

DOI: 10.12737/article_5abfc9c19ced27.13526627

¹Котлярова И.А., канд. техн. наук, доц.,²Степина И.В., канд. техн. наук, доц.¹Брянский государственный технический университет²Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

КИНЕТИКА НАБУХАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ АМИНБОРАТАМИ

iakotlyarova@list.ru

Древесина набухает при контакте с капиллярно-жидкостной водой. Этот процесс приводит к преждевременному разрушению древесного материала вследствие снижения его прочностных характеристик. Уменьшить набухание древесины можно различными способами: глубокой пропиткой гидрофобными реагентами, покрытием поверхности лакокрасочными материалами. Однако, при этом маскируется текстура древесины и утрачиваются ее уникальные свойства. При модифицировании древесины аминборатами упорядочивается надмолекулярная структура целлюлозы, уменьшается удельная поверхность древесины, снижается ее сорбционная емкость по отношению к воде. В связи с этим, нами было исследовано влияние боразотных модификаторов различной концентрации на набухание древесины сосны. Способность модифицированной древесины к набуханию оценивали весовым методом. В качестве контроля использовали образцы немодифицированной древесины. На основании полученных экспериментальных данных строили дифференциальные кривые набухания и определяли константы скорости набухания графическим методом. В результате исследования установлено: модифицирование древесины аминборатами приводит к снижению равновесной степени набухания, константа скорости набухания зависит от природы, концентрации модификатора и его влияния на микроструктуру древесного композита.

Ключевые слова: древесина, модифицирование, аминбораты, кинетика набухания, константа скорости.

Введение. Древесина представляет собой природный волокнистый композиционный материал, аморфную матрицу которого (лигнин) армируют одномерные наполнители – макромолекулы целлюлозы и гемицеллюлоз [1]. Лигнин, целлюлоза и гемицеллюлозы – это высокомолекулярные соединения (далее – полимеры). В клеточных стенках древесных пород умеренной климатической зоны они составляют 97...99 % массы древесины и определяют комплекс ее свойств, в частности, способность к набуханию. Набухание – это одностороннее поглощение полимерами низкомолекулярных жидкостей, которое сопровождается увеличением их объема и массы [1].

В процессе эксплуатации древесина набухает при контакте с капиллярно-жидкостной водой. Этот процесс является нежелательным, так как приводит к увеличению влажности древесины, созданию благоприятных условий для биодеградации, снижению прочностных характеристик, изменению размеров и формы готовой продукции, появлению трещин при последующем высыхании [2, 3].

Существенно уменьшить набухание древесины можно, покрыв ее поверхность лакокрасочными материалами или посредством глубокой пропитки гидрофобизаторами. Однако, при этом маскируется текстура древесины и нивелируются

ее уникальные свойства – способность поглощать из воздуха вредные примеси, поддерживать оптимальный показатель влажности, насыщать воздух природными антисептиками – смолами и эфирными маслами.

Учитывая, что при модифицировании древесины аминборатами упорядочивается надмолекулярная структура целлюлозы, уменьшается удельная поверхность древесины и снижается ее сорбционная емкость по отношению к воде, мы предположили, что модифицирование древесины водными растворами моноэтанолмин(N→B)-тригидроксидбората и диэтанол-амин(N→B)-тригидроксидбората приведет к снижению равновесной степени набухания, что наряду с высокими антисептическими свойствами аминборатов обеспечит долговечность деревянным конструкциям и сооружениям [4–8].

Методология. В качестве объектов исследования использовали образцы древесины сосны в форме прямоугольной призмы с основанием 20×20 мм и высотой вдоль волокон 10 мм. В качестве модификаторов – 10, 30, 50 %-ные водные растворы аминборатов: модификатор 1 – моноэтанолмин(N→B)тригидроксидборат, модификатор 2 – диэтанолмин(N→B)тригидроксидборат.

Растворы модификаторов наносили на поверхность древесины кистью. Модифицированные образцы высушивали при комнатной темпе-

ратуре до постоянной массы. Затем образцы погружали в воду и оценивали степень их набухания весовым методом.

Степень набухания α определяли по формуле

$$\alpha = (m - m_0)/m_0 \quad (1)$$

где m_0 – масса исходного образца; m – масса образца, набухшего до равновесного состояния.

Кинетика процесса набухания во времени выражается кинетическими кривыми, построенными в координатах $\alpha = f(\tau)$. Плато на полученных кривых соответствует равновесной степени набухания, т.е. ее максимальному значению.

Процесс набухания древесины определяется скоростью диффузии молекул воды, т.е. скорость набухания может быть описана следующим уравнением

$$d\alpha/dt = k(\alpha_{\max} - \alpha_t) \quad (2)$$

где α_{\max} – равновесная степень набухания, α_t – степень набухания в момент времени t .

Интегрируя последнее уравнение получаем

$$k = (1/t)2,31g(\alpha_{\max}/(\alpha_{\max} - \alpha)) \quad (3)$$

Построив график зависимости $2,31g(\alpha_{\max}/(\alpha_{\max} - \alpha))$ от t , получим прямую, тангенс угла которой к оси абсцисс равен константе скорости набухания k древесины в воде.

Основная часть. При набухании в воде образцов модифицированной и немодифицированной древесины сосны были получены следующие экспериментальные данные, табл. 1, 2, рис. 1, 3–5.

Кинетика процесса набухания исследуемых образцов в воде выражается кинетическими кривыми, рис. 1, из которых видно, что процесс набухания постепенно замедляется и выходит на плато при максимальном (равновесном) значении степени набухания. Равновесная степень набухания для образца немодифицированной древесины – 1,31 (131 %), для образца древесина + моноэтаноламин(N→В)тригидроксиборат – 0,89 (89 %), для образца древесина + диэтаноламин(N→В)тригидроксиборат – 0,68 (68 %).

Из литературы известно, что равновесная степень набухания зависит от способности древесины сорбировать и удерживать определенное количество воды. Как известно, в древесине существуют два типа центров сорбции с разными энергиями связи. Первичные центры сорбции – гидрофильные группы целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина [9, 10].

Вторичные центры сорбции – центры сорбции первого и последующего слоев воды. Активное поглощение воды осуществляется первичными центрами сорбции, при этом молекулы воды оказываются непосредственно связанными с –ОН группами аморфных областей макромолекулярных компонентов древесины. Данный процесс – экзотермический. Он приводит к существенному снижению общей энергии системы «вода – древесина» за счет выделения теплоты сорбции.

Таблица 1

Экспериментальные данные и рассчитанные величины для образцов модифицированной и немодифицированной древесины сосны

Время набухания, t (сут.)	Немодифицированная древесина			Древесина + 50 % раствор модификатора 1			Древесина + 50 % раствор модификатора 2		
	Масса образца, m (г)	α	$2,31g(\alpha_{\max}/(\alpha_{\max} - \alpha))$	Масса образца, m (г)	α	$2,31g(\alpha_{\max}/(\alpha_{\max} - \alpha))$	Масса образца, m (г)	α	$2,31g(\alpha_{\max}/(\alpha_{\max} - \alpha))$
0	2,11	0	-	2,43	0	-	2,25	0	-
1	3,19	0,51	0,49	3,12	0,28	0,38	2,86	0,27	0,92
3	3,56	0,69	0,75	3,23	0,33	0,46	3,03	0,35	0,66
6	4,00	0,89	1,13	3,46	0,42	0,64	3,14	0,39	0,55
9	4,16	0,97	1,35	3,65	0,50	0,82	3,30	0,47	0,37
13	4,28	1,03	1,54	3,87	0,59	1,09	3,43	0,52	0,27
20	4,49	1,13	1,98	4,28	0,76	1,92	3,49	0,55	0,21
30	4,87	1,31	-	4,59	0,89	-	3,79	0,68	-
40	4,87	1,31	-	4,59	0,89	-	3,79	0,68	-

Формирование и удержание второго и последующего адсорбционных слоев происходит за счет диполь-дипольного взаимодействия между молекулами воды. Эти процессы связаны с выделением обычной теплоты разбавления, что наряду с возрастающей ролью энтропийного

фактора ограничивает скорость сорбционных процессов и лимитирует количество поглощенной воды [11–14].

Следовательно, чем больше доступных первичных центров сорбции, тем больше способность древесины к набуханию.

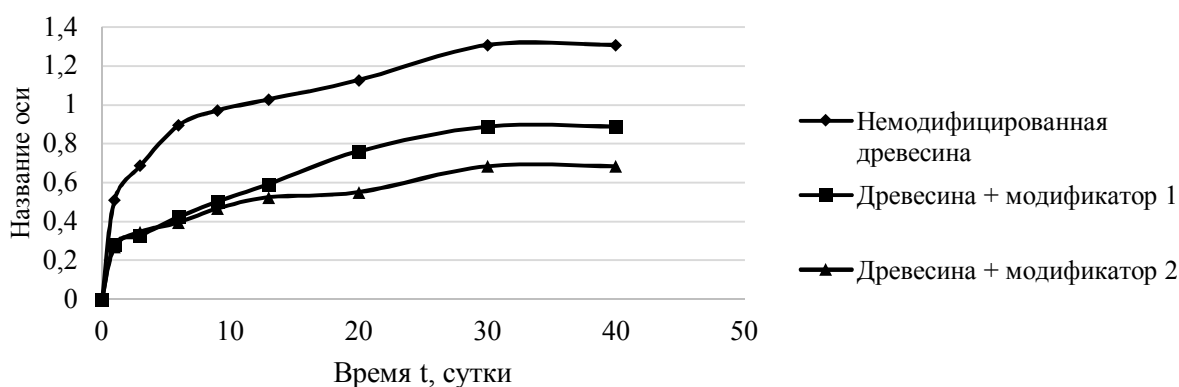


Рис. 1. Кинетические кривые набухания немодифицированной и модифицированной древесины (концентрация модификаторов – 50 %)

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа доказано, что моноэтаноламин($N \rightarrow V$)тригидроксиборат и диэтаноламин($N \rightarrow V$)тригидроксиборат химически взаимодействуют с реакционноспособными группами компонентов древесины, в том числе с гидроксильными группами $-OH$. При этом сокращается число стерически доступных первичных центров сорбции для воды, и равновесная степень набухания древесины должна уменьшаться. Это согласуется с полученными экспериментальными данными.

Более низкие значения равновесной степени набухания у модифицированной древесины связаны с увеличением степени кристалличности целлюлозы в результате модифицирования древесины, а также с формированием более жесткой пространственной сетки армирующих компонентов древесины за счет взаимодействия молекул модификаторов с гидроксильными группами у атомов углерода C^6 и C^2 глюкопиранозного кольца соседних цепей целлюлозы. Сделанные предположения подтверждаются экспериментальными данными, полученными ранее методом рентгеноструктурного анализа (степень кристалличности у немодифицированной целлюлозы – 43,65 %, у целлюлозы, модифицированной моноэтаноламин($N \rightarrow V$)тригидроксиборатом – 50,11 %, у целлюлозы, модифицированной диэтаноламин($N \rightarrow V$)тригидроксиборатом – 51,12 %).

Константы скорости набухания образцов немодифицированной древесины и модифицированной древесины определяли графическим путем по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $2,3 \lg(\alpha_{max}/(\alpha_{max} - \alpha)) = f(\tau)$, рис. 2. Константы скорости набухания в системах «немодифицированная древесина – вода» – «древесина + моноэтаноламин($N \rightarrow V$)тригидроксиборат – вода», «древесина + диэтанола-

мин($N \rightarrow V$)тригидроксиборат – вода» соответственно равны 0,075; 0,061 и 0,079, соответственно.

Полученные значения констант скорости набухания указывают на отсутствии прямой корреляции между скоростью набухания и предельной степенью насыщения. Константа скорости набухания древесины, модифицированной диэтаноламин($N \rightarrow V$)тригидроксиборатом выше, чем константа скорости набухания немодифицированной древесины. Вероятно, это связано с проявлением сил капиллярной конденсации. Уменьшение удельной поверхности модифицированной древесины приводит к увеличению отрицательного капиллярного давления, и, как следствие, увеличивает скорость поглощения воды модифицированной древесиной, рис. 3.

Константа скорости набухания древесины, модифицированной моноэтаноламин($N \rightarrow V$)тригидроксиборатом ниже константы скорости набухания немодифицированной древесины. Мы предполагаем, причина этого – более высокая плотность прививки модификатора и его способность реагировать с соседними макромолекулами целлюлозы, что увеличивает упорядоченность структуры и создает дополнительные стерические барьеры для проникновения молекул воды в объем древесного композита.

Для оптимизации концентрации используемых модификаторов определили равновесные степени набухания для образцов древесины, модифицированных 10 %- и 30 %-ными растворами моно- и диэтаноламин($N \rightarrow V$)тригидроксиборатов.

Из полученных экспериментальных данных, табл. 2 и рис. 4, 5 видно, что:

- с уменьшением концентрации модификаторов способность модифицированной древесины к набуханию увеличивается;

- равновесная степень набухания у всех образцов модифицированной древесины ниже контроля;

- для образцов древесины, модифицированной моноэтаноламин(N→В)тригидроксисборатом значения равновесной степени набухания ниже,

чем для образцов древесины, модифицированной диэтаноламин(N→В)тригидроксисборатом.

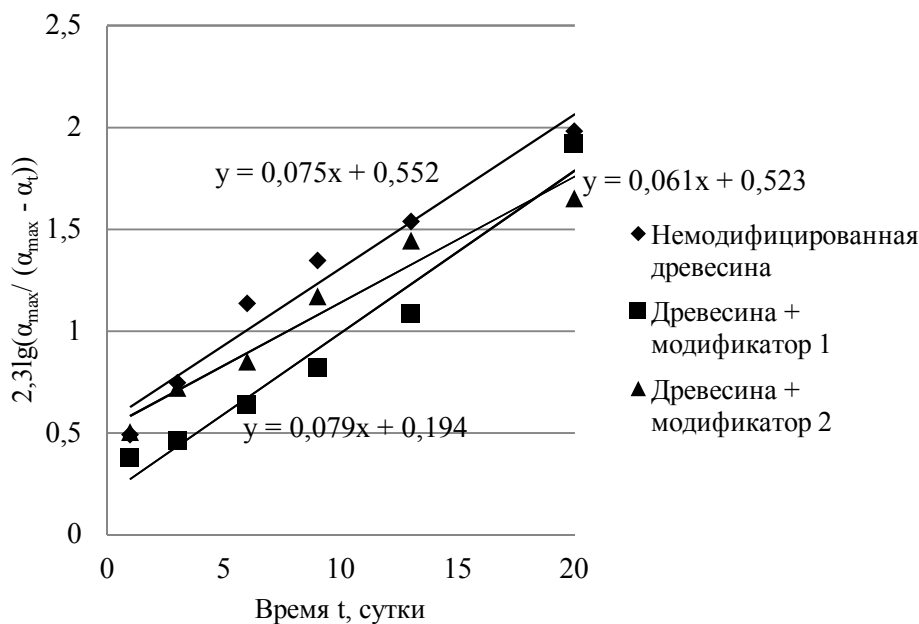


Рис. 2. Графический способ определения константы скорости набухания образцов древесины в воде

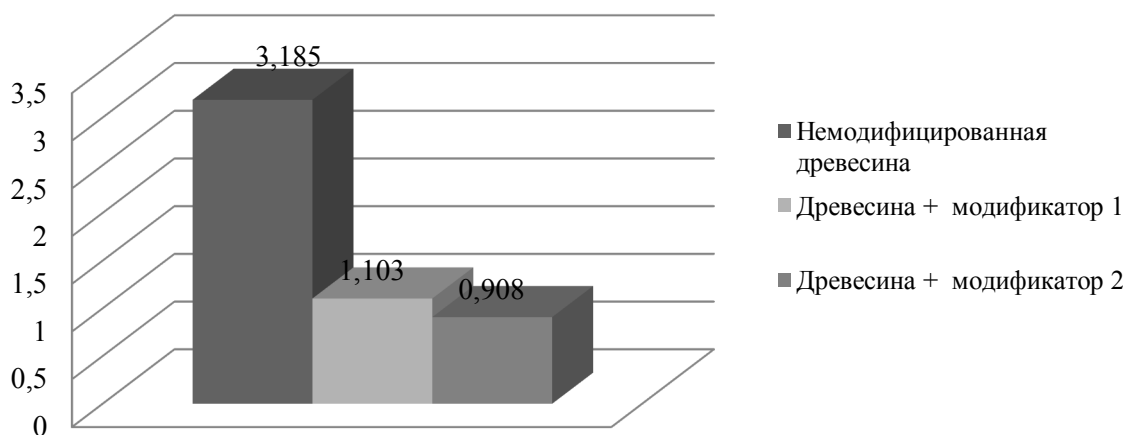


Рис. 3. Удельная поверхность, м²/г немодифицированной и модифицированной древесины сосны

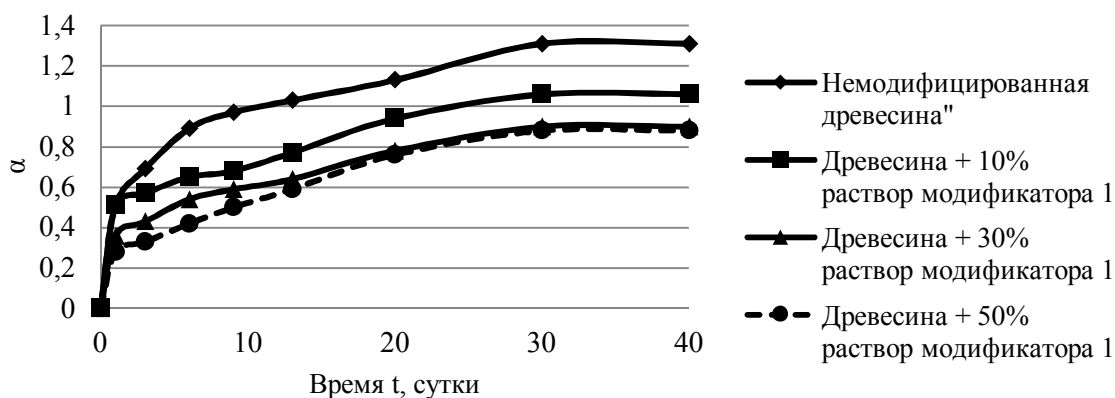


Рис.4. Кинетические кривые набухания (древесина + растворы модификатора 1)

Эти наблюдения могут быть связаны с более низкой реакционной способностью молекул диэтаноламин(N→В)тригидроксидората в реакции модифицирования древесины.

С уменьшением концентрации моноэтаноламин(N→В)тригидроксидората константа

скорости набухания модифицированной древесины увеличивается. Вероятно, это связано с меньшей плотностью прививки моноэтаноламин(N→В)-тригидроксидората и, соответственно, с меньшим влиянием модификатора на кристаллическую структуру углеводов древесного композита, рис. 6.

Таблица 2

Экспериментальные данные и рассчитанные величины для образцов древесины, модифицированной 10 % и 30 % растворами модификаторов

Время набухания, t (сут.)	α	$2,31g(\alpha_{max} / (\alpha_{max} - \alpha))$	Время набухания, t (сут.)	α	$2,31g(\alpha_{max} / (\alpha_{max} - \alpha))$
Древесина + модификатор 1					
10 % раствор модификатора			30 % раствор модификатора		
0	0	-	0	-	-
1	0,51	0,66	1	0,36	0,51
3	0,57	0,77	3	0,43	0,65
6	0,65	0,95	6	0,54	0,92
9	0,68	1,02	9	0,59	1,06
13	0,77	1,29	13	0,64	1,24
20	0,94	2,18	20	0,78	2,01
30	1,06	-	30	0,9	-
40	1,06	-	40	0,9	-
Древесина + модификатор 2					
10 % раствор модификатора			30 % раствор модификатора		
0	-	-	0	0	-
1	0,45	0,47	1	0,33	0,35
3	0,53	0,59	3	0,42	0,47
6	0,78	1,06	6	0,64	0,55
Древесина + диэтаноламин(N→В)тригидроксидорат					
10 % раствор модификатора			30 % раствор модификатора		
9	0,83	1,19	9	0,72	1,04
13	0,99	1,78	13	0,83	1,38
20	1,07	2,29	20	0,95	1,94
30	1,19	-	30	1,11	-
40	1,19	-	40	1,11	-

Для образцов древесины, модифицированной диэтаноламин(N→В)тригидроксидоратом, с увеличением концентрации модификатора константа скорости набухания также уменьшается. Однако при всех значениях концентрации модификатора константа скорости набухания немодифицированной древесины ниже, чем у модифицированных образцов. Возможно, это связано с

особенностями строения молекул диэтаноламин(N→В)тригидроксидората. Привитие объемных молекул модификатора к первичным центрам сорбции древесины, создает благоприятные условия для формирования второго и последующего адсорбционных слоев воды, рис. 7.

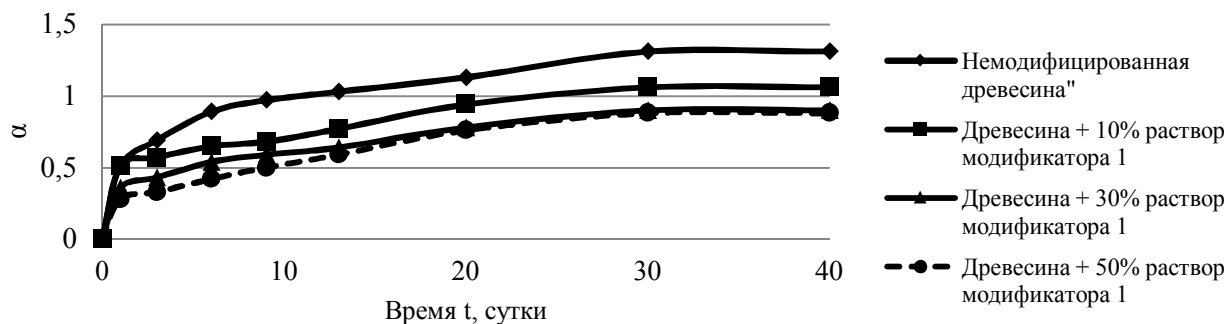


Рис. 5. Кинетические кривые набухания (древесина + растворы модификатора 2)

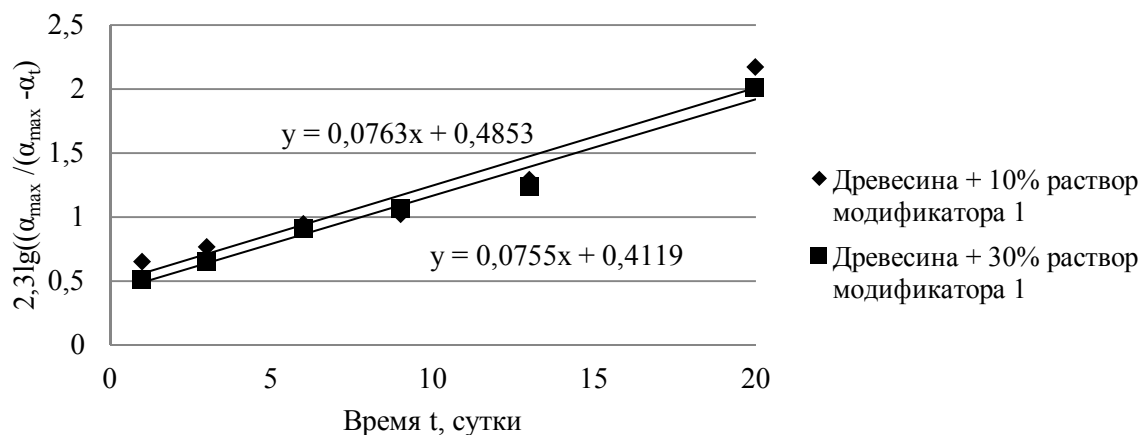


Рис. 6. Определение констант скорости набухания модифицированной древесины в воде графическим способом (модификатор – моноэтанол-амином(Н→В)тригидроксиборат)

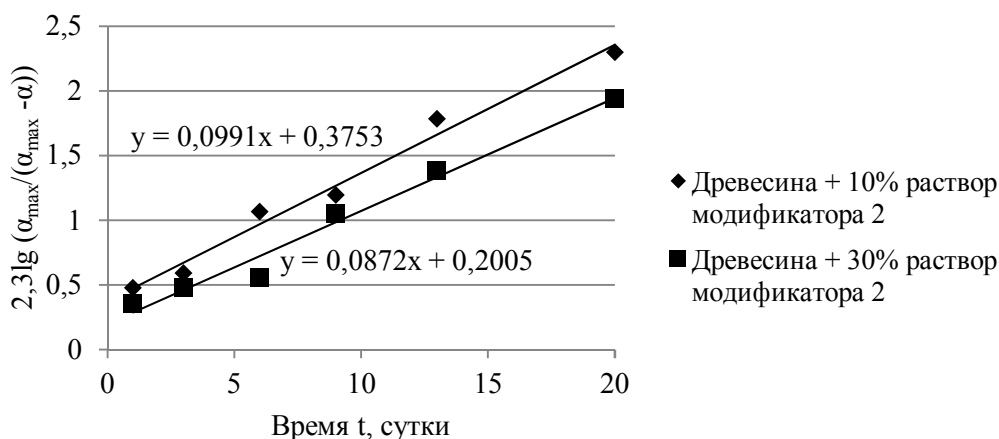


Рис. 7. Определение констант скорости набухания модифицированной древесины в воде графическим способом (модификатор – диэтанол-амином(Н→В)тригидроксиборат)

Выводы. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Способность древесины к набуханию определяется полимерным строением ее основных компонентов. Модифицирование древесины водными растворами моно- и диэтанол-амином(Н→В)тригидроксиборатов приводит к снижению равновесной степени набухания. Наиболее эффективными являются 50 % растворы модификаторов. Константы скорости набухания зависят от природы и концентрации модификаторов. Наблюдается общая тенденция «с увеличением концентрации модификаторов – константы скорости набухания модифицированной древесины уменьшаются». Константы скорости набухания древесины, модифицированной моноэтанол-амином(Н→В)тригидроксиборатом, ниже или находятся на уровне значения константы скорости набухания немодифицированной древесины. Вероятна причина – существенное влияние модификатора на надмолекулярную структуру целлюлозы. Константы скорости набухания древесины, модифицированной диэтанол-амином(Н→В)тригидроксиборатом, выше

значения константы скорости набухания немодифицированной древесины. Вероятна причина – отсутствие стерических затруднений при «диполь-дипольном» взаимодействии молекул воды с вторичными центрами сорбции древесины.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фенгель Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции): Пер. с англ. Фенгель Д., Вегенер Г. М.: Лесная пром-сть, 1988.
2. Englund E.T., Thygesen L.G., Svensson S, Hill CAS Acritical discussion of the physics of wood-water interactions // Wood Sci Technol. 2013. Vol. 4. Pp. 141–161.
3. Mantanis G.I., Young R.A., Rowell R.M. Swelling of wood. Part 1. Swelling in water // Wood Sci Technol. 1994. Vol. 28. Pp. 119–134.
4. Bigelow J.J., Clausen C.C., Lebow S.T. Field evaluation of timber preservation treatments for highway applications. Final Rep. Iowa Highway Research Board (IHRB Project TR-552). Ames, IA: Iowa State University, Center for Transportation Research and Education, 2007. 79 p.

5. Lebow S., Anthony Ronald W. Guide for use of wood preservatives in historic structures. General Technical Report FPL-GTR-217. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 2012. P.59.
6. Lebow S., Lebow P., Halverson S. 2010. Penetration of boron from topically applied borate solutions // Forest Products Journal. 2010. Vol. 60(1). Pp. 13–22.
7. Roszyk E.; Mania P., Moliński W. The influence of microfibril angle on creep of Scotch pine wood under tensile stress along the grains. Wood Res-Slovakia. 2012. Vol. 57. Pp. 347–358.
8. Schultz T.P., Nicholas D.D., Preston A.F. Wood protection trends in North America // ACS Symposium Series. 2014. Vol. 1158. Pp. 351–361.
9. Врублевская В.И., Матусевич В.О., Кузнецова В.В. Обоснование механизма взаимодействия компонентов древесины с влагой // Лесной журнал. 2017. № 3. С. 152–163.
10. Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С. Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск: Наука. Сиб.отд-ние, 1989.
11. Glass S.V., Boardman C.R., Zelinka S.L. Short hold times in dynamic vapor sorption measurements mischaracterize the equilibrium moisture content of wood // Wood Sci. Technol. 2017. Vol. 51. Pp. 243–260.
12. Höhne P., Tauer K. Studies on swelling of wood with water and ionic liquids // Wood Sci. Technol. 2016. Vol. 50. Pp. 245–258.
13. Roszyk E., Kwiatkowski T., Moliński W. Mechanical parameters of pine wood in individual annual rings under tensile stress along the grains in dry and wet state // Wood Res-Slovakia. 2013. Vol. 58. Pp. 571–580.
14. Saifouni O., Destrebecq J.-F., Froidevaux J., Navi P. Experimental study of the mechanosorptive behaviour of softwood in relaxation // Wood Sci. Technol. 2016. Vol. 50. Pp. 789–805.

Информация об авторах

Котлярова Ирина Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение».

E-mail: iakotlyarova@list.ru

Брянский государственный технический университет.
Россия, 241035, г. Брянск, бул. 50 лет Октября, 7

Степина Ирина Васильевна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные материалы и материаловедение».

E-mail: StepinaIV@mgsu.ru

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет.
Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26.

Поступила в январе 2018 г.

© Котлярова И.А., Степина И.В., 2018

I.A. Kotlyarova, I.V. Stepina

RESEARCH OF THE SWELLING KINETICS OF PINE WOOD, MODIFIED WITH AMINO-BORATES

Wood swells at the contact with capillary and liquid water. This process leads to premature destruction of wood material due to the decrease in its strength characteristics. It is possible to reduce wood swelling in various ways: deep impregnation by hydrophobic reagents, covering the surface with paints and varnishes etc. However, in this case the texture of wood is masked and its unique properties are lost. When modifying wood with amino-borates the supramolecular structure of cellulose is ordered, the specific surface of wood decreases, and its water sorption capacity is reduced. In this regard, we have researched the influence of boron-nitrogenous modifiers of various concentrations on pine wood swelling. The swelling ability of the modified wood was estimated by weight method. As a control sample the samples of unmodified wood were used. On the basis of the obtained experimental data the differential curves of swelling were built and the velocity constants of swelling were determined by a graphic method. As a result of the research it has been established that modifying wood with amino-borates leads to the decrease of equilibrium extent of swelling, and the velocity constant of swelling depends on the nature and concentration of the modifier and its influence on the microstructure of a wood composite.

Keywords: wood, modification, amino-borates, kinetics of swelling, velocity constant.

REFERENCES

1. Fengel 'D. Wood (chemistry, ultrastructure, reactions): Per. English. Fengel D., Wegener G.M.: Lesnaya prom St', 1988.
2. Englund ET, Thygesen LG, Svensson S, Hill CAS Acritical discussion of the physics of wood-water interactions // Wood Sci Technol, 2013, vol. 4, pp. 141–161.
3. Mantanis G.I., Young R.A., Rowell R.M. Swelling of wood. Part 1. Swelling in water // Wood Sci Technol, 1994, vol. 28, pp. 119–134.
4. Bigelow J.J., Clausen C.C., Lebow S.T. Field evaluation of timber preservation treatments for highway applications. Final Rep. Iowa Highway Research Board (IHRB Project TR-552). Ames, IA: Iowa State University, Center for Transportation Research and Education, 2007, 79 p.
5. Lebow S., Anthony Ronald W. Guide for use of wood preservatives in historic structures. General Technical Report FPL-GTR-217. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2012, pp. 59.
6. Lebow S., Lebow P., Halverson S. 2010. Penetration of boron from topically applied borate solutions // Forest Products Journal, 2010, vol. 60(1), pp. 13–22.
7. Roszyk E., Mania P., Moliński W. The influence of microfibril angle on creep of Scotch pine wood under tensile stress along the grains // Wood Res-Slovakia, 2012, vol. 57, pp. 347–358.
8. Schultz T.P., Nicholas D.D., Preston A.F. Wood protection trends in North America // ACS Symposium Series, 2014, vol. 1158, pp. 351–361.
9. Vrublevskaya V.I., Matusevich V.O., Kuznetsova V.V. Substantiation of mechanism of action of wood components with moisture // Forest journal, 2017, № 3, pp. 152–163.
10. Kolosovskaya E.A., Loskutov S.R., Chudinov B.S. Physical bases of interaction of wood with water. Novosibirsk: Science. Nib.otd-nie, 1989. Glass S.V., Boardman C.R., Zelinka S.L. Short hold times in dynamic vapor sorption measurements mischaracterize the equilibrium moisture content of wood // Wood Sci. Technol, 2017, vol. 51, pp. 243–260.
11. Glass S.V., Boardman C.R., Zelinka S.L. Short hold times in dynamic vapor sorption measurements mischaracterize the equilibrium moisture content of wood // Wood Sci. Technol, 2017, vol. 51, pp. 243–260.
12. Höhne P., Tauer K. Studies on swelling of wood with water and ionic liquids // Wood Sci. Technol, 2016, vol. 50, pp 245–258.
13. Roszyk E., Kwiatkowski T., Moliński W. Mechanical parameters of pine wood in individual annual rings under tensile stress along the grains in dry and wet state // Wood Res-Slovakia, 2013, vol. 58, pp. 571–580.
14. Saifouni O., Destrebecq J.-F., Froidevaux J., Navi P. Experimental study of the mechanosorptive behaviour of softwood in re-laxation. // Wood Sci. Technol, 2016, vol. 50, pp. 789–805.

Information about the author

Irina A. Kotlyarova, PhD, Assistant professor.

E-mail: iakotlyarova@list.ru

Bryansk State Technological University.

Russia, 241035, Bryansk, bul 50 October, 7.

Irina V. Stepina, Postgraduate student.

E-mail: olga.koalchenko@mail.ru.

National Research Moscow State University of Civil Engineering

Russia, 129337, Moscow, Yaroslavl highway, 26

Received in January 2018