

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГИДРОЛИЗОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

Ю.Г. Скурыдин<sup>1</sup>, Е.М. Скурыдина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», 656049, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 61

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Алтайский государственный педагогический университет», 656031, Россия, г. Барнаул, ул. Молодежная, д. 55

skur@rambler.ru

Исследованы структурные особенности и физико-механические характеристики композиционных материалов, полученных из гидролизованной древесины березы без добавления связующих компонентов. Обработка древесины выполнена методом взрывного автогидролиза. Изучено влияние предварительного увлажнения древесины на свойства получаемого композиционного материала. Проанализированы особенности его аморфной и кристаллической составляющих. Показано, что в композиционном материале, получаемом как из предварительно высушенной, так и увлажненной древесины, сохраняется кристаллическая фаза, присущая исходной древесине. Основные изменения в структуре древесины при получении из нее композиционных материалов происходят в аморфной компоненте. Из температурных зависимостей динамического модуля сдвига и тангенса угла механических потерь получена информация о температуре стеклования комплекса аморфных компонентов композиционного материала. Обнаружено, что область перехода макроцепей лигнина и гемицеллюлоз из стеклообразного в высокоэластическое состояние в композиционном материале по сравнению с древесиной смещена в сторону низких температур. Высказано предположение о структурной пластификации как основной причине данного явления. Выявлено, что предварительное увлажнение древесины не влияет на положение температурного перехода в аморфной составляющей композиционного материала. Получены данные о плотности, прочности на изгиб, особенностях водопоглощения и разбухания образцов композиционного материала. Показано, что увлажнение древесины перед баротермической обработкой улучшает структурную однородность композиционного материала. Установлено трехкратное увеличение значения динамического модуля сдвига при комнатной температуре по сравнению с аналогичным показателем у материала, получаемого на основе сухой древесины.

**Ключевые слова:** взрывной автогидролиз, древесина березы, композиционный материал, прочность, плотность, гидрофобные характеристики, динамический модуль сдвига

**Ссылка для цитирования:** Скурыдин Ю.Г., Скурыдина Е.М. Структурные особенности композиционных материалов из гидролизованной древесины березы // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2021. Т. 25. № 4. С. 89–98. DOI: 10.18698/2542-1468-2021-4-89-98

Разработка новых и совершенствование традиционных технологий получения композиционных материалов на основе сырья растительного происхождения остаются актуальными задачами и в наши дни [1–10]. Практический интерес прежде всего представляет вовлечение в коммерческий оборот новых видов исходных материалов — сельскохозяйственных отходов, низкосортной древесины, отходов деревообработки, их смесей и т. п. Кроме того, использование простых методов модификации позволяет придавать получаемым композиционным материалам особые свойства — повышенную прочность, водостойкость, ударную вязкость и др., как правило, недостижимые при применении классических технологий [11].

Двухстадийный способ получения композиционных материалов из растительного сырья, основанный на его активации методом взрывного автогидролиза, известен достаточно давно [12]. Первоначально материал растительного происхождения подвергается баротермической обработке в среде насыщенного водяного пара. Гидролитические процессы, происходящие на данной стадии, способствуют частичному разрушению

лигнина и гемицеллюлоз с образованием реакционноспособных компонентов [13]. Поликонденсационные процессы, сопровождающие горячее прессование гидролизованного вещества без добавления связующих компонентов, приводят к формированию на его основе сшитых структур [14], обеспечивающих получаемому композиционному материалу механическую прочность.

При разработке технологических регламентов особый интерес представляет изучение механизмов воздействия на растительное вещество, способствующих получению композиционных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками. На основе информации об особенностях молекулярной подвижности, структуры кристаллических и аморфных областей исходной древесины, а также получаемого на ее основе композиционного материала, можно оптимизировать технологические режимы получения материала с высокими физико-механическими показателями.

Предполагается, что предварительное увлажнение древесины может обеспечивать увеличение эффективности процесса баротермической обработки, улучшение структурной однородности



**Рис. 1.** Исходная щепа березы (а), гидролизованная щепа березы (б) и композиционный материал (в), полученный на ее основе  
**Fig. 1.** Initial birch chips (a), hydrolyzed birch chips (b) and composite material (c), obtained on its basis

и интенсификации межмолекулярного взаимодействия при получении композиционного материала на основе гидролизованной древесины.

### Цель работы

Цель работы — изучение влияния баротермической обработки сухой и предварительно увлажненной древесины березы на характер молекулярной подвижности, структуру и основные физико-механические свойства композиционного материала, получаемого из гидролизованного древесного вещества.

### Материалы и методы исследования

В качестве объекта для исследования выбраны две серии образцов плитного композиционного материала, полученного из древесины березы пушистой (*Bétula pubéscens*) после ее обработки методом взрывного автогидролиза. Исходный материал представляет собой воздушносухую технологическую щепу (ГОСТ 15815–83) со средним размером частиц  $\sim 5 \times 15 \times 25$  мм (рис. 1, а). Процесс получения композиционного материала включает в себя две стадии.

На первой стадии исходный лигноцеллюлозный материал помещается в реактор установки взрывного автогидролиза, в котором в течение заданного времени при заданных условиях подвергается баротермической обработке в среде насыщенного водяного пара. В поставленной серии температура обработки составляла 463 К (190 °С) при продолжительности процесса 600 с. Фактор жесткости, определяемый в соответствии с методом, изложенным в работе [15], составил 4466 мин. По достижении заданной продолжительности обработки выполнялась резкая, в течение не более чем 1 с, разгерметизация системы с выбросом гидролизованного материала в приемное устройство. В результате

обработки была получена древесная масса бурого цвета (рис. 1, б). Полученный материал выдерживался в условиях естественной вентиляции в закрытом помещении при температуре 293 К (20 °С) до достижения им влажности 10...18 %, после чего дополнительно высушивался при температуре 323...333 К (50...60 °С) до влажности  $\sim 5$  %.

На второй стадии высушенное гидролизованное древесное вещество в разборной пресс-форме подвергалось горячему прессованию в композиционный материал. При этом каких-либо связующих компонентов в пресс-массу не добавляли. Температура прессования составила 423 К (150 °С), удельное давление — 5 МПа. Продолжительность процесса прессования составляла около 1 мин на 1 мм толщины плитного материала. После прессования в заданных условиях выполнялось охлаждение пресс-формы вместе с образцом до температуры 313...333 К (40...60 °С).

В результате прессования получен плитный композиционный материал, характеризующийся стабильностью формы и размеров, пригодный к непосредственному исследованию с помощью различных методов (рис. 1, в).

Отличие между двумя сериями образцов состояло в том, что первая серия была получена путем баротермической обработки изначально воздушносухой, а вторая — из предварительно увлажненной древесной щепы. Предварительное увлажнение древесины выполнено посредством замачивания щепы в воде, взятой в количестве, равном одной части по массе к одной части массы древесины. Продолжительность обработки составляла 60 мин, температура  $\sim 293$  К (20 °С). В процессе предварительного увлажнения осуществлялось периодическое перемешивание материала.

Для всех образцов композиционного материала по стандартным методикам, описанным в работах [16–18], определено значение плотности, прочности при статическом изгибе, водопоглощения и разбухания за 24 ч.

Особенности молекулярной подвижности компонентов, структуры кристаллических и аморфных областей древесины и композиционного материала исследованы методами динамического механического анализа (ДМА) и широкоугольной рентгеновской дифракции. Установка ДМА, использованная в работе, реализована на основе обратного крутильного маятника. Конструктивные особенности установки и принцип ее работы описаны в работе [19]. Характер молекулярной подвижности и межмолекулярного взаимодействия компонентов композиционного материала зависят от температуры и определяют параметры колебаний динамической системы — период и логарифмический декремент затухания образца. Данные об этих параметрах фиксируются в диапазоне температур от комнатной температуры до ~ 523 К (250 °С). Частота колебаний образца составляла ~ 1 Гц. На основе полученных данных рассчитывалось значение динамического модуля сдвига  $G'$  и была построена кривая его зависимости от температуры. Температурным переходам в компонентах древесины и композиционного материала соответствуют диапазоны резкого изменения модуля  $G'$ , каждый из которых определяет область наиболее выраженных изменений в характере молекулярной подвижности компонентов. Принято считать, что подобные переходные области — это следствие размораживания подвижности фрагментов макромолекул вещества и фазовых переходов [20]. Повышение точности определения положения температурных переходов выполнено путем расчета первой и второй температурных производных модуля  $G'$  [21]. Применение метода ДМА позволяет с высокой степенью достоверности выполнить сравнительную оценку влияния тех или иных технологических факторов на структуру композиционного материала.

Исследование кристаллической фазы композиционного материала выполнено методом широкоугольной рентгеновской дифракции. Использование данного метода позволяет определить степень кристалличности материала и эффективные размеры кристаллитов, получить информацию об их дефектности и ориентации [22]. Образцы для получения дифрактограмм в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной 1,5...2,0 мм изготавливались из фрагментов древесины и композиционного материала методом холодного прессования. Давление прессования составляло 50 МПа.

Для получения дифракционных картин был использован дифрактометр ДРОН-3 с медным антикатодом и никелевым фильтром. Длина волны излучения 0,1542 нм, рабочее напряжение 36 кВ, сила анодного тока 16 мА. Диапазон чувствительности  $1 \times 10^3$  импульсов в секунду, размер щели рентгеновской трубки 2,2 мм, размер щели детектора излучения 0,25 мм, интервал углов  $2\theta$  от 5 до 300.

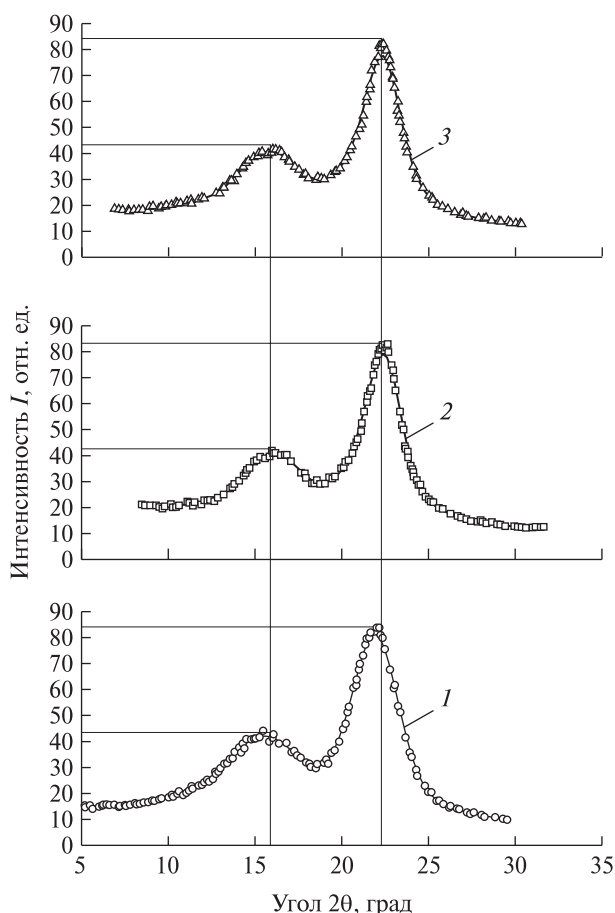
Заключительная фаза исследования состояла в изучении особенностей сорбции / десорбции и диффузии паров влаги в композиционном материале. Для изучения характера десорбции была выполнена предварительная сушка образцов при температуре 343 К (70 °С) в течение 12 сут. — до стабилизации массы и толщины. Процессы сорбции и диффузии изучены следующим образом. Предварительно высушенные образцы композиционного материала помещались в среду насыщенного водяного пара при комнатной температуре на период до 120 сут. Ежедневно осуществлялось определение массы образцов, рассчитывалось количество диффундировавшей в них воды. Выполненные исследования позволили оценить особенности структуры материала, определить наличие в нем остаточных деформаций и характер их обратимости.

Результаты исследований можно использовать при изучении структуры и свойств материалов, получаемых на основе гидролизованной древесины, для исследования особенностей процессов, происходящих на разных стадиях получения композиционного материала, а также для оптимизации таких процессов.

## Результаты и обсуждение

**Кристаллическая структура.** На рис. 2 представлены широкоугольные рентгеновские дифрактограммы образцов исходной древесины березы (кривая 1) и получаемого на ее основе композиционного материала (кривые 2, 3). В композиционном материале, получаемом как из сухой (кривая 2), так и предварительно увлажненной древесины (кривая 3), сохранена кристаллическая фаза, свойственная исходной древесине. На дифрактограммах древесины и композиционного материала виден полный спектр отражений, характерных для природной целлюлозы (целлюлозы I). Отмечается несколько пиков разной интенсивности. Каждый из них представляет собой отражение от разных плоскостей кристаллической решетки [13]. Данные о степени кристалличности и эффективных размерах кристаллитов представлены в табл. 1. Значение степени кристалличности для всех образцов согласуется с литературными данными [23–25]. Отмечается лишь незначительный рост степени





**Рис. 2.** Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы исходной древесины березы (1) и композиционного материала из сухой (2) и замоченной в воде (3) щепы  
**Fig. 2.** Wide-angle X-ray diffractograms of the original birch wood (1) and a composite of dry (2) and water-soaked (3) wood chips

Т а б л и ц а 1

**Рентгеновская степень кристалличности и эффективные размеры кристаллитов древесины березы и композиционного материала, полученного на ее основе**

X-ray degree of crystallinity and effective sizes of crystallites of birch wood and composite material obtained on its basis

Материал	Степень кристалличности, %	Размеры кристаллитов, нм
Древесина березы	60 ± 5	3,0 ± 0,1
Композиционный материал на основе высушенной древесины	65 ± 5	3,7 ± 0,1
Композиционный материал на основе увлажненной древесины	65 ± 5	3,9 ± 0,1

кристалличности композиционного материала (65 ± 5 %) по сравнению с исходной древесиной (60 ± 5 %). Нельзя исключать и отсутствие роста степени кристалличности, так как эффект

фиксируется в пределах погрешности эксперимента. При этом отмечаемое увеличение степени кристалличности может быть связано и со снижением доли аморфной составляющей в гидролизованном материале вследствие деструкции легкогидролизуемых полисахаридов и удаления низкомолекулярных продуктов реакции поликонденсации при горячем прессовании композиционного материала [14, 26].

В процессе взрывного автогидролиза происходит увеличение эффективных размеров кристаллитов (см. табл. 1). По сравнению с исходной древесиной в композиционном материале этот показатель возрастает не менее чем на 20 %. Эффект можно считать следствием увеличения доли крупных кристаллитов в объеме упорядоченной части вещества в результате разрушения мелких кристаллов [27]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменения, происходящие в процессе взрывного автогидролиза древесины и ее последующего горячего прессования, лишь незначительно затрагивают кристаллические области макроцепей целлюлозы. Основные изменения должны быть обусловлены процессами в аморфной компоненте материала. Рассмотрим их более подробно.

**Механические характеристики.** По данным, полученным методом ДМА и представленным в работе [19] известно, что в древесине березы переход аморфной компоненты древесного комплекса из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит при температуре 467...497 К (194...224 °С). В свою очередь, из рис. 3 следует, что аналогичный переход в композиционном материале, полученном из предварительно высушенной и впоследствии гидролизованной древесины березы происходит при существенно меньшей температуре – 395...422 К (122...149 °С). Таким образом, его смещение в сторону низких температур составляет не менее 70 К. Наиболее вероятной причиной подобных изменений следует считать включение в молекулярную подвижность компонентов композиционного материала продуктов конденсации — макромолекул гибких фрагментов сахаров, образующихся из гемицеллюлоз при гидролизе [26]. Пропитка древесины водой перед проведением баротермической обработки приводит к получению композиционного материала с более плотной структурой и улучшенными физико-механическими характеристиками. В частности, динамический модуль сдвига такого материала при комнатной температуре оказывается примерно в 2,5...3,0 раза выше аналогичного показателя материала, получаемого на основе предварительно высушенной древесины, и составляет 2,4 ГПа (рис. 4). Температура стеклования аморфной компоненты при этом

существенно не изменяется. Отмечаемые различия следует рассматривать лежащими в пределах коридора методических погрешностей эксперимента. Несколько более позднее завершение процесса расстекловывания компонентов материала, полученного из предварительно увлажненной древесины, вероятно, является следствием его лучшей структурной однородности.

Свидетельством лучшей структурной однородности материала, полученного из увлажненной древесины, является симметричный характер вида первой температурной производной динамического модуля сдвига в диапазоне расстекловывания аморфной фазы (см. рис. 4). Предварительное увлажнение способствует более глубокому проникновению воды в древесину, пустоты в ней заполняются водой. Обладая большей теплопроводностью по сравнению с теплопроводностью воздуха и компонентов древесины, свободная вода способствует более быстрому и равномерному прогреву материала в реакторе установки взрывного автогидролиза. Другим следствием пропитывания древесных частиц водой является их разбухание. Это приводит к изменению геометрических размеров частиц – прежде всего в направлении поперек волокон. В процессе высокотемпературной обработки свободная вода, находящаяся в древесине, превращается в пар, что увеличивает диаметр пор и площадь внутренней поверхности материала. Все это облегчает проникновение дополнительных количеств пара извне вглубь обрабатываемого материала. Насыщенная водой древесина в подобных условиях подвергается более глубокому и интенсивному гидролизу. Увеличивается вероятность разделения древесных частиц на более мелкие и однородные фрагменты. Таким образом, эффект от предварительной пропитки древесины водой можно считать аналогом увеличения фактора жесткости гидролитического процесса без фактического увеличения его продолжительности и температуры.

Горячее прессование более однородной и мелкодисперсной гидролизованной древесной массы способствует более плотной укладке частиц. Возрастает плотность композиционного материала, повышается вероятность формирования дополнительных связей между макромолекулами вещества. Большее количество связей увеличивает жесткость системы. Соответственно, возрастает значение динамического модуля сдвига и прочностных характеристик композиционного материала (табл. 2).

Косвенным подтверждением роста эффективности межмолекулярного взаимодействия в композиционном материале, полученном из предварительно увлажненной древесины, является су-

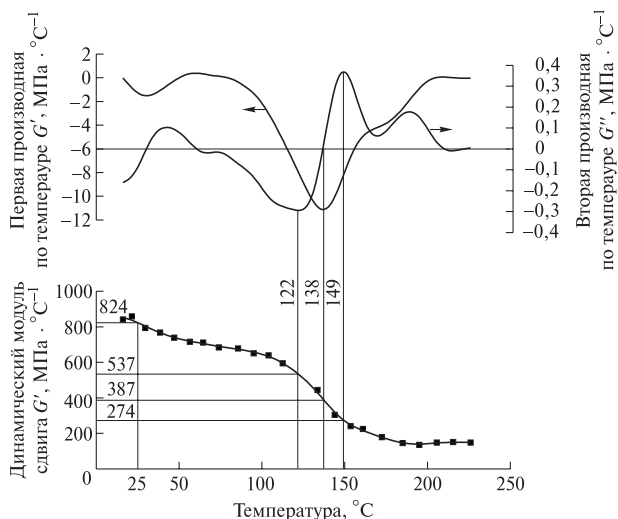


Рис. 3. Температурные зависимости динамического модуля сдвига и его температурных производных композиционного материала, получаемого на основе предварительно высушенной древесины березы

Fig. 3. Temperature dependences of the dynamic shear modulus and its temperature derivatives of the composite material obtained on the basis of pre-dried birch wood

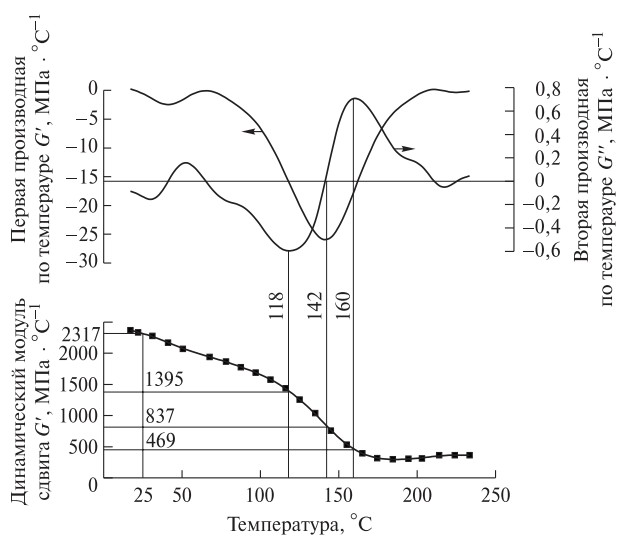


Рис. 4. Температурные зависимости динамического модуля сдвига и его температурных производных композиционного материала, получаемого на основе предварительно увлажненной древесины березы

Fig. 4. Temperature dependences of the dynamic shear modulus and its temperature derivatives of a composite material obtained on the basis of pre-moistened birch wood

шественное уменьшение в нем значения тангенса угла механических потерь в стеклообразном состоянии при комнатной температуре (см. табл. 2).

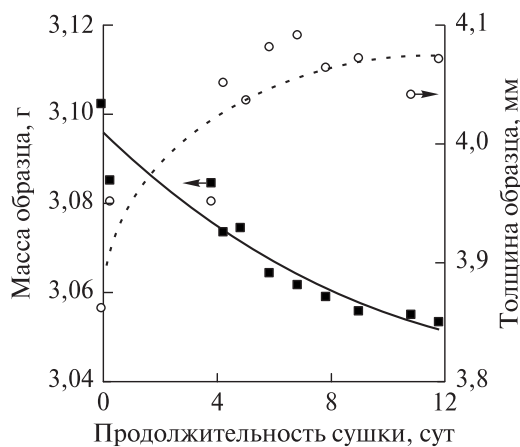
**Особенности сорбции / десорбции и диффузии.** Исследования особенностей сорбции и диффузии паров влаги в композиционном материале показали (рис. 5, 6), что он в полной мере может быть отнесен к структурнонеоднородным материалам [19]. В частности, на рис. 5 представлена динамика изменения массы и толщины образцов

Т а б л и ц а 2

**Сравнительные показатели композиционного материала, полученного из предварительно высушенной и предварительно увлажненной древесины березы (влажность образцов  $14 \pm 4\%$ )**

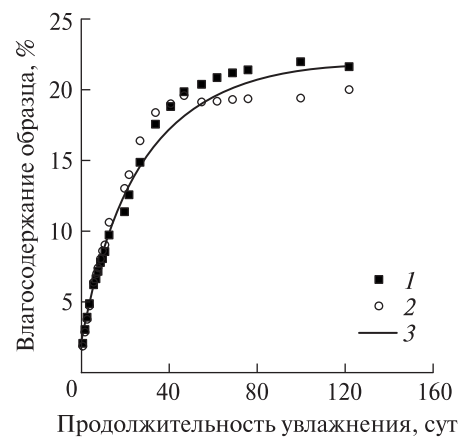
**Comparative indicators of composite material obtained from pre-dried and pre-moistened birch wood (samples humidity  $14 \pm 4\%$ )**

Композиционный материал	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при изгибе, МПа	Динамический модуль сдвига при комнатной температуре, МПа	Тангенс угла механических потерь при комнатной температуре
На основе высушенной древесины	1172	27,0	824	0,119
На основе увлажненной древесины	1234	38,0	2320	0,03



**Рис. 5.** Динамика изменения массы (■) и толщины (○) образцов композиционного материала в процессе предварительной сушки

**Fig. 5.** Dynamics of changes in the mass (■) and thickness (○) of composite material samples during pre-drying



**Рис. 6.** Динамика изменения массы образцов композиционного материала в процессе увлажнения: 1 — эксперимент 1; 2 — эксперимент 2; 3 — закон Фика

**Fig. 6.** Dynamics of changes in the mass of composite material samples during the humidification process: 1 — experiment 1; 2 — experiment 2; 3 — Fick's law

Т а б л и ц а 3

**Значения коэффициента диффузии и предельного влагосодержания в композиционном материале в зависимости от геометрических размеров образца**

**Values of the diffusion coefficient and the maximum moisture content in the composite material depending on the geometric dimensions of the sample**

Показатель	Геометрические размеры образца							
	50×50		50×25		25×25		50×8	
Размеры в плоскости образца S, мм								
Толщина образца h, мм	2	4	2	4	2	4	2	4
Коэффициент диффузии $D \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	$1,00 \pm 10\%$	$1,55 \pm 8\%$	$0,91 \pm 8\%$	$1,32 \pm 8\%$	$1,20 \pm 6\%$	$1,90 \pm 9\%$	$0,76 \pm 6\%$	$1,68 \pm 9\%$
Предельное влагосодержание образца c, %	$23,2 \pm 0,7$	$22,0 \pm 0,6$	$23,6 \pm 0,6$	$24,7 \pm 0,7$	$25,5 \pm 0,4$	$23,0 \pm 0,6$	$28,5 \pm 0,6$	$23,7 \pm 0,6$

композиционного материала в процессе предварительного высушивания. В течение первых 4...6 сут наряду с закономерным уменьшением массы вследствие десорбции отмечается увеличение толщины образцов. Наиболее вероятной причиной увеличения толщины при удалении воды следует считать релаксацию локальных напряжений, возникших в процессе однонаправленного

горячего прессования пластин композиционного материала. Таким образом, полученный материал можно считать гидрофильным композиционным материалом с выраженной неоднородной структурой. Остаточные напряжения в нем являются термовлагообратимыми.

На рис. 6 представлены результаты исследований динамики влагопоглощения композици-

онного материала. Вследствие наличия пустот в структуре, проникновение воды происходит преимущественно по ним. В процессе увлажнения выявлено неравномерное потемнение поверхности образцов, обусловленное неравномерным заполнением объема сорбированной водой. Процесс диффузии паров воды в структуру образца композиционного материала подчиняется второму закону Фика, и определяется плотностью образцов [28]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

где  $c$  — концентрация воды в композиционном материале;

$t$  — продолжительность увлажнения;

$D$  — коэффициент диффузии;

$x$  — пространственная координата, вдоль которой происходит распространение воды в одномерном варианте.

В табл. 3 приведены значения коэффициента диффузии и предельного влагосодержания образцов композиционного материала разного размера в процессе длительной выдержки образцов в среде насыщенного водяного пара. Полученные результаты могут быть использованы для количественной оценки гидрофобных свойств материала.

## Выводы

Выявлены особенности превращений, происходящих в древесине при баротермической обработке и последующем горячем прессовании в композиционный материал. В качестве наполнителя и связующего в композиционном материале использованы исключительно компоненты гидролизованной древесины. Материал содержит как аморфную, так и кристаллическую компоненту. Аморфная составляющая представлена совокупностью редуцирующих веществ древесины, лигнина, продуктов его деполимеризации, а также остатков гемицеллюлоз и неупорядоченных цепей целлюлозы. Кристаллическая составляющая образована целлюлозными макромолекулами, сохраняющими тип кристаллической решетки и степень кристалличности, присущие исходной древесине. Основные структурные изменения, происходящие в древесине при получении композиционных материалов, связаны с изменениями в аморфной составляющей.

Обнаружено, что температурный диапазон перехода макроцепей лигнина и гемицеллюлоз в высокоэластическое состояние в композиционном материале по сравнению с исходной древесиной смещен в сторону низких температур не менее чем на 70 К. Предварительное увлажнение древесины не приводит к изменению положения температурного перехода по сравнению с материалом, получаемым на основе высушенной древесины.

При этом материал, получаемый из увлажненной древесины, характеризуется лучшей структурной однородностью, более высокими физико-механическими характеристиками.

Процессы диффузии в композиционном материале подчинены второму закону Фика. Их интенсивность коррелирует с плотностью образцов.

Полученные результаты можно использовать при изучении структуры и свойств композиционных материалов на основе гидролизованного древесного вещества, а также в процессах оптимизации технологических режимов их получения.

*Исследование выполнено в рамках реализации Программы поддержки научно-педагогических работников ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», проект «Применение методов цифровой обработки для интерпретации экспериментальных данных о структуре и свойствах древесины и древесных композитных материалов»*

## Список литературы

- [1] Виноградов А.М., Шагалова Е.А., Воронин М.В. Строительные материалы из отходов древесины // International Scientific Review Of The Technical Sciences, Mathematics And Computer Science Collection of scientific articles VI International correspondence scientific specialized conference. Boston, USA, October 11–12, 2018. Boston, 2018. С. 21–23.
- [2] Ang A.F., Ashaari Z., Lee S.H., Tahir P.M., Halis R. Lignin-based copolymer adhesives for composite wood panels – A review // International J. of Adhesion and Adhesives, 2019, v. 95, p. 102408  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102408>
- [3] Vamsi Krishna Balla, Kunal H.Kate, Jagannadh Satyavolu, Paramjot Singh, Jogi Ganesh Dattatreya Tadimetri Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects // Composites Part B: Engineering 2019, v.174, p. 106956.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106956>
- [4] Athira G., Bahurudeen A., Srinivas Appari. Sustainable alternatives to carbon intensive paddy field burning in India: A framework for cleaner production in agriculture, energy, and construction industries // J. of Cleaner Production, 2019, v. 236, p. 117598.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.073>
- [5] Скурыдин Ю.Г., Скурыдина Е.М. Способ получения изоляционных композитных плит из растительных отходов. Патент РФ RU 2440234. 20.01.2012. МПК: B27N3/00, B27K9/00. Бюл. № 2.
- [6] Ashori Alireza. Hybrid thermoplastic composites using nonwood plant fibers // Hybrid Polymer Composite Vaterials. Properties and Characterisation, 2017, v. 3, pp. 39–56.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100787-7.00002-0>
- [7] Ветошкин Ю.И., Яцун И.В., Коцюба И.В. Эксплуатационные свойства композиционных материалов на основе древесины. Екатеринбург: Изд-во УГЛТУ, 2018. 100 с.
- [8] Муллина И.В., Титунин А.А. Сырьевые и экологические аспекты производства теплоизоляционных материалов из древесных отходов // Научные исследования и разработки в области дизайна и технологий. Кострома: Изд-во Костромского государственного университета, 2019. С. 283–284.



- [9] Tribot A., Amer G., Abdou Alio M., de Baynast H., Delattre C., Pons A., Mathias J.D., Callois J.M., Vial C., Michaud P., Dussap C.G. Wood-lignin: Supply, extraction process and use as bio-based material // *European Polymer Journal*, 2019, v. 112, pp. 228–240.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>
- [10] Nasir M., Khali D.P., Jawaid M., Tahir P.M., Siakeng R., Asim M., Khan T.A. Recent development in binderless fiberboard fabrication from agricultural residues: A review // *Construction and Building Materials*, 2019, v. 211, pp. 502–516.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.279>
- [11] Скурыдина Е.М. Разработка технологии композиционных материалов на основе древесины и полимерных наполнителей: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06. Барнаул, 2006. 170 с.
- [12] Mason W.H., Bochm R.M., Koonce W.E. Molding composition and process of making same. Pat. 2080078 (USA). 1937.
- [13] Fengel D., Wegener G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin, New York: De Gruyter, 1984, p. 613.
- [14] Старцев О.В. Салин Б.Н., Скурыдин Ю.Г. Баротермический гидролиз древесины в присутствии минеральных кислот // Докл. Академии наук. Химическая технология, 2000. Т. 370. № 5. С. 638–641.
- [15] Overend R.P., Chornet E. Fractionation of lignocelluloses by steam aqueous pretreatments // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 1987, v. 321, no. 1561, pp. 523–536.
- [16] ГОСТ 10634-88. Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств. М.: Изд-во Комитета стандартизации и метрологии СССР, 1988. 10 с.
- [17] ГОСТ 10635-88. Плиты древесностружечные. Методы определения предела прочности и модуля упругости при изгибе. М.: Изд-во Комитета стандартизации и метрологии СССР, 1988. 8 с.
- [18] ГОСТ Р 56745-2015. Пластмассы. Определение механических свойств при динамическом нагружении. Ч. 2. Метод крутильного маятника. Национальный стандарт Российской Федерации. М.: Стандартинформ, 2015. 14 с.
- [19] Скурыдин Ю.Г. Структура и свойства композиционных материалов, полученных из отходов древесины после взрывного гидролиза: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Барнаул, 2000. 147 с.
- [20] Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. 312 с.
- [21] Старцев О.В., Сортяков 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* / Под ред. Старцева О.В., Ворона Ю.Г. Барнаул: Изд-во АГУ, 1997. 148 с.
- [22] Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. 96 с.
- [23] Graczyk T., Wandelt P. *Explozyjne rozwołknianie materialow lignocelulozowych wplyw eksplozji parowej na surowce roslinowe i ich skladniki* // PRZ Pap., 1990, v. 46, no. 12, pp. 413–418.
- [24] Puri V.P. Effect of crystallinity and degree of polymerization // *Biotechnol. And Bioengng*, 1984, v. 26, no. 10, pp. 1219–1222.
- [25] Marchessault R.H., Coulombe S., Hanai T., Morikawa H. Monomers and oligomers from wood // *Trans. Techn. Sec.*, 1980, v. 6, no. 2, pp. 52–56.
- [26] 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, no. 1, pp. 73–83.
- [27] Иоелович М.Я., Веверис Г.П. Изучение размеров и дефектности кристаллических областей целлюлозы // *Химия древесины*, 1985. № 6. С. 30.
- [28] Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984. 240 с.

## Сведения об авторах

**Скурыдин Юрий Геннадьевич** — канд. техн. наук, доцент кафедры вычислительной техники и электроники ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», [skur@rambler.ru](mailto:skur@rambler.ru)

**Скурыдина Елена Михайловна** — канд. техн. наук, доцент кафедры информационных технологий ФГБОУ ВО «Алтайский государственный педагогический университет», [skudem@rambler.ru](mailto:skudem@rambler.ru)

Поступила в редакцию 21.01.2021.

Принята к публикации 26.03.2021.



## STRUCTURAL FEATURES OF COMPOSITE MATERIALS MADE OF HYDROLYZED BIRCH WOOD

Yu.G. Skurydin<sup>1</sup>, E.M. Skurydina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Altai State University, 61, Lenin av., 656049, Barnaul, Russia

<sup>2</sup>Altai State Pedagogical University, 55, Molodezhnaya st., 656031, Barnaul, Russia

skur@rambler.ru

Structural features and physical and mechanical characteristics of plate composite materials are investigated. The materials are obtained from hydrolyzed birch wood by hot pressing without the addition of binding components. Wood processing is carried out by the method of explosive autohydrolysis without chemical reagents. The influence of pre-moistening of wood on the structure and properties of the composite material is studied. The structural features of the amorphous and crystalline components of the composite material are studied. It was found that the composite material obtained from pre-dried and pre-moistened wood retains the crystalline phase that is present in the original wood. Changes in the structure of wood when obtaining composite materials based on it occur in the amorphous component. Based on the temperature dependences of the dynamic shear modulus and the tangent of the angle of mechanical losses, information on the glass transition temperature of a complex of amorphous components of a composite material is obtained. It was found that the region of transition of lignin and hemicellulose macrochains from a glassy to a highly elastic state in the composite material is shifted towards low temperatures in comparison with the original wood. The offset is more than 70K. It is assumed that structural plasticization is the main cause of the detected effect. Pre-moistening of wood does not affect the position of the temperature transition in the amorphous component of the composite material. The study of the diffusion and sorption of water vapor in the samples of the material shows the presence of large structural inhomogeneities. Diffusion processes obey Fick's second law and correlate with the density of samples. Data on density, static bending strength, water absorption and swelling characteristics of composite material samples were obtained. It is shown that the use of pre-moistening of wood before barothermal treatment significantly improves the structural uniformity of the resulting material. The value of the dynamic shear modulus at room temperature in comparison with the same indicator for the material obtained on the basis of dry wood increases three times. Mechanical losses are reduced, mechanical strength increases.

**Keywords:** explosive autohydrolysis, birch wood, composite material, strength, density, hydrophobic characteristics, dynamic shear modulus

**Suggested citation:** Skurydin Yu.G., Skurydina E.M. *Strukturnye osobennosti kompozitsionnykh materialov iz gidrolizovannoy drevesiny berezy* [Structural features of composite materials made of hydrolyzed birch wood]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2021, vol. 25, no. 4, pp. 89–98. DOI: 10.18698/2542-1468-2021-4-89-98

### References

- [1] Vinogradov A.M., Shagalova E.A., Voronin M.V. *Stroitel'nye materialy iz otkhodov drevesiny* [Building materials from wood waste]. International scientific review of the technical sciences, mathematics and computer science collection of scientific articles VI International correspondence scientific specialized conference. Boston, USA, October 11–12, 2018. Boston, 2018, pp. 21–23.
- [2] Ang A.F., Ashaari Z., Lee S.H., Tahir P.M., Halis R. Lignin-based copolymer adhesives for composite wood panels – A review. *International J. of Adhesion and Adhesives*, 2019, v. 95, p. 102408. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102408>
- [3] Vamsi Krishna Balla, Kunal H.Kate, Jagannadh Satyavolu, Paramjot Singh, Jogi Ganesh Dattatreya Tadimetri Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects. *Composites Part B: Engineering* 2019, v.174, p. 106956. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106956>
- [4] Athira G., Bahurudeen A., Srinivas Appari. Sustainable alternatives to carbon intensive paddy field burning in India: A framework for cleaner production in agriculture, energy, and construction industries. *J. of Cleaner Production*, 2019, v. 236, p. 117598. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.073>
- [5] Skurydin Yu.G., Skurydina E.M. *Sposob polucheniya izolyatsionnykh kompozitnykh plit iz rastitel'nykh otkhodov* [The method of obtaining insulating composite boards from vegetable waste]. Patent RF no. 2440234, 20.01.2012.
- [6] Ashori Alireza. Hybrid thermoplastic composites using nonwood plant fibers. *Hybrid Polymer Composite Vaterials. Properties and Characterisation*, 2017, v. 3, pp. 39–56. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100787-7.00002-0>
- [7] Vetoshkin Yu.I., Yatsun I.V., Kotsyuba I.V. *Ekspluatatsionnye svoystva kompozitsionnykh materialov na osnove drevesiny* [Performance properties of composite materials based on wood]. Ekaterinburg: UGLTU, 2018, 100 p.
- [8] Mullina I.V., Titunin A.A. *Syr'evye i ekologicheskie aspekty proizvodstva teploizolyatsionnykh materialov iz drevesnykh otkhodov* [Raw materials and environmental aspects of the production of thermal insulation materials from wood waste]. *Nauchnye issledovaniya i razrabotki v oblasti dizayna i tekhnologii*. Kostroma: Kostromskoy gosudarstvennyy universitet, 2019, pp. 283–284.
- [9] Tribot A., Amer G., Abdou Alio M., de Baynast H., Delattre C., Pons A., Mathias J.D., Callois J.M., Vial C., Michaud P., Dussap C.G. Wood-lignin: Supply, extraction process and use as bio-based material // *European Polymer J.*, 2019, v. 112, pp. 228–240. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>
- [10] Nasir M., Khali D.P., Jawaid M., Tahir P.M., Siakeng R., Asim M., Khan T.A. Recent development in binderless fiber-board fabrication from agricultural residues: A review // *Construction and Building Materials*, 2019, v. 211, pp. 502–516. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.279>

- [11] Skurydina E.M. *Razrabotka tekhnologii kompozitsionnykh materialov na osnove drevesiny i polimernykh napolniteley* [Development of technology for composite materials based on wood and polymer fillers]. Dis. Cand. Sci. (Tech.). Barnaul, 2006, p. 170.
- [12] Mason W.H., Bochm R.M., Koonce W.E. Molding composition and process of making same. Pat. 2080078 (USA), 1937.
- [13] Fengel D., Wegener G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin, New York: De Gruyter, 1984, p. 613.
- [14] Startsev O.V., Salin B.N., Skurydin Yu.G. *Barotermicheskiy gidroliz drevesiny v prisutstviy mineral'nykh kislot* [Barothermal hydrolysis of wood in presence of mineral acids]. *Doklady Akademii nauk Khimicheskaya tekhnologiya* [Reports of the Academy of Sciences], 2000, v. 370, no. 5, pp. 638–641.
- [15] Overend R.P., Chornet E. Fractionation of lignocelluloses by steam aqueous pretreatments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A.*, 1987, v. 321, no. 1561, pp. 523–536.
- [16] GOST 10634-88 *Plity drevesnostruzhechnye. Metody opredeleniya fizicheskikh svoystv* [Wood particle boards. Methods for determination of physical properties]. Moscow: Komitet standartizatsii i metrologii SSSR [Standards Publishing], 1988, 10 p.
- [17] GOST 10635-88. *Plity drevesnostruzhechnye. Metody opredeleniya predela prochnosti i modulya uprugosti pri izgibe* [Particle boards. Methods for determining ultimate strength and modulus of elasticity in bending]. Moscow: Komitet standartizatsii i metrologii SSSR [Standards Publishing], p. 8.
- [18] GOST R 56745-2015. *Plastmassy. Opredelenie mekhanicheskikh svoystv pri dinamicheskom nagruzhении. Chast' 2. Metod krutil'nogo mayatnika* [Wood-shaving and wood-fiber plates. General regulations in testing physical and mechanical properties]. Moscow: Standartinform, 2015, 14 p.
- [19] Skurydin Yu.G. *Stroenie i svoystva kompozitsionnykh materialov, poluchennykh iz otkhodov drevesiny posle vzryvnogo gidroliza* [The structure and properties of composite materials obtained from wood waste after explosive hydrolysis]. Dis. Cand. Sci. (Tech.). Barnaul, 2000, p. 147.
- [20] Perepechko I.I. *Vvedenie v fiziku polimerov* [Introduction to Polymer Physics]. Moscow: Himiya, 1978, p. 312.
- [21] Startsev O.V., Sortyakov E.D., Isupov V.V., Nasonov A.D., Skurydin Yu.G., Kovalenko A.A., Nikishin E.F. *Akusticheskaya spektroskopiya polimernykh kompozitsionnykh materialov, eksponirovannykh v otkrytom kosmose* [Acoustic spectroscopy of polymer composite materials exposed in open space]. *Ekspperimental'nye metody v fizike strukturno-neodnorodnykh sred* [Experimental methods in the physics of structurally inhomogeneous media.]. Ed. Startseva O.V., Vorova Yu.G. Barnaul: ASU, 1997, p. 148.
- [22] Martynov M.A., Vylegzhanina K.A. *Rentgenografiya polimerov* [Radiography of polymers]. Leningrad: Himiya, 1972, p. 96.
- [23] Graczyk T., Wandelt P. *Explozyjne rozwlóknanie materialow lignocelulozowych wplyw eksplozji parowej na surowce roslinne i ich skladniki*. PRZ Pap., 1990, v. 46, no. 12, pp. 413–418.
- [24] Puri V.P. Effect of crystallinity and degree of polymerization. *Biotechnol. And Bioengng*, 1984, v. 26, no. 10, pp. 1219–1222.
- [25] Marchessault R.H., Coulombe S., Hanai T., Morikawa H. Monomers and oligomers from wood. *Trans. Techn. Sec.*, 1980, v. 6, no. 2, pp. 52–56.
- [26] 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, no. 1, pp. 73–83.
- [27] Ioelovich M.Ya., Veveris G.P. *Izuchenie razmerov i defektности kristallicheskikh oblastey tsellyulozy* [Study of the size and defectiveness of the crystalline regions of cellulose] *Himiya drevesiny* [Chemistry of wood], 1985, no. 6, p. 30.
- [28] Zaikov G.E., Iordanskiy A.L., Markin V.S. *Diffuziya elektrolitov v polimerakh* [Diffusion of electrolytes in polymers]. Moscow: Himiya [Chemistry], 1984, p. 240.

## Authors' information

**Skurydin Yuriy Gennad'evich** — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of the Department of Computing Engineering and Electronics Altai State University, skur@rambler.ru

**Skurydina Elena Mikhaylovna** — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of the Department of Information Technologies Altai State Pedagogical University, skudem@rambler.ru

Received 21.01.2021.

Accepted for publication 26.03.2021.