

Сравнительная оценка влияния факторов физического воздействия на молекулярную подвижность и степень кристалличности древесины березы

Ю.Г. Скурыдин^{1a}, Е.М. Скурыдина^{2b}

¹ Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, Россия

² Алтайский государственный педагогический университет, ул. Молодежная, 55, Барнаул, Россия

^a skur@rambler.ru, ^b skudem@rambler.ru

^a <https://orcid.org/0000-0002-1852-2152>, ^b <https://orcid.org/0000-0002-1707-8846>

Статья поступила 09.10.2020, принята 21.10.2020

Изучено влияние факторов физико-механического воздействия — холодного и горячего прессования, обработки водой и раствором гидролизующего вещества, десорбции влаги — на характер молекулярной подвижности и особенности кристаллического строения древесины березы пушистой. Исследования выполнены методом динамической механической спектроскопии и методом широкоугольной рентгеновской дифракции. Показано, что для исходной древесины характерно наличие нескольких областей температурных переходов в диапазоне температур 20–280 °С. Все они обусловлены изменениями в характере молекулярной подвижности компонентов древесины. Переход в диапазоне 20–70 °С является следствием размораживания локальной подвижности целлюлозных макромолекул и процессов стеклования аморфных компонентов целлюлозы. Переход в диапазоне 170–220 °С связан с релаксационными процессами в непластифицированной части лигноуглеводного комплекса, а переход при 255–280 °С — с процессами перехода целлюлозы из кристаллического состояния в аморфное. Обнаружено уменьшение величины динамического модуля сдвига у предварительно увлажненной древесины, обусловленное процессами пластификации. Показано, что горячее прессование увеличивает динамический модуль сдвига древесины при комнатной температуре, смещает в область более высоких температур фазовый переход, соответствующий плавлению кристаллических областей целлюлозы. Высказаны предположения о вероятных механизмах выявленных изменений. При этом изменений в размерах кристаллитов и рентгеновской степени кристалличности после воздействия исследуемых факторов не обнаружено. В целом показано, что действие на древесину березы использованных физико-механических факторов не оказывает значительного влияния на молекулярную структуру и соотношение ее компонентов. Выявленные изменения рассматриваются как следствие трансформаций на надмолекулярном уровне взаимодействия компонентов.

Ключевые слова: древесина березы; динамический механический анализ; температура стеклования; релаксационный переход; пластификация; кристаллическая фаза; аморфная фаза; степень кристалличности; размеры кристаллитов.

Comparative assessment of the influence of physical factors on the molecular mobility and degree of crystallinity of birch wood

Yu.G. Skurydin^{1a}, E.M. Skurydina^{2b}

¹ Altai State University; 61, Lenin Pros., Barnaul, Russia

² Altai State Pedagogical University; 55, Molodezhnaya St., Barnaul, Russia

^a skur@rambler.ru, ^b skudem@rambler.ru

^a <https://orcid.org/0000-0002-1852-2152>, ^b <https://orcid.org/0000-0002-1707-8846>

Received 09.10.2020, accepted 21.10.2020

The influence of factors of physical and mechanical impact - cold and hot pressing, treatment with water and a solution of a hydrolyzing substance, desorption of moisture - on the nature of molecular mobility and features of the crystal structure of downy birch wood has been studied. The studies were carried out by the method of dynamic mechanical spectrometry and by the method of wide-angle X-ray diffraction. It is shown that the initial wood is characterized by the presence of several areas of temperature transitions in the temperature range of 20–280 °C. All of them are due to changes in the nature of the molecular mobility of wood components. The transition in the range of 20–70 °C is a consequence of the thawing of the local mobility of cellulose macromolecules and the processes of glass transition of amorphous cellulose components. The transition in the range 170–220 °C is associated with relaxation processes in the unplasticized part of the lignocarbhydrate complex, and the transition at 255–280 °C is associated with the transition of cellulose from the crystalline to the amorphous state. A decrease in the value of the dynamic shear modulus in pre-moistened wood is found, due to the processes of plasticization. It is shown that hot pressing increases the dynamic shear modulus of wood at room temperature, shifts the phase transition to the region of higher temperatures corresponding to the melting of crystalline cellulose regions. Assumptions are made about the probable mechanisms of the identified changes. At the same time, no changes in the sizes of crystallites and the X-ray degree of crystallinity after exposure to the studied factors are found. In general, it is shown that the effect of the used physical and

mechanical factors on birch wood does not significantly affect the molecular structure and the ratio of its components. The revealed changes are considered as a consequence of transformations at the supramolecular level of the interaction of the components.

Keywords: birch wood; dynamic mechanical analysis; glass transition temperature; relaxation transition; plasticization; crystalline phase; amorphous phase; degree of crystallinity; crystallite size.

Введение. Процессы получения композиционных материалов на основе сырья растительного происхождения предполагают применение различных способов его обработки на разных стадиях [1–3]. Нередко на тех или иных этапах технологического процесса растительное сырье подвергается воздействию повышенной температуры и давления, предобработке в водной среде, растворах химических реагентов и т. п. Зачастую несколько подобных факторов действуют на материал одновременно. Материалы растительного происхождения, и прежде всего нативная древесина, представляют собой весьма сложную структуру, определяемую как композиция аморфной (лигнин, гемицеллюлозы) и кристаллической (целлюлоза) составляющих [4; 5]. При этом некоторые факторы физического воздействия на древесину могут оказывать неодинаковое влияние на ее кристаллические и аморфные компоненты либо и вовсе на них не влияют, способствуя лишь изменениям в морфологической структуре древесной ткани, а также в структуре добавляемых при получении композиционных материалов компонентов.

Композиционные материалы на основе древесины и иного сырья растительного происхождения могут быть получены как с использованием связующих веществ, так и без них. При получении композиционных материалов без добавления синтетических связующих роль связующего выполняют компоненты древесины, выделенные из ее состава в процессе предварительной обработки реагентами и/или специальными методами физико-механического воздействия, например, баротермической обработкой методом гидролиза [6–10]. Результатом подобной обработки становится появление в составе лигноцеллюлозной композиции реакционноспособных компонентов, способных образовывать прочные полимерные связи. Между тем, не до конца изученным остается вопрос о влиянии ряда факторов физического воздействия на древесину, прежде всего на характер молекулярной подвижности ее компонентов и кристаллическую структуру.

Получение информации о характере действия основных физических факторов на структуру древесной ткани является актуальной задачей. Ее решение, основанное на применении точных и информативных физических методов — динамического механического анализа (ДМА) и рентгеноструктурного анализа, может способствовать оптимизации технологических процессов получения композиционных материалов на основе сырья растительного происхождения.

Целью работы является изучение влияния ряда факторов физического воздействия — холодного и горячего прессования, увлажнения водой и раствором гидролизующего вещества — на характер молекулярной подвижности и особенности кристаллического строения древесного вещества.

Материалы и методы. В процессе баротермической обработки древесины, выполняемой для получения в ее

составе реакционноспособных компонентов, а также на стадии горячего прессования гидролизованного древесного вещества в композиционный материал, имеет место действие на древесину нескольких значимых физико-механических факторов. Представленная серия экспериментов направлена на выявление степени влияния некоторых из них на морфологическую структуру древесной ткани, ее степень кристалличности, релаксационные свойства и молекулярную подвижность образующих ее аморфных и кристаллических компонентов.

В качестве объекта для исследования выбраны образцы ствольной древесины березы пушистой (*Bétula pubéscens*). Образцы в виде пластин тангенциального среза размером $\sim 80..100 \times 8..10 \times 1..2$ мм³ были вырезаны вдоль волокон из срединных слоев древесного бруса, выдержанного в условиях комнатной температуры и влажности в течение не менее чем 1 года. Среди значимых факторов физико-механического воздействия на древесину наибольший интерес представляют наиболее характерные для стадий получения композиционных материалов на основе метода баротермической обработки. Все образцы, кроме контрольного, подвергались действию одного или нескольких из них. В качестве исследуемых факторов выбраны следующие:

- предварительная обработка древесины водой и последующее высушивание образца до влагосодержания не более 5 %,
- предварительная обработка древесины водным раствором перекиси водорода, взятой в количестве 9,9 м.ч. на 100 м.ч. древесины, и последующее высушивание образца до влагосодержания не более 5 %,
- предварительная обработка древесины водным раствором перекиси водорода, взятой в количестве 9,9 м.ч. на 100 м.ч. древесины, без высушивания,
- прессование древесины при комнатной температуре и давлении 5 МПа в течение 5 мин,
- прессование древесины при температуре 150 °С и давлении 5 МПа в течение 5 мин.

Обработка образцов водой и водным раствором перекиси водорода осуществлялась при комнатной температуре в течение 1 ч — до насыщения древесины. Сушка образцов осуществлялась в сушильной камере при температуре 25 °С до наступления стабилизации массы. Прессование выполнялось в разборной пресс-форме посредством наложения заданного давления поперек волокон древесины. В эксперименте с прессованием древесины в условиях повышенной температуры, после достижения целевых значений температуры и давления и обеспечения их действия в течение заданного времени, снятие давления выполнялось постепенно — параллельно с охлаждением образца до температуры ~ 40 °С.

Исследования контрольного образца и образцов, подвергнутых физико-механическому воздействию, выполнены двумя методами — методом динамического механического анализа (ДМА) и методом широкоугольной рентгеновской дифракции. Метод DMA реализован

на основе обратного крутильного маятника, в системе которого консольно-закрепленный образец совершает свободно затухающие изгибно-крутильные колебания. Конструкция и принцип работы установки подробно описаны в [11]. Частота колебаний образца ~ 1 Гц. Параметры колебаний — период и логарифмический декремент затухания — определяются характером молекулярной подвижности и межмолекулярного взаимодействия компонентов древесного комплекса, которые, в свою очередь, в значительной степени зависят от температуры исследуемого образца и способны претерпевать значительные изменения. Измерения выполнены в диапазоне температур от комнатной до $\sim 275..325$ °С. На основе данных о параметрах колебаний расчетным методом получены кривые температурных зависимостей динамического модуля сдвига G' и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$. Вид зависимостей для исходной древесины березы показан на рис. 1. Характерные области резкого изменения G' (температурные переходы) определяются значительными изменениями в характере молекулярной подвижности компонентов древесного комплекса и могут быть связаны с размораживанием сегментальной подвижности макромолекул, фазовыми переходами и т. п. [12]. Данные процессы сопровождаются резким увеличением механических потерь в исследуемом образце, что находит отражение в виде характерных максимумов на кривой температурной зависимости $\text{tg}\delta$ (рис. 1). С целью повышения точности определения положений температурных переходов, в соответствии с методикой, предложенной в [13; 14], рассчитаны первая и вторая температурные производные G' . Использование метода ДМА позволяет с достаточной точностью и достоверностью выполнять сравнительную оценку влияния тех или иных факторов физико-механического воздействия на древесину, определять компоненты древесного комплекса, наиболее подверженные их действию.

Методом широкоугольной рентгеновской дифракции получены дифрактограммы исходной древесины и древесины после механической и термомеханической обработки. Применение данного метода позволяет выявить особенности кристаллической структуры древесной ткани — степень кристалличности, размеры кристаллитов, их дефектность и ориентацию. Для дифракционной кривой древесной целлюлозы характерно несколько пиков различной интенсивности, каждый из которых представляет собой отражение от определенной плоскости кристаллической решетки [4]. Получаемая дифракционная картина является критерием особенностей строения переходных областей между беспорядочными и упорядоченными блоками в расположении молекул. Потенциальные различия в параметрах кристаллической решетки образцов древесины, полученных после физико-механической обработки, могут служить свидетельством интенсивности происходящих превращений. Образцы для получения дифрактограмм изготовлены из древесины методом прессования под давлением 50 МПа в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной 1,5..2 мм.

Дифрактограммы получены на дифрактометре ДРОН-3 с использованием медного антикатада (K_α — излучение меди) и никелевого фильтра при следующих параметрах:

- длина волны излучения 0,1542 нм,
- рабочее напряжение 36 кВ,
- сила анодного тока 16 мА,
- диапазон чувствительности 1×10^3 имп/с,
- размер щели рентгеновской трубки 2,2 мм,
- размер щели детектора излучения 0,25 мм,
- интервал углов 2θ — от 5 до 30° .

Медный антикатод выбран исходя из условия оптимальности длины волны излучения, при которой она оказывается сопоставимой с размерами молекул исследуемого вещества. Применение никелевого фильтра обеспечивает значительное подавление белого излучения и характеристической линии K_β ($\text{Cu}K_\alpha / \text{Cu}K_\beta = 600/1$). Все образцы исследованы на отражение. В соответствии с показанным в [15], это позволило значительно уменьшить поглощение рентгеновского излучения материалом. Степень кристалличности определена сопоставлением площади пиков рассеивания рентгеновских лучей от кристаллических и аморфных областей.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 показаны температурные зависимости динамического модуля сдвига G' и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ образца древесины березы, не подвергнутой физико-механической обработке. Полученные для этого образца данные об особенностях молекулярной подвижности компонентов в представленной работе приняты за контрольные. Границы температурных переходов и температура максимума интенсивности изменения величины G' определены посредством первой и второй температурных производных G' . В соответствии с [16], полученные значения определены в качестве показателя положения переходной области.

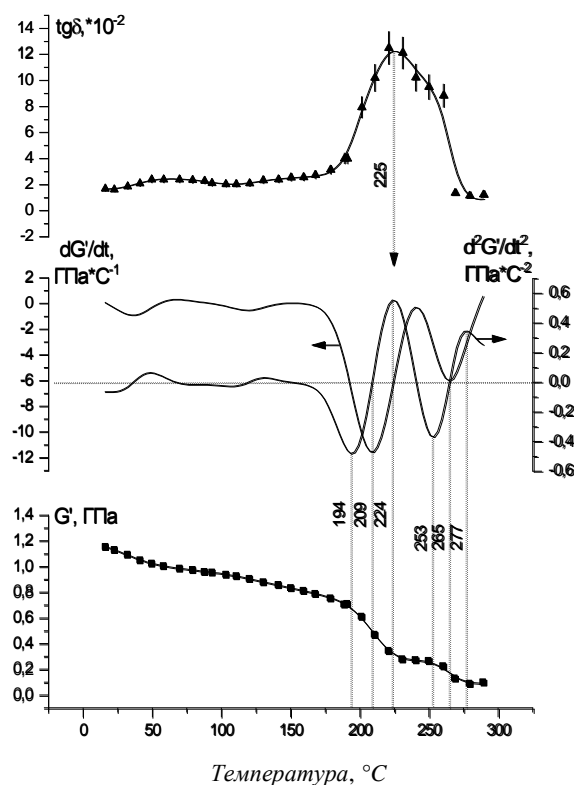


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$, первой и второй температурной производной G' исходной древесины березы

В целом для древесины березы в исходном состоянии характерны три области, определяющиеся заметным уменьшением величины динамического модуля сдвига. Первый, низкотемпературный диапазон лежит в пределах от комнатной температуры до 70 °С. Наиболее вероятно, что наличие этого перехода связано с несколькими процессами, происходящими в древесине в данном диапазоне, — прежде всего размораживанием локальной подвижности целлюлозных макромолекул, а также процессами стеклования аморфизованных компонентов целлюлозы [17; 18]. Кроме того, не исключено участие в формировании картины данного перехода гемицеллюлозы и лигнина, частично пластифицированной водой, так как в том или ином количестве вода всегда присутствует в древесине [18].

Наиболее выраженным является второй температурный переход с границами диапазона 170–220 °С. Данную область принято связывать с переходными процессами из стеклообразного в высокоэластическое состояние в основной части лигноуглеводного комплекса древесины [16; 18; 19].

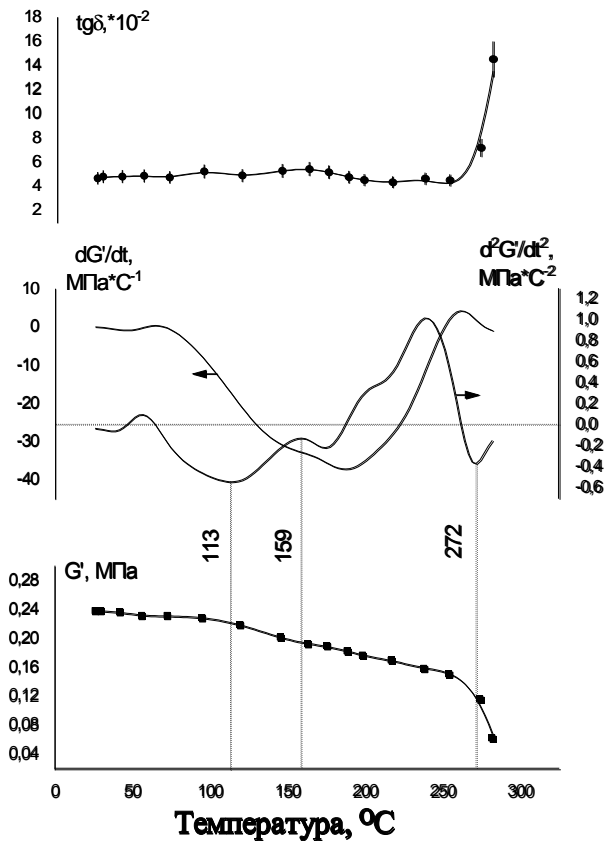


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$, первой и второй температурной производной G' сульфатной целлюлозы

Третья переходная область расположена в диапазоне ~ 255–280 °С. Основываясь на [20], в [11; 16] высказано предположение о происходящем в данном интервале процессе плавления кристаллических областей целлюлозы. Косвенным подтверждением служит кривая температурной зависимости G' сульфатной целлюлозы (рис. 2), на которой наиболее интенсивный процесс прослеживается при аналогичной температуре (около 270 °С).

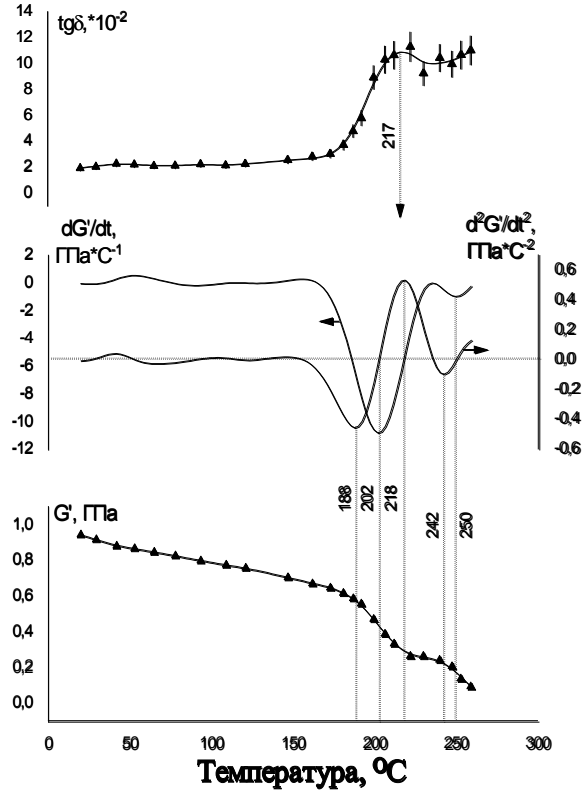


Рис. 3 (16). Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$, первой и второй температурной производной G' древесины березы после увлажнения и высушивания

Каждый из температурных переходов сопровождается ростом потерь механической энергии в исследуемых образцах. Интенсивность механических потерь в образце находит отражение в форме кривой температурной зависимости $\text{tg}\delta$ (см. рис. 1). Для исходной древесины наиболее выраженным оказывается пик потерь в температурном диапазоне 180–270 °С. Форма зависимости свидетельствует о двойственности данного переходного процесса. Максимум при температуре 225 °С следует считать соответствующим стеклованию аморфной части, соседний максимум — при несколько большей температуре — стадии процесса перехода кристаллитов целлюлозы в аморфное состояние. Ввиду методических ограничений, обусловленных недостаточно высокой точностью измерения механических потерь и последующих расчетов значения $\text{tg}\delta$, а также малой селективностью переходных областей на основе температурных зависимостей $\text{tg}\delta$, для достоверной интерпретации результатов предпочтительно использование температурных зависимостей G' .

На рис. 3, 4 показаны температурные зависимости динамических механических характеристик древесины березы, подвергнутой влажностному воздействию. Обнаружено, что обработка водой и водным раствором перекиси водорода приводит лишь к незначительным изменениям в положении температурных переходов по сравнению с контрольным образцом (см. рис. 1). Рассмотрим эти процессы на примере наиболее выраженного температурного перехода, соответствующего процессам стеклования изначально

не пластифицированной части лигноуглеводного комплекса. Для всех предварительно увлажненных образцов температурный диапазон перехода составляет ~ 190..220 °С с максимумом интенсивности от 202 до 207 °С. Главный пик механических потерь, аналогично образцу исходной древесины, раздвоен и соответствует областям завершения процесса расстекловывания лигноуглеводной матрицы и максимума интенсивности процесса перехода целлюлозы в аморфное состояние. Таким образом, увлажнение и увлажнение в присутствии перекиси водорода практически не оказывают влияния на изменение характера молекулярной подвижности компонентов древесины. Наблюдается лишь незначительное смещение правой границы температурного перехода в область более низких температур (на 3..6 °С). Столь малые различия в положении перехода можно считать естественными флуктуациями в пределах погрешности измерений.

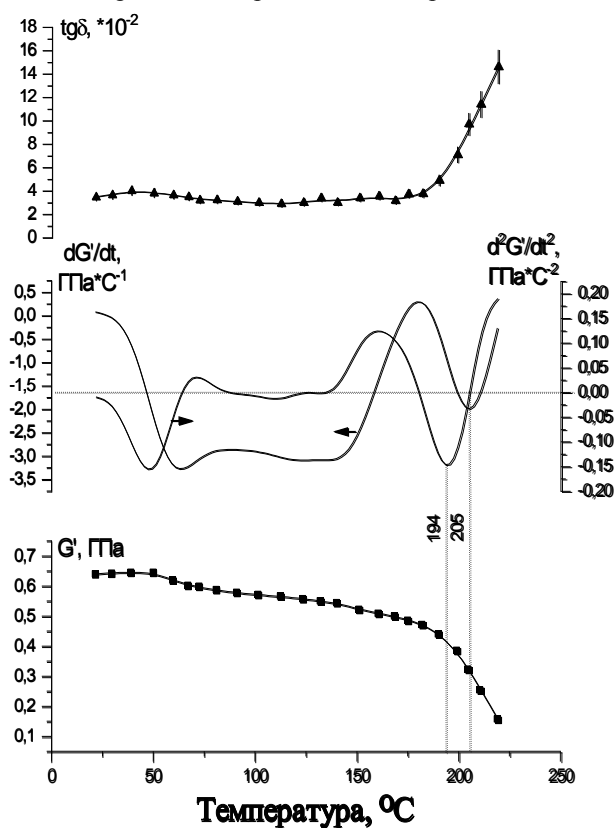


Рис. 4 (17). Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , тангенса угла механических потерь $tg\delta$, первой и второй температурной производной G' древесины березы после обработки раствором перекиси водорода, взятой в количестве 9,9 м.ч. на 100 м.ч. древесины (не высушен)

Интерес вызывают различия в характере низкотемпературного релаксационного перехода (до 70 °С), предположительно связанного с процессами расстекловывания пластифицированной аморфной составляющей древесины. Если в контрольном (рис. 1) и, особенно, в оставшемся увлажненном (рис. 4) образцах он выделяется достаточно четко, то в образцах, подвергнутых десорбции влаги (рис. 3, 5), интенсивность данного перехода, определяемая по амплитуде изменения первой и второй производных G' , значительно уменьшается. Кроме того, для высушенных образцов

древесины прослеживается тенденция к смещению правой границы данного перехода в область более низких температур.

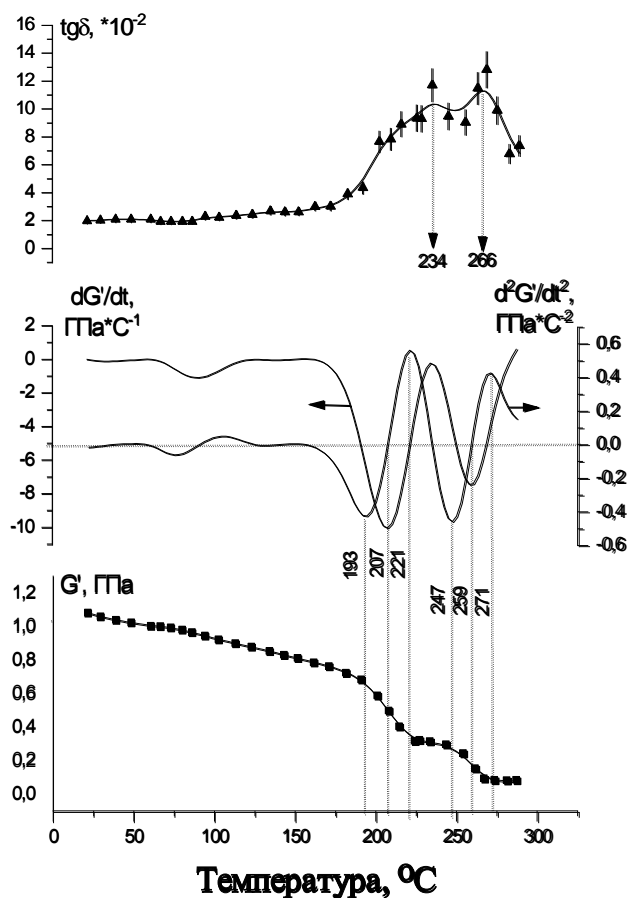


Рис. 5 (19). Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , тангенса угла механических потерь $tg\delta$, первой и второй температурной производной G' древесины березы после обработки раствором перекиси водорода, взятой в количестве 9,9 м.ч. на 100 м.ч. древесины, и высушивания

Примечательно, что у образца, остающегося увлажненным на момент проведения исследования методом ДМА (рис. 4), существенно уменьшена интенсивность основного релаксационного процесса в диапазоне температур 190..224 °С. Это говорит о возможном перераспределении соотношения пластифицированной и не пластифицированной лигноуглеводной части в древесине в пользу пластифицированной компоненты. Подобные эффекты могут служить непосредственным доказательством участия межмолекулярной воды в формировании картины температурного перехода.

Наиболее вероятно, что уменьшение значения G' у увлажненного образца до ~ 0,65 ГПа (рис. 4) обусловлено процессами пластификации, сопровождаемыми уменьшением жесткости древесины. Аналогичные процессы отмечались и ранее в работе [18]. Незначительное — до 10..15 % уменьшение G' при комнатной температуре у образцов высушенной древесины (рис. 3, 5) может быть следствием образования пустот в процессе десорбции влаги. Соответствующее уменьшение плотности приводит к снижению жесткости образцов.

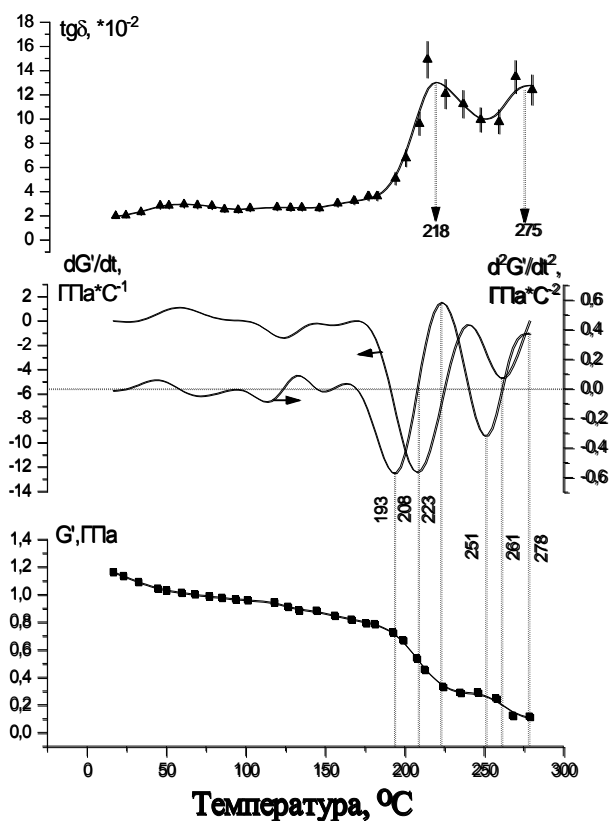


Рис. 6 (20). Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$, первой и второй температурной производной G' древесины березы после прессования при комнатной температуре

На рис. 6, 7 показаны температурные зависимости динамических механических характеристик образцов древесины после прессования при температуре 20 и 150 °С соответственно. Обнаружено, что действие давления как при комнатной, так и при повышенной температуре не приводит к выраженным изменениям в расположении релаксационных переходов. Характер зависимостей G' и $\text{tg}\delta$ образца, подвергнутого прессованию при комнатной температуре, практически не отличается от подобных зависимостей исходной для древесины. У образца, подвергнутого действию давления при температуре 150 °С, имеет место почти двукратное увеличение значения G' при комнатной температуре. Наиболее вероятно, что результат обусловлен механическим уплотнением древесины в результате частичного размягчения лигноуглеводной матрицы при термической обработке и прессовании. Характерно, что при практически неизменном положении и интенсивности релаксационных переходов у образца древесины, подвергнутого горячему прессованию, наблюдается заметное смещение положения и ширины зоны фазового перехода, обусловленного плавлением кристаллических областей целлюлозы. Причем, если начало этого процесса практически совпадает с его положением у контрольного образца, то максимум интенсивности смещен в сторону более высоких температур на 9 °С, а температура завершения — на 14 °С. Отмечаемые различия уже нельзя считать естественными флуктуациями в пределах погрешности измерений. Они могут быть следствием

уменьшения структурной упорядоченности кристаллических областей целлюлозы или некоторой деструкции наименее устойчивой части кристаллитов целлюлозы в процессе обработки образца при повышенной температуре.

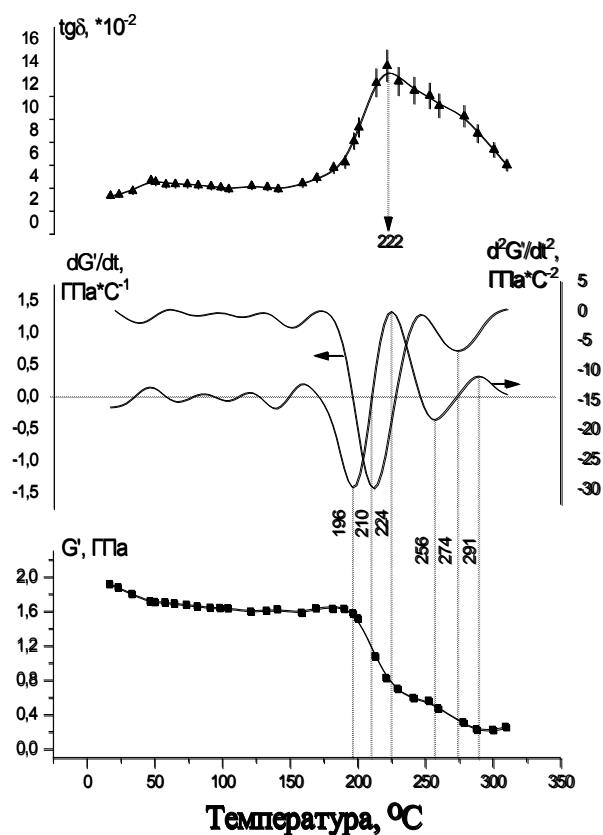


Рис. 7 (21). Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$, первой и второй температурной производной G' древесины березы после прессования при 150 °С

На рис. 8 показаны широкоугольные рентгеновские дифрактограммы образцов древесины березы в исходном состоянии (кривая 1), после обработки пероксидом водорода (кривая 2) и после прессования при температуре 150 °С (кривая 3). На дифрактограммах всех исследованных образцов выявлено наличие практически идентичных пиков при углах $2\theta = 15,6, 15,9$ и 22° , характерных для дифракции рентгеновских лучей от плоскостей кристаллической решетки древесной целлюлозы-1 [21]. Степень кристалличности для всех образцов также практически одинакова и составляет $\chi = 60 \pm 5\%$. Кроме того, не наблюдается и изменений в эффективном размере кристаллитов, который для всех образцов составляет $L_{\text{эф}} = 3,0 \pm 0,1$ нм, что следует из сохранения положения и ширины рентгеновской картины для каждого из них на одинаковом уровне. Таким образом, ни влажностное воздействие, ни воздействие пероксидом водорода в выбранной концентрации, ни термическая обработка не приводят к внесению принципиальных изменений в кристаллическую составляющую древесного комплекса.

Заключение. На температурной зависимости динамического модуля сдвига древесины березы в исходном

состоянии наблюдается три области выраженного уменьшения величины динамического модуля сдвига.

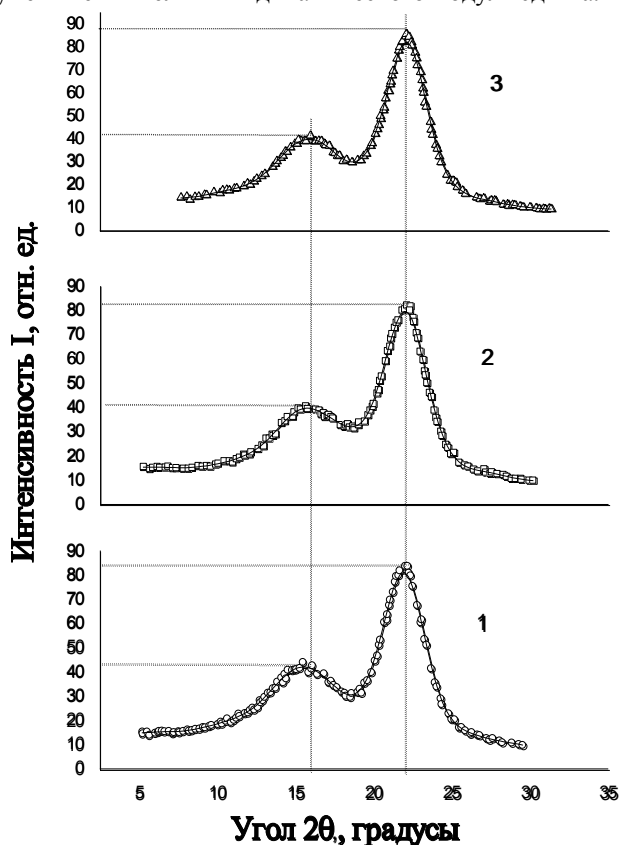


Рис. 8 (22). Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы древесины березы: исходной (1); после обработки раствором перекиси водорода, взятой в количестве 9,9 м.ч. на 100 м.ч. древесины (2); после прессования при температуре 150 °С под давлением 5 МПа (3)

Первый температурный переход расположен в диапазоне температур от комнатной до 70 °С и обусловлен суперпозицией нескольких процессов — размораживанием локальной подвижности макромолекул целлюлозы, стеклованием аморфизованных компонентов целлюлозы и пластифицированной водой лигноуглеводной составляющей. Участие межмолекулярной воды в формировании картины данного перехода является определяющим. Наиболее выраженный температурный переход в диапазоне температур 170–220 °С связан с процессами перехода из стеклообразного в высокоэластичное

состояние непластифицированной части лигноуглеводного комплекса. В высокотемпературной области, соответствующей диапазону 255–280 °С, расположен температурный переход, обусловленный процессами плавления кристаллических областей целлюлозы.

Действие на древесину березы физико-механических факторов в виде влажностной обработки, обработки раствором пероксида водорода, десорбции влаги, прессования при комнатной и повышенной температуре не приводят к радикальным изменениям в характере молекулярной подвижности компонентов древесного комплекса и смещению положения релаксационных переходов. Наблюдается уменьшение значения динамического модуля сдвига у образца предварительно увлажненной древесины, что обусловлено процессами пластификации. В то же время, горячее прессование древесины практически в два раза увеличивает значение ее динамического модуля сдвига при комнатной температуре, что является следствием частичного размягчения лигноуглеводной матрицы древесины и последующего уплотнения материала. Кроме того, у образца древесины, подвергнутого горячему прессованию, наблюдается смещение в область более высоких температур места расположения и увеличение ширины диапазона фазового перехода, соответствующего плавлению кристаллических областей целлюлозы. Обнаруженные процессы можно считать следствием уменьшения структурной упорядоченности кристаллических областей целлюлозы. При этом каких-либо изменений в размерах кристаллитов и рентгеновской степени кристалличности не обнаруживается.

Таким образом, воздействие на древесину березы отдельных физико-механических факторов — воды, раствора пероксида водорода, десорбции влаги, холодного и горячего прессования — не оказывает существенного влияния на соотношение компонентов и их молекулярное строение. В древесине полностью сохраняются кристаллическая компонента и положение релаксационных переходов в аморфных составляющих. Основные изменения обусловлены процессами надмолекулярных морфологических преобразований и частичной трансформацией характера межмолекулярного взаимодействия.

Литература

1. Steam explosion for biomass pre-treatment. Danish technological institute. Energy & Climate Centre for Renewable Energy and Transport Section for Biomass. 2013. P.15.
2. Yuan-Zong Lai. Wood and Wood Products // Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology. 2017. P. 215. URL: 10.1007/978-3-319-52287-6_5
3. Shijie Liu. A synergetic pretreatment technology for woody biomass conversion // Applied Energy. 2015. V. 144. P. 114–128. URL: 10.1016/j.apenergy.2015.02.021
4. Fengel D., Wegener G. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, 1984. P. 613.
5. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М., Лесная пром-сть, 1978. 368 с.
6. Sören Halvarsson, Hakan Edlund, Magnus Norgren. Manufacture of non-resin wheat straw fibreboards // Industrial crops and products 29, 2009. P. 437-445. URL: 10.1016/j.indcrop.2008.08.007
7. Focher B., Marzetti A., Beltrame P.C., Avella M. Steam Exploded biomass for the preparation of conventional and advanced biopolymer-based materials Biomass Bioenergy, 14 V3, 1998. P. 187–194.
8. Angles M.N., Ferrando F., Farriol X., Salvad J. Suitability of steam exploded residual softwood for the production of binderless panels. Effect of the pre-treatment severity and lignin addition // Biomass and Bioenergy 21, 2001. P. 211–224. URL: S0961-9534(01)00031-9
9. Старцев О.В., Салин Б.Н., Скурыдин Ю.Г. Баротермический гидролиз древесины в присутствии минеральных кислот // Доклады академии наук. Химическая технология. 2000. Т. 370. № 5. С. 638–641.
10. Brugnago Ricardo José, Satyanarayana Kestur Gundappa, Wypych Fernando, Pereira Ramos Luiz. The effect of steam

explosion on the production of sugarcane bagasse/polyester composites Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. Issue 4, April 2011. V. 42. P. 364–370. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.12.009>

11. Скурыдин Ю.Г. Строение и свойства композиционных материалов, полученных из отходов древесины после взрывного гидролиза: дис. ... канд. техн. наук.: 05.23.05. Барнаул, 2000. 135 с.
12. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 296 с.
13. Старцев О.В., Сортыяков Е.Д., Исупов В.В., Насонов А.Д., Скурыдин Ю.Г., Коваленко А.А., Никишин Е.Ф. Акустическая спектроскопия полимерных композиционных материалов, экспонированных в открытом космосе. Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных сред. Барнаул: Изд-во АГУ, 1997. 148 с.
14. Исупов В.В., Старцев О.В. Численные методы в динамической механической спектроскопии полимеров // Математические модели и численные методы механики сплошных сред: тезисы докладов Междунар. конф. (27 мая – 2 июня 1996 г.). Новосибирск, 1996. С. 292–293.
15. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. Изучение размеров и дефектности кристаллических областей целлюлозы // Химия древесины. 1985. № 6. С. 30.
16. Startsev O.V., Salin B.N., Skuridin Yu.G., Utemesov R.M., Nasonov A.D. Physical Properties and Molecular Mobility of New Wood Composite Plastic «Thermobalite» // Wood Science and Technology. 1999. V. 33. № 1. P.73–83.
17. Якобсон М.К., Эриньш П.П. Температурные переходы целлюлозы, природа температурных переходов в полимерах // Химия древесины. 1981. № 3. С. 3.
18. Шахзадян Э.А., Квачев Ю.П., Папков В.С. Температурные переходы в древесине и ее компонентах // Высокомолекулярные соединения. 1992. Т. 34 (А). № 9. С. 3–14.
19. Шахзадян Э.А., Квачев Ю.П., Папков В.С. Динамические механические свойства некоторых пород древесины // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1298–1303.
20. Луке Р.В., Домбург Г.Э., Веверис Г.П. Термический анализ структурных модификаций целлюлозы // Химия древесины. 1989. № 3. С. 20–23.
21. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. Определение содержания целлюлозы II рентгенографическим методом внутреннего стандарта // Химия древесины. 1983. № 2. С. 10–14.
- and products 29, 2009. P. 437–445. URL: 10.1016/j.indcrop.2008.08.007
7. Focher B., Marzetti A., Beltrame P.C., Avella M. Steam Exploded biomass for the preparation of conventional and advanced biopolymer-based materials Biomass Bioenergy, 14 V3, 1998. P. 187–194.
8. Angles M.N., Ferrando F., Farriol X., Salvad J. Suitability of steam exploded residual softwood for the production of binderless panels. Effect of the pre-treatment severity and lignin addition // Biomass and Bioenergy 21, 2001. P. 211–224. URL: S0961-9534(01)00031-9
9. Starcev O.V., Salin B.N., Skurydin YU.G. Barothermal hydrolysis of wood in presence of mineral acids // Doklady akademii nauk. Himicheskaya tekhnologiya. 2000. V. 370. № 5. P. 638–641.
10. Brugnago Ricardo José, Satyanarayana Kestur Gundappa, Wypych Fernando, Pereira Ramos Luiz. The effect of steam explosion on the production of sugarcane bagasse/polyester composites Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. Issue 4, April 2011. V. 42. P. 364–370. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.12.009>
11. Skurydin YU.G. The structure and properties of composite materials obtained from waste wood after explosive hydrolysis: dis. ... kand. tekhn. nauk.: 05.23.05. Barnaul, 2000. 135 p.
12. Perepechko I.I. Acoustic methods for the study of polymers. M.: Himiya, 1973. 296 p.
13. Starcev O.V., Sortyyakov E.D., Isupov V.V., Nasonov A.D., Skurydin YU.G., Kovalenko A.A., Nikishin E.F. Acoustic spectroscopy of polymer composite materials exposed in open space Experimental methods in the physics of structurally inhomogeneous media.. Barnaul: Izd-vo AGU, 1997. 148 p.
14. Isupov V.V., Starcev O.V. Numerical methods in dynamic mechanical spectroscopy of polymers // Matematicheskie modeli i chislennye metody mekhaniki sploshnyh sred: tezisy докладов Mezhdunar. konf. (27 maya-2 iyunya 1996 g.). Novosibirsk, 1996. P. 292–293.
15. Ioelovich M.YA., Veveris G.P. Study of sizes and defects of crystalline regions of cellulose // Himiya drevesiny. 1985. № 6. P. 30.
16. Startsev O.V., Salin B.N., Skuridin Yu.G., Utemesov R.M., Nasonov A.D. Physical Properties and Molecular Mobility of New Wood Composite Plastic «Thermobalite» // Wood Science and Technology. 1999. V. 33. № 1. P. 73–83.
17. YAKobson M.K., Erin'sh P.P. Temperature transitions of cellulose, the nature of temperature transitions in polymers // Himiya drevesiny. 1981. № 3. P. 3.
18. SHahzadyan E.A., Kvachev YU.P., Papkov V.S. Temperature transitions in wood and its components 1992. V. 34 (A). № 9. P. 3–14.
19. SHahzadyan E.A., Kvachev YU.P., Papkov V.S. Dynamic mechanical properties of some wood species // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A. 1994. V. 36. № 8. P. 1298–1303.
20. Luke R.V., Domburg G.E., Veveris G.P. Thermal analysis of structural modifications of cellulose // Himiya drevesiny. 1989. № 3. P. 20–23.
21. Ioelovich M.YA., Veveris G.P. Determination of cellulose II content by X-ray method of internal standard // Himiya drevesiny. 1983. № 2. P. 10–14.

References

1. Steam explosion for biomass pre-treatment. Danish technological institute. Energy & Climate Centre for Renewable Energy and Transport Section for Biomass. 2013. P.15.
2. Yuan-Zong Lai. Wood and Wood Products // Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology. 2017. P. 215. URL: 10.1007/978-3-319-52287-6_5
3. Shijie Liu. A synergetic pretreatment technology for woody biomass conversion // Applied Energy. 2015. V. 144. P. 114–128. URL: 10.1016/j.apenergy.2015.02.021
4. Fengel D., Wegener G. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, 1984. P. 613.
5. Nikitin V.M., Obolenskaya A.V., SHCHegolev V.P. Chemistry of wood and cellulose. M., Lesnaya prom-st', 1978. 368 p.
6. Sören Halvarsson, Hakan Edlund, Magnus Norgren. Manufacture of non-resin wheat straw fibreboards // Industrial crops