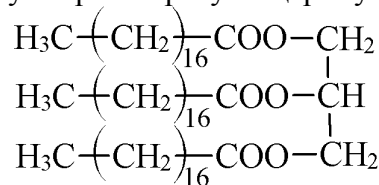


Таблиця 1

Розрахунок парахору трилінолетату гліцерину P_{tl} .

Група атомів	Парахор групи атомів [307]	Кількість груп атомів в молекулі
$-\text{CH}_3$	55,24	3
$>\text{CH}_2$ (n=1-11)	39,90	32
$=\text{CH}-$	34,61	18
$>\text{CH}-$	28,88	1
$-\text{COO}-$ (етер)	64,96	3

Приклад розрахунку парахору тристеарату гліцерину (P_{ts})
 Скорочена структурна формула тристеарату гліцерину:



$$\begin{aligned}
 P_{\text{ts}} &= 3P(-\text{CH}_3) + 48P(>\text{CH}_2) + 2P(=\text{CH}-) + 1P(>\text{CH}-) + 3P(-\text{COO}-) = \\
 &= 3 \times 55,24 + 48 \times 39,90 + 2 \times 34,61 + 1 \times 28,88 + 3 \times 64,96 = 2394,6
 \end{aligned}$$

Таблиця 2

Розрахунок парахору тристеарату гліцерину (P_{ts})

Група атомів	Парахор групи атомів [307]	Кількість груп атомів в молекулі
$-\text{CH}_3$	55,24	3
$>\text{CH}_2$ (n=12-20)	40,11	48
$>\text{CH}_2$ (n=1-11)	39,90	2
$>\text{CH}-$	28,88	1
$-\text{COO}-$ (етер)	64,96	3

За прикладом попередніх розрахунків в роботі проведені розрахунки парахор інших тригліцеридів лляної олії (табл. 3).

Враховуючи парахор кожного компонента тригліцеридів лляної олії поверхневий натяг суміші можна представити наступним виразом:

$$\sigma_{\text{жг}} = (\sum P_i \rho_i x_i)^n = (\rho_i \sum P_i x_i)^n = [(\rho/M) \sum P_i x_i]^n, \quad (8)$$

Для розрахунку поверхневого натягу лляної олії необхідно розрахувати її середньочисельну молярну масу:

$$\begin{aligned}
 M = \sum M_i x_i &= 807,3 \times 0,07115 + 891,5 \times 0,04338 + 885,5 \times 0,1825 + 879,4 \times 0,1712 + \\
 & 873,4 \times 0,5318 = 873,1 \text{ (г/моль)}
 \end{aligned}$$

Розрахунок поверхневого натягу лляної олії:

$$\sigma_{жг} = [(0,938/873)(2159,9 \times 0,07115 + 2394,6 \times 0,04338 + 2352,7 \times 0,1825 + 2321,0 \times 0,1712 + 2289,3 \times 0,5318)]^4 = 37,41 \cdot 10^{-3} \text{ (мДж/м}^2\text{)}$$

Таблиця 3

Розрахунок парахор тригліцеридів лляної олії

Тригліцерид	Вміст тригліцериду в олії*, % по масі	Вміст тригліцериду в олії, мольні %	Молярна маса тригліцериду, г/моль	Парахор тригліцериду
Трипальмитат	6,580	7,115	807,3	2159,9
Тристеарат	4,430	4,338	891,5	2394,6
Триолеат	18,51	18,25	885,5	2352,7
Трилінолеат	17,25	17,12	879,4	2321,0
Триліноленат	53,21	53,18	873,4	2289,3

Слід відзначити, що одержана величина поверхневого натягу лляної олії близька до величини поверхневого натягу рафінованих рослинних олій [5]. Відомо, що навіть лакофарбові матеріали, які у своєму складі містять олії, мають не високий поверхневий натяг на межі з повітрям (25-35 мДж/м²). Тому вони добре змочують різноманітні поверхні [1,2,4]. Це підтверджує передбачення, що поверхневий натяг рафінованої лляної олії визначається, в основному, тільки тригліцеридами.

Для перевірки взаємодії лляної олії з деревиною виконаний розрахунок кута змочування деревини лляною олією.

$$\theta = \arccos[2(\sigma_{тр}/\sigma_{жг})^{0,5} - 1] \quad (9)$$

Розрахунок проведений для деревини бука:

$$\theta = \arccos[2(\sigma_{тр}/\sigma_{жг})^{0,5} - 1] = \arccos[2(34,53 / 37,41)^{0,5} - 1] = 22,9 \text{ (град)}$$

У більшості випадків вільна поверхнева енергія деревини знаходиться в діапазоні 40-55 · 10⁻³ мДж/м² [2,3,5], але може приймати значення поза інтервалу, в залежності від оброблення, вологості, часу зберігання та інших факторів.

Якщо параметр взаємодії Ф в рівнянні Жирифалко-Гуда (3), який близький до одиниці, прийняти рівним одиниці, тоді одержимо рівняння для обчислення міжфазового натягу

$$\sigma_{жг} = \sigma_{тр} + \sigma_{жг} - 2(\sigma_{тр}\sigma_{жг})^{1/2}, \quad (10)$$

Приклад обчислення міжфазового натягу олія-деревина бука за рівнянням (10):

$$\sigma_{жг} = 34,53 \cdot 10^{-3} + 37,41 \cdot 10^{-3} - 2(34,53 \cdot 10^{-3} \times 37,41 \cdot 10^{-3})^{1/2} = 0,058 \cdot 10^{-3} \text{ (Дж/м}^2\text{)}$$

Приклад обчислення роботи адгезії для контакту олія-деревина бука на повітрі за рівнянням (5):

$$w_a = 34,53 \cdot 10^{-3} + 37,41 \cdot 10^{-3} - 0,058 \cdot 10^{-3} = 72,002 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$$

Для оцінки лляної олії за здатністю змочувати поверхню, важливо, щоб кут змочування, розрахований рівнянням (1) при наближенні значення поверхневої енергії деревини до 37,41 · 10⁻³ мДж/м² прямував до нуля. Також слід відзначити, що при величині вільної енергії поверхні деревини більшій від 37,41 · 10⁻³ мДж/м² рівняння (1) не має вирішення. Це пов'язане з тим, що при таких співвідношеннях вільної енергії поверхні деревини і поверхневого натягу лляної олії має місце необмежене розтікання рідини по

поверхні твердого тіла. Таким чином, навіть рафінована лляна олія, яка характеризується більшим поверхневим натягом, повинна добре змочувати більшість порід деревини. Більше того, нерафіновані олії, які характеризуються ще меншим поверхневим натягом [3] будуть добре змочувати деревину у якій поверхнева енергія менша за $37,41 \cdot 10^{-3}$ мДж/м².

Тверді тіла розрізняються за значеннями поверхневої енергії Гіббса, яка тим більша, чим більша твердість матеріалу і чим вища його температура плавлення. Всі тіла умовно розділені на дві групи: з високою і низькою поверхневою енергією. Деревина відноситься до низько енергетичних матеріалів, поверхневою енергією менше 50 мДж/м² [3]. Поверхнева енергія твердих тіл може бути визначена змочуванням поверхні тестовими рідинами (метод Зісмана), який має широке використання енергетичної оцінки деревинних матеріалів. Практично цю величину, знаходять екстраполяцією залежності: $\cos\theta = f(\sigma_p)$ до значення $\cos\theta = 1$ [3,5].

Таблиця 4

Адгезійний контакт лляної олії з деревиною

Порода деревини	Поверхностное натяжение, 10^{-3} , Дж/м ²	Міжфазовий натяг деревина-олія, $\sigma_{жт}$, 10^{-3} (Дж/м ²)	Робота адгезії, w_a , 10^{-3} Дж/м ²
Дуб	32,07	0,21	69,3
Бук	34,53	0,058	72,0
Сосна	21,13	2,31	56,2
Ялина	55,50	1,78	91,1

Поверхнева енергія Гіббса твердих тіл, які використовуються в якості підкладки для ЛФМ, визначає такі важливі властивості, як змочування і розтікання, адгезійну міцність та інші.

Висновки. Поверхнева енергія лляної олії обчислена виходячи з хімічного складу олії за складовими парами груп атомів та густиною дорівнює $37,41 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Для деревини з поверхневою енергією більшою за $37,41 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² спостерігатися повне розтікання лляної олії по її поверхні. Робота адгезії при покритті поверхні деревини лляною олією на повітрі має додатні значення, що свідчить про стійкість адгезійного контакту лляної олії з деревиною.

Література

1. G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective // Materials Today V.16, I.9, 2013, P.337–343.
2. V.M.Popa, A.Gruia, D.N.Raba, D.Dumbrava. Fatty acids composition and oil characteristics of linseed (*Linum Usitatissimum* L.) from Romania // Journal of Agroalimentary Processes and Technologies 2012 , 18(2), p.136 – 140.
3. Онегин В.И. Формирование лакокрасочных покрытий древесины / В.И. Онегин. – Л.: Изд-во Лен. ун-та, 1983. – 148 с.
4. В.Р.Trevisan, L.A.G.Golcalves, M.C.Chiu Study of variation of physical properties of crude and refined vegetable oils // 13-th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering December 05-10, 2010, MG, Brazil.
5. Яремчук Л. А. Дослідження впливу модифікованої лляної олії на адгезійну міцність покриттів дерев'яних конструкцій / Л. А. Яремчук // Науковий вісник НУБіП України. – Київ, 2013. – Вип. 185, ч. 2. – С. 250-255.

Yremchuk L.A., Noshenko G.V. Determination of firmness of adhesion contact of oily compositions to wood

This study analyses of linseed oil ability to coat wood substrates based on the free energy of linseed oil and wood surfaces. The value of surface free energy for linseed oil calculated based on the parachor method. The interfacial tension in the surface between the linseed oil and wood was calculated according to the Girifalco-Good equation. For the work was used the literature values of wood surface energy, which calculated by Zissman method or Young-Dupre equation. Work of adhesion of linseed oil on wood substrates was calculated. Obtained values of work of adhesion are positive magnitude, indicating the stability of these surfaces contacts.

Keywords: wood: protective and decorative coatings, linseed oil, surface tension, adhesion

References

- 1.G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective // *Materials Today* V.16, I.9, 2013, P.337–343.
- 2.V.M.Popa, A.Gruia, D.N.Raba, D.Dumbrava. Fatty acids composition and oil characteristics of linseed (*Linum Usitatissimum* L.) from Romania // *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies* 2012 , 18(2), p.136 – 140.
3. Onegin VI Formation of coatings Wood / VI Onegin. - L .: Publishing House of Leningrad. University Press, 1983. - 148 p.
- 4.4. B.P.Trevisan, L.A.G.Golcalves, M.C.Chiu Study of variation of physical properties of crude and refined vegetable oils // 13-th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering December 05-10, 2010, MG, Brazil.
- 5.5. Yaremchuk LA The influence of modified linseed oil coatings on the adhesion strength of wooden structures / L. Yaremchuk // *Scientific Herald NUBiP Ukraine*. - Kyiv, 2013. - Vol. 185, ch. 2. - P. 250-255.