

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. Э. А. Шахзадян, Ю. П. Квачев, В. С. Папков

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ И ЕЕ КОМПОНЕНТАХ

Сопоставлены литературные данные по температурным переходам в древесине и ее компонентах; составлена гистограмма, позволяющая по частоте ссылок в литературе выделить наиболее вероятные области температурных переходов. Обсуждена возможная природа переходов в низкотемпературной, средней и высокотемпературной областях. Рассмотрено влияние химического и температурного воздействий, а также пластификации на температурные переходы в древесине.

Древесина — это сложный природный композиционный материал, содержащий три структурных полимера: целлюлозу, лигнин и гемицеллюлозы. Конструкционно древесное вещество можно рассматривать как целлюлозную арматуру, внедренную в аморфную матрицу, состоящую из лигнина и нецеллюлозных углеводов [1]. Аморфная лигноуглеводная матрица клеточных стенок древесины является полимерной, многокомпонентной системой, имеющей строение взаимопроникающих сеток [2]. Целлюлоза и лигнин являются термодинамически несовместимыми, однако в клеточной стенке древесины они объединены друг с другом посредством химических и физических связей, включая топологические зацепления.

Молекулярная подвижность в компонентах древесины, а также их фазовое состояние и морфология — факторы, определяющие поведение древесины как композиционного материала. В связи с этим большой интерес представляет исследование и сопоставление температурных переходов (фазовых и релаксационных) в составляющих компонентах и самой древесине. Однако существование структур, тесно связанных морфологически, и химических связей между макромолекулами компонентов затрудняют анализ свойств выделенных компонентов, поскольку выделение сопровождается их деструкцией. В особенности это относится к лигнину. Всем существующим в настоящее время методам выделения лигнина присущи эти недостатки, которые приводят к заметному изменению его структуры. Вследствие этого должно существовать определенное различие в термическом поведении нативных компонентов в древесине и компонентов выделенных из нее. Однако рассмотрение переходов в каждом из выделенных компонентов (целлюлозе, лигнине и гемицеллюлозах) полезно как предварительная ступень в изучении нативных компонентов древесины.

В данном аспекте более подробно исследована целлюлоза. В значительно меньшей степени изучены лигнин, в силу указанной выше сложности его

выделения, и сама древесина. Однако в последнее десятилетие в этом направлении достигнут определенный успех, что связано с широким использованием различных термических и динамических механических методов исследования и идеологии, развитых для полимерных материалов.

В процессах переработки древесины лигнин препятствует пластификации целлюлозы, ограничивает ее набухание, затрудняет размол и фибролизование волокон, поэтому в обзоре больший акцент делается на температурные переходы в лигнине.

Авторы попытались обобщить основные литературные данные о температурных переходах в древесине, а также в отдельных ее компонентах с целью углубления представлений о процессах, происходящих в древесине при механическом и температурном воздействиях.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫДЕЛЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ

Лигнин. Для выделения лигнина используют различные методы. Отметим наиболее известные, встречающиеся в настоящем обзоре: 1) извлечение этанолом (лигнин Браунса); 2) размол древесины в вибромельнице, а затем извлечение водным диоксаном (лигнин Бьеркмана); 3) размол древесины в шаровой мельнице, а затем извлечение смесью $H_2O - NaSCN - C_6H_5CH_2OH - DMFA$ (лигнин Браунелла); 4) извлечение $HCl -$ солянокислотный лигнин (лигнин Вильштеттера); 5) извлечение смесью этанол/ $HCl -$ этаноллигнин; 6) извлечение смесью диоксан/ $HCl -$ диоксанлигнин; 7) варка сульфитным или бисульфитным растворами — лигносульфонаты; 8) варка раствором $Na_2S/NaHS -$ тиолигнин и т. п.

Работа [3] была одной из первых, посвященных изучению переходов в лигнине. Автором исследована температура размягчения порошкообразных препаратов лигнина, а также гемицеллюз и целлюлозы. Установлены зависимости температуры размягчения (стеклования) от содержания влаги в препарате, от дисперсности порошка, величины внешней нагрузки и скорости нагревания. Основными результатами работы явилась констатация следующих фактов. Во-первых, размягчение лигнина лежит в температурном интервале от 130 до 190°. Во-вторых, содержание воды в лигнине сдвигает диапазон размягчения в область более низких температур. Минимальная температура размягчения 90° достигается при содержании воды 27,1% против 195°, наблюдавшейся для абсолютно сухого препарата. Дальнейшее увеличение содержания воды (более 30%) мало влияет на температуру размягчения. В-третьих, насыщение лигнина и сульфатной волокнистой массы органическими растворителями сильно понижает их температуру размягчения.

В работе [4] исследовали термопластичное поведение тиолигнина и диоксанлигнина с различными синтетическими пластификаторами. Цель этой работы состояла в определении воздействия синтетических пластификаторов на лигнин и нахождении наиболее эффективного из них. Пластификаторы были разбиты на 4 серии: диалкилфталаты, триалкилфосфаты, эфиры алифатических кислот и другие соединения, отличающиеся числом атомов углерода (от C_1 до C_{12}) в их алкильной группе. Сопоставлены параметры растворимости для всех пластификаторов (всего 32) с соответствующими температурами размягчения для пластифицированного диоксанлигнина. Температуры размягчения тиолигнина и диоксанлигнина заметно понижаются с уменьшением числа атомов в алкильном остатке пластификаторов, в частности диалкилфталатов и триалкилфталатов. Наибольший пластифицирующий эффект (т. е. наибольшее уменьшение температуры размягчения) достигается при использовании пластификатора с параметром растворимости, близким к параметру растворимости лигнина. Уменьшение температуры размягчения происходит линейно с повышением

концентрации пластификатора; при небольшом содержании воды значительно понижается температура размягчения, однако увеличение ее содержания выше 5% дает относительно малый эффект. При использовании синтетических пластификаторов, в частности трибутилфосфата, совместно с водой наблюдается больший эффект понижения, чем при отдельном их применении. Исходная температура размягчения диоксанлигнина равна 138°, наиболее низкая температура размягчения при концентрации пластификатора 20% наблюдалась для диметилфталата (62°) и триэтилфосфата (72°).

В работе [5] изучены температурные переходы препаратов лигнина, выделенных по методу Браунелла из молотой древесины березы и ели, а также щелочного и солянокислого лигнина осины. Для выяснения природы наблюдаемых переходов применяли низкомолекулярные пластификаторы: ДМСО, воду и аммиак. Образцы исследовали при помощи термомеханического метода и линейной дилатометрии. Отмечено, что независимо от породы древесины и способа выделения лигнина в интервале 60—70° происходит резкое увеличение температурного коэффициента деформации (температурный переход). При дилатометрических исследованиях образцов щелочного лигнина осины в области 65° наблюдается излом дилатометрической кривой, связанный с возрастанием коэффициента линейного теплового расширения. Под действием низкомолекулярных пластификаторов указанный температурный переход смещается в область более низких температур. Однако с увеличением концентрации низкомолекулярного вещества эффективность пластификации уменьшается. По мнению авторов, описанный температурный переход в интервале 60—70° представляет собой стеклование лигнина.

В работе [6] был использован метод ДТА. Температура стеклования лигнина молотой древесины лежала в интервале 60—90°. В работе [7] методом ДТА для образцов лигнина были установлены два температурных перехода: при 80—90°, объясняемый авторами как локальное движение отдельных химических структурных элементов лигнина, и при 230—240°, связываемый с его стеклованием.

В работе [8] методом ЯМР исследованы образцы диоксанлигнина, тиолигнина и лигносульфоната хвойных пород древесины. Отмечен ряд температурных переходов. Наблюдаемый при -150° переход связан авторами с движением метильных групп; при -80... -50° — с движением боковых ответвлений. Переходы в областях 0—20° и 60—100° объяснены разрушением соответственно слабых и сильных водородных связей. Переход при 170—180° был отнесен к стеклованию лигнина.

В работе [9] температурные переходы в различных образцах лигнина изучали методом ИК-спектроскопии. Отмечен переход при 60—80°, обусловленный разрывом водородных связей, о чем свидетельствуют изменения полос валентных и деформационных колебаний связей С—О. При 100—180° наблюдали изменения полос скелетных колебаний ароматического кольца.

В литературе приведены также данные о температурах стеклования для ряда различных препаратов лигнина: для елового (180—185°) и букового (165—180°) лигнина молотой древесины, елового этаноллигнина (183—187°) и этанол — H₂O — лигнина (185—195°) [10]; периодатлигнина елового (193°) и березового (179°), диоксанлигнина елового (146°) и осинового (134°) [11]; лигнина молотой древесины бамбука (162°).

Обобщая данные о температурных переходах в выделенных препаратах лигнина, можно отметить, что наблюдаются три области температурных переходов. Во-первых, низкотемпературная область, охватывающая диапазон температур -150... -50°. В этой области температурные переходы соотносят с движением метильных групп и боковых ответвлений [8]. Далее средняя область 60—140°: здесь переходы предположительно связаны с разрушением водородных связей. Высокотемпературная область охватывает диапазон от

170 до 195°. Переходы в данной области относят к стеклованию лигнина [3, 7–12]. Сильное уменьшение температуры стеклования вызывает присутствие в препаратах лигнина пластификаторов (воды, органических растворителей, низкомолекулярных веществ) [3–6]. Введение пластификатора смещает температуру стеклования в среднюю температурную область [4–6]. Основное понижение температуры стеклования лигнина происходит при содержании воды около 5% [4]. Концентрация пластификатора более 20% не влияет на температуру стеклования лигнина [3, 4, 6]. Большое влияние на температуру стеклования оказывает способ выделения и порода, из которой получают лигнин.

Гемицеллюлозы. Первые данные о температурных переходах в гемицеллюлозах, по-видимому, представлены в работе [3]. Установлено, что температура стеклования ее лежит в интервале 130–190°.

В работе [6] методом ДТА исследованы образцы выделенных гемицеллюлоз. Изучена зависимость температуры стеклования образцов от содержания в них воды. Экстраполированием экспериментальных данных оценена температура стеклования для сухого образца гемицеллюлоз — она лежит в районе 160–180°. При содержании воды в образце 20% от его сухого веса температура стеклования понижается до 40–50°. Дальнейшее увеличение содержания воды не влияет на температуру стеклования гемицеллюлоз.

Таким образом, для гемицеллюлоз можно выделить две области температурных переходов: в диапазоне температур 40–60° для пластифицированных образцов и 130–190° — для сухих.

Целлюлоза. Наиболее полная информация о температурных переходах целлюлозы собрана в обзоре [13]. Авторы разделили все данные по способу определения на так называемые статические (ДТА, ДСК, дилатометрия, термомеханический метод и т. п.) и динамические (частотные) механические и диэлектрические методы исследования. Следуя указанным авторам, ниже кратко описаны эти переходы, зарегистрированные при обеих методиках измерения, без соответствующих ссылок на оригинальные работы, которые можно найти в обзоре [13].

Переходы, определенные статическими методами, можно условно разбить по температурным интервалам их проявления.

Переход при температурах от –50 до –70° и более низких объясняется подвижностью групп $-\text{CH}_2\text{OH}$. Этот переход не был обнаружен у целлюлозы с высокой степенью кристалличности, что дало основание сделать вывод о возникновении при данных температурах подвижности глюкопиранозных звеньев в рыхлоупакованных областях целлюлозы. Переходы при –70° смещаются у влажной целлюлозы к –90°.

Переход в области температур –5... +5° объясняется подвижностью пиранозных звеньев макромолекул целлюлозы и отнесен к одной из предполагаемых температур ее стеклования. По мнению авторов, переход связан или с колебаниями какой-либо боковой группы (например, группы OH у второго или третьего атома углерода), или с присутствием в целлюлозе воды.

Переход при 25° объясняют разрывом водородных связей в аморфных областях целлюлозы. Переход в интервале 7–47° авторы связывают с ограниченным движением сегментов цепей макромолекул.

Указано на многочисленность данных о температурных переходах в области 30–100°. При 50° установлен переход для исходной и размолотой сульфидной целлюлозы. Выявлены переходы при 38–40 и 62–65° для целлюлозы 1 и 2. У аморфной целлюлозы и хлопкового линта обнаружены переходы при 55 и 85° соответственно, названные температурой стеклования. При относительной влажности атмосферы 55% эти переходы незначительно сдвигаются.

В области температур от 120 до 190° на кривой зависимости теплоемкости

разных образцов целлюлозы от температуры имеются точки перегиба, связываемые с изменением гибкости молекулярных цепей.

Переход целлюлозы при 220—240° авторы большого количества работ считают температурой стеклования.

Динамическими методами установлены температурные переходы практически во всем интервале — от -140 до 240° и выше.

Переход при -100...-120° приписывают к колебаниям групп CH_2OH . У влажных образцов (до 1,2% воды) появляется переход при -50 ... -30°, возможно, за счет колебаний групп $-\text{CH}_2\text{OH}$ и вторичных гидроксильных групп, связанных с молекулами сорбированной воды.

Переход при -70°, установленный для разных образцов целлюлозы, не интерпретирован, однако отмечено, что энергия активации E_a перехода составляет ~50 кДж/моль и что его температура понижается при повышении влажности образца.

При частоте 1 кГц максимум механических потерь был обнаружен при -67° ($E_a = 54$ кДж/моль). При частоте 1 Гц этот переход должен предположительно находиться при 104°, отнесение его на счет подвижности групп $-\text{CH}_2\text{OH}$ довольно хорошо согласуется с приведенными выше данными.

При анализе механических потерь (частота 100 Гц) установлены три перехода: при -30° (изменение подвижности отдельных групп атомов целлюлозы и воды при переходе молекул воды от подвижного состояния к жесткой решетке), при 20° (разрыв межмолекулярных связей вода — целлюлоза) и при 100° (кооперативное движение в наиболее неупорядоченных областях).

При исследовании диэлектрических потерь (частота 1 кГц) разных образцов целлюлозы обнаружен пик потерь при -60... -80° с $E_a = 54$ —59 кДж/моль. По мнению авторов, процесс обусловлен поляризацией первичных гидроксильных групп.

Почти во всех работах отмечен переход в области 200—240°. Как и для статических методов, очевидна его интерпретация как стеклования целлюлозы.

Таким образом, для образцов целлюлозы, как и для лигнина, можно выделить три области температурных переходов. В низкотемпературной области (-120... -70°) переходы связывают с колебаниями групп $-\text{CH}_2\text{OH}$; в средней области (-5... +50°) переходы связывают с расстекловыванием наиболее рыхлоупакованной части целлюлозы [14]. Высокотемпературная область охватывает диапазон от 180 до 240° — это область стеклования целлюлозы.

СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ В КОМПОЗИЦИИ

В последнее время для изучения древесины широко стали использовать различные методы динамических механических испытаний, разработанных для изучения полимерных материалов.

Впервые о динамических исследованиях образцов древесины методом торсионного маятника упоминается в работе [15]. В ней изучали температурные зависимости динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь влажных образцов древесины восточной ели. Измерения проводили в атмосфере насыщенного водяного пара. В районе 100° наблюдали характерные для процесса стеклования изменения указанных параметров. При удалении небольшого количества лигнина переход сдвигается в область более низких температур. Автор соотносит этот температурный переход со стеклованием нативного лигнина.

В работе [16] измеряли модуль упругости и логарифмический декремент затухания для образцов древесины березы, ели, сосны и осины. Были обнаружены характерные изломы на кривых температурных зависимостей

модуля упругости при $50-70^\circ$ и $130-140^\circ$ и максимум потерь в районе 90° . При пропарке образцов необратимо уменьшается их жесткость. Характер кривых температурных зависимостей логарифмического декремента затухания для всех исследуемых пород древесины указывает на возможность еще одного пика при температурах выше 160° .

Дальнейшее развитие этот метод получил в работе [17]. В ней изучали температурные и частотные зависимости модуля упругости и механических потерь. Было исследовано влияние химического воздействия: варки в «крафт», сульфид/сульфитном и бисульфитном растворах, а также влияние остаточного от варки продукта на проваренные образцы. Отмечено, что жесткость образцов и температура размягчения уменьшаются после варки, однако после промывки проваренных образцов древесины проточной водой жесткость и температура размягчения значительно повышаются, исключение составляет только бисульфитная варка ($\text{pH} = 6-7$). Такое увеличение температуры размягчения трудно объяснимо. По всей видимости, оно происходит из-за увеличения числа сшивок. Возможно также, что это связано с удалением в процессе варки и последующей промывки низкомолекулярных веществ, которые являются пластификаторами в исходной древесине. Температура, при которой механические потери достигали своего максимума, лежала в районе $120-130^\circ$ (при частотах 1 кГц).

В работе [6] был использован метод ДТА. Сопоставлены переходы, регистрируемые в насыщенных водой образцах нативной, химически обработанной и молотой древесины эвкалипта и сосны, а также в выделенных препаратах лигнина и гемицеллюз. Для исходных образцов древесины, содержащих 5% воды, температура размягчения равна 110° , максимальное снижение до 60° достигало при содержании воды в образце 20%. Аналогично для образцов молотой древесины температура размягчения составляла 120° при содержании воды 5% и 50° — при 20%. Показано, что температурные переходы в пластифицированном водой лигнине и в исходной древесине очень близки. Это привело автора к выводу о том, что температура стеклования лигнина *in situ* в исходной древесине лежит в области $60-90^\circ$, что обусловлено пластификацией водой (10%), содержащейся в древесине. Выявлено различное влияние химической обработки на образцы древесины разных пород. Если на образец из древесины сосны щелочная обработка не влияла, то на образец из эвкалиптовой древесины она действовала в сторону уменьшения температуры перехода (на $\sim 10^\circ$).

В работе [18] изучали модуль упругости и механические потери древесины японской березы, набухшей в формамиде и ряде гликолов. Максимальное набухание в формамиде было в 1,2 раза выше, чем в воде; максимум потерь смещается с увеличением содержания формамида (от 80° для насыщенных водой образцов до 48° при относительном набухании в формамиде 0,97). Для образцов, насыщенных гликолями, наблюдаются следующие закономерности. Модуль упругости древесины уменьшается при набухании в любом из гликолов и прямо пропорционален его молекулярной массе. При насыщении древесины полиэтиленгликолями механические потери растут с увеличением температуры, пик потерь не сдвигается ниже 100° . Кроме того, для насыщенной этиленгликолем древесины пик потерь лежит, как для насыщенной в воде, в районе 80° . Для исходной древесины при 235° наблюдается пик механических потерь. С увеличением набухания температура, при которой происходит резкое уменьшение модуля упругости и наблюдается пик механических потерь, сдвигается в область более низких температур. При этом максимум потерь становится шире. Для набухших образцов (до той же степени, что и в воде) наблюдаются переходы при следующих температурах: 48° для формамида, 80° для воды и этиленгликоля, 130° для полиэтиленгликоля-200, 150° для полиэтиленгликоля-600. Рисунок

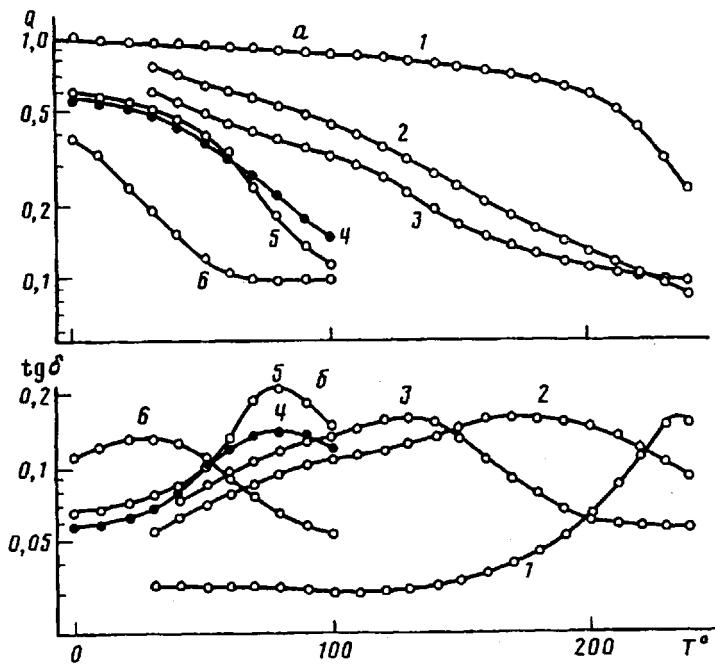


Рис. 1. Температурные зависимости приведенного модуля упругости Q , отнесенного к модулю исходной древесины при 0° (а) и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (б) образцов древесины, насыщенной различными пластификаторами [18].
1 — исходная кривая, 2 — ПЭГ-600, 3 — ПЭГ-200, 4 — вода, 5 — этиленгликоль,
6 — формамид

1 наглядно демонстрирует влияние того или иного пластификатора на динамические механические свойства образцов древесины.

В работе [19] впервые в диапазон температур, при которых измеряли динамические свойства, вошла область более низких температур, вплоть до температуры жидкого гелия. Измеряли механические и диэлектрические потери древесины дуба, бук, целлюлозы и лигнина. Авторы отмечают три области, в которых наблюдаются максимумы механических потерь. Первая область лежит в диапазоне $-110\ldots -75^\circ$. Здесь наблюдается пик потерь для всех образцов древесины (бука, ели и дуба). Авторы назвали его β -пиком. Вторая область охватывает диапазон $70\ldots 240^\circ$. В данной области для образца древесины характерны два узких пика при 132 и 192° и соответствующее им падение модуля упругости. Авторы обозначили эти пики соответственно α_1 - и α_2 -пики. Третья область находится в интервале от 7 до 47° . Здесь для образцов древесины дуба и бук наблюдали пики потерь и едва заметный пик у ели. Представленные на рис. 2 зависимости модуля накопления и декремента затухания для образцов древесины ели являются наиболее характерными для рассматриваемых динамических механических исследований.

Авторы изучили, как влияет нагревание и изменение содержания лигнина на динамические механические свойства и показали, что наибольшие величины пиков потерь наблюдаются при содержании лигнина $15,8$ и $9,8\%$ наименьшие при $2,3\%$ (при $1,8\%$ — вновь увеличиваются). Измерения проводили на частоте 1 Гц. Были также исследованы диэлектрические потери образцов древесины и лигнина. Отмечено, что делигнификация влияет на диэлектрические потери. Для всех образцов лигнин не играет никакой роли в возникновении β -пика. Для выделенного лигнина пики

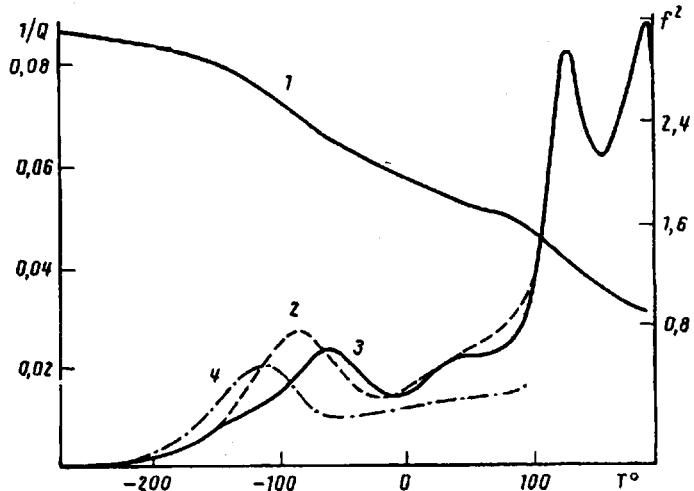


Рис. 2. Температурные зависимости относительной жесткости $f^2(J)$ и декремента затухания $1/Q$ (2—4) для образцов древесины ели [19]. 1, 3 — после выдержки в течение нескольких минут при 100° , 2 — исходная древесина, 4 — после нагревания в течение 45 мин при 200°

диэлектрических потерь наблюдаются при -73° и 77° . Авторы пришли к заключению, что β -пик в исходной древесине и в самом лигнине имеет одну и ту же природу.

В работе дан анализ β -, α_1 - и α_2 -пиков. Согласно мнению авторов, пик при -73° (β -пик), вероятно, вызван движением боковых групп. Для исходной древесины это группы ОН. Указанный пик меняет свое положение и высоту после нагревания выше 127° . β -Пики в древесине, лигнине и целлюлозе не могут быть отличны друг от друга. Природа больших острых пиков, наблюдавшихся при высоких температурах, по-видимому, связана с сегментальным движением главной цепи — как в кристаллической части целлюлозы, так и в аморфных областях. Несомненно также роль лигнина в появлении α -пиков.

В работе [20] изучали динамические механические свойства норвежской ели, пропитанной водой, на частотах от 0,05 до 20 Гц. В районе температур 60 — 120° отмечен отнесенный к стеклованию лигнина температурный переход, который с увеличением частоты сдвигается в область более высоких температур. Было исследовано изменение динамических механических свойств зависимости от расположения волокон в образцах (вдоль и поперек). Обнаружено небольшое различие температурных зависимостей тангенса угла механических потерь до 100° ; далее кривые зависимостей совпадают.

В работе [21] были исследованы динамические механические свойства древесины сосны, осины и ели в зависимости от содержания влаги. Изучали зависимости резонансной частоты от температуры. Резкое падение резонансной частоты происходит для всех пород в районе 120 — 140° . Для образцов, содержащих 10% влаги, частота практически до 200° не зависит от температуры, для содержащих 28% влаги частота падает при 100° , для содержащих более 100% — при 120° .

В работе [22] измеряли модуль накопления и тангенс механических потерь для 10 пород древесины в диапазоне температур от -100 до 150° : несмотря на значительное различие абсолютных величин модуля накопления и тангенса потерь, общий характер зависимостей сохраняется для всех образцов. Все кривые зависимостей тангенса потерь $\operatorname{tg}\delta$ характеризуются

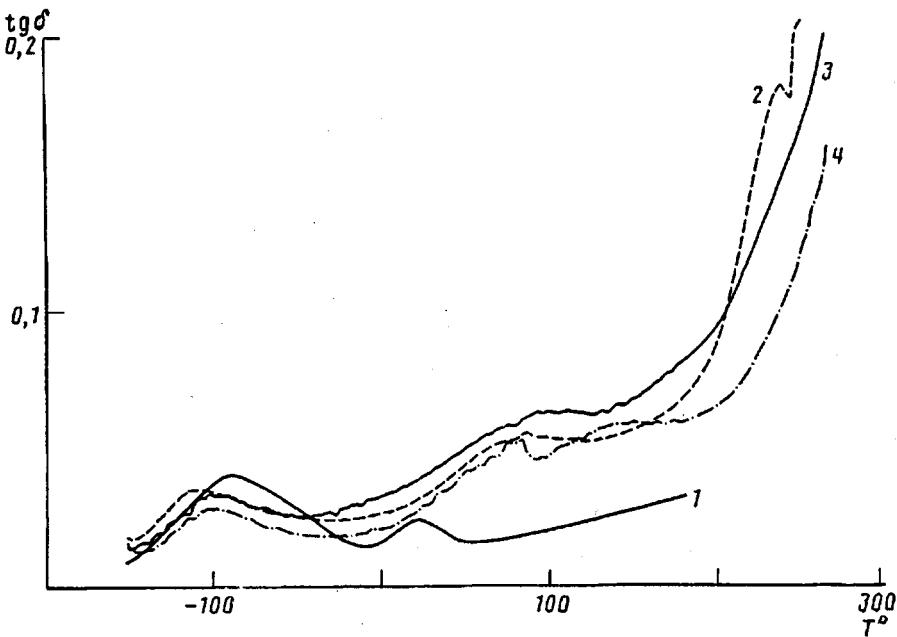


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь. 1 — целлюлоза [26], 2 — древесина лиственницы, 3 — древесина березы, 4 — древесина ели [25]

двуумя особенностями: низкотемпературный переход в районе -50° и постепенное возрастание потерь, начиная с 50° . Последнюю особенность авторы объяснили увеличением пластичности протолигнина. Для древесины ели им не удалось наблюдать температурный переход при 80° , о котором сообщали многие исследователи. Переход при 80° был связан со взаимодействием древесины с содержащейся в ней влагой, а низкотемпературный переход отнесен к целлюлозе. Температура, при которой происходит этот переход, и величина тангенса потерь свидетельствуют о том, что он обусловлен движением боковых групп, а не с конформационными изменениями главной цепи.

В работе [23] исследованы релаксационные переходы аморфных компонентов древесины методом динамического механического анализа и ДСК. Изучали образцы ели и клена. Динамический механический спектр для обеих пород выявляет три характерные особенности. При температурах от -90 до -110° наблюдается пик тангенса потерь (β -переход), следующий более широкий переход (α_1 -переход) расположен между 80 и 100° , и плечо (α_2 -переход), расположенное между 10 и 60° . Постепенное уменьшение модуля накопления в районе -100° вызвано β -дисперсией. Резкое падение модуля накопления при высоких температурах указывает на α_1 - и α_2 -переходы. Показано изменение температурных зависимостей модулями тангенса потерь для образцов с различным содержанием влаги. Эффект пластификации водой особенно отражается на α_1 - и α_2 -пиках. При малом содержании влаги α_1 - и α_2 -пики едва обнаружимы при температурах выше 100° , тогда как α_1 -пик при содержании влаги 10% наблюдается при 60° и с дальнейшим увеличением количества воды практически не смещается. α_2 -Пик сдвигается только при содержании влаги 30%. Отмечена зависимость β -дисперсии от содержания влаги (обычно на горячие переходы не влияет присутствие пластификаторов). Анализ релаксационных процессов в дре-

весине обоими методами дает различные температуры стеклования, при-
надлежащие аморфным компонентам. При содержании влаги 30% темпе-
ратура стеклования лигнина составляет 60° , гемицеллюлоз — 10° (ДМТА
на частоте 1 Гц). Метод ДСК также показал две различные температуры
стеклования. При низких температурах наблюдалась β -дисперсия (от -100
до -50°). Эта дисперсия связана с подвижностью молекул растворителя,
а не с мелкомасштабными движениями боковых групп компонентов дре-
весины.

В работе [24] исследованы температурные зависимости модуля упругости
и тангенса потерь для образцов древесины сапеле. Авторы наблюдали пик
в районе -50° , который объяснили началом движения связанной воды, и
процесс размягчения при температурах 40 — 120° .

В работе [25] исследованы динамические механические свойства древе-
сины ели, березы и лиственницы. Изучено влияние ориентации волокон в
образцах, частичной делигнификации и пластификации водой на их дина-
мические механические свойства. Обнаружили три области температурных
переходов. В низкотемпературной области в зависимости от содержания
влаги и предыстории образца переходы наблюдали в районе -110 и -50° .
Выявлен сложный характер перехода в средней области, который состоит
как минимум из двух процессов. Переход при температурах выше 180°
трактуется как стеклование лигнина и целлюлозы. Для оценки величин
тангенса угла механических потерь при различных переходах в древесине
и целлюлозы на рис. 3 сопоставлены данные работ [25] и [26], полученные
одним и тем же методом.

Таким образом, приведенные выше данные позволяют для образцов дре-
весины также выделить три условные области температурных переходов:
низкотемпературную в диапазоне -110 ... -50° , среднюю — от 10 до 140° и
высокотемпературную — от 180 до 240° . Следует отметить некоторую проти-
воречивость данных в низкотемпературной области. Так, группа авторов
сообщает о переходе в районе -100° [19, 23], другая — в районе -50° [22,
24]. Неоднозначны также данные о температурных переходах в средней
области и влияние на них пластификации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая приведенные данные о температурных переходах в древесине
и ее компонентах, можно составить гистограммы (рис. 4), позволяющие
по частоте ссылок выделить наиболее вероятные области температурных
переходов. При построении гистограмм для целлюлозы использованы данные
обзора [13]. Анализ гистограммы показывает, что в подробно исследованном
интервале температур от -150 до 300° имеет место в определенной степени
наложение температурных переходов отдельных компонентов. Это сущест-
венно затрудняет однозначное отнесение всех наблюдаемых переходов в
древесине. Однако, сопоставляя интенсивность потерь, наблюдаемых при
различных переходах, можно все-таки с достаточной достоверностью говорить
об их природе. Прежде всего это относится к низкотемпературному переходу
в области -100° . Хотя в указанной области температур, как видно из рис.
3 и рассмотренных выше данных, наблюдали переходы для всех компонентов
древесины, он в древесине скорее обусловлен переходом в целлюлозе. На
рис. 3, где сопоставлен тангенс угла механических потерь для трех пород
древесины [25] и целлюлозы [26], видно, что интенсивность потерь в
целлюлозе и во всех породах древесины в этой температурной области
практически одинакова. Смещение низкотемпературного перехода в сторону
более низких температур в древесине может быть связано с присутствием
в ней гемицеллюлоз и воды.

Достаточно определенно можно отнести переход в древесине выше 180°

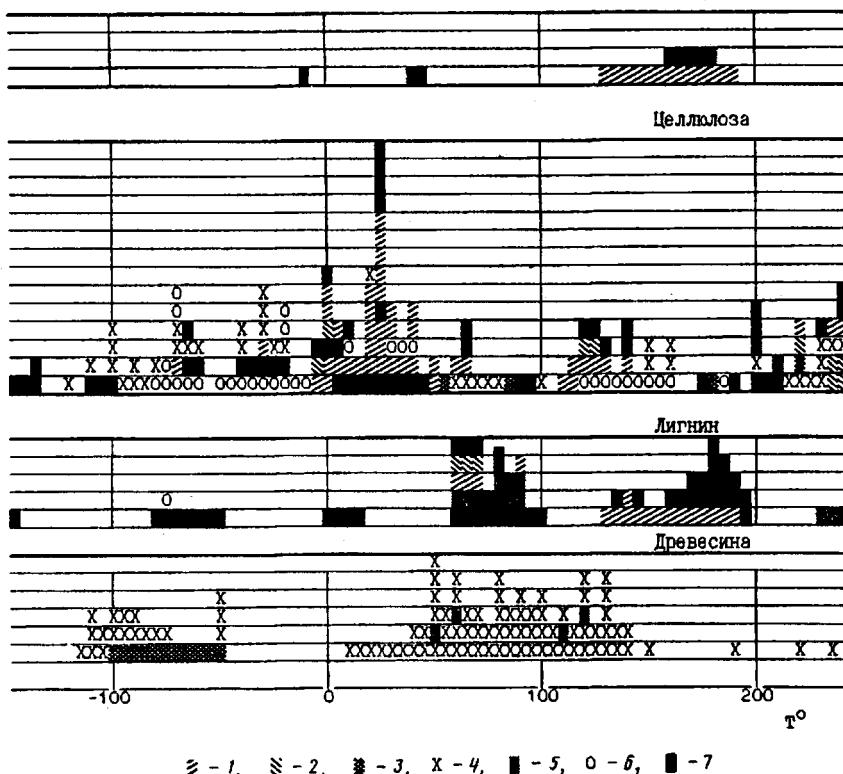


Рис. 4. Гистограмма температурных переходов в древесине и ее основных компонентов по частоте их обнаружения в различных исследованиях (каждая горизонтальная линия соответствует одной ссылке в литературе). 1 — дилатометрия, 2 — термомеханика, 3 — ДСК, 4 — ДМА, 5 — ДТА, 6 — диэлектрические потери, 7 — прочие

к расстекловыванию целлюлозы. Некоторое смещение его в сторону более низких температур, чем в целлюлозе (220°), также можно объяснить пластифицирующим влиянием гемицеллюлоз.

Более сложно интерпретировать температурную область от 30 до 180° . При ее рассмотрении следует прежде всего отметить расхождение между гистограммами переходов в древесине и в ее отдельных компонентах: отсутствие сведений о наличии переходов в интервале температур 130 — 180° в первом случае и наличие их — во втором. Однако это расхождение, по крайней мере частично, формально. Дело в том, что в древесине, как это видно из рис. 3, наблюдается очень размытый переход в области 30 — 180° , который является наложением ряда переходов, в том числе и переходов, зарегистрированных в индивидуальных компонентах. Из сравнения гистограмм видно, что эти переходы относятся прежде всего к целлюлозе и ligninu. Сопоставляя же величины динамических механических потерь для целлюлозы и древесины (рис. 3), следует считать, что наблюдаемый переход связан главным образом с изменением молекулярной подвижности в ligninе.

Как было показано выше, температура стеклования lignina существенно зависит от содержания в нем воды, уменьшаясь от 140° для сухих выделенных препаратов lignina до 60° при содержании воды 20% [6]. Поскольку любая древесина содержит определенное количество воды, не исключено содержание в ней областей lignina, в разной степени пластифицированной водой. Возможно также изменение содержания воды в lignine при нагре-

вании вследствие ее испарения. Все это может быть причиной того, что стеклование лигнина *in situ* в древесине происходит в указанном широком диапазоне температур. Поскольку расстекловывание лигнина в древесине приводит к подвижности армирующих ее фибрillлярных образований целлюлозы, следует, вероятно, также допустить возможность дополнительных механических потерь вследствие их конструкционно-структурных взаимодействий. Таким образом, можно, по-видимому, считать, что в древесине температурная область переходов лигнина в высокоэластическое или вязкотекущее состояние происходит в широкой области температур от 30 до 180°.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freudenberg K.//J. Chem. Educ. 1937. V. 9. № 7. P. 1171.
2. Erins P., Cinite V., Jakobsons M., Gravitis J.//Appl. Polym. Symp. 1976. № 28. P. 1171.
3. Goring D. A. I.//Pulp and Paper Magazine of Canada. 1963. V. 64. № 12. P. T517.
4. Sakata I., Senju R.//J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. P. 2799.
5. Иоелович М. Я., Кайминь И. Ф., Крейцберг З. Н., Арончик Б. М., Добеле Г. В.//Химия древесины. 1977. № 3. С. 31.
6. Irvine G. M.//Tappi J. 1984. V. 67. № 5. P. 118.
7. Hatakeyama H., Nakano J.//Tappi J. 1970. V. 53. № 3. P. 472.
8. Hatakeyama H., Nakano J., Hatano A., Migita N.//Tappi J. 1969. V. 52. № 9. P. 1724.
9. Hatakeyama H., Kubota K//Cellul. Chem. and Technol. 1972. V. 6. № 5. P. 521.
10. Fengel D., Wegener G., Feckl J.//Holzforschung. 1981. V. 35. P. 111.
11. Koran Z.//Svensk papperstidning. 1968. V. 71. P. 567.
12. Tanahashi M., Aoki T., Higuchi T.//Holzforschung. 1982. B. 36. S. 117.
13. Якобсон М. К., Эриньш П. П.//Химия древесины. 1981. № 3. С. 3.
14. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я.//Химия древесины. 1974. № 2. С. 10.
15. Atack D.//Svensk papperstidning. 1972. № 3. P. 89.
16. Hoglund H., Sohlin U., Tistad G.//Tappi J. 1976. V. 59. № 6. P. 144.
17. Vikstrom B., Hammar L.-A.//Svensk papperstidning. 1979. № 6. P. 171.
18. Sadoh T.//Wood Sci. and Technol. 1981. V. 15. P. 57.
19. Wert C. A., Weller M., Caulfield D.//J. Appl. Phys. 1984. V. 56. № 9. P. 2453.
20. Salmen L.//J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 3090.
21. Blechschmidt J., Engert P., Stephan M.//Wood Science. Technol. 1986. V. 20. P. 263.
22. Birkinshaw C., Buggy M., Henn G. G.//J. Mater. Sci. Letters. 1986. V. 5. P. 898.
23. Kelley S. S., Rials T. G.//J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 617.
24. Birkinshaw C., Buggy M., Carew A.//J. Mater. Sci. 1989. V. 24. P. 359.
25. Шахзадян Э. А., Квачев Ю. П., Бобров А. И., Папков В. С., Ениколопян Н. С.//Московская международная конференция по композитам. Тез. докл. 1990. Ч. 1. С. 139.
26. Kubat J., Pattyranie C.//Nature. 1967. V. 215. № 5099. P. 390.

Институт синтетических
полимерных материалов
Российской академии наук,
Москва
Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
Российской академии наук,
Москва

E. A. Shakhzadyan, Yu. P. Kvachev, V. S. Papkov

TEMPERATURE TRANSITIONS IN WOOD AND ITS COMPONENTS

Summary

Literature data on temperature transitions in wood and its components are compared: the bar chart is composed permitting to determine the most probable regions of temperature transitions. The possible nature of transitions in low-, average- and high-temperature regions is discussed. Influence of chemical and temperature actions and of plasticization on temperature transitions in wood is discussed.