

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЛЕСА»

*Посвящается столетию
со дня рождения
профессора Г. А. Вильке*

ISSN 0540-9691

ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

Научные труды

Выпуск 338



Москва

Издательство Московского государственного университета леса
2007

Раздел I

ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ И ЛЕСНОЕ ТОВАРОВЕДЕНИЕ; ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

УДК 630*812

*Б.Н. Уголев, В.П. Галкин,
Г.А. Горбачева, П.А. Аксенов¹,
А.В. Баженов²*

ИЗМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ВЛАГОЗАДЕРЖАННЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ РАСТЯНУТЫХ ОБРАЗЦОВ ДРЕВЕСИНЫ

Микроскопическое строение древесины, исследуемое с помощью оптических средств, согласно современной материаловедческой классификации можно рассматривать на трех уровнях:

Мезоструктура охватывает объекты с поперечными размерами от 10 мкм до 500 мкм и более (трахеиды, сосуды, волокна).

Микроструктура представлена объектами размером 100 нм – 10 мкм (клеточные стенки).

Наноструктура включает объекты размером 1 нм – 100 нм (микрофибриллы целлюлозы и другие составляющие древесинного вещества).

Древесинное вещество, т.е. материал клеточных стенок представляет собой в нанометрической шкале биоккомпозит из элементарных фибрилл целлюлозы и полимерной лигно-углеводной матрицы.

На надмолекулярном уровне замысловатая структура стенок растительных клеток состоит из трех групп биополимеров. Целлюлоза выполняет функцию каркаса (арматуры), а лигнин и гемицеллюлозы образуют матрицу с взаимопроникающей сетчатой структурой. Такая модель в свое

¹ МГУЛ

² ИФТТ РАН

время (70-х годах) была предложена П.П. Эриньшем [4], который подчеркнул роль переходного слоя между целлюлозо-гемицеллюлозными и гемицеллюлозо-лигнинными сегментами.

Совместимость целлюлозы и лигнина изучались К. Хансеном и А. Бьеркманом [7]. Наноструктура целлюлозы и механизмы ее синтеза на молекулярном и надмолекулярном уровнях достаточно ясны. В то же время надмолекулярная структура лигнина остается загадочной.

В настоящее время имеется ряд методов и средств для изучения наноструктуры клеточных стенок. В частности, У. Каллавус и Я. Гравитис [8] использовали паровой взрывной автогидролиз. Кратковременная обработка древесины насыщенным паром и быстрый сброс давления позволяют выделить микрофибриллы диаметром 4 – 10 нм. На рис. 1 показаны свободные и ассоциированные микрофибриллы (кластеры) из древесины осины. Такие микрофибриллы могут играть роль уникального армирующего элемента в полимерных композиционных смесях.

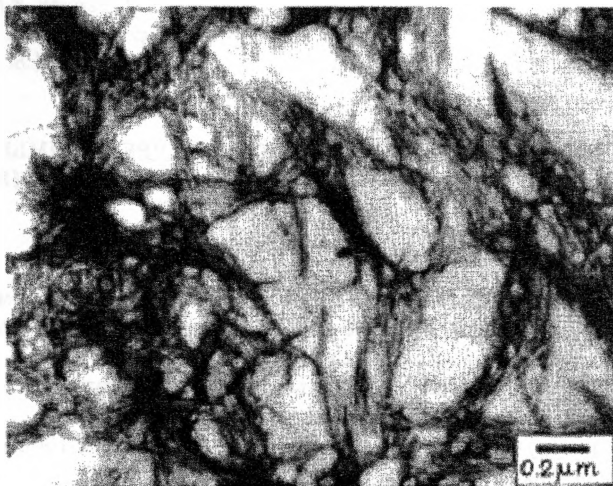


Рис. 1. Электронография осадка из воды после обработки осиновой древесины паром при давлении 4 МПа, температура 573 К в течение 60 сек [8]

Экспериментальным путем удалось обнаружить нано и микрочастицы в сложной структуре лигнина.

На рис. 2 показаны агрегированные сферические частицы вторичного лигнина после взрывного автогидролиза. В последнее время обнаружены коллоидальные частицы, собранные в фрактальные (самоподобные) кластеры размером от 100 нм до 1 – 2 мкм.

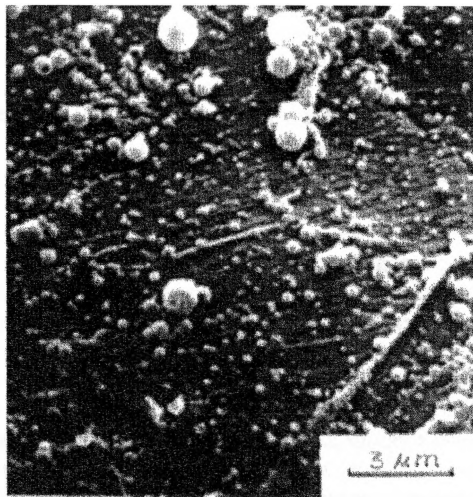


Рис. 2. Агрегатированные сферические частицы вторичного лигнина в клеточной стенке после парового взрывного автогидролиза [8]

Таким образом, эксперименты показали, что нано-частицы древесинного вещества представляют собой целлюлозные нано-фибриллы и лигнинные фрактальные нано-кластеры. На основании этих исследований и компьютерного моделирования Я. Гравитис [6] предложил модель клеточной стенки; фрагмент ее показан на рис. 3. Основные компоненты клеточной стенки создают симбиозную структуру из линейной, нано-эвклидовой целлюлозы и нано-фрактального дендритного (древовидного) лигнина.

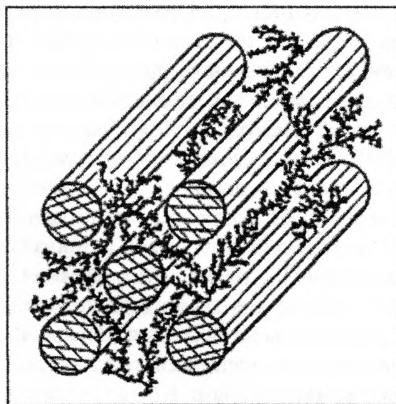


Рис. 3. Модель фрагмента материала клеточной стенки как симбиоза линейной нефрак- тальной целлюлозы и фрактального лигнина дендрито-подобной структуры

Раскрытие наноструктуры древесины открывает возможности для биоподражательного (biomimetic) подхода при создании новых нанокомпозитов и биотехнологий.

Знание наноструктуры древесины позволяет объяснить механизм проявления многих известных и сравнительно недавно обнаруженных свойств древесины, направлено изменять и усовершенствовать существующие технологические процессы ее обработки и условия эксплуатации изделий.

Древесина часто подвергается действию нагрузок при одновременном изменении влажности и (или) температуры.

Под управляющим воздействием нагрузок при увеличении жесткости древесины в процессе ее сушки или охлаждения возникают большие квази-остаточные замороженные (задержанные) деформации [2, 10].

До последнего времени мы проводили исследования влаго- и термозамороженных деформаций в основном на феноменологическом уровне. В начале прошлого года была предпринята попытка определить изменения в структуре древесинного вещества. Испытанию подвергались поперечные макрообразцы древесины на изгиб. Для ИК-спектроскопии с них снимались продольные микросрезы. Из-за неоднородности напряженного состояния при изгибе и сравнительно небольшого влияния влажности на жесткость древесины вдоль волокон не удалось составить более или менее четкого представления об изменениях в структуре нагруженной древесины при высыхании.

Затем совместно с ИФТТ РАН были проведены более чистые эксперименты на самих микрообразцах древесины березы. Из спила ствола 30-летнего дерева были выколоты заготовки размером $7 \times 25 \times 15$ мм соответственно в радиальном, тангенциальном и вдоль волокон направлениях. В течение 20 дней эти заготовки для размягчения выдерживали в смеси спирт-глицерин-вода (1:1:1). Затем из них на салазочном микротоме МС-2 изготавливали два вида поперечных срезов, т.е. образцов сечением $3,5 \times 20$ мм (большой размер в тангенциальном направлении) толщиной 20 мкм и сечением $6,5 \times 20$ мм, толщиной 40 мкм.

До испытаний образцы хранились в чистом глицерине с примесью воды. Непосредственно перед испытанием из образцов глицерин вымывают дистиллированной водой. Возможно, необходимая предварительная обработка в спирто-глицерино-водной смеси оказала некоторое влияние на свойства нативной древесины. Степень этого влияния целесообразно определить в дальнейшем. Однако для данного исследования это не могло существенно исказить результаты воздействия главных факторов.

Часть образцов была высушена в свободном состоянии при $t = 100^\circ\text{C}$ – образцы I типа. Другая часть образцов была закреплена по концам и вы-

сыхала под нагрузкой от недопущенной усушки в тангенциальном направлении при той же температуре – образцы II типа.

Высушенные под нагрузкой образцы были вымочены в дистиллированной воде в течение 40 мин и затем высушены между покровными стеклами при $t = 30^\circ\text{C}$ – образцы III типа.

Исследование образцов указанных типов проводили на ИК-микроскопе Фурье-спектрометра IFS-113v.

В случае древесины не удается исследовать спектр колебательных мод методом оптического отражения вследствие высокого рассеяния света. Поэтому измерялись спектры оптического пропускания срезов древесины толщиной 20 мкм в спектральном диапазоне от 600 до 5000 см^{-1} при комнатной температуре. На срезах толщиной 40 мкм не удавалось проявить тонкую структуру спектров вследствие высокого коэффициента поглощения света низкоэнергетичными колебательными модами.

Детектировалась область диаметром 80 мкм в различных местах среза. Затем спектры пропускания T преобразовывались в спектры оптической плотности $D = -\ln(T)$. Для анализа спектра колебательных мод из полученных спектров удалялась базовая линия в виде константы, обусловленная рассеянием света, и спектры нормировались на величины интенсивностей колебательных мод $1504, 1596, 1735, 2900\text{ см}^{-1}$. Были проанализированы различные способы нормирования спектров оптической плотности. Используемый способ представляется наиболее правильным, так как соотношения интенсивностей этих линий не зависели от механических воздействий на образец. С целью выяснения степени достоверности представленных ниже результатов для каждого типа образцов измерялось примерно 10 спектров на различных образцах каждого типа и в различных местах срезов. Затем из полученных спектров выбирались те, в которых наиболее часто повторялись обнаруженные изменения. Типичные спектры показаны на рис. 4 и 5.

Спектр исходной древесины, измеренный в области расположения сосудистых трахейд, на рис. 4 показан точечной кривой. Известно (см. например [1]), что интенсивная линия поглощения около 3380 см^{-1} соответствует валентным колебаниям О-Н связей. Линия 2900 см^{-1} – валентные колебания С-Н связей. Линия 1740 см^{-1} – колебание двойных $\text{C}=\text{O}$ связей ацильных, карбонильных и карбоксильных групп. Основная доля поглощения 1735 см^{-1} приходится на гемицеллюлозы (61%) и значительно меньшая часть – на лигнин (25%) и целлюлозу (14%). Линии 1595 и 1500 см^{-1} соответствуют колебаниям бензольного кольца лигнина. При этом интенсивность линии 1595 см^{-1} характеризует содержание лигнина в древесине. В интенсивности линий поглощения в спектральном диапазоне от 1325 до 1425 см^{-1} дают вклад целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы. Вклады целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина в интенсивность линии поглощения 1160 см^{-1} составляют 54, 27 и 19%, соответственно. Интенсивно-

сти линий 1105 и 1035 см^{-1} в первую очередь определяются целлюлозой (С-О связь). Вклады углеводов, гемицеллюлоз и целлюлозы в интенсивность линии поглощения 900 см^{-1} составляют 82, 44 и 42%, соответственно.

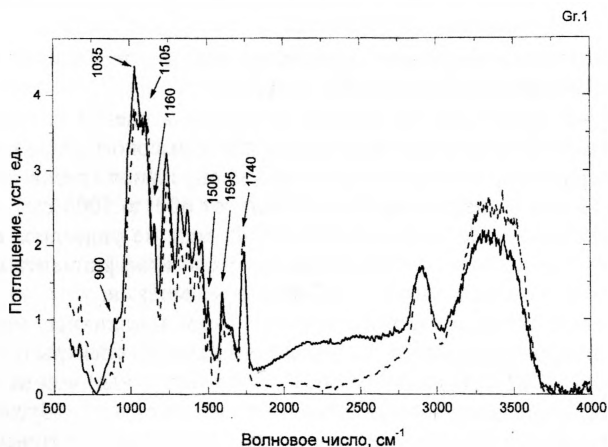


Рис.4. Спектры поглощения образцов древесины березы исходных и подвергшихся сушке под нагрузкой (пунктирная и сплошная кривые, соответственно).

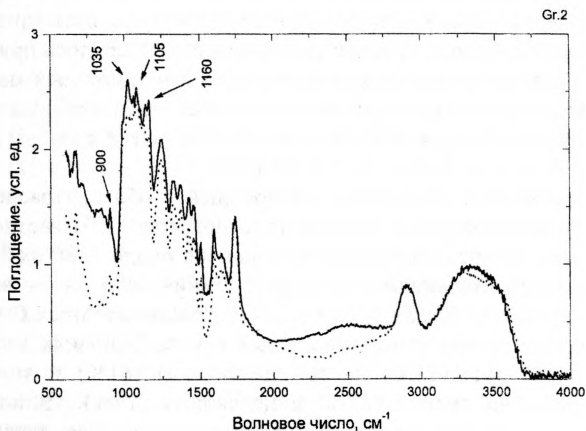


Рис.5. Спектры поглощения образцов древесины березы, высушенных под нагрузкой (сплошная кривая) затем вымоченных и высушенных без нагрузки (точечная кривая)

В результате измерения спектров поглощения срезов древесины, подвергшейся механическому воздействию (сплошная кривая рис.1), было обнаружено, что линия поглощения 1035 см^{-1} становится ярко выраженной и ее интенсивность возрастает. Линия 1105 см^{-1} практически не изменялась, линия 1160 см^{-1} , имеющая вид ступеньки в исходных образцах, трансформировалась в отчетливо выраженную линию. Как и в случае исходной древесины спектры измерялись в области сосудистых трахеид. Из рис. 4 видно, что структура линий спектра поглощения нагруженной древесины мало отличается от спектра исходной древесины в спектральном диапазоне от 1450 до 3000 см^{-1} . В этом спектральном диапазоне основное отличие спектра нагруженной древесины от исходной заключается в наличии плеча поглощения в области $2000\ldots 2700\text{ см}^{-1}$.

Так как интенсивности линий 1500 , 1595 , 1740 , 2900 см^{-1} не меняются в результате механического воздействия, то в соответствии с приведенным выше отнесением этих линий спектра следует заключить, что нагружение древесины от недопущенной усушки не привело к изменениям С-Н связей древесины, двойных С=О связей гемицеллюлозы и в структуре лигнина. Проявление ярко выраженной линии поглощения 1035 см^{-1} , возрастание ее интенсивности, трансформация ступеньки 1160 см^{-1} в отчетливо выраженную линию несомненно свидетельствует о возрастании степени ориентации целлюлозы. Ранее в работе [9] при исследовании изменений тонкой структуры древесины наблюдалось увеличение интенсивностей линий поглощения 1060 , 1110 см^{-1} при десорбции воды. Авторы объясняли это изменением молекулярной структуры целлюлозы. Происходило, по их мнению, возрастание степени ориентации в аморфных областях целлюлозы при десорбции воды в результате переориентации молекулярных цепей. Аналогичные особенности мы наблюдаем в нашем случае.

Те же авторы предполагали, что с увеличением степени кристалличности целлюлозы возрастает интенсивность линии 900 см^{-1} .

Следует отметить, что появление плеча поглощения в спектре нагружавшейся древесины в области $2000\ldots 2700\text{ см}^{-1}$, указывает на возрастание концентрации водородных связей в результате механического воздействия.

После месячной выдержки в комнатных условиях были испытаны нагружавшиеся образцы. Интенсивность линий поглощения несколько снизилась из-за возможного некоторого гигроскопического увлажнения.

На рис. 5 показано изменение спектра нагружавшейся древесины (сплошная кривая) в результате ее выдержки в воде и последующей сушки (точечная кривая). Видно, что спектр трансформируется в аналогичный спектру исходной древесины, а именно, уменьшаются интенсивности линий поглощения в 900 см^{-1} , 1035 см^{-1} , 1160 см^{-1} и поглощения в области $2000\ldots 2700\text{ см}^{-1}$, обусловленного водородными связями.

Таким образом, сушка нагруженной древесины березы привела к изменениям в первую очередь в структуре целлюлозы, а также в системе водородных связей древесины. Учитывая результаты исследований, представленных в работе [9], мы полагаем, что степень ориентации в аморфных областях целлюлозы дополнительно увеличивается при механическом воздействии в результате переориентации молекулярных цепей.

Возможен синергетический эффект от приложения нагрузки к древесине и десорбции воды. Установлено, что высушенная под нагрузкой древесина в результате вымачивания в воде и последующей сушки восстанавливает структуру исходной сухой древесины.

Изменения наноструктуры отражаются на физических и механических свойствах древесины. Например, обнаруженное увеличение степени ориентации цепей целлюлозы в аморфной области и возрастание концентрации водородных связей увеличивает жесткость макрообразцов.

Надо полагать, что подобная перестройка структуры происходит и в процессе охлаждения нагруженной древесины. При этом большую роль будет играть концентрация водородных связей.

Результаты проведенного исследования позволяют продвинуться в понимании структурного механизма образования замороженных деформаций и их обратимости [3]. Это вносит определенный вклад в обоснование эффекта деформационной памяти древесины – ее доминантного признака как природного «интеллектуального» материала [5].

Библиографический список

1. Карклинь, В.Б. Химия древесины / В.Б. Карклинь, Е.Э. Охерина. – 1975, 4 : 49 – 58
2. Уголев, Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 340 с.
3. Уголев, Б.Н. Обратимость деформационных превращений древесины / Б.Н. Уголев, Г.А. Горбачева // сб. науч. тр. – Вып. 333 – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2005. – С. 34 – 39.
4. Эриньш, П.П. Химия древесины. – 1977, 1,8.
5. Уголев, Б.Н. Древесина – природный интеллектуальный материал. // сб. науч. тр. – Вып. 335 – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2006. – С. 17–25.
6. Gravitis J. Cellulose Chem. Technol., 2006 40 (5), 291 – 298.
7. Hansen C.M., Bjorkman A., Holzforshung, 1998, 52, 335.
8. Kallavus V., Gravitis J., Holzforshung, 1995, 40, 182.
9. Taniguchi T., Joshimi S., Harada H., Bull Kyoto Univ Forests, 1968, 40, 301.
10. Ugolev B, Proc. 9th Inter. IUFRO Wood Drying Conf. Nanjing, 2005, p. 13 – 23.