

УДК 544.26: 674.032.14: 674.038.1: 661.728.7

УСТАЛОСТНАЯ ПРОЧНОСТЬ ДРЕВЕСИНЫ И РЕЛАКСАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ЕЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

© 2020 г. Э. Л. Аким¹, С. З. Роговина^{2,*}, академик РАН А. А. Берлин²

Поступило 23.08.2019 г.

После доработки 21.10.2019 г.

Принято к публикации 31.03.2020 г.

Показано, что усталостная прочность древесины лиственницы обеспечивается в живом дереве природным глубоким эвтектическим растворителем и эвтектическим пластификатором — жидкой системой арабиногалактан–вода, заполняющей капиллярно-пористую структуру древесины.

Ключевые слова: лиственница, арабиногалактан, усталостная прочность, эвтектический растворитель, эвтектический пластификатор

DOI: 10.31857/S268695352002017X

Создание и реализация инновационных технологий переработки древесины, в частности сибирской лиственницы, требует углубленного понимания особенностей ее строения. В этой связи особый интерес представляют вопросы, связанные с особенностями структуры этих деревьев, позволяющими выдерживать сибирские морозы.

Воздействие ветровой нагрузки на деревья, приводящее к их разлому, можно рассматривать как разрушение композиционного материала при циклическом нагружении, которое определяется его усталостной прочностью. При этом ствол и ветви деревьев испытывают многократную циклическую нагрузку, демонстрируя высокую усталостную прочность, что является принципиальным отличием ветвей деревьев, например, от алюминиевой проволоки, которая быстро ломается при многократном изгибе. Наблюдаемое различие обусловлено тем, что во всех твердых телах при пластической деформации накапливаются дефекты. В кристаллах это дислокации, в стеклообразных телах — появление микропор и т.д., приводящих в результате к развитию трещин и разрушению материала [1].

Устойчивость в широком температурном диапазоне к ветровым нагрузкам деревьев связана не только с релаксационными свойствами компо-

нентов древесины, но и со структурой дерева, представляющего собой природный композит. С проблемой усталостной прочности связаны вопросы морозостойкости деревьев, особенно в условиях Сибири и Дальнего Востока, представленных сибирской и даурской лиственницей. Отличительной особенностью древесины этих пород является высокое содержание в них (от 10 до 30%) природного водорастворимого полисахарида арабиногалактана (АГ). Макромолекула АГ имеет высокоразветвленное строение: ее главная цепь состоит из звеньев галактозы, соединенных гликозидными связями, а боковые цепи — из звеньев арабинозы, галактозы и уроновых кислот. АГ способен растворяться в воде, в связи с чем представляло интерес проведение сравнительного изучения релаксационного состояния АГ в живом дереве и после его выделения. В [2, 3] было установлено, что АГ находится внутри капиллярно-пористой структуры древесины лиственницы в виде природного комплекса АГ–вода, который может быть отжат в виде “сока”.

Электронно-микроскопическое исследование древесины лиственницы показало, что предварительное извлечение АГ водой способствует полному раскрытию капиллярно-пористой структуры древесины, причем особенностью лиственницы является очень широкое распределение капиллярно-пористой структуры по диаметру пор, а также большие различия в структуре слоев ранней и поздней древесины (рис. 1).

Для изучения фазовых переходов АГ использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре “NETZSCH”, STA 449 F3 Jupiter (Германия).

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: s.rogovina@mail.ru

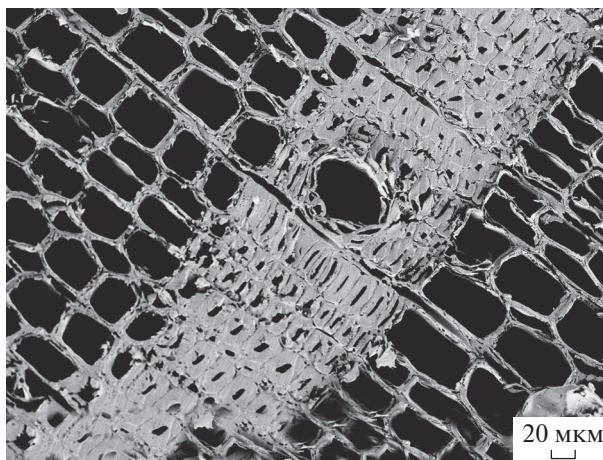


Рис. 1. Электронная микрофотография одного годового кольца, включающего слой ранней (крупные поры, тонкие стенки) и поздней (мелкие поры, толстые стенки) древесины лиственницы после экстракции АГ.

В качестве образцов использовались опилки лиственницы и 26%-ный водный раствор АГ, извлеченный путем экстракции из древесины лиственницы горячей водой и последующей сушкой. На основании полученных данных были установлены различия между АГ, входящим в состав древесного сока, и экстрагированным АГ, а также определена роль АГ в функционировании живого дерева лиственницы.

Обнаружено, что при нагревании образцов древесины лиственницы на кривой ДСК присутствуют две области расстекловывания: очень широкий пик в области температур от -79.2°C до -34.7°C с максимумом при -63.3°C и $\Delta H = 7.822$ Дж/г и пик с максимумом при -8.7°C и $\Delta H = 0.93$ Дж/г (рис. 2а).

При нагревании 26%-го водного раствора АГ на кривой ДСК наблюдается широкий пик плавления с максимумом при 2.8°C и $\Delta H = -181$ Дж/г (рис. 2б, кривая 1), в то время как при охлаждении присутствует четко выраженный узкий пик замерзания с максимумом при -18.8°C и $\Delta H = 89.45$ Дж/г (рис. 2б, кривая 2). При повторении цикла «охлаждение–нагрев» раствора АГ кривые ДСК совпадают. Это свидетельствует о том, что при замерзании и последующем плавлении раствора АГ не происходит каких-либо необратимых изменений, например, деструкции полимеров или иных химических реакций.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными [3], согласно которым температура замерзания растворов АГ снижается с увеличением концентрации раствора, а температуры фазовых переходов в растворах АГ, определенных реологическим методом, лежат ниже 0°C . Совокупность полученных данных по исследованию реологических свойств и условий фазового разделения систем АГ-вода позволила сделать вывод, что в интервале умеренных концентраций (до 2 мас. %)

растворы АГ ведут себя как истинные растворы полимеров.

Отдельной проблемой является вопрос о природе комплекса АГ–жидкость, находящегося в капиллярно-пористой структуре лиственницы. В [2, 3] было установлено, что в АГ присутствуют две фракции – низкомолекулярная (ММ 2000–3000) и высокомолекулярная (ММ 40000–43000) фракции. По-видимому, в природных условиях в древесине лиственницы комплекс АГ–жидкость представляет собой дисперсную систему, в которой дисперсионной средой является раствор низкомолекулярного АГ, а дисперсной фазой – высокомолекулярная фракция АГ. При более высоких концентрациях растворы представляют собой смеси истинных растворов и дисперсной системы, вследствие чего теплота активации вязкого течения и температура замерзания систем меняются незначительно. Подтверждением данной гипотезы являются также полученные в [3] данные о низких энергиях активации вязкого течения этих систем, нехарактерных для растворов полимеров. С другой стороны, такая замерзающая при очень низких температурах система АГ–вода может рассматриваться как природная эвтектика, обладающая пластифицирующим и растворяющим действием по отношению к некоторым компонентам древесины.

В этой связи необходимо отметить появившиеся уже в XXI в. работы, посвященные природным глубоким эвтектическим растворителям, в частности проект «Провидес» (Provides) [4], в котором предложен принципиально новый экологичный процесс делигнификации древесины. Первый такой растворитель, представляющий собой смесь мочевины и хлорида холина, был открыт 16 лет назад [5]. В период нехватки воды растение может производить эвтектический раство-

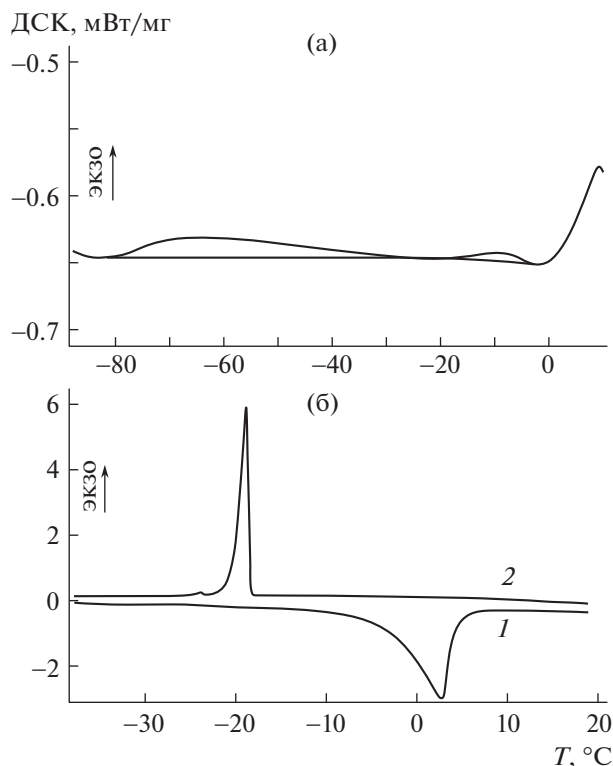


Рис. 2. Кривые ДСК опилок древесины лиственницы из средней части ядра (а) и 26%-ного водного раствора АГ (б); 1 — нагревание, 2 — охлаждение.

ритель из доступного твердого материала клеточных стенок растений, поэтому во время мороза или засухи растение получает жидкость из имеющихся в наличии твердых веществ.

Если ветка высыхает, она становится хрупкой и легко ломается при изгибе, в то время как в живом дереве присутствует сок, который, по-видимому, и принимает на себя большие изгибные деформации [1]. Очевидно, что при низких температурах жидкий сок должен замерзать, и ветка становится хрупкой. Но в лиственнице в качестве сока выступает являющийся эвтектикой водный раствор АГ, замерзающий при очень низких температурах. Особенно интересно устроен ствол дерева, поведение которого носит более сложный, чем у ветвей, характер и напоминает поведение еще одного типа материала, в котором не накапливаются дефекты при деформации, а именно, эластомеров и резин. При обычных условиях они также находятся в высокоэластическом состоянии и имеют очень небольшие времена релаксации. Аналогично устроены мышцы у животных и человека, а также такие искусственные изделия, как шины и другие резиновые материалы [1].

Как правило, релаксационное состояние нецеллюлозных углеводов древесины, гемицеллюлоз, изменяется аналогично физическому состоянию целлюлозы. Однако высокая гидрофиль-

ность гемицеллюлоз приводит к тому, что их низкомолекулярные фракции в водной среде могут переходить не только в высокоэластическое (как у целлюлозы), но и в вязкотекучее состояние. Более того, основной вид гемицеллюлозы древесины лиственницы — АГ — присутствует в ней в виде жидкого комплекса внутри капиллярно-пористой структуры. Для лигнина картина выглядит более сложно. Как известно, природный лигнин в древесине имеет структуру трехмерной сетки, определяющей жесткость матрицы, а сетка, образуемая валентными связями между лигнином и нецеллюлозными углеводами, ее эластичность. Детальное термомеханическое изучение древесины и ее основных компонентов показало отсутствие в ней температурных переходов, характерных для целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, в связи с чем матрицу необработанной древесины нельзя относить к многофазным системам [6].

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что капиллярно-пористая структура древесины выполняет в живом дереве не только проводящие функции по транспортировке участвующих в биосинтезе жидкостей, но и обеспечивает, благодаря жидкостному заполнению, усталостную прочность древесины, причем присутствующий в древесине лиственницы комплекс АГ—вода может рассматриваться как природный эвтектический растворитель, сочетающий в себе также и свойства эвтектического пластификатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 7. С. 2—3.
2. Аким Э.Л. // Хим. волокна. 2016. № 3. С. 4—13.
3. Bocek A.M., Zabialova N.M., Makhotina L.G., Akim E.L. // Innovative Technology in Russian Forest Sector — The way to the “green economy”. // United Nations Economic Commission for Europe. New York and Geneva. 2012. P. 23—30. <https://doi.org/10.18356/670777d8-en-ru>
4. Provides. Deep Eutectic Solvents for Sustainable paper Production // Institute for Sustainable Process Technology. The Netherlands. 2018. 22p. www.providespa-per.eu > media > Brochure.
5. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. // Chem. Commun. 2003. P. 70—71.
6. Горинг Д.А.И. Полимерные свойства лигнина и его производных // В кн.: Лигнины Под ред. К.В. Сарканена и К.Х. Людвиг. М.: Лесная промышленность, 1975. 629 с. [Goring D.A.I. Polymer Properties of Lignin and Lignin Derivatives in book “Lignins: occurrence, formation, structure and reactions”. K.V. Sarakanen and C.H. Ludvig Eds., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971, 916 pp.]

THE FATIGUE STRENGTH OF WOOD AND RELAXATION STATE OF ITS COMPONENTS

E. L. Akim^a, S. Z. Rogovina^{b,#}, and Academician of the RAS A. A. Berlin^b

^a *Saint Petersburg State University of Industry Technologies and Design, St. Petersburg, Russian Federation*

^b *Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: s.rogovina@mail.ru*

It has been shown that the fatigue strength of larch wood is provided in a live tree by a deep eutectic solvent and a eutectic plasticizer — arabinogalactan—water liquid system filling the capillary-porous structure of wood.

Keywords: larch, arabinogalactan, fatigue strength, eutectic solvent, eutectic plasticizer