

УДК 674.08

С. С. Утгоф, аспирант (БГТУ)

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В УПЛОТНЕННОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМ СПОСОБОМ ДРЕВЕСИНЕ ОЛЬХИ

В статье представлены результаты термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и микроскопического исследования уплотненной древесины ольхи. Целью исследований была идентификация химических и механических изменений древесины в результате ее пьезотермообработки. Результаты термогравиметрического анализа позволили выполнить обоснование изменения свойств древесины в процессе уплотнения термомеханическим методом. Полученные результаты позволили выбрать критерий оценки степени пластификации древесины.

The article presents the results of thermogravimetric analysis, IR spectroscopy, and microscopic examination of the densified alder wood. Purpose of the research was the identification of chemical and mechanical changes resulting from its piezothermal treatment. The results of thermogravimetric analysis were used to execute substantiation changes in wood properties during compaction. The obtained results allowed to choose the criterion for assessing the degree of wood plastification.

Введение. В настоящее время одной из задач лесной и деревообрабатывающей промышленности Республики Беларусь является рациональное и комплексное использование лесосырьевых ресурсов. Одним из решений данной задачи является снижение расхода древесины твердолиственных пород, путем замещения ее уплотненной древесиной мягких лиственных пород, в том числе и в паркетном производстве [1]. В ранее проводившихся научных работах, авторами предлагается ряд способов улучшения физико-механических свойств древесины мягких лиственных пород различными методами [2, 3, 4]. Основным их недостатком является трудоемкость и энергоемкость процессов, а также применение токсичных химических составов. В предлагаемом способе уплотнения древесины не применяются химические составы, улучшение физико-механических свойств происходит только под воздействием высоких температур и давления, что делает технологию безвредной для человека и окружающей среды.

Основная часть. Целью данной работы является определение химических и механических изменений древесины ольхи в результате пьезотермообработки. Для оценки химических изменений, происходящих в древесине в процессе уплотнения, применяли дифференциально-термогравиметрический (ДТГ) и термогравиметрический (ТГ) анализы с использованием термоаналитической системы TGA/DSC-1 HT/319 METTLER TOLEDO Instruments.

Термогравиметрия (ТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Экспериментально получаемая кривая зависимости изменения массы от температуры (называемая термогравиметрической кривой или термограммой) позволяет судить о термостабильности и составе образца в началь-

ном состоянии, о термостабильности и составе веществ, образующихся на промежуточных стадиях процесса, и о составе остатка, если таковой имеется [5].

ДТГ – математическая дифференциальная кривая изменения массы. Она является производной по температуре (времени) от функции изменения веса исследуемого вещества $dP/dT = f(T)$, т. е. производной от $P = f(T)$ [6]. По кривой ДТГ можно более точно определить температуры начала и конца реакции, а по пику ДТГ кривой – температуру максимальной скорости реакции.

Образцы нагревали в программированном режиме в специальных термовесах до температуры 500°C и графически записывали изменение массы изучаемого вещества P в зависимости от температуры и времени нагрева в виде характерной термогравиметрической кривой (ТГ-кривая). Изменение массы образца записывали непрерывно в функции температуры, которая составляла температуру камеры печи.

Ранее проведенное термогравиметрическое исследование образцов натуральной и уплотненной древесины позволило определить их отличие на химическом уровне и предположить механизм пластификации древесины в процессе уплотнения [7]. Основным отличием является изменение количественного соотношения связей различной термостабильности вследствие изменения пространственного строения макромолекул лигнина: под воздействием высокой температуры (110°C) в присутствии влаги (8%): происходит реакция первичной конденсации с участием бензил-спиртовых гидроксильных групп и свободных радикалов. Наиболее известна реакция сшивки с участием бензильного спиртового гидроксила и ароматического ядра с образованием относительно термоустойчивых внутри- и межмолекулярных алкиларильных С-С-связей (рис. 1).

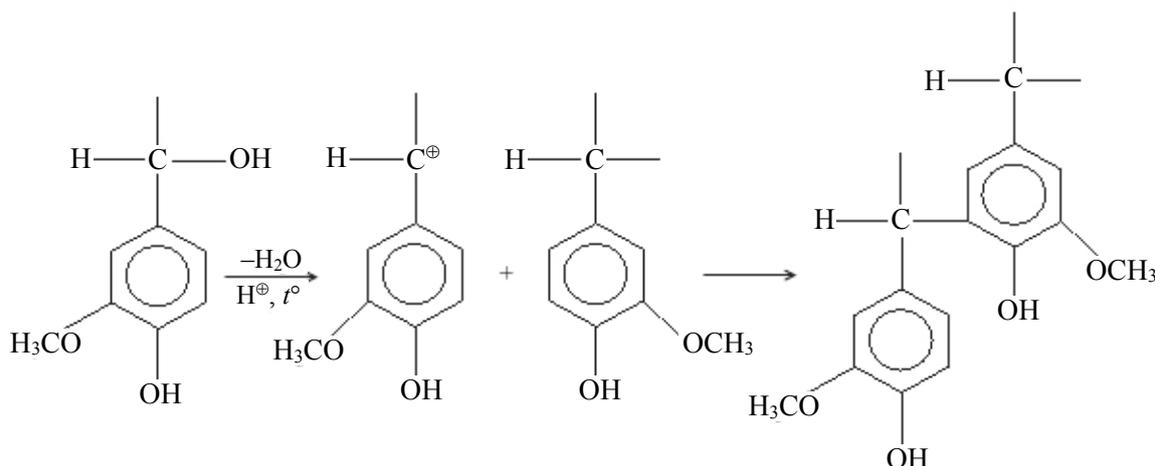


Рис. 1. Схема реакции сшивки с участием бензилового спиртового гидроксила и ароматического ядра

Эту реакцию считают наиболее представительной в процессе конденсационного формирования трехмерной сетки во всем объеме вещества лигнина. В результате реакций конденсации термостабильность лигнина увеличивается [8]. Следовательно, стабильность размеров уплотненной древесины зависит от количества образовавшихся в результате реакций конденсации новых связей в макромолекуле лигнина.

В качестве критерия оценки степени пластификации древесины можно принять энергию активации термоокислительной деструкции. Энергия активации термоокислительной деструкции – избыток энергии необходимый для разрушения химических связей, образующих основную цепь полимера, под воздействием тепла и кислорода воздушной среды.

Кривые ТГ позволяют определить энергию активации термоокислительной деструкции (E_d),

которую рассчитывали с использованием метода Бройдо, применяемого к пиролизу целлюлозы и основанного на двойном логарифмировании [6, 9]. Этот метод расчета был усовершенствован в работе [10] и в настоящее время широко используется для изучения зависимости механических свойств полимеров от их химического состава и строения.

Для проведения исследования была изготовлена навеска натуральной и уплотненной древесины. Древесина уплотнялась при температуре 110°C под давлением 20 Н/мм² в течение 1 мин. Навеска уплотненной древесины составляла 10,3–10,5 мг, скорость нагревания 5°C/мин. ТГ – кривые записывали в интервале температур 25–500°C. Температуру для расчета E_d определяли по экстремуму на кривой ДТГ. Результаты термогравиметрического анализа уплотненной древесины представлены на рис. 2.

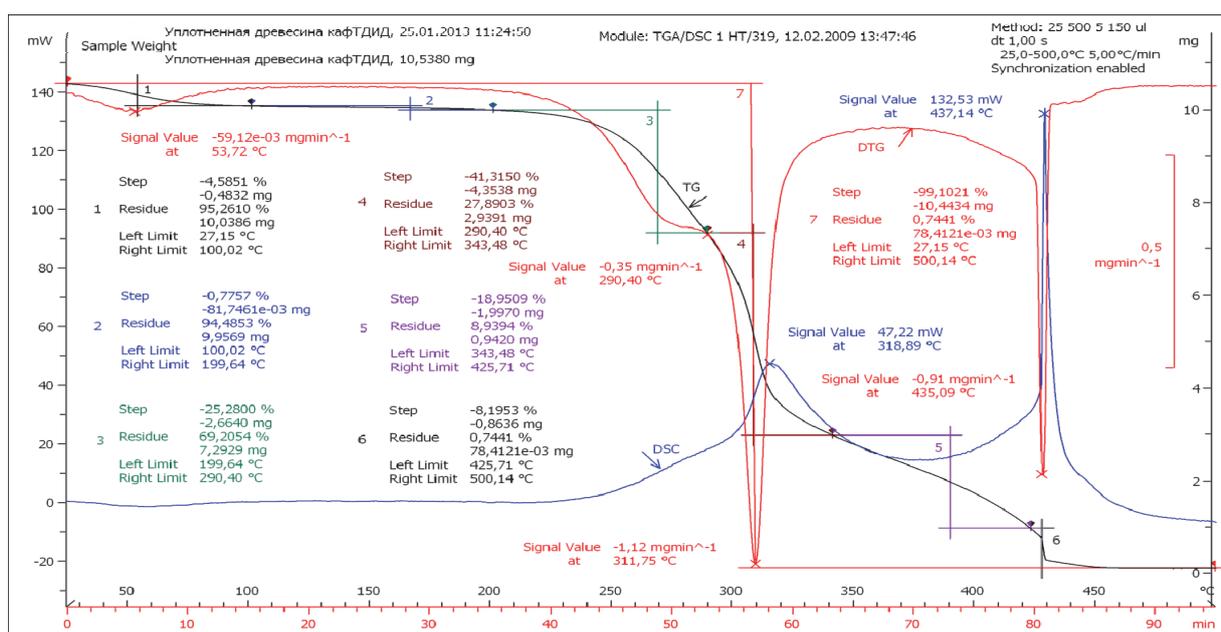


Рис. 2. Дериватограмма образца из уплотненной древесины ольхи

Показано, что эффективная энергия активации термоокислительной деструкции (E_d) термопластических полимеров как в жидкой (в расплаве), так и в твердой (пленке, волокне и т. п.) фазах является универсальным и высокочувствительным параметром. Параметр E_d возрастает при частичной сшивке макромолекул полимера. Параметр E_d , при прочих равных условиях, является мерой устойчивости полимера к термоокислительной деструкции. Поэтому чем больше степень сшивки, тем выше значение E_d . Расчет E_d , основанный на математической обработке кривой ТГ с использованием достаточно точного для полимеров метода двойного логарифмирования Бройдо, выполняется по формуле 1 [9]

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = -\frac{E_d}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}, \quad (1)$$

где Δm – потеря массы образца, % при каждой из температур внутри интервала разложения вещества; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \cdot 10^3$ кДж/моль · К.

Условием применимости метода Бройдо является первый порядок реакции разложения, что справедливо для многих полимеров [6]. Потеря массы вещества является процессом 1-го порядка ($n = 1$), если соблюдается линейность зависимости $\ln^{100}/100 - \Delta m$ от T , К. Зная потерю массы (Δm) образца при температуре T , графически строили линию, в которой E_d выражалась тангенсом угла наклона логарифмической зависимости Δm от T [9, 10]. Тогда значение энергии активации деструкции в кДж/моль находим по формуле (2)

$$E_d = \text{tg}\varphi \cdot R. \quad (2)$$

Обработку результатов эксперимента, заключающуюся в выполнении математического преобразования кривой потери массы ТГ (ДТГ), выполняли в Excel. Ниже приведены графики логарифмической зависимости Δm от T (рис. 3, 4).

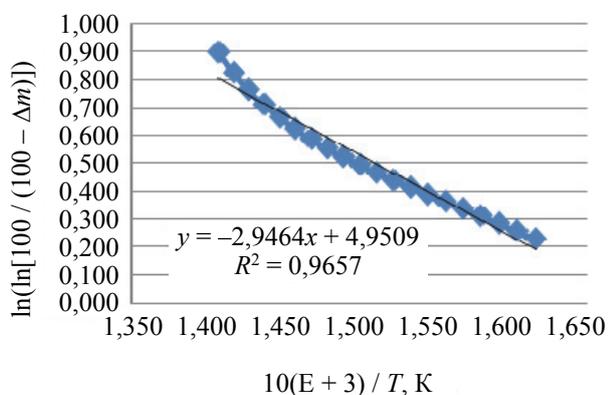


Рис. 3. Логарифмическая зависимость Δm от T при термической деструкции натуральной древесины ольхи

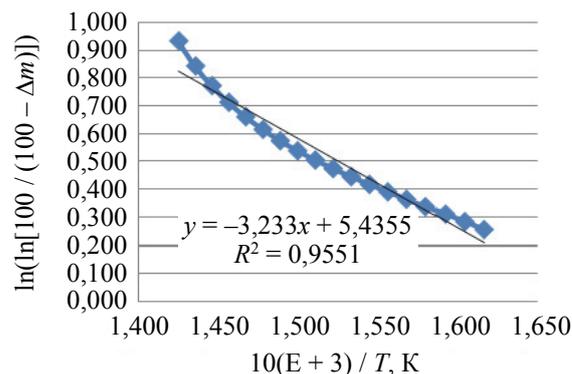


Рис. 4. Логарифмическая зависимость Δm от T при термической деструкции уплотненной древесины ольхи

Следовательно, энергия активации термоокислительной деструкции уплотненной древесины превышает энергию активации натуральной древесины на 12,5%, что свидетельствует об увеличении стабильности лигнина после обработки древесины уплотнением.

Уплотнение древесины мягких лиственных пород можно проводить на позиционном оборудовании или на прокатных станках. При уплотнении древесины на прокатных станках сокращается время теплового воздействия на древесину, которое способствует процессу пластификации древесины (в зависимости от конструкции оборудования).

Следовательно, необходимо проведение дополнительных исследований влияния длительности теплового воздействия на древесину для обоснования технологии проката древесины мягких лиственных пород.

Для проведения исследований по уплотнению древесины методом проката с целью определения оптимальной продолжительности теплового воздействия приняли древесину ольхи толщиной 2,0 мм.

Переменными факторами являются время прогрева древесины и время прессования. Уплотнение древесины проводилось при температуре 110°C и под давлением 20 Н/мм².

Контролируемыми параметрами являются степень уплотнения и энергия активации термоокислительной деструкции, как критерий оценки степени пластификации древесины. Матрица планирования эксперимента в натуральном выражении и величины среднего значения степени уплотнения и энергии активации представлены в таблице.

За результат анализа принимали среднее арифметическое трех параллельных определений, абсолютное значение расхождений между которыми не превышало суммарной погрешности результата измерений ($\pm 1,0\%$) при доверительной вероятности 0,95.

**Матрица планирования эксперимента
в натуральном выражении**

Номер опыта	Время прогрева T , с	Время прессования t , с	Среднее значение степени уплотнения ε , %	Среднее значение энергии активации E_d , кДж/моль
1	30	12	59,59	26,98
2	15	12	35,91	25,77
3	30	6	53,54	26,54
4	15	6	32,28	24,54
5	30	9	55,23	26,76
6	15	9	33,12	24,94
7	22	12	43,92	26,26
8	22	6	35,77	25,79

Параметр E_d , при прочих равных условиях, является мерой устойчивости полимера к термоокислительной деструкции. Расчет энергии активации лигнина подтверждает характер изменения тепловых эффектов и свидетельствует в пользу уменьшения термической деструкции пластифицированной древесины. Как видно из таблицы, значение E_d зависит от времени воздействия высокой температуры на образцы. Чем больше суммарное воздействие температуры в процессе прогрева и уплотнения, тем в большей степени протекает реакция первичной конденсации лигнина.

В результате расчетов получены уравнения регрессии второго порядка в кодированных обозначениях, учитывающие влияние каждого фактора на величину степени уплотнения и энергии активации термоокислительной деструкции. Оценка значимости коэффициентов регрессии произведена по t -критерию Стьюдента. После отсеивания малозначимых коэффициентов уравнения приобрели следующий вид:

1. Величина значения степени уплотнения древесины ольхи в кодированном виде:

$$Y_1^K = 38,690 + 11,175x_1 + 2,972x_2 + 0,605x_1x_2 + 5,485x_1^2 + 1,155x_2^2.$$

2. Величина значения энергии активации термоокислительной деструкции лигнина уплотненной древесины ольхи в кодированном виде:

$$Y_2^K = 25,918 + 0,838x_1 + 0,357x_2 - 0,198x_1x_2 + 0,107x_2^2.$$

В натуральном выражении уравнения регрессии имеют следующий вид:

1. Величина значения степени уплотнения:

$$Y_1^H = 61,454 - 3,14T - 1,924t + 0,027Tt + 0,097T^2 + 0,128t^2.$$

2. Величина значения энергии активации термоокислительной деструкции:

$$Y_2^H = 21,514 + 0,191T + 0,103t - 0,009Tt + 0,012t^2.$$

На основании полученных уравнений регрессии были рассчитаны и построены зависимости степени уплотнения и энергии активации термоокислительной деструкции от времени прогрева и прессования. Данные зависимости представлены на рис. 5 и 6.

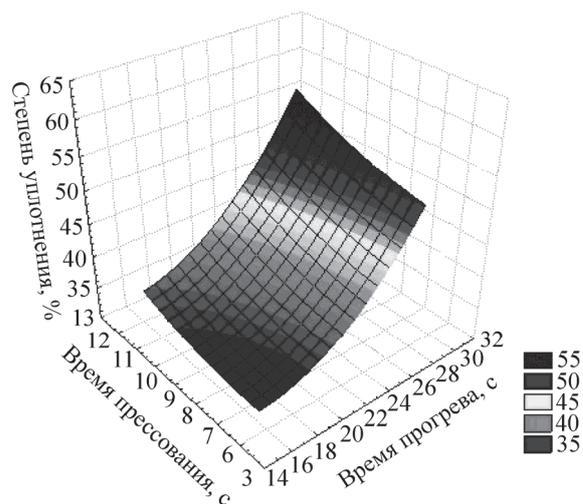


Рис. 5. Зависимость степени уплотнения древесины ольхи от времени прогрева и времени прессования

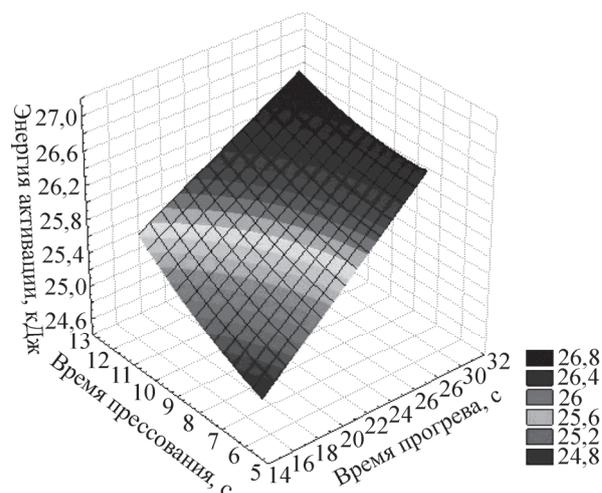


Рис. 6. Зависимость значения энергии активации от времени прогрева и времени прессования

Как видно из построенных зависимостей, степень уплотнения и энергия активации возрастает с увеличением общего времени воздействия на древесину. Следует отметить, что энергия активации значительно увеличивается (на 9,5%) при времени прогрева 22 с и времени прессования 12 с, и с увеличением суммарного времени теплового воздействия возрастает. Из чего можно заключить, что время прогрева

и прессования образцов в равной степени влияют на увеличение энергии активации.

Степень уплотнения так же зависит от времени прогрева и прессования в равной степени, однако достигает минимального требуемого значения в 30% при времени прогрева 30 с и времени прессования от 6 до 12 с. Как показали проведенные ранее эксперименты, улучшение физико-механических свойств древесины зависит от увеличения степени уплотнения древесины, коэффициент ковариации твердости уплотненной древесины и степени уплотнения составляет 0,97.

Анализируя полученные результаты, делаем вывод, что суммарное время теплового воздействия на древесину ольхи должно быть не менее 30 с, при толщине уплотняемой древесины 2,0 мм и распределяться в отношении 3 / 1, время прогрева образца к времени его уплотнения.

Следовательно, уплотнение древесины мягких лиственных пород целесообразно проводить на прокатных станках, оснащенных камерами прогрева, время обработки должно составлять 30 с и более, при этом рациональными являются режимы, в которых время прогрева 20 с и более, а время прессования 10 с и более.

С целью идентификации продуктов взаимодействия компонентов древесины в процессе уплотнения было использовано ИК-спектроскопическое исследование.

Спектры получены на ИК-Фурье спектрометре NEXUSTM E.S.P. (Thermo Nicolet, США) с алмазной кюветой и приставкой МНПВО (многократного нарушенного полного внутреннего отражения) для анализа твердых и жидких проб, широко используемом в лабораторной практике. Масштаб записи для всех спектров был равен 100 см^{-1} на 1,00 см диаграммы. Разрешающая способность и точность волновых чисел, отношение сигнал – шум, время записи спектра взаимосвязаны и в полной мере определяют качество записываемых спектров. Были выбраны следующие режимы работы: разрешающая способность волновых чисел – 16 см^{-1} , их точность – $\pm 0,25 \text{ см}^{-1}$, отношение сигнал – шум 8000 : 1 при времени записи спектра 1 мин. Эти режимы являются оптимальными для записи обзорных спектров на используемом приборе при большом разрешении и хорошем соотношении сигнал – шум. Достигнутая точность волновых чисел была обусловлена техническими характеристиками прибора, в частности, использованием гелий-неонового лазера для получения масштаба дискретизации интерферограммы. Градуировку шкалы спектрофотометра проводили по полосам поглощения полистирола (область $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$). Отклонение показаний прибора от истинного значения вол-

нового числа по спектру колебалось в пределах $0\text{--}1 \text{ см}^{-1}$. Коэффициент усиления регистрирующего устройства в каждом случае подбирался автоматически с учетом характера записываемого спектра.

При анализе записанных нами ИК-спектров поглощения исследуемых образцов согласно общепринятой методике ИК-спектроскопических исследований рассматривали в общем случае число полос поглощения, относящихся к колебаниям данного иона или молекулы, и частотный интервал их проявления. Число полос в ИК-спектре поглощения определяли правилами отбора для точечной группы симметрии, которая зависит от пространственного расположения атомов в данном ионе или молекуле [11].

Сравнивая полученные ИК-спектры древесины ольхи до уплотнения и после уплотнения, существенных отличий выявлено не было. Результаты проведенного исследования подтверждают, что изменение свойств древесины происходит под действием внешних факторов и позволяют утверждать, что в основе взаимодействия компонентов древесины лежат химические реакции первичной конденсации лигнина, которые протекают без выделения химических веществ и изменения химического состава древесины.

Для идентификации механических изменений в структуре древесины использовали микросъемку поверхности заранее подготовленных проб древесины сканирующим электронным микроскопом JSM-5610LV.

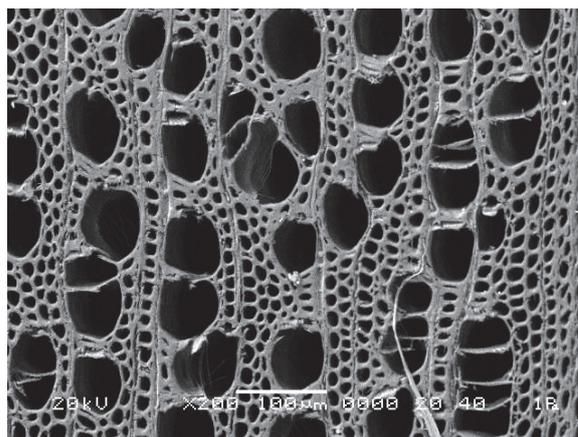


Рис. 7. Образец натуральной древесины (увеличение в 200 раз)

Пробы помещали в герметичную камеру рабочей части микроскопа, после чего из пространства автоматически откачивался воздух, тем самым увеличивая точность измерений и качество снимков. С помощью графического интерфейса, исполненного под MS Windows, и

ситемы автоматического управления подвижным столом микроскопа (по двум координатам), а так же приближения-удаления объекта-ва возможно получение 8-битных (оттенки серого) снимков поверхности пробы при различном приближении. Снимки древесины получали с приближением в 200 раз. Разрешение снимков – 640×480 пикс. (127 пикс./дюйм).

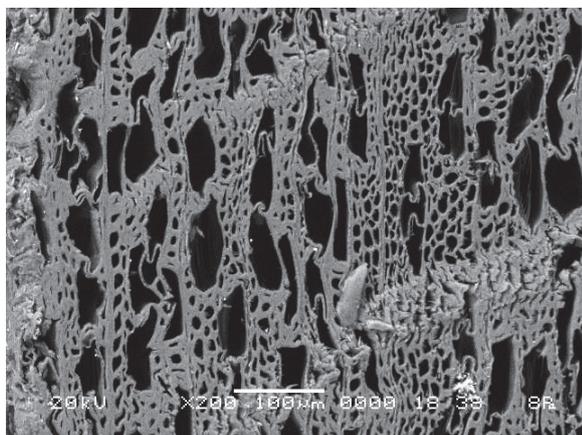


Рис. 8. Образец уплотненной древесины (увеличение в 200 раз)

Сравнивая полученные снимки натуральной и уплотненной древесины, можно увидеть значительное сокращение полостей сосудов и трахеидов, а так же смятие их стенок, вследствие механического воздействия. Разрушения элементов древесины нет.

Заключение. Из полученных данных можно сделать следующие выводы. В процессе уплотнения древесины происходит первичная конденсация лигнина, которая приводит к увеличению термостабильности лигнина и пластификации древесины. Эффективным критерием оценки степени пластификации можно считать энергию активации термоокислительной деструкции. Результаты ИК-спектроскопии и микроскопического исследования свидетельствуют об отсутствии химических изменений и деструкции анатомических элементов древесины.

Результаты исследования зависимости степени пластификации древесины от времени теплового воздействия в процессе термопроката позволяют рекомендовать прокат как энергоэффективный и высокопроизводительный способ уплотнения древесины.

Таким образом, полученные данные позволяют разработать рациональные режимы уплот-

нения древесины мягких лиственных пород: температура плит пресса – 110°C, давление прессования – 20 Н/мм², время прогрева – 20–30 с, время прессования – 10–15 с.

Литература

1. Утгоф С. С., Игнатович Л. В. Исследование эффективности использования уплотненной древесины мягких лиственных пород для производства изделий из древесины с улучшенными эксплуатационными свойствами // *Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития*. Гродно, 2013 г. С. 143–147.
2. Ващев Н. В. Совершенствование технологии уплотнения древесины с целью повышения ее физико-механических свойств // *Модифицированная древесина и древесные пластики*. Л.: ЛТА, 1974. С. 42–44.
3. Хухрянский П. Н. Прессование древесины. Л.: *Лесная промышленность*, 1964. 351 с.
4. Калниньш А. И., Дарзиньш Т. А. Новая технология производства пластифицированной древесины и перспективы ее применения // *Изготовление и применение прессованной древесины и древесных пластиков*. М.: НИИМАШ, 1965. С. 24–30.
5. Пилоян О. Г. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1984. 254 с.
6. Broido A. A. Simple // *J. Polymer of Science*. 1969. Vol. 7. No. 3. P. 1761–1763.
7. Утгоф С. С., Игнатович Л. В. Особенности структуры и свойств уплотненной древесины мягких лиственных пород // *Вестник Гродненского государственного университета имени Янки Купалы*. 2013 г. № 3: Серия 6. Техника. С. 70–75.
8. Соловьева Т. В. Превращение компонентов лигноуглеводной матрицы в технологии древесноволокнистых плит: дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03. Минск, 1998. 259 л.
9. Бернштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
10. Прокопчук Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии // *Пластические массы*. 1983. № 10. С. 24–25.
11. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Й. Дехант [и др.]; под общ. ред. Э. Ф. Олейника. М.: Химия, 1976. 471 с.

Поступила 25.02.2014