

А.Б. Дягилева, А.И. Смирнова

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ,
ОБРАБОТАННОЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИЕЙ
НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА**

Введение. Лигнины относятся к воспроизводимым полимерам и их удельный вес в биомассе древесины варьируется в диапазоне 38–51% в зависимости от ее вида [Хвиузов и др., 2015]. В основной технологии целлюлозно-бумажного производства лигнин в виде черного шелока участвует в регенерации химических реагентов, однако существуют и другие направления его использования: получение сорбентов – 31%, применение в покрытиях, композитах, полимерах – 28%, в составе агрохимических средств и биопрепаратов – 9%, [Хитрин и др., 2011], другие области применения – 32%, причем на строительную отрасль приходится не более 4%.

Значительный интерес мирового сообщества к «зеленым технологиям» и к «зеленым стандартам» строительства предъявляет все более жёсткие требования к материалам для строительства объектов инфраструктуры и жилых помещений. Сегодня разработчики обязаны рассчитывать эмиссию совокупного выделения в воздух загрязняющих веществ, применяемых в проектируемом объекте¹. Поэтому использование экологически безопасных композиций для обработки древесины на основе природных компонентов является предпочтительным.

Технические лигнины имеют значительный набор функциональных групп, которые позволяют это сырье модифицировать и получать новые продукты с дополнительными физико-химическими свойствами и, таким образом, расширять горизонты использования этих биополимеров для различных нужд промышленного и хозяйственного секторов.

Модифицированные лигнины могут представлять практический интерес как антипирены для композиционных материалов, в том числе и для

¹ Об утверждении методики расчета совокупного выделения в воздух внутренней среды помещений химических веществ, применяемых в проектируемом объекте капитального строительства: Приказ Минстроя РФ № 1484/пр.п.1.3 от 26.10.2017 г.

материалов из древесины. Механизм действия окисленных лигнинов в качестве огнезащитной пропитки деревянных конструкций, по мнению авторов работы [Сивенков и др., 2002], основан на поверхностном коксообразовании за счет реакций твердофазного ингибирования процессов высокотемпературной деструкции целлюлозы затрудненными полифенолами, содержащимися в структуре лигнина.

Исследования, представленные в работах [Сапегина и др., 2017; Голубев и др., 2020; Смирнова, Дягилева, 2020], подтверждают принципиальную возможность использования новых гелевых композиций на основе лигнина для модификации древесины, которая в результате обработки не только получает дополнительные эстетические качества, но и приобретает устойчивость к более высоким температурным нагрузкам.

Использование производных лигнина и кремниевых минеральных композиций для получения огнезащитных материалов для обработки деревянных конструкций является перспективным направлением в развитии «зеленых технологий». Лигнин как отход биохимических производств характеризуется пониженной реакционной способностью и создает предпосылки сцепления композиций с деревянной поверхностью. Как отмечалось выше, основным механизмом действия композиций на основе лигнина считают процесс коксообразования за счет реакций твердофазного ингибирования целлюлозной матрицы, однако гелевые минеральные составляющие новых композиций имеют тенденцию к стеклованию при высыхании, что может изменять специфику защитного действия новых материалов в процессе высокотемпературной деструкции древесины и целлюлозы, входящей в ее состав.

Целью данной работы является исследование термостабильности древесины, обработанной композициями, полученными на основе способа модификации лигнина и минеральных веществ путем реализации способа золь-гель технологии. В работе определена принципиальная возможность расширения спектра областей применения гибридных продуктов нового поколения, обладающих специфической организацией пространственной структуры в технологии подготовки пожароустойчивой древесины. Огнезащита может проявляться за счет установления химической связи с матрицей древесины, которая тесно взаимодействует с лигнином, координационно связанным с алюмокремниевой составляющей композиции. Минеральная составляющая способна обеспечить защиту от огня и в то же время может увеличить механическую прочность древесины.

В качестве минеральной составляющей в настоящей работе рассматривался нефелиновый концентрат (НФК), который используется для получения цемента. При взаимодействии специально подготовленного НФК с лигнином образуется органоминеральная композиция, свойства которой можно регулировать в процессе производства. В составе такой композиции нет химических элементов в концентрациях, вредных для здоровья человека, что отвечает требованиям «зеленых технологий» и продуктов на современном рынке.

Материалы и методика исследования. Для разработки огнезащитной композиции был использован метод получения новых продуктов с применением золь-гель технологии, позволяющей сформировать новые модифицированные структуры технических лигнинов с наличием в матрице дополнительных минеральных центров (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) [Способ модификации лигнина, 2017] для получения гибридных продуктов полифункционального назначения. Проведение процесса модификации осуществляется исключительно в водной среде, что делает это процесс экологически безопасным. Основой процесса является предварительная подготовка компонентов в водной среде с регулированием pH.

Для исследования, приведенного в настоящей работе, были подготовлены композиции при pH в диапазоне 6–8 единиц на основе сульфатного лигнина (СЛ) и НФК, приготовленные методом «мгновенного» смешения [Фрог, Левченко, 1996]. Концентрация рабочего щелочного раствора СЛ составила 100 мг/дм^3 .

Вскрытие НФК проводили путем кислотной обработки по аналогии получения композиционного коагулянта-флокулянта [Смирнова и др., 2018]. Для обработки использовали 5%-е растворы кислот (модификация реагентов х.ч.) H_2SO_4 и HNO_3 для перевода преимущественно ионов алюминия и кремния в растворенное состояние при соотношении 1:100 г сухой части к растворителю. Регулирование pH осуществляли с помощью раствора 5N NaOH (х.ч.) до значения в диапазоне 6–8 единиц. В результате процесса самоорганизации дисперсии СЛ и растворов НФК образуется органоминеральная композиция со специфическими вязкоупругими свойствами [Присмакова и др., 2018].

Таким образом, были получены две композиции, различные по анионному составу в зависимости от вида кислоты, используемой для вскрытия НФК (K1 – H_2SO_4 , K2 – HNO_3). Эти композиции при исследовании наносили методом погружения на образцы древесины хвойной породы и подвергали испытанию под воздействием высоких температур.

Для первичной оценки эффективности и механизма огнезащитного действия полученных композиционных составов был использован стандартный метод по оценке огнезащитной эффективности составов и веществ для древесины согласно ГОСТ 53292–2009², а также методы термического анализа: термогравиметрия (ТГ), дифференциальная термогравиметрия (ДТГ). Термогравиметрия выполнена с помощью прибора DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия). Образцы древесины проанализированы в атмосфере аргона при следующих условиях ТГ: скорость нагрева 10 °С /мин⁻¹ от 30 до 800 °С, масса образца 2–3 мг.

Результаты исследования. По результатам огневых испытаний было установлено, что все полученные огнезащитные композиции обеспечивают I группу огнезащитной эффективности с потерей массы менее 9%.

Химический состав древесины сказывается на скорости её разложения в целом. Основные компоненты древесины отличаются по своей термостабильности и кинетическим параметрам разложения. Гемиллюлозы активно разлагаются в температурном диапазоне 225–325 °С, целлюлоза – при нагревании в области 325–375 °С. Потери веса у лигнина происходят постепенно и особенно заметны в области 250–500 °С. [Анохин и др., 2017].

На рис. 1 представлены ТГ кривые исходного образца хвойной породы древесины (без обработки), которые показывают наличие трех интервалов деструкции в исследуемом диапазоне температур. На первом интервале до 100 °С происходит потеря влаги, которая составляет не более 5% по массе. При повышении температуры от 100 до 500 °С начинается второй этап деструкции древесины – разложение основных компонентов: гемиллюлозы, целлюлозы и лигнина (200–300 °С, 300–400 и 250–500 °С соответственно). На этот этап приходится основные потери в массе: для необработанных образцов 78% (рис. 1), а для обработанных – 45% (рис. 2, 3). На заключительном интервале (свыше 500 °С) оканчивается разложение основной массы лигнина и происходит сгорание угля, который был образован на ранних стадиях, что согласуется с аналогичными исследованиями, проведёнными в работе [Лоскутов и др., 2015; Тютюкова и др., 2017].

² ГОСТ Р 53292–2009. Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний. Введ. с 30.04.2009. М.: Изд-во стандартов, 2009. 18 с.

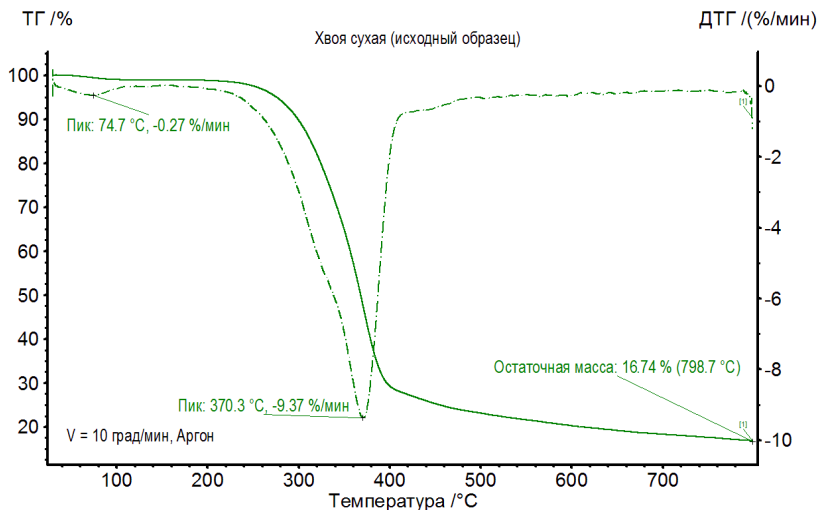


Рис. 1. Результаты термического анализа хвойной древесины без обработки
 Fig. 1. Results of thermal analysis of coniferous wood without treatment

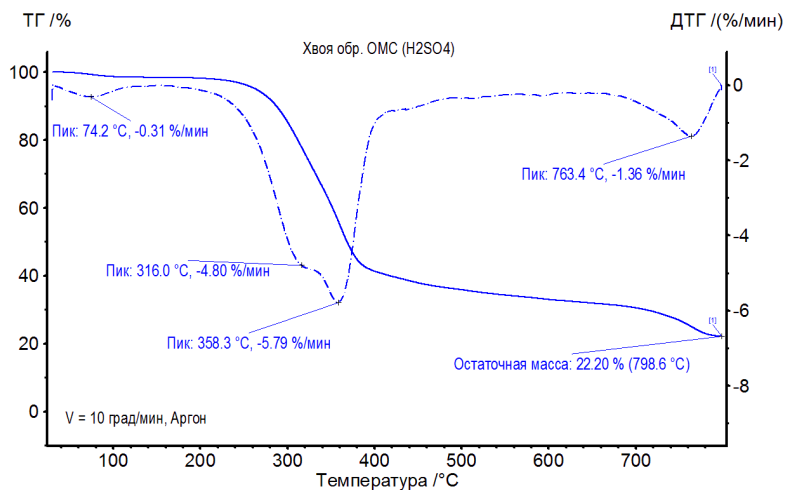


Рис. 2. Результаты термического анализа хвойной древесины, обработанной композицией К1 на основе H₂SO₄
 Fig. 2. Results of thermal analysis of coniferous wood treated with the composition K1 based on H₂SO₄

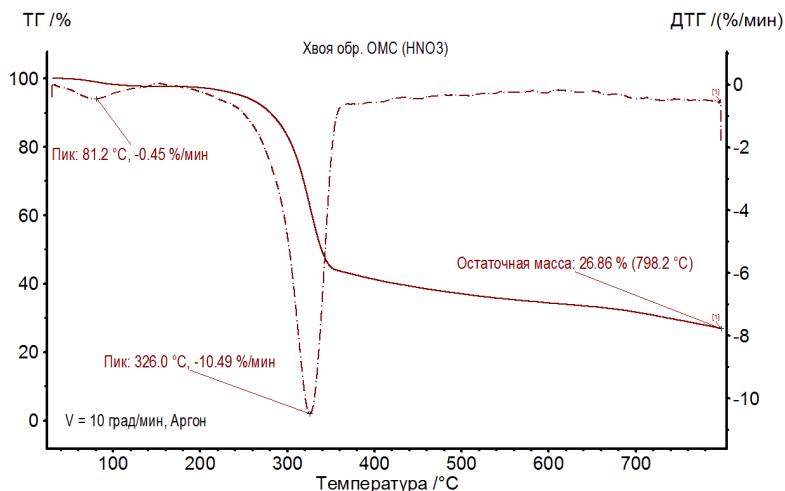


Рис. 3. Результаты термического анализа хвойной древесины, обработанной композицией К2 на основе HNO₃

Fig. 3. Results of thermal analysis of coniferous wood treated with the composition K2 based on HNO₃

Анализируя полученные ТГ кривые (рис. 2) образцов, обработанных композицией К1 с помощью H₂SO₄, можно отметить, что распад основных компонентов древесины проходит при меньшей температуре и с меньшими потерями массы, что связано с высоким содержанием кремнийорганических соединений на поверхности. В процессе обработки кремнийорганической композицией К1 образуются длинные цепи, в которых дополнительно содержатся соединения серы, которые будут увеличивать количество горючих компонентов в образцах, и таким образом уменьшая время воспламенения древесины, за счет чего реакции разложения компонентов древесины проходят при температурах ниже исходных. Необходимо отметить, что сами кремнийорганические составляющие и их минеральная часть в композиции К1 участвуют также в карбонизации древесного материала с образованием коксового слоя, который будет способствовать снижению потерь массы на втором интервале деструкции [Анохин и др., 2017].

На участке с температурным диапазоном 300–360 °C можно увидеть плечо, которое показывает влияние органоминеральной композиции на деструкцию древесины. Изучая данные из работы Терезы Себио-Пуньяль [Teresa Sebio-Punal Salvador Naya, Jorge Lopez Beceiro, 2012], можно пред-

положить, что органоминеральный состав при обработке образует тесные связи с компонентами древесины, поэтому появляется различие в кривых разложения необработанных и обработанных образцов.

Поскольку в составе органоминеральной композиции находятся серо-содержащие группы, а сера начинает выделяться из углей при температуре равной 600 °С, то на последнем интервале в области 700–800 °С обработанные образцы имеют пик (рис. 2), что подтверждается отсутствием изменения массы у необработанной древесины в данном диапазоне (рис. 1).

Аналогичные исследования были проведены на образцах древесины, обработанной композицией К2, полученной при активации НФК с помощью азотной кислоты (рис. 3).

Механизм действия композиции К2 (рис. 3), как антипирена на основе HNO_3 , аналогичен механизму рассмотренному ранее. При использовании данной композиции наблюдается увеличение остаточной массы исходного образца. В газовой фазе наиболее эффективными являются органоминеральные азотсодержащие соединения, способные разлагаться с образованием аммиака и азота.

Выводы. На основе результатов проведенных исследований полученные композиции можно отнести к огнезащитным составам, которые показали эффективность в снижении интенсивности обугливания. Анализируя данные термогравиметрического анализа обработанных образцов древесины органоминеральным составом на основе СЛ и НФК, в виде композиций К1 и К2, полученных с использованием разных кислот, можно сделать вывод о качественных изменениях в кинетике деструкции хвойных пород, что может свидетельствовать об их устойчивости и способности обеспечить защиту древесине при дополнительной ее обработке во время горения. Использование новых огнезащитных составов на основе НФК (композиции К1 и К2) замедляют процесс остаточной деструкции древесины. При окислении выделяются газы, содержащие соединения азота и серы, которые являются ингибиторами реакции горения.

Библиографический список

Анохин Е.А., Полищук Е.Ю., Сивенков А.Б. Применение огнезащитных пропиточных композиций для снижения пожарной опасности деревянных конструкций с различными сроками эксплуатации // Пожаровзрывобезопасность. 2017. Т. 26, №2. С. 22–35. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.02.22-35.

Голубев Е.К., Дягилева А.Б., Смирнова А.И. Методы модификации древесины с применением химических средств защиты // Norwegian Journal of Development of the International Science. 2020. No. 43-1. P. 3–6.

Лоскутов С.Р., Шапченкова О.А., Анискина А.А. Термический анализ древесины основанных лесообразующих пород средней Сибири // Сибирский лесной журнал. 2015. № 6. С. 17–30. DOI: 10.15372/SJFS20150602.

Присмакова А.Е., Дягилева А.Б., Смирнова А.И. Реологические свойства сульфатного лигнина, модифицированного золь-гель методом // ИВУЗ. Лесной журнал. 2018. № 3 (363). С. 137–148. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.3.137.

Сапегина А.Г., Иванова Т.Г., Марьева Е.А. Лигнины в качестве ингредиентов эпоксидных композиционных материалов // Современные наукоемкие технологии. 2017. № 5. С. 63–67.

Сивенков А.Б., Серков Б.Б., Асеева Р.М. и др. Огнезащитные покрытия на основе полисахаридов. Ч. 1. Исследование горючести и воспламеняемости // Пожаровзрывобезопасность. 2002. № 1. С. 39–44.

Смирнова А.И., Дягилева А.Б. Влияние различных реагентов на модификацию поверхности древесины // Chronos. 2020. No. 5 (43). P. 50–52.

Смирнова А.И., Дягилева А.Б., Присмакова А.Е. Технология получения низкоконцентрированного композиционного коагулянта-флокулянта // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91, № 11. С. 1633–1641. DOI: 10.1134/S0044461818110142.

Способ модификации лигнина путем золь-гель синтеза с минеральными компонентами / Дягилева А.Б., Смирнова А.И., Присмакова А.Е., Дягилева Д.В. Дата публ. 14.09.2017. Бюл. 26.

Тюткова Е.А., Шапченкова О.А., Лоскутова С.Р. Термический анализ древесины лиственницы // Химия растительного сырья. 2017. № 2. С. 89–100. DOI: 10.14258/jcrpm.2017021389.

Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. М.: МГУ, 1996. 680 с.

Хвилюзов С.С., Боголицын К.Г., Гусакова М.А., Зубов И.Н. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК Фурье-спектроскопии // Фундаментальные исследования. 2015. № 9-1. С. 87–90.

Хитрин К.С., Фукс С.Л., Хитрин С.В. и др. Направления и методы утилизации лигнинов // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2011. Т. LV, № 1. С. 38–44.

Teresa Sebio-Punal Salvador Naya, Jorge Lopez Beceiro. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012. No. 109 (3). P. 1163–1167.

References

A method for modifying lignin by sol-gel synthesis with mineral components. Diaghileva Alla Borisovna (RU), Smirnova Anastasia Igorevna (RU), Prismakova Alexandra Evgenievna (BY), Diaghileva Daria Vladimirovna (RU). Date publ. 14.09.2017. Byul.26. (In Russ.)

Anokhin E.A., Polishchuk E.Yu., Sivenkov A.B. The use of flame-retardant impregnating compositions to reduce the fire hazard of wooden structures with different service life. *Fire and explosion safety*, 2017, vol. 26, no. 2, pp. 22–35. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.02.22-35. (In Russ.)

Frog B.N., Levchenko A.P. Water treatment. Moscow: Moscow State University, 1996, 680 p. (In Russ.)

Golubev E.K., Diaghileva A.B., Smirnova A.I. Methods of wood modification using chemical means of protection. *Norwegian Journal of Development of the International Science*, 2020, no. 43-1, pp. 3–6.

Khitrin K.S., Fuchs S.L., Khitrin S.V. et al. Directions and methods of lignin utilization. *Russian Chemical Journal (Journal of the Russian Chemical Society named after D.I. Mendeleev)*, 2011, vol. LV, no. 1, pp. 38–44. (In Russ.)

Khviyuzov S.S., Bogolitsyn K.G., Gusakova M.A., Zubov I.N. Assessment of lignin content in wood by IR Fourier spectroscopy. *Fundamental Research*, 2015, no. 9-1, pp. 87–90. (In Russ.)

Loskutov S.R., Shapchenkova O.A., Aniskina A.A. Thermal analysis of wood of the main forest-forming rocks of Central Siberia. *Siberian Forest Journal*, 2015, no. 6, pp. 17–30. DOI: 10.15372/SJFS20150602. (In Russ.)

Primakova A.E., Diaghileva A.B., Smirnova A.I. Rheological properties of sulfate lignin modified by sol-gel method. *News of higher educational institutions. Forest magazine*, 2018, no. 3 (363), pp. 137–148. DOI: 10.17238/issn 0536-1036.2018.3.137. (In Russ.)

Sapegina A.G., Ivanova T.G., Maryeva E.A. Lignins as ingredients of epoxy composite materials. *Modern high-tech technologies*, 2017, no. 5, pp. 63–67. (In Russ.)

Sivenkov A.B., Serkov B.B., Aseeva R.M., et al. Flame-retardant coatings based on polysaccharides. Part 1. Study of flammability and flammability. *Fire and explosion safety*, 2002, no. 1, pp. 39–44. (In Russ.)

Smirnova A.I., Diaghileva A.B. The influence of various reagents on the modification of the wood surface. *Chronos*, 2020, no. 5 (43), pp. 50–52.

Smirnova A.I., Diaghileva A.B., Prismakova A.E. Technology of obtaining a low-concentration composite coagulant-flocculant. *Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 91, no. 11, pp. 1633–1641. DOI: 10.1134/S0044461818110142. (In Russ.)

Teresa Sebio-Punal Salvador Naya, Jorge Lopez Beseiro. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose and lignin from five wood species. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, no. 109 (3), pp. 1163–1167.

Tyutkova E.A., Shapchenkova O.A., Loskutova S.R. Thermal analysis of larch wood. *Chemistry of plant raw materials*, 2017, no. 2, pp. 89–100. DOI: 10.14258/jcprm.2017021389. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 22.02.2022

Дягилева А.Б., Смирнова А.И. Сравнительное исследование термостабильности древесины, обработанной золь-гель композицией на основе лигнина // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2022. Вып. 239. С. 236–247. DOI: 10.21266/2079-4304.2022.239.236-247

Использование композиций на основе технических лигнинов и кремниевых минеральных композиций на основе НФК для получения огнезащитных материалов для обработки деревянных конструкций является перспективным направлением в развитии «зеленых» технологий. Основной механизм действия композиций на основе лигнина заключается в процессе коксообразования на поверхности древесины за счет реакций твердофазного ингибирования целлюлозной матрицы. Минеральная составляющая этих композиций имеет тенденцию к стеклованию при высыхании, что изменяет специфику защитного действия новых материалов в процессе высокотемпературной деструкции древесины и целлюлозы, входящей в ее состав. Таким образом, целью работы является исследование термостабильности древесины, обработанной композициями, полученными в результате модификации лигнина с минеральными веществами путем реализации способа золь-гель технологии. В работе определена принципиальная возможность расширения спектра областей применения гибридных продуктов нового поколения, обладающих специфической организацией пространственной структуры в технологии подготовки пожароустойчивой древесины. Огнезащита проявляется за счет установления химической связи с матрицей древесины, которая тесно взаимодействует с лигнином, координационно связанным с алюмокремниевой составляющей композиции. Все исследованные композиции обеспечивают I группу огнезащитной эффективности с потерей массы менее 9% при испытании. По результатам термического анализа всех исследованных образцов установлено, что обработанные золь-гель композицией образцы древесины ведут себя примерно идентично в диапазоне температур от 100 до 300 °С. При дальнейшем увеличении температуры отмечается меньшее снижение остаточной массы в сравнении с необработанной древесиной, где происходит более активное разложение гемицеллюлоз и целлюлозы, входящих в состав древесины, что свидетельствует об огнезащитных свойствах новых композиций.

Ключевые слова: лигнин, древесина, термостабильность, золь-гель технология.

Dyagileva A.B., Smirnova A.I. Comparative study of the thermal stability of wood treated with lignin-based sol-gel compositions. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnikeskoj Akademii*, 2022, iss. 239, pp. 236–247 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2022.239.236-247

The use of compositions based on technical lignins and silicon mineral compositions based on NFC for the production of flame-retardant materials for the processing of wooden structures is a promising direction in the development of "green" technologies. The main mechanism of action of lignin-based compositions is the process of coke formation on the surface of wood due to solid-phase inhibition reactions of the cellulose matrix. The mineral component of these compositions tends to glassy during drying, which changes the specifics of the protective effect of new materials in the process of high-temperature destruction of wood and cellulose, which is part of it. Thus, the aim of the work is to study the thermal stability of wood treated with compositions obtained as a result of modification of lignin with minerals by implementing the sol-gel technology method. The paper defines the fundamental possibility of expanding the range of applications of hybrid products of a new generation with a specific organization of spatial structure in the technology of preparation of fire-resistant wood. Fire protection is provided by establishing a chemical bond with the wood matrix, which closely interacts with lignin, which is coordinatively bound to the aluminum-silicon component of the composition. All the compositions studied provide group I fire-retardant efficiency with a mass loss of less than 9% during testing. According to the results of thermal analysis of all the samples studied, it was found that the sol-gel-treated wood samples behave approximately identically in the temperature range from 100 to 300 °C. With a further increase in temperature, there is a smaller decrease in the residual mass in comparison with untreated wood, where there is a more active decomposition of hemicelluloses and cellulose, which are part of the wood, which indicates the fire-retardant properties of the new compositions.

Key words: lignin, wood, thermal stability, sol-gel technology.

ДЯГИЛЕВА Алла Борисовна – профессор кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, доктор химических наук. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5983-4550>

198095, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: abdiag@mail.ru

DYAGILEVA Alla B. – DSc (Chemistry), Professor, Higher School of Technology and Energy, St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Department of Environmental Protection and Rational Use of Natural Resources. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5983-4550>

198095. Ivan Chernykh str. 4. St. Petersburg. Russia. E-mail: abdiag@mail.ru

СМИРНОВА Анастасия Игоревна – доцент кафедры физической и коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна Высшей школы технологии и энергетики, кандидат химических наук. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6429-1490>

198095, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: smirnova_nasty87@mail.ru

SMIRNOVA Anastasia I. – PhD (Chemistry), Associate Professor, St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Higher School of Technology and Energy, Department of Physical and Colloidal Chemistry. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6429-1490>

198095. Ivan Chernykh str. 4. St. Petersburg. Russia. E-mail: smirnova_nasty87@mail.ru