УДК 630.812.14/812.211 DOI: 10.18698/2542-1468-2022-2-92-102 Шифр ВАК 05.21.05

ГИГРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД

С.Р. Лоскутов^{1∞}, О.А. Шапченкова¹, А.А. Анискина¹, З. Пастори²

 1 Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, д. 50/28

²Университет Шопрона, 9400, Венгрия, г. Шопрон, ул. Байчи-Жилински, д. 4

lsr@ksc.krasn.ru

Представлены гигроскопические свойства древесины девяти лиственных пород — дуба, бука, граба, робинии, липы, ясеня, клена, ольхи и осины, произрастающих на территории Венгрии, изученных с помощью изотерм сорбции влаги методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Определены параметры сорбционной системы древесина — вода, рассчитанные по уравнениям Брунауэра — Эмметта — Теллера (БЭТ), Гуггенгейма — Андерсона — де Бура (ГАБ), Френкеля — Холси — Хилла (ФХХ), Цимма — Лундберга (ЦЛ) и уравнением по теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). В рамках этих моделей рассчитаны емкость монослоя, кажущаяся внутренняя удельная поверхность, параметры кластеризации воды в древесине, характеристическая энергия сорбции и др. На основе данных термогравиметрии и четвертой производной контура скорости потери массы при сушке установлен «фракционный состав» гигроскопической влаги. По изоконверсионному методу Озавы — Флинна — Уолла (ОФУ) рассчитана зависимость энергии активации термодесорбции влаги от степени сушки. Энтальпия испарения гигроскопической влаги $\Delta H_{\text{исп}}$ определена методом ДСК. На основании комплекса измеренных и рассчитанных параметров системы «древесина — вода» исследованные породы дифференцированы по гигроскопическим свойствам древесины. По величине кажущейся внутренней удельной поверхности древесины (БЭТ, ГАБ) выявлено расположение древесных пород в ряду: липа < робиния < бук < дуб < граб < ясень < ольха < клен < осина, а по величине характеристической энергии сорбции $E_{\rm c}$ (TO3M) — в ряду: липа < бук < граб < ясень < робиния < дуб < клен < ольха < осина. В этом же ряду определено изменение внутренних напряжений в древесине, поскольку увеличение $E_{\rm c}$ свидетельствует о возрастании внутренних механических напряжений. Проведен анализ энтальпии испарения ($\Delta H_{\text{исп.}}$) гигроскопической влаги при неизотермической сушке древесины исследованных пород, который указал на существование трех поддиапазонов влагосодержания: $0 - \sim 0.04$; 0,04 — ~0,08 и >0,08 граммов воды на грамм сухого вещества. С одной стороны, это объединяет породы, с другой — дифференцирует их по энергии связи воды в древесине.

Ключевые слова: древесина, изотермы сорбции, термический анализ

Ссылка для цитирования: Лоскутов С.Р., Шапченкова О.А., Анискина А.А., Пастори 3. Гигроскопические свойства древесины лиственных пород // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2022. Т. 26. № 2. С. 92–102. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-2-92-102

Пигроскопичность древесины имеет первостепенное значение, так как влага влияет на многие ее свойства [1]. Сухая древесина будет поглощать водяной пар из окружающей среды до установления динамического равновесия между водосодержанием древесины и относительной влажностью окружающей среды.

Традиционно различают макро-, микро- и субмикроскопическое строение древесины. Главные макроскопические признаки древесины — заболонь и ядро, годичные слои, сердцевинные лучи, сердцевинные повторения, сосуды и смоляные ходы. Микроструктура — это элементы строения древесины размерами 0,15...0,20 мкм, 2...3 нм и 0,1...0,2 нм [1]. Процесс сорбции (десорбции) влаги происходит на уровне строения клеточной стенки — ее химического состава, молекулярной архитектуры и капиллярной системы.

Вещество клеточных стенок древесины всех видов на 90...99 % состоит из полимерных компонентов: целлюлозы, полиоз и лигнина.

© Автор(ы), 2022

В настоящее время *древесинное вещество* рассматривают как полимерную систему, состоящую из целлюлозной арматуры, «погруженной» в аморфную матрицу, которая образована нецеллюлозными углеводами (полиозами) и лигнином [2–5]. Такой подход согласуется с теорией полимерных композитов и с успехом применяется при анализе свойств древесины.

Существует несколько моделей строения вторичной оболочки клеточных стенок древесины, подробно рассмотренных в монографии [6]. Наиболее полной (адекватной) является следующая модель строения древесинного вещества [7]: полимерная композиция, состоящая из фибриллярной целлюлозной арматуры и аморфной лигнино-углеводной матрицы (ЛУМ). Матрица представляет собой полимерную композицию, сходную по строению с взаимопроникающими полимерными сетками (ВПС) [8], но с тем отличием, что углеводы образуют сетку за счет водородных связей и сил физического взаимодействия, а полиозы с лигнином соединены валентными связями. Сетчатое строение ЛУМ

доказывается аналогией поведения древесины при деструкции валентных связей в матрице и сетчатых полимерах при уменьшении плотности сетки, а также нерастворимость ЛУМ в жидкостях, которые служат растворителями для обоих компонентов сетки.

Наличие микрогетерогенности в строении клеточной стенки, различной фильности (фобности) ее компонентов к молекулам воды, варьирования химического состава и капиллярности разных пород древесины в совокупности оказывают влияние на гигроскопические свойства древесины [9].

Традиционным и широко используемым методом исследования гигроскопичности древесины является метод изотерм сорбции. Модели сорбции влаги древесиной и другими сходными по физико-химическим свойствам материалами можно условно подразделить на две группы: адсорбционные и абсорбционные. В первой группе принимается поверхностная адсорбция сорбтива (воды в данном случае), во второй — поглощение влаги всем объемом древесины. Используемые для исследования сорбции влаги кластерная модель ЦЛ [10–13] и теория объемного заполнения микропор [14–16], строго говоря, нельзя отнести ни к первой, ни ко второй группам.

На основе нашего опыта исследования сорбции влаги древесиной был отобран ряд моделей сорбции и соответствующие им уравнения [17], выбор которых обусловлен тем, что в их основе лежат четкие физические представления о взаимодействии сорбата и сорбента [18].

Отметим, что по некоторым моделям сорбции, применяемым для анализа гигроскопичности древесины, в литературе имеется справедливая, по нашему мнению, критика, связанная с использованием многопараметрических уравнений, эквивалентных математически и дающих разные константы одной и той же сорбционной системы. В частности, это касается так называемых параболических моделей сорбции Гуггенгейма — Андерсона — де Бура, Хейлвуда — Хорробина и Дента [19, 20].

Более детальное обоснование непригодности параболических моделей сорбции приведено в работе [21], в которой дан анализ предсказательных свойств 12 параболических моделей на основе независимо измеренных емкости монослоя, дифференциальной энтальпии сорбции и других параметров. Значения этих свойств во всех случаях предсказания моделей были далеки от измеренных величин. Анализ часто используемых моделей сорбции этого типа для оценки гигроскопических свойств целлюлозы, древесины, пищевых продуктов, различных полимерных материалов свидетельствует об их неприменимости для оценки предсказываемых физических величин,

характеризующих перечисленные сорбционные системы.

Экспериментальных данных об использовании современных методов термогравиметрии и дифференциальной термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для анализа сорбционной системы древесина — вода крайне мало [22]. Сопряженного анализа таких данных совместно с результатами использования метода изотерм сорбции влаги древесиной в литературе обнаружить не удалось.

Цель работы

Цель работы — оценка гигроскопичности древесины девяти лиственных пород, произрастающих на территории Венгрии, по результатам использования методов ТГ, ДСК и изотерм сорбции.

Материалы и методы

Исследовали древесину дуба (Quercus petraea (Matt.) Liebl.), бука (Fagus sylvatica L.), граба (Carpinus betulus L.), робинии (Robinia pseudoacacia L.), липы (Tilia platyphyllos Scop.), ясеня (Fraxinus ornus L.), клена (Acer campestre L.), ольхи (Alnus glutinosa (L.) Gaertn.) и тополя (Populus tremula L.), заготовленную в виде дисков в Венгрии (рис. 1)

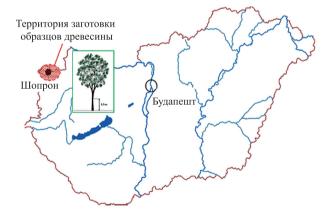


Рис. 1. Район отбора образцов древесины **Fig. 1.** Wood sampling area

Изотермы сорбции паров воды древесиной были получены путем увлажнения воздушносухих образцов до равновесного водосодержания u (в граммах воды на грамм сухого вещества) в гигростатах при относительном давлении водяного пара h ($h = P/P_0$, где P — парциальное давление водяного пара, P_0 — давление насыщенных паров воды): 0,10; 0,30; 0,55; 0,65; 0,80; 0,95 и температуре $20,0\pm1,5\,^{\circ}$ С. Навески образцов (опилки — фракция $0,1...0,3\,^{\circ}$ мм, масса $100\div150\,^{\circ}$ мг) помещали в алюминиевые тарелочки равномерным слоем толщиной $0,5...1,0\,^{\circ}$ мм и устанавливали в гигростатах; повторность опытов — трехкратная.

Таблица 1

Модели сорбции, использованные для анализа

List of sorption models (equations) used to analyze water vapor sorption by wood

Название модели	Уравнение
Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ)	$\frac{h}{u(1-h)} = \frac{1}{u_m C_1} + \frac{h(C_1 - 1)}{u_m C_1}$
Гуггенгейма — Андерсона — де Бура (ГАБ)*	$u = \frac{u_m CKh}{(1 - Kh)(1 - Kh + CKh)}$
Френкеля — Холси — Хилла (ФХХ)	$ \ln\left(\frac{1}{h}\right) = b\left(\frac{u_m}{u}\right)^s $
Цимма — Лундберга (ЦЛ)	$c_{1} \cdot G_{II} = (1 - \varphi_{1}) \left(\frac{\partial \ln \varphi_{1}}{\partial \ln h} \right)$
Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ)	$u = u_{\text{max}} \cdot \exp\left[-\left(-\frac{\Delta G}{E_c}\right)^n\right]$

Примечание. u — равновесное водосодержание древесины; u_m — емкость монослоя [24]; C_1 , C и K — константы, с помощью которых можно оценить среднюю теплоту адсорбции в первом адсорбционном слое [18]; s — характеризует (в первом приближении) энергию адсорбции; b — константа [24]; ϕ_1 ≡ u; [1 + (c_1 · G_{II})] — среднее число молекул сорбата в кластере [12, 25]; u_{max} — водосодержание древесины при h = 0,95; ΔG — изменение свободной энергии Гиббса; E_c — характеристическая энергия сорбции; n — ранг уравнения ТОЗМ [16]. * — использование нами уравнений БЭТ и ГАБ, несмотря на справедливую критику их применения, продиктовано широким использованием представленных моделей, с одной стороны, и возможностью сравнения наших данных с результатами исследования сорбции паров воды древесиной иных пород — с другой.

Таблица 2

Параметры сорбции воды древесиной Moisture sorption parameters of wood

Параметр	Дуб	Бук	Граб	Робиния	Липа	Ясень	Клен	Ольха	Осина
u_m (БЭТ), г/г	0,032	0,027	0,030	0,026	0,023	0,031	0,033	0,034	0,036
С (БЭТ)	26,71	34,63	30,29	36,42	41,58	29,44	26,21	23,33	20,92
$S_{yд}$ (БЭТ), м ² /г	117,3	97,9	107,5	94,2	83,1	113,1	120,5	121,9	128,8
R^2 (БЭТ)	0,999	0,968	0,979	0,997	0,982	0,997	0,989	0,988	0,984
$u_m(\Gamma A B)$, Γ/Γ	0,029	0,031	0,032	0,029	0,026	0,034	0,033	0,032	0,032
С (ГАБ)	8,78	8,19	7,56	9,59	10,44	8,24	7,06	5,45	10,29
$S_{\rm yg}$ (ГАБ), м 2 /г	103,7	113,3	114,6	106,5	95,5	121,3	120,3	114,2	116,2
$R^2(\Gamma A B)$	0,906	0,845	0,858	0,921	0,909	0,910	0,851	0,720	0,668
Работа образования монослоя $A = RT \ln(P_0/P)$, кДж/моль	3,30	3,68	3,24	4,16	2,46	3,7	3,43	2,82	2,64
Образование водного кластера при h	0,40	0,29	0,29	0,40	0,31	0,38	0,43	0,37	0,35
Образование водного кластера при $u_{\kappa n}$, граммов воды на грамм сухого вещества	0,045	0,035	0,033	0,038	0,029	0,044	0,049	0,039	0,038
Фрактальная размерность сорбционной «поверхности»	2,12	2,20	2,17	2,17	2,27	2,23	2,22	2,12	2,14
$E_{\rm c}$, Дж/моль (ТОЗМ)	884,0	669,6	677,1	816,9	595,4	791,6	940,8	973,4	1074,7

Примечание. u_m — емкость монослоя; C — константа, с помощью которой можно оценить среднюю теплоту адсорбции в первом адсорбционном слое; h — относительное давление водяного пара; $u_{\rm кл}$ — водосодержание древесины, при котором начинается образование водного кластера; $S_{\rm уд}$ — кажущаяся удельная внутренняя поверхность; A — работа образования монослоя; $E_{\rm c}$ — характеристическая энергия сорбции.

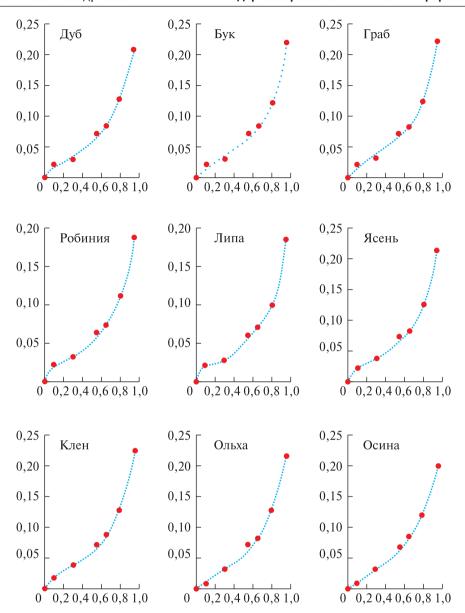


Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды древесиной **Fig. 2.** Moisture sorption isotherms of wood

Равновесную влажность образцов древесины определяли по ГОСТ 16483.7–71 [23]. Экспериментальные изотермы сорбции аппроксимировались гладкими функциями с помощью TableCurve 2Dv. 5.01, которые использовались в дальнейшем для анализа сорбционных свойств исследованных образцов.

Для расчета параметров сорбционной системы по изотермам сорбции использовали уравнения БЭТ, ГАБ, ФХХ, ЦЛ и ТОЗМ (табл. 1) [17].

Термический анализ (ТГ и ДСК) осуществлен с помощью приборов ТG 209 F1 и DSC 204 F1 («NETZSCH», Германия). Образцы древесины, кондиционированные до постоянной влажности при температуре 20.0 ± 1.5 °C и относительной влажности воздуха 50...55 %, проанализированы в атмосфере воздуха при

следующих условиях. ТГ: нагрев от 25 до 150 °C при скорости 10 °С/мин; изотермический режим при температуре 150 °C в течение 5 мин; скорость потока защитного и продувочного газов 20 мл/мин; масса образца 4,12...7,29 мг; тигель Al₂O₃ цилиндрической формы. ДСК: нагрев от 25 до 150 °C при скорости 10 °C/мин; изотермический режим при 150 °C в течение 5 мин; скорость потока защитного и продувочного газов 40 мл/мин; масса образца 1,67...2,47 мг; тигель алюминиевый с перфорированной крышкой; эталон — пустой алюминиевый тигель. Взвешивание образцов для анализа проводили на лабораторных весах XFR-125E. Обработку данных термического анализа осуществляли с помощью пакета программ «NETZSCH. Proteus Thermal Analysis. 4.8.4».

Анализ кинетики сушки древесины осуществлен с помощью уравнения ОФУ [28–30]

$$\ln(\beta)\cong\ln\!\left(\frac{AE_a}{RF(\alpha)}\right)\!-5,3305-1,052\frac{E_a}{RT},$$
 где α — степень превращения, $\alpha=\frac{m_0-m}{m_0-m_f};$

 m_0 — начальная масса образца в термогравиметрическом опыте;

m — текущее значение массы при температуре T; m_f — масса образца после завершения процесса сушки;

R — универсальная газовая постоянная;

β — скорость нагрева;

A — константа;

функция $F(\alpha)$ — математическое представление кинетической модели.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены изотермы сорбции влаги древесиной лиственных пород. Для всех исследованных пород функции u = f(h) относятся к типу II, по классификации С. Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга и Э. Теллера [24]. Стандартное отклонение при определении водосодержания по всем значениям h и всем древесным породам составило $0.40 \cdot 10^{-3} - 2.55 \cdot 10^{-3}$ граммов воды на один грамм сухого вещества.

В табл. 2 приведены рассчитанные показатели сорбции влаги древесиной разных пород. Содержание влаги в монослое указывает на количество молекул воды, которые прочно адсорбируются сорбционными центрами древесинного вещества [27]. По величине u_m (ГАБ) можно констатировать, что древесина ясеня и клена характеризуется наибольшей доступностью сорбционных центров для

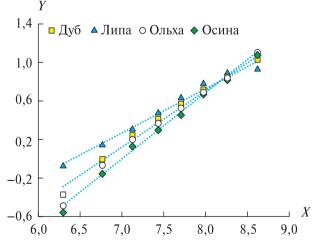


Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды древесиной в координатах уравнения ТОЗМ: $X \equiv \ln[R \cdot T \cdot \ln(1/h)]$; $Y \equiv \ln[-\ln(m/m_{h=0.95})]$ (R = 8,31 Дж/(К·моль), T = 293 K)

Fig. 3. Isotherms of water vapor sorption by wood in the coordinates of the TVFM equation: $X = \ln[R \cdot T \cdot \ln(1/h)]$; $Y = \ln[-\ln(m/m_{h=0.95})]$ (R = 8.31 J/(K · mol), T = 293 K)

влаги, липы — наименьшей. Однако величины емкости монослоя, рассчитанные по БЭТ и ГАБ, слабо коррелируют ($y = 0.4172x + 0.0183 R^2 = 0.497$), что указывает на некоторую условность применения этих моделей к системам типа древесина вода и пригодность каждой лишь для дифференциации (дискриминации) исследуемых сорбционных систем сходной природы. В данном случае «различительная» способность БЭТ лучше, чем ГАБ, так как коэффициент вариации в первом случае больше (13,8 %), чем во втором (8,0 %). Последнее обстоятельство согласуется с тем, что вариация коэффициента дискриминации для уравнения регрессии по ГАБ выше (10,7 %), чем для уравнения БЭТ (1,0%). То же самое относится, очевидно, и к рассчитываемой по емкости монослоя u_m кажущейся удельной внутренней поверхности $S_{v\pi}$.

Кластеризация молекул воды в древесине является результатом взаимодействия молекул между собой и с доступными гидроксильными группами в пределах клеточной стенки [12]. Среди изученных пород древесина липы отличалась наиболее низким равновесным водосодержанием (0,029 граммов воды на грамм сухого вещества), при котором начинается образование водного кластера, тогда как для древесины дуба, ясеня и клена зафиксированы сравнительно более высокие значения $u_{\kappa\pi}$. В целом параметры, характеризующие образование кластеров по модели ЦЛ (см. табл. 1 и 2) являются в данном случае более характеристическими, чем u_m , поскольку коэффициенты вариации h и $u_{\rm kn}$, отвечающие началу образования кластера, составляют 14,3 и 16,1 % соответственно.

Близкие значения фрактальной размерности свидетельствуют об очень сходной геометрии сорбционной «поверхности» разных видов древесин. Это ожидаемый результат, так как все исследованные образцы относятся к лиственным породам.

В качестве примера рассмотрим результаты анализа изотерм сорбции влаги четырьмя породами по модели ТОЗМ (рис. 3). Для сорбционной системы «древесина — вода» этот метод впервые был продемонстрирован в работе С.Р. Лоскутова [16], где проанализированы изотермы сорбции 12 различных пород, полученных разными авторами, а также рассмотрены сорбционные системы с девятью образцами древесины березы после различной химической модификации. Для исследованного набора образцов был установлен так называемый сорбционно-десорбционный инвариант, позволяющий четко отличать натуральную древесину от модифицированной.

Сравнение сорбционных свойств древесины по характеристической энергии сорбции $E_{\rm c}$ указывает на существенное различие внутренних механических напряжений [17]: наименьшее — у древесины липы, наибольшее — у осины (см. табл. 2).

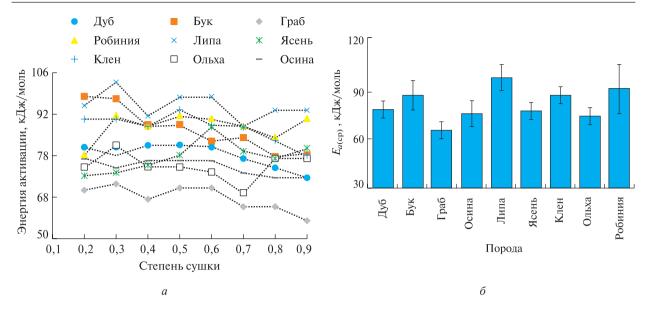


Рис. 4. Зависимость энергии активации дегидратации древесины (испарения гигроскопической влаги) от степени дегидратации (a), средние значения энергии активации десорбции влаги и стандартное отклонение (δ); $E_{a(cp)}$ — среднее значение энергии активации десорбции влаги (кДж/моль), рассчитанное по уравнению ОФУ из результатов термогравиметрических экспериментов (рис. 5, a), как это было сделано для древесины лиственницы Гмелина [26]

Fig. 4. Dependence of the activation energy of wood dehydration (evaporation of hygroscopic moisture) on the degree of dehydration (a), average values of the activation energy of moisture desorption and standard deviation (δ) ; $E_{a(cp)}$ is the average value of the activation energy of moisture desorption (kJ/mol) calculated by the OFW equation from the results of thermogravimetric experiments (Fig. 5, a), as it was done for Larix gmelinii wood [26]

Неодинаковый химический состав, различия в строении древесины на микроскопическом уровне неизбежно должны отразиться на кинетике неизотермического удаления гигроскопической влаги. Одним из эффективных путей исследования подобных процессов является термогравиметрия. В основе использования метода ОФУ лежит предположение о том, что скорость реакции при постоянном значении α зависит только от температуры. Энергия активации термического разложения исследуемого образца E_a определяется значением угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln \beta - 1/T$. При этом не требуется знание механизма (порядка) реакции.

Расчет изменения энергии активации десорбции влаги в неизотермических условиях в зависимости от степени потери влаги представлен на рис. 4. Сорбированная вода неоднородна по энергии связи с древесинным веществом, на что также указывают значения параметров C, A, $E_{\rm c}$, $E_{a({\rm cp})}$ (см. табл. 2, рис. 4). Другими словами, гигроскопическая влага представлена рядом фракций с различной энергией связи с компонентами древесинного вещества или «различными популяциями сорбированной воды» [17, 21].

Одним из эффективных способов выявления «фракционированности» гигроскопической влаги, по мнению авторов, является анализ контуров ДТГ с неразрешенной структурой при неизотермической сушке древесины с помощью деконволюции или вторых (четвертых) производных по аналогии с анализом спектральных данных [31, 32].

На рис. 5 представлены термогравиметрические данные и четвертая производная ДТГ термодесорбции гигроскопической влаги древесины на примере нескольких пород. Используя зависимости $T\Gamma = f(t)$ и $\partial^4(\Pi T\Gamma)/\partial t^4 = v(t)$ (рис. 5, a и δ соответственно), были рассчитаны массовые доли индивидуальных «фракций» связанной воды для древесины каждой породы (рис. 6). Стандартное отклонение при определении потери массы по $T\Gamma$ -кривым в температурном диапазоне 29...120 °C не превышало 0,59 %. На рис. 7 показан усредненный по всем исследованным породам древесины «фракционный состав» гигроскопической влаги, десорбирующейся в разных температурных интервалах.

Проведенные нами ранее детальные исследования фракционного состава связанной воды на примере древесины лиственницы сибирской с помощью различных физических и физикохимических методов [33, 17] согласуются с представленными результатами в настоящей статье и теоретическими выводами [21].

Важной характеристикой связанной воды в древесине является энтальпия десорбции. В данном случае мы рассматриваем энтальпию испарения влаги $\Delta H_{\rm исп}$ при нагреве древесины с постоянной скоростью в эксперименте по ДСК. На рис. 8 показаны типичные выходные данные по ДСК.

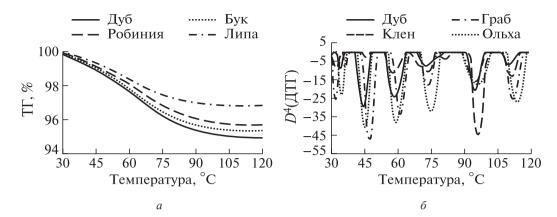


Рис. 5. Термограмма (*a*) неизотермической сушки древесины $(T\Gamma = f(t))$ при нагревании со скоростью 10 °С/мин в атмосфере воздуха и четвертая производная (б) скорости потери массы по температуре ($\partial^4(\Pi T\Gamma)/\partial t^4 = v(t)$

Fig. 5. Thermogram of non-isothermal drying of wood (TG = f(t)) at a heating rate of 10 °C/min in an air atmosphere (a) and the fourth derivative of the mass loss rate over temperature ($\partial^4(DTG)/\partial t^4 = v(t)$ (6)

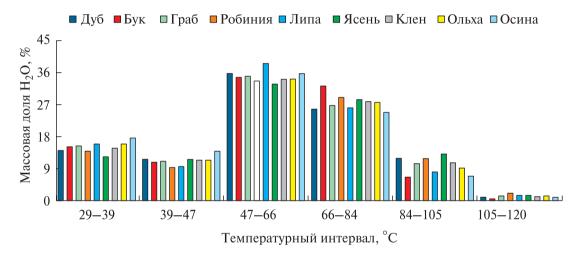
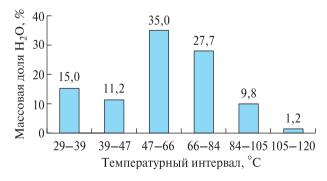


Рис. 6. Массовая доля индивидуальных «фракций» связанной воды, испаряющейся в разных температурных

Fig. 6. Relative proportion of individual «fractions» of inherent water evaporating at different temperature intervals



испаряющейся в разных температурных интервалах при нагревании древесины Fig. 7. Relative proportion of «fractions» of bound water evaporating at different temperature intervals during

Рис. 7. Усредненная по всем исследованным породам древесины массовая доля «фракций» связанной воды,

wood heating averaged over all studied wood species

Энтальпию испарения воды в условиях программируемого нагрева рассчитывали по площади под кривой теплового потока с помощь пакета программ, прилагаемого к калориметру (рис. 9).

Из рис. 9 видно, что для каждой древесной породы характерен свой ход кривой, свидетельствующий о различии гигроскопических свойств. Вместе с тем, можно выделить три поддиапазона водосодержания, объединяющих древесину разных пород по типу взаимодействия с водой и одновременно дифференцирующих по энергии связи (см. рис. 9, а, б, рис. 10).

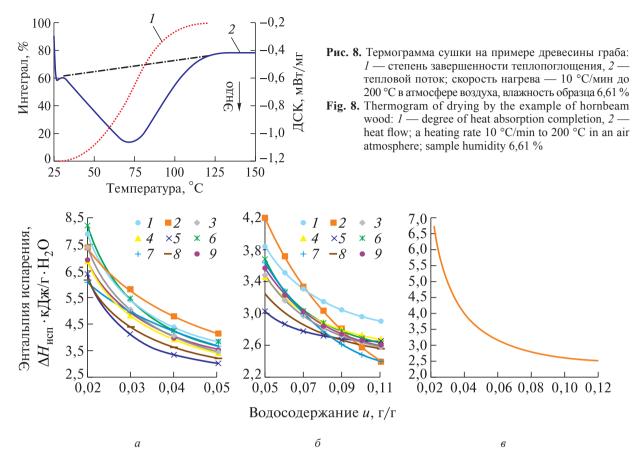


Рис. 9. Зависимость энтальпии испарения связанной воды $\Delta H_{\rm исп}$ от водосодержания u, найденная по результатам ДСК при нагревании древесины от 25 до 150 °C со скоростью 10 °C/мин в атмосфере воздуха (a, δ) и усредненная по всем породам зависимость энтальпии испарения связанной воды $\Delta H_{\rm исп}$ от водосодержания u (s): l — дуб, 2 — бук, 3 — граб. 4 — робиния, 5 — липа. 6 — ясень, 7 — клен. 8 — ольха, 9 — осина

3 — граб, 4 — робиния, 5 — липа, 6 — ясень, 7 — клен, 8 — ольха, 9 — осина **Fig. 9.** Dependence of the enthalpy of evaporation of bound water ΔH_{исп} on water content *u*, found by DSC at heating rate of 10 °C/min from 25 to 150 °C in an air atmosphere (*a*, *б*) and dependence of the enthalpy of evaporation of bound water ΔH_{исп} on water content *u* (*в*) averaged for all species: *I* — oak; 2 — beech; 3 — hornbeam; 4 — black locust; 5 — lime; 6 — ash; 7 — maple; 8 — alder; 9 — aspen

Выводы

- 1. Сопряженный анализ гигроскопических свойств древесины девяти лиственных пород с помощью методов изотерм сорбции и термического анализа показал свою эффективность при сравнительном исследовании древесины разных пород.
- 2. Рассчитанные по уравнениям БЭТ, ГАБ, ФХХ, ЦЛ и ТОЗМ параметры системы древесина вода позволяют дифференцировать древесные породы по их гигроскопичности.
- 3. Совместный анализ ТГ-кривых десорбции гигроскопической влаги и четвертых производных контура ДТГ позволил количественно определить «фракционный состав» связанной воды для каждой древесной породы.
- 4. Использование изоконверсионного метода ОФУ применительно к ТГ-кривым позволило дифференцировать гигроскопичность разных древесных пород с помощью зависимости энергии активации термодесорбции от степени сушки.

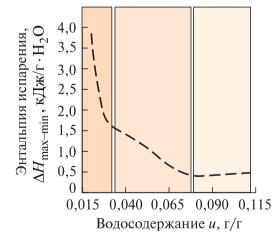


Рис. 10. Зависимость размаха вариации энтальпии испарения $\Delta H_{
m max-min}$ по всем образцам древесины от водосодержания u

Fig. 10. Dependence of the variation range of the enthalpy of evaporation $\Delta H_{\text{max-min}}$ for all wood samples on water content u

5. Количественная характеристика гигроскопических свойств древесины ряда лиственных пород может быть востребована древесиноведами, работающими в различных научных направлениях по изучению древесины, а также инженерами-технологами, занимающимися разработкой новых процессов сушки.

Исследование проведено в рамках Соглашения: «Cooperation agreement on academic and research between Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Centre «Krasnoyarsk Science Centre SB RAS and University of Sopron»

В исследовании были использованы аналитические приборы и оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

- [1] Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения. М.: МГУЛ, 2001. 340 с.
- [2] Björkman A. Studies on solid wood. I. Comprehension of the natural composite wood // Cellul. Chem. Technol., 1968, v. 22, no.2, pp. 245–254.
- [3] Frey-Wyssling A. The ultrastructure of wood // Wood Sci. Technol., 1968, v. 2, no. 2, pp. 73–83.
- [4] Erins P., Cinite V., Gravitis J. Wood as a multicomponent, crosslinked polymersystem // Appl. Polym. Symp., 1976, no. 26, pp. 1117–1138.
- [5] Эриньш П.П. Строение и свойства древесины как многокомпонентной полимерной системы // Химия древесины, 1977. № 1. С. 8–25.
- [6] Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесн. пром-сть, 1988. 512 с.
- [7] Эриньш П.П. Исследование строения и деструкции лигноуглеводной матрицы древесины: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 05.81.03. Рига, 1978. 48 с.
- [8] Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984. 327 с.
- [9] Врублевская В.И., Матусевич В.О., Кузнецова В.В. Обоснование механизма взаимодействия компонентов древесины с влагой // ИВУЗ Лесной журнал, 2017. № 3. С. 152–163.
- [10] Hartley I.D., Kamke F.A., Peemoeller H. Cluster theory for water sorption in wood // Wood Sci. Thecnol., 1992, v. 26, no. 2, pp. 83–99.
- [11] Hartley I.D., Avramidis S. Analysis of the wood sorption isotherm using clustering theory // Holzforschung, 1993, v. 47, no. 2, pp. 163–167.
- [12] Rawat S.P.S., Khali D.P. Clustering of water molecules during adsorption of water in wood // J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics, 1998, v. 36, iss. 4, pp. 665–671.
- [13] Лоскутов С.Р., Анискина А.А., Шапченкова О.А., Тютькова Е.А. Связанная вода в древесине лесообразующих пород Сибири: термический анализ и сорбция // Сибирский лесной журнал, 2019. № 3. С. 26–32.
- [14] Гребенников С.Ф., Серпинский В.В. О некоторых свойствах уравнения теории объемного заполнения микропор при низких значениях характеристической энергии адсорбции // Сорбция и хроматография. М.: Наука, 1979. С. 5–8.
- [15] Гребенников С.Ф., Гребенникова О.Д., Серпинский В.В. О применении уравнения теории объемного

- заполнения микропор к сорбции паров на набухающих полимерных сорбентах // Известия АН СССР. Сер. Химия, 1980. № 2. С. 453–456.
- [16] Loskutov S.R. Analysis of the wood sorption isotherm using the theory of micropore volume filling // Holzforschung, 2000, v. 54, iss. 3, pp. 301–304.
- [17] Лоскутов С.Р. Взаимодействие древесины с физически активными низкомолекулярными веществами. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. 171 с.
- [18] Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
- [19] Dent R.W. A multilayer theory for gas sorption. I. Sorption of a single gas // Textile Res. J., 1977, v. 47, no. 1, pp. 145–152.
- [20] Bratasz Ł., Kozłowska A., Kozłowski R. Analysis of water adsorption by wood using the Guggenheim-Anderson-de Boer equation//Eur. J. Wood Prod., 2012, v. 70, pp. 445–451. DOI 10.1007/s00107-011-0571-x
- [21] Thybring E.E., Boardman C.R., Zelinka S.L., Glass S.V. Common sorption isotherm models are not physically valid for water in wood // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, v. 627.
- [22] Лоскутов С.Р., Миронов П.В., Левин Э.Д. Водоудерживающие свойства вегетативных органов и тканей лиственницы сибирской // ИВУЗ Лесной журнал, 1984. № 1. С. 98–102.
- [23] ГОСТ 16483.7–71. Древесина. Методы определения влажности. М.: Стандартинформ, 2006. 3 с.
- [24] Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
- [25] Davis E.M., Elabd Y.A. Water clustering in glassy polymers // J. Phys. Chem. B., 2013, v. 117, no. 36, pp. 10629–10640.
- [26] Tyutkova E.A., Loskutov S.R., Shashkin A.V., Benkova V.E. Thermal analysis of earlywood and latewood of larch (Larix gmelinii (Rupr.) Rupr.) found along the Polar tree line: Correlation of wood destruction values with climatic factors // J. of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, v. 130, no. 3, pp. 1391–1397.
- [27] Oliveira G.H.H., Corrêa P.C., Santos E.S., Treto P.C., Diniz M.D.M.S. Evaluation of thermodynamics properties using GAB model to describe the desorption process cocoa beans // International J. of Food Science & Technology, 2011, v. 46, pp. 2077–2084.
- [28] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data // Chem. Soc. Jpn., 1965, vol. 38, no. 11, pp. 1881–1886.
- [29] Mamleev V., Bourbigot S., Le Bras M., Lefebvre J. Three model-free methods for calculation of activation energy in TG // J. Therm. Anal. Calorim., 2004, v. 78, pp. 1009–1027.
- [30] Petrunina E.A., Shapchenkova O.A., Loskutov S.R. Physico-chemical parameters of Siberian larch (*Larix sibirica*) bark extracted with water-amino-alcoholic extractants // Khimija Rastitel'nogo Syr'ja, 2021, no. 2, pp. 103–107. DOI: 10.14258/jcprm.2021028340.
- [31] Baldassarre M., Li C., Eremina N., Goormaghtigh E., Barth A. Simultaneous fitting of absorption spectra and their second derivatives for an improved analysis of protein infrared spectra // Molecules, 2015, v. 20, pp. 12599–12622. DOI:10.3390/molecules200712599
- [32] Усольцев Д.А., Ситникова В.Е., Носенко Т.Н., Олехнович Р.О., Успенская М.В. Сравнение методик расчета вторичной структуры белков на основе деконволюции инфракрасных спектров // Научно-технический вестник информационных технологий механики и оптики, 2019. Т. 19. № 4. С. 586–503.
- [33] Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С. Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск: Наука, 1989. 216 с.

Сведения об авторах

Лоскутов Сергей Реджинальдович — д-р. хим. наук, академик IAWS, зав. лабораторией физ.хим. биологии древесных растений, Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, lsr@ksc.krasn.ru

Шапченкова Ольга Александровна — канд. биол. наук, ст. науч. сотр., Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, shapchenkova@mail.ru

Анискина Антонина Александровна — науч. сотр., Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, aniskina a@ksc.krasn.ru

Золтан Пастори — д-р. наук в области науки и технологии древесины, директор Инновационного центра, Университет Шопрона, pasztory.zoltan@uni-sopron.hu

> Поступила в редакцию 08.11.2021. Одобрено после рецензирования 19.11.2021. Принята к публикации 12.12.2021.

HYGROSCOPIC PROPERTIES OF HARDWOODS

S.R. Loskutov¹, O.A. Shapchenkova¹, A.A. Aniskina¹, Z. Pásztory²

¹Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» SB RAS, 50/28, Akademgorodok, 660036, Krasnoyarsk, Russia ²University of Sopron, 4, Bajcsy-Zsilinszky st., 9400, Sopron, Hungary

lsr@ksc.krasn.ru

Hygroscopic properties of nine hardwoods from Hungary were studied by moisture sorption isotherms, methods of thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The studied wood species included oak, beech, hornbeam, black locust, lime, ash, maple, alder, and aspen. The parameters of the wood — water sorption system were calculated using the equations of Brunauer — Emmett — Teller (BET), Guggenheim — Anderson — de Boer (GAB), Frenkel — Halsey — Hill (FHH), Zimm — Lundberg (ZL), and the theory of the volume filling of micropores (TVFM). Within the frameworks of these models, the monolayer capacity, the apparent specific surface area, the parameters of clustering of water in wood, the characteristic energy of adsorption, and other parameters were calculated. Based on the data of TG and the fourth derivative of the mass loss rate contour during drying, the «fractional composition» of hygroscopic moisture was established. According to the Ozawa — Flynn — Wall isoconversion method, the dependence of the activation energy of moisture thermal desorption on the degree of drying was calculated. The enthalpy of vaporization of hygroscopic moisture ΔH_{vap} was measured using DSC. The complex of measured and calculated parameters of the wood — water system made it possible to differentiate the studied hardwoods regarding the hygroscopic properties of wood. According to the value of the apparent specific surface area (BET, GAB) the wood species found to be in the following order: lime < black locust < beech < oak < hornbeam < ash < alder < maple < aspen. Hardwoods were ranked as follows by the value of the characteristic energy of adsorption E_c (TVFM): lime < beech < hornbeam < ash < black locust < oak < maple < alder < aspen. The intrinsic stresses in wood change in the same row as E_c . An increase in E_c indicates an increase in intrinsic mechanical stresses. Analysis of the enthalpy of vaporization of hygroscopic moisture during non-isothermal drying of wood revealed three sub-ranges of moisture content (0 — ~ 0.04 ; 0.04 — ~ 0.08 and > 0.08 g H₂O/g dry weight). This, on the one hand, «unites» the wood species, on the other, differentiates them by the bonding energy of water in wood. **Keywords:** wood, sorption isotherms, thermal analysis

Suggested citation: Loskutov S.R., Shapchenkova O.A., Aniskina A.A., Pásztory Z. Gigroskopicheskie svoystva drevesiny listvennykh porod [Hygroscopic properties of hardwoods]. Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin, 2022, vol. 26, no. 2, pp. 92–102. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-2-92-102

References

- Ugolev B.N. *Drevesinovedenie s osnovami lesnogo tovarovedeniya* [Wood science with the basics of forest commodity science]. Moscow: MSFU, 2001, 340 p.
 Björkman A. Studies on solid wood. I. Comprehension of the natural composite wood. Cellul. Chem. Technol., 1968, v. 22,
- EJOIRMIA A. Studies on solid wood. I. Comprehension of the natural composite wood. Cellul. Chem. Technol., 1968, v. 22, no.2, pp. 245–254.

 Frey-Wyssling A. The ultrastructure of wood. Wood Sci. Technol., 1968, v. 2, no. 2, pp. 73–83.

 Erins P., Cinite V., Gravitis J. Wood as a multicomponent, crosslinked polymersystem. Appl. Polym. Symp., 1976, no. 26, pp. 1117–1138.

- [5] Erin'sh P.P. Stroenie i svoystva drevesiny kak mnogokomponentnoy polimernoy sistemy [Structure and properties of wood as a multicomponent polymer system]. Khimiya drevesiny (Wood chemistry), 1977, no. 1, pp. 8–25. Fengel D., Vegener G. *Drevesina (khimiya, ul'trastruktura, reaktsii)* [Wood (chemistry, ultrastructure, reactions)]. Moscow:
- Lesn. prom-st [Forestry], 1988, 512 p.
 Erin'sh P.P. *Issledovanie stroeniya i destruktsii lignouglevodnoy matritsy drevesiny* Avtoref. diss. ... dokt. khim. nauk [Study
- of the structure and degradation of the lignocarbohydrate matrix of wood]. Dis. Cand. Sci. [Chemical] Riga, 1978, 48 p. Sperling L. Vzaimopronikayushchie polimernye setki i analogichnye materialy [Interpenetrating polymer nets and similar materials]. Moscow Mir, 1984, 327 p.

 Vrublevskaya V.I., Matusevich V.O., Kuznetsova V.V. Obosnovanie mekhanizma vzaimodeystviya komponentov drevesiny
- s vlagoy. [Rationale for the mechanism of interaction between wood components and moisture]. Lesnoy Zhurnal (Russian Forestry Journal), 2017, no. 3, pp. 152-163.

- [10] Hartley I.D., Kamke F.A., Peemoeller H. Cluster theory for water sorption in wood. Wood Sci. Thecnol., 1992, v. 26, no. 2, pp. 83–99.
- Hartley I.D., Avramidis S. Analysis of the wood sorption isotherm using clustering theory. Holzforschung, 1993, v. 47, no. 2, pp. 163–167.
- [12] Rawat S.P.S., Khali D.P. Clustering of water molecules during adsorption of water in wood. J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics, 1998, v. 36, iss. 4, pp. 665–671.
 [13] Loskutov S.R., Aniskina A.A., Shapchenkova O.A., Tyut'kova E.A. Svyazannaya voda v drevesine lesoobrazuyushchikh
- porod Sibiri: termicheskiy analiz i sorbtsiya [Bound water in wood of the main tree species of Siberia: thermal analysis and
- sorption]. Sibirskiy lesnoy zhurnal (Siberian journal of forest science), 2019, no. 3, pp. 26–32.
 [14] Grebennikov S.F., Serpinskiy V.V. *O nekotorykh svoystvakh uravneniya teorii ob'emnogo zapolneniya mikropor pri nizkikh* znacheniyakh kharakteristicheskoy energii adsorbtsii [On some properties of the equation of the theory of volumetric filling of micropores at low values of the characteristic energy of adsorption]. Sorbtsiya i khromatografiya [Sorption and chromatography]. Moscow: Nauka, 1979, pp. 5-8.
- [15] Grebennikov S.F., Grebennikova O.D., Serpinskiy V.V. O primenenii uravneniya teorii ob'emnogo zapolneniya mikropor k sorbtsii parov na nabukhayushchikh polimernykh sorbentakh [On the application of the equation of the theory of volumetric filling of micropores to vapor sorption on swelling polymeric sorbents]. Izv. AN SSSR. Ser. Khim. [News of the Academy of Sciences of the USSR. Ser. Chemistry], 1980, no. 2, pp. 453–456.
- [16] Loskutov S.R. Analysis of the wood sorption isotherm using the theory of micropore volume filling. Holzforschung, 2000, v. 54, iss. 3, pp. 301–304.
- V. 34, Iss. 3, pp. 301–304.
 [17] Loskutov S. R. Vzaimodeystvie drevesiny s fizicheski aktivnymi nizkomolekulyarnymi veshchestvami [Interaction of wood with physically active low molecular weight substances]. Novosibirsk: Izdatel'stvo SO RAN, 2004, 171 p.
 [18] Adamson A. Fizicheskaya khimiya poverknostey. [Physical chemistry of surfaces]. Moscow: Mir, 1979, 568 p.
 [19] Dent R.W. A multilayer theory for gas sorption. I. Sorption of a single gas. Textile Res. J., 1977, v. 47, no. 1, pp. 145–152.
 [20] Bratasz Ł., Kozłowska A., Kozłowski R. Analysis of water adsorption by wood using the Guggenheim-Anderson-de Boer equation. Eur. J. Wood Prod., 2012, v. 70, pp. 445–451. DOI 10.1007/s00107-011-0571-x
 [21] Thybring E.E., Boardman C.R., Zelinka S.L., Glass S.V. Common sorption isotherm models are not physically valid for water in wood. Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, v. 627.

- in wood. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, v. 627.
- [22] Loskutov S.R., Mironov P.V., Levin E.D. Vodouderzhivayushchie svoystva vegetativnykh organov i tkaney listvennitsy sibirskoy. [Water retention properties of vegetative organs and tissues of Siberian larch]. Lesnoy Zhurnal (Russian Forestry Journal), 1984, no. 1, pp. 98–102.
- [23] GOST 16483.7–71. *Drevesina*. *Metody opredeleniya vlazhnosti*. [State Standard 16483.7–71. Wood. Methods for determining humidity]. Moscow, Standartinform, 2006, 3 p.
- [24] Greg S., Sing K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'*. [Adsorption, specific surface area, porosity]. Moscow: Mir, 1984, 310 p. [25] Davis E.M., Elabd Y.A. Water clustering in glassy polymers. J. Phys. Chem. B., 2013, v. 117, no. 36, pp. 10629–10640. [26] Tyutkova E.A., Loskutov S.R., Shashkin A.V., Benkova V.E. Thermal analysis of earlywood and latewood of larch (Larix
- gmelinii (Rupr.) Rupr.) found along the Polar tree line: Correlation of wood destruction values with climatic factors. J. of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, v. 130, no. 3, pp. 1391–1397.

 [27] Oliveira G.H.H., Corrêa P.C., Santos E.S., Treto P.C., Diniz M.D.M.S. Evaluation of thermodynamics properties using GAB
- model to describe the desorption process cocoa beans. International J. of Food Science & Technology, 2011, v. 46, pp. 2077–2084.
- Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data. Chem. Soc. Jpn., 1965, vol. 38, no. 11, pp. 1881–1886
- [29] Mamleev V., Bourbigot S., Le Bras M., Lefebvre J. Three model-free methods for calculation of activation energy in TG. J. Therm. Anal. Calorim., 2004, v. 78, pp. 1009–1027
- [30] Petrunina E.A., Shapchenkova O.A., Loskutov S.R. Physico-chemical parameters of Siberian larch (Larix sibirica) bark extracted with water-amino-alcoholic extractants. Khimija Rastitel'nogo Syr'ja, 2021, no. 2, pp. 103–107. DOI: 10.14258/jcprm.2021028340.
- [31] Baldassarre M., Li C., Eremina N., Goormaghtigh E., Barth A. Simultaneous fitting of absorption spectra and their second derivatives for an improved analysis of protein infrared spectra. Molecules, 2015, v. 20, pp. 12599–12622. DOI:10.3390/molecules200712599
- [32] Usol'tsev D.A., Sitnikova V.E., Nosenko T.N., Olekhnovich R.O., Uspenskaya M.V. Sravnenie metodik rascheta vtorichnov struktury belkov na osnove dekonvolyutsii infrakrasnykh spektrov [Comparison of methods for calculating the secondary structure of proteins based on deconvolution of infrared spectra]. Nauchno-tekhnicheskiy vestnik informatsionnykh tekhnologiy mekhaniki i optiki [Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics], 2019, v. 19, no. 4, pp. 586–503.
- [33] Kolosovskaya E.A., Loskutov S.R., Chudinov B.S. *Fizicheskie osnovy vzaimodeystviya drevesiny s vodoy* [The physical basis of the interaction of wood with water]. Novosibirsk: Nauka, 1989, 216 p.

Authors' information

Loskutov Sergey Redzhinaldovich — Dr. Sci. (Chemistry), Fellow of the IAWS, Head of the Laboratory of Physicochemical Biology of Woody Plants, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnovarsk Science Center SB RAS», lsr@ksc.krasn.ru

Shapchenkova Ol'ga Aleksandrovna — Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», shapchenkova@mail.ru Aniskina Antonina Aleksandrovna — Research Assistant, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», aniskina a@ksc.krasn.ru

Zoltán Pásztory — Dr. Sci. (Wood science and technology), Director of Innovation Center, University of Sopron, pasztory.zoltan@uni-sopron.hu

> Received 08.11.2021. Approved after review 19.11.2021. Accepted for publication 12.12.2021.

Вклад авторов: все авторы в равной доле участвовали в написании статьи Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article The authors declare that there is no conflict of interest