УДК 674.048.5 DOI: 10.33622/0869-7019.2020.02.47-51

Модификация древесины органоминеральным комплексом

Наталья Владимировна КИЛЮШЕВА, аспирантка, e-mail: n.volkova@narfu.ru

Аркадий Михайлович АЙЗЕНШТАДТ, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой композиционных материалов и строительной экологии, e-mail: a.isenshtadt@narfu.ru

Виктор Евгеньевич ДАНИЛОВ, кандидат технических наук, доцент, e-mail: v.danilov@narfu.ru

Александр Олегович БЕЛЯЕВ, студент, e-mail: mr.oba0509@mail.ru

ФГБОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова», 163002 Архангельск, набережная Северной Двины, 17

***Аннотация**. Рассмотрена возможность улучшения физико-механических свойств древесины путем самопроизвольной минерализации древесной матрицы под действием органоминерального комплекса «арабиногалактан—кремнеземсодержащий песок». В качестве критерия оптимизации рецептурного фактора использовано относительное изменение плотности модифицированной древесины. Для проведения экспериментов были изготовлены опытные образцы из древесины сосны обыкновенной. Органический компонент органоминерального комплекса представлял собой арабиногалактан, выделенный из древесины лиственницы путем водной экстракции. Минеральным компонентом комплекса являлась кремнеземсодержащая полиминеральная горная порода с содержанием оксида кремния более 90 %. Установлено, что процесс минерализации древесной матрицы водорастворимым органоминеральным комплексом на основе арабиногалактана и полиминеральной кремнеземсодержащей горной породы может протекать самопроизвольно. При этом максимальное относительное увеличение плотности древесины, достигаемое за сутки, ограничивается 12 %. Это позволяет повысить прочность вдоль волокон и твердость древесины на 47 и 71 % соответственно. Полученные математические выражения, связывающие прочность и твердость древесины после минерализации с относительным изменением ее плотности, могут являться основой для прогнозирования этих свойств материала из древесины при ее модификации.*

***Ключевые слова**: органоминеральный комплекс, арабиногалактан, кремнеземсодержащий полиминеральный песок, модифицированная древесина, относительное изменение плотности, прочность, твердость, самопроизвольный процесс.*

MODIFICATION OF WOOD BY ORGANIC-MINERAL COMPLEX

Natalia V. KILIUSHEVA, e-mail: n.volkova@narfu.ru, **Arkady M. AYZENSHTADT**, e-mail: a.isenshtadt@narfu.ru

Victor E. DANILOV, e-mail: v.danilov@narfu.ru, **Alexander O. BELYAEV**, e-mail: mr.oba0509@mail.ru

Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk 163002, Russian Federation

***Abstract**. The aim of this work was assess the ability to improve the physicomechanical properties of wood by natural mineralization of the wood matrix under the influence of the organic-mineral complex of the composition arabinogalactan-silica-containing polymineral sand. As a criterion for optimizing the prescription factor, the value of the relative density change of the modified wood was used. For the experiments, prototypes of common pine wood were made. The organic component of the organic-mineral complex was arabinogalactan isolated from larch wood by water extraction. The mineral component of the complex was silica-containing polymineral rock with a silica content of more than 90 %. It has been established that the process of mineralization of the wood matrix with a water-soluble organic-mineral complex based on arabinogalactan and a polymineral silica-containing rock can occur spontaneously, while the maximum relative increase in wood density achieved in 24 hours is limited to 12 %. This increase in the density of wood allows it to increase its strength along the fibers and hardness by 47 % and 71 %, respectively. The obtained mathematical expressions relating the strength and hardness of wood after mineralization with a relative change in its density, which can be the basis for predicting these properties of wood material during its modification.*

***Key words**: organic-mineral complex, arabinogalactan, silica-containing polymineral sand, modified wood, relative density change, strength, hardness, natural impregnation.*

Использование древесины как строительного материала обусловливает необходимость ее защиты от внешних воздействий для сохранения свойств и декоративного вида материала. Пропиточные составы не обеспечивают достаточную степень экологичности и невосприимчивости материала к внешним воздействиям при длительной эксплуатации [1, 2]. Обработка древесного сырья и особенности его строения (анизотропия) влияют на физико-механические характеристики, которые приобретает в итоге готовый материал. Однако биостойкость, стабильность формы и разбухание в значительной степени зависят от количества удаленной из древесины воды. Из-

© КИЛЮШЕВА Н. В., АЙЗЕНШТАДТ А. М., ДАНИЛОВ В. Е., БЕЛЯЕВ А. О., 2020

вестно [3—6], что для растительного сырья характерны две формы содержащейся в нем воды: связанная (гигроскопическая), которая содержится в клеточных стенках древесины, и свободная (макрокапиллярная), находящаяся в полостях клеток и в межклеточных пространствах. Увеличение содержания связанной воды в древесине сопровождается изменением ее линейных размеров и объема (разбуханием). Это вызвано тем, что связанная вода, размещаясь в клеточных стенках, раздвигает микрофибриллы. Степень разбухания зависит от содержания и гигроскопичности входящих в клеточные стенки компонентов (лигнин, целлюлоза, особенно гемицеллюлоза). Поэтому модифицируя химический состав клеточной стенки, замещая органические компоненты на минеральные, можно в значительной степени уменьшить гигроскопичность и разбухание древесины.

Вследствие пористости древесина способна при непосредственном контакте с водой увеличивать влажность (водопоглощение). Максимальная влажность древесины складывается из предельного количества связанной воды (предела насыщения клеточных стенок) и наибольшего количества свободной воды. Объем свободной воды зависит от пустот в древесине, поэтому чем больше плотность древесины, тем меньше ее влажность.

Растворимый в воде кварцсодержащий комплекс на основе арабиногалактана способен замещать компоненты клеточной стенки растительного сырья [7—11] . В работе [12] для модификации древесины предложен водорастворимый органоминеральный комплекс состава кремнеземсодержащий полиминеральный песок — арабиногалактан, а в исследованиях [13] методом калориметрии установлено оптимальное соотношение этих компонентов.

Цель работы — оценка способности улучшать физико-механические свойства древесины путем ее пропитки органоминеральным комплексом «арабиногалактан—кремнеземсодержащий полиминеральный песок». Исходя из изложенного, в качестве критерия оптимизации рецептурного фактора использовано относительное изменение плотности $\Delta\rho$ модифицированной древесины. Данную характеристику рассчитывали по выражению

$$\Delta\rho = \frac{\rho_1 - \rho_0}{\rho_0}, \quad (1)$$

где ρ_0 и ρ_1 — плотность опытного образца до и после модификации, г/см^3.

После определения оптимальных условий пропитки водным раствором органоминерального комплекса в случае протекания самопроизвольного процесса образцы древесины подвергали дополнительным испытаниям с целью установления предела прочности при разрушении R, МПа, и твердости HBW, Н/мм^2:

$$R = \frac{P_{max}}{S}, \quad (2)$$

где P_{max} — максимальная разрушающая нагрузка, Н; S — площадь поперечного сечения образца, мм.

$$\text{HBW} = \frac{0{,}102F}{0{,}5\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}, \quad (3)$$

где F — приложенная нагрузка, Н; D — диаметр шарика, мм; d — диаметр отпечатка, мм.

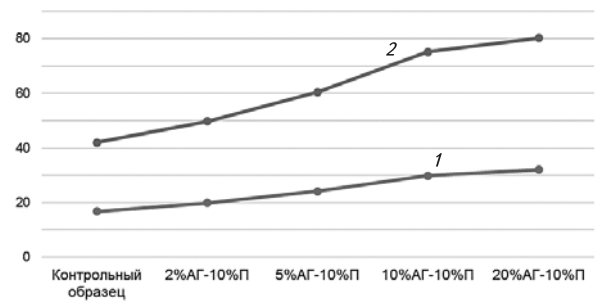
Для проведения эксперимента изготовили опытные образцы древесины сосны обыкновенной (Pinus Sylvestris L.) размером 20×20×30 мм. Образцы доводили до постоянной массы m_0 при температуре 105 °С (для взвешивания образцов использовали аналитические весы).

Предварительно готовили водный раствор органоминерального модификатора следующим образом: навеску арабиногалактана (АГ) смешивали с отмытым от глинистых включений кремнеземсодержащим полиминеральным (П) песком (предварительно механически диспергированным на шаровой мельнице Retsch PM100 до среднего размера частиц 186±20 нм).

Размерные характеристики частиц определяли методом динамического рассеяния света, реализуемым на анализаторе размера субмикронных частиц и ζ-потенциала Delsa Nano Series Zeta Potential and Submicron Particle Size Analyzers. Затем добавляли необходимое количество дистиллированной воды и выдерживали смесь при температуре 25±2 °С в течение 24 ч. Для идентификации АГ в виде полученного продукта использовали метод ИК-спектроскопии. Запись ИК-спектров была выполнена методом наружного полного внутреннего отражения (НПВО) на ИК-Фурье-спектрометре «Vertex 70v» («Bruker», Германия) с алмазной призмой GladiATR («Pike Tech», США) в диапазоне 4000—400 см$^{-1}$ с разрешением 4 см$^{-1}$.

Полиминеральный кремнеземсодержащий песок (месторождение Краснофлотский запад, Архангельская обл.) для определения минерального состава был подвергнут рентгенофлуоресцентному анализу на спектрометре ShimadzuEDX-800 (ЦКП «Арктика» САФУ). Для проведения основных экспериментов по модификации древесины готовили растворы, содержащие следующее соотношение (по массе) компонентов (в пересчете на 100 г раствора): 2%АГ—10%П, 5%АГ—10%П, 10%АГ—10%П и 20%АГ—10%П.

Обработку образцов древесины в самопроизвольном режиме проводили путем погружения их в водный раствор органоминерального комплекса на фиксированные временные интервалы: 12, 24, 48 и 72 ч. Температурный



1 — максимальная разрушающая нагрузка P_{max}, кН; 2 — среднее значение $R_{ср}$, МПа

Результаты определения предела прочности при сжатии R образцов древесины вдоль волокон

1. Относительное изменение плотности опытных образцов при различной модификации

Время обработки, ч	Средний объем образцов, см^3	Средняя масса образцов, г, m_0/m_1	$\Delta\rho_{ср}$, %
12	11,08	4,49/4,66	3,8
24	10,72	4,46/4,88	9,3
48	10,57	4,39/4,87	10,8
72	10,66	4,41/4,89	11

2. Относительное изменение плотности опытных образцов при модификации разными составами

Состав комплекса	Средний объем образцов, см^3	Средняя масса образцов, г, m_0/m_1	$\Delta\rho_{ср}$, %
2%АГ—10%П	10,78	4,39/4,55	3,7
5%АГ—10%П	10,57	4,25/4,53	6,8
10%АГ—10%П	10,78	4,39/4,85	10,5
20%АГ-10%П	11	4,42/4,95	11,9

3. Испытания образцов древесины на твердость

Состав комплекса	Средний диаметр отпечатков *d*, мм	Среднее значение твердости по Бринеллю HBW, Н/мм^2
Контрольный образец	5,1	1,12
2%АГ—10%П	3,8	2,17
5%АГ—10%П	3,5	2,52
10%АГ—10%П	2,9	3,71
20%АГ—10%П	2,9	3,8

Примечание. Приложенная нагрузка $F = 245{,}2$ Н, диаметр шарика — 9,87 мм.

режим поддерживался постоянным, равным 25±2 °С. По истечении заданного времени опытные образцы извлекали из раствора и доводили до постоянной массы m_1. Плотность древесины до и после обработки комплексом определяли по стандартной методике ГОСТ16483.1—84 «Древесина. Метод определения плотности» с учетом соответствующей массы образцов (m_0 или m_1) и их объема (рассчитывали по точным геометрическим размерам). Относительное изменение плотности древесины рассчитывали по выражению (1).

Определение физико-механических характеристик (прочность, твердость) древесины до и после модификации проводили на испытательной машине Shimadzu—AGS-X.

Испытания образцов на прочность при сжатии древесины вдоль волокон осуществляли в соответствии со стандартной методикой по ГОСТ 16483.10—73 «Древесина. Методы определения предела прочности при сжатии вдоль волокон». Опытный образец помещали между опорными поверхностями пресса. В программное обеспечение вводили данные по размерам образца и необходимую скорость равномерного нагружения — 25000±5000 Н/мин. Для расчета использовали формулу (2), где площадь поперечного сечения *S* устанавливали по точным геометрическим размерам образца.

Для определения твердости образцов их размещали между опорными частями машины, а сверху (на торцевую или тангентальную сторону) устанавливали стальной шарик диаметром 9,87 мм. С помощью ПК задавали регламентируемую по ГОСТ нагрузку 245,2 Н, которую выдерживали в течение 15 с. Затем прекращали испытание и измеряли диаметр полученного отпечатка на образце. Твердость древесины рассчитывали по выражению (3).

Минеральный анализ кремнеземсодержащей горной породы показал, что содержание основных компонентов следующее: SiO_2 (91,4 %), Al_2O_3 (5,1 %), Fe_2O_3 (0,6 %), CaO (0,3 %), Na_2O (1,4 %), K_2O (0,4 %). Важно отметить, что значительное содержание в полиминеральном песке SiO_2 может свидетельствовать о высоком качестве осадочной горной породы.

Результаты экспериментов по влиянию продолжительности обработки опытных образцов органоминеральным комплексом состава 10%АГ—10%П на относительное изменение плотности древесины при самопроизвольном протекании процесса модификации представлены в *табл. 1.*

Данные *(см. табл. 1)* показы-

вают, что модификация древесины, проводимая в самопроизвольном режиме, наиболее интенсивно протекает в первые 24 ч эксперимента и практически заканчивается через 48 ч.

Относительное изменение плотности опытных образцов при их обработке органоминеральным комплексом различного состава в течение 24 ч представлено в *табл. 2*.

Следует отметить, что с увеличением содержания арабиногалактана в комплексе плотность образцов древесины возрастает. Однако самопроизвольный процесс вне зависимости от времени модификации и концентрации АГ приводит практически к одинаковому максимальному значению относительного увеличения плотности образцов в пределах 12 %.

Результаты определения предела прочности при сжатии образцов вдоль волокон, представленные на *рисунке*, показывают, что с увеличением содержания органического компонента в комплексе величина R постоянно возрастает и достигает своего максимума при содержании АГ 20 %. Относительное увеличение δ прочности древесины от исходного до максимального значения (модифицированный комплексом 20%АГ-10%П) составило 47 %.

Твердость образцов древесины, обработанных различными составами органоминерального комплекса, представлена в *табл. 3*. Полученные данные показывают значительное увеличение твердости по Бринеллю обработанной органоминеральной композицией древесины. Показатель δ для твердости в случае опытных образцов составил 71 %.

Разброс средних значений диаметра отпечатков, твердости, объема и массы *(см. табл. 1–3)* не превышает 3 %. Проведенные эксперименты показали, что в процессе самопроизвольной модификации древесины органоминеральным комплексом при нормальной (25 °С) температуре происходит насыщение порового и клеточного пространства древесины минеральными компонентами, что вызывает относительное увеличение ее плотности. Однако независимо от состава комплекса и периода обработки образцов в данном режиме минерализация древесной матрицы является длительным процессом и не превышает 12 % по относительному увеличению плотности древесины. Вместе с тем даже такое возрастание плотности древесины позволяет увеличить ее прочность и твердость на 47 и 71 % соответственно.

Аппроксимация функциональных зависимостей вида $R = f(\Delta\rho)$ и $HBW = f(\Delta\rho)$ различными математическими уравнениями позволила установить, что перечисленные функции имеют строгий линейный характер с коэффициентом достоверности аппроксимации 0,99 и 0,98 соответственно. Сами линейные уравнения имеют вид:

$$R = 3{,}31\Delta\rho + 39{,}7; \quad (4)$$

$$HBW = 0{,}23\Delta\rho + 1{,}2. \quad (5)$$

Полученные математические выражения (4) и (5) служат основой для прогнозирования физико-механических свойств материала из древесины при ее модификации путем минерализации древесной матрицы.

Вывод

Процесс минерализации древесной матрицы водорастворимым органоминеральным комплексом на основе арабиногалактана и полиминеральной кремнеземсодержащей горной породы может протекать самопроизвольно, при этом максимальное относительное увеличение плотности древесины, достигаемое за 24 ч, ограничивается 12 %. Данное повышение плотности древесины обеспечивает увеличение прочности вдоль волокон и твердости на 47 и 71 % соответственно.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-43-292002р_мк с использованием уникальной научной установки «Физикохимия поверхности нанодисперсных систем».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Стенин А. А., Айзенштадт А. М., Шинкарук А. А.* [и др.]. Минеральный модификатор поверхности для защиты строительных материалов из древесины // Строительные материалы. 2014. № 10. С. 51–53.
2. *Danilov V., Ayzenshtadt A., Makhova T., Bessert O.* Strength, thermophysical and fire properties of structural heat insulation based on wood-processing and mining waste [Прочностные, тепловые и огнестойкие свойства конструкционной теплоизоляции на основе отходов деревообработки и горнодобывающей промышленности] // 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO SGEM 2016, Nano, bio and green-technologies for a sustainable future. Vol. 1 "Micro & nano technologies advances in biotechnology". 2016. Pp. 313–318.
3. *Лоскутов С. Р., Анискина А. А., Шапченкова О. А., Тютькова Е. А.* Связанная вода в древесине лесообразующих пород Сибири: термический анализ и сорбция // Сибирский лесной журнал. 2019. № 3. С. 26–32.
4. *Стородубцева Т. Н., Григорьев Д. С.* Влияние воды на прочностные характеристики композиционного материала // Воронежский научно-технический вестник. 2017. Т. 3. № 3(21). С. 68–73.
5. *Nazirov R. A., Verkhovets S. V., Inzhutov I. S.* et al. Moisture sorption models for wood [Модели сорбции

влаги для древесины] // Инженерно-строительный журнал. 2016. № 8(68). С. 26–36.

6. *Стородубцева Т. Н., Аксомитный А. А.* Исследование влияния фракционного состава и обработки древесного наполнителя на водопоглощение композита // Лесотехнический журнал. 2015. Т. 5. № 4(20). С. 161–169.
7. *Grüll G., Forsthuber B., Ecker M.* Sensitivity of waterborne coating materials to high acidity and high content of arabinogalactan in larch heartwood [Чувствительность материалов, покрытых водой, к высокой кислотности и высокому содержанию арабиногалактана в лиственной древесине] // Progress in Organic Coatings. 2016. Pp. 367–378.
8. *Коптяева Е. И., Мударисова Р. Х., Колбин А. М.* Взаимодействие арабиногалактана лиственницы сибирской с хлорсульфуроном // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17. № 1. С. 38–41.
9. *Mustoe G. E.* Wood petrification: a new view of permineralization and replacement [Петрификация древесины: новый взгляд на перминерализацию и замещение] // Geosciences. 2017. No. 7(4). Pp. 119/1–119/17.
10. *Хамадиев Р. И., Хасанов Р. Р.* Механизмы и условия замещения минералами кремнезема растительной ткани окаменевшей древесины // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. 2015. Т. 157(2). С. 118–128.
11. *Kiliusheva N., Ayzenshtadt A., Danilov V., Stenin A.* Organic-mineral modifier for petrification of wood [Органоминеральный модификатор для петрификации древесины] // 18-th International multidisciplinary scientific GeoconferenceSGEM 2018: nano, bio and green-technologies for a sustainable future (2–8 July). 2018. Vol. 18. Pp. 385–392
12. Патент РФ № 2672430. Состав для ускоренной петрификации пиломатериалов / *Килюшева Н. В., Айзенштадт А. М., Данилов В. Е., Лесовик В. С., Стенин А. А.* 2018. Бюл. № 32.
13. *Килюшева Н. В., Данилов В. Е., Айзенштадт А. М.* Теплоизоляционный материал из коры сосны и ее экстракта // Строительные материалы. 2016. № 11. С. 48–51.

R E F E R E N C E S

1. Stenin A. A., Ayzenshtadt A. M., Shinkaruk A. A. et al. Mineral surface modifier for protection of wood building materials. *Stroitel'nye materialy*, 2014, no. 10, pp. 51–53. (In Russian).
2. Danilov V., Ayzenshtadt A., Makhova T., Bessert O. Strength, thermophysical and fire properties of structural heat insulation based on wood-processing and mining waste. *16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO SGEM 2016*, Nano, bio and green-technologies for a sustainable future. Vol. 1 "Micro & nano technologies advances in biotechnology", 2016, pp. 313–318.
3. Loskutov S. R., Aniskina A. A., Shapchenkova O. A., Tyut'kova E. A. Bound water in timber of forest-forming rocks of Siberia: thermal analysis and sorption. *Sibirskij lesnoj zhurnal*, 2019, no. 3, pp. 26–32. (In Russian).
4. Storodubceva T. N., Grigor'ev D. S. Influence of water on strength characteristics of composite material. *Voronezhskij nauchno-tekhnicheskij vestnik*, 2017, vol. 3, no. 3(21), pp. 68–73. (In Russian).
5. Nazirov R. A., Verkhovets S. V., Inzhutov I. S. et al. Moisture sorption models for wood. *Inzhenerno-stroitel'nyy zhurnal*, 2016, no. 8(68), pp. 26–36. (In Russian).
6. Storodubceva T. N., Aksomitnyj A. A. Investigation of the influence of fractional composition and processing of wood filler on the water absorption of the composite. *Lesotekhnicheskij zhurnal*, 2015, vol. 5, no. 4(20), pp. 161–169. (In Russian).
7. Grüll G., Forsthuber B., Ecker M. Sensitivity of waterborne coating materials to high acidity and high content of arabinogalactan in larch heartwood. *Progress in Organic Coatings*, 2016, pp. 367–378.
8. Koptyaeva E. I., Mudarisova R. H., Kolbin A. M. Interaction of arabinogalactan of Siberian larch with chlorsulfuron. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*, 2012, vol. 17, no. 1, pp. 38–41. (In Russian).
9. Mustoe G. E. Wood petrification: a new view of permineralization and replacement. *Geosciences*, 2017, no. 7(4), pp. 119/1–119/17.
10. Khamadiev R. I., Khassanov R. R. Mechanisms and conditions for the substitution of the plant tissue in petrified wood with silicious minerals. *Uchenye zapiski Kazanskogo universiteta. Seriya Estestvennye nauki*, 2015, vol. 157(2), pp. 118–128. (In Russian).
11. Kiliusheva N., Ayzenshtadt A., Danilov V., Stenin A. Organic-mineral modifier for petrification of wood. *18-th International multidisciplinary scientific GeoconferenceSGEM 2018: nano, bio and green-technologies for a sustainable future*, July 2–8, 2018, vol. 18, pp. 385–392.
12. Patent RF 2672430. *Sostav dlya uskorennoy petrifikatsii pilomaterialov* [Composition for accelerated petrification of sawn timber]. Kilyusheva N. V., Ayzenshtadt A. M., Danilov V. E., Lesovik V. S., Stenin A. A. 2018. Byul. No. 32. (In Russian).
13. Kilyusheva N. V., Danilov V. E., Ayzenshtadt A. M. Heat insulation material from pine bark and its extract. *Stroitel'nye materialy*, 2016, no. 11, pp. 48–51. (In Russian).

Для цитирования: *Килюшина Н. В., Айзенштадт А. М., Данилов В. Е., Беляев А. О.* Модификация древесины органоминеральным комплексом // Промышленное и гражданское строительство. 2020. № 2. С. 47–51. DOI: 10.33622/0869-7019.2020.02.47-51.

For citation: Kiliusheva N. V., Ayzenshtadt A. M., Danilov V. E., Belyaev A. O. Modification of Wood by Organic-Mineral Complex. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo* [Industrial and Civil Engineering], 2020, no. 2, pp. 47–51. (In Russian). DOI: 10.33622/0869-7019.2020.02.47-51.