

УЛУЧШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАТУРАЛЬНОЙ ДРЕВЕСИНЫ ДОПИРОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА

Н.А. Ходосова[✉], Е.В. Томина, Л.А. Новикова, А.И. Дмитренко

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Россия, 394087,
г. Воронеж, ул. Тимирязева, д. 8

nhodosova@mail.ru

Приведены результаты исследования влияния наночастиц ZnO в структуре натуральной древесины березы повислой на ее физико-механические свойства. Установлена возможность синтеза наноразмерных частиц ZnO в полостях древесины после активированного ультразвуком импрегнирования аморфного геля Zn(OH)₂ в древесину и последующего высушивания при температуре 110 °С. Выявлено, что допирование наноразмерным ZnO способствует гидрофобизации натуральной древесины березы. Показано, что влагопоглощение допированной ZnO древесины уменьшается в 4 раза, водопоглощение — на 30 %, разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях — в 3,5 и 6 раз соответственно. Определено увеличение краевого угла смачивания в 3,5 раза.

Ключевые слова: древесина березы, золь-гель синтез, наночастицы, оксид цинка, краевой угол смачивания, водопоглощение, импрегнирование

Ссылка для цитирования: Ходосова Н.А., Томина Е.В., Новикова Л.А., Дмитренко А.И. Улучшение физико-механических свойств натуральной древесины допированием наночастицами оксида цинка // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2023. Т. 27. № 4. С. 137–146. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-4-137-146

Древесина является возобновляемым природным материалом, который обладает уникальными свойствами. Такие природные факторы, как влага, температура, свет, разрушительно воздействуя на древесину, сильно снижают сроки эксплуатации произведенных из нее изделий. Максимально противостоять неблагоприятному действию окружающей среды и возникающим деструктивным процессам можно, используя древесину ценных твердых пород — дуба, ясеня и других, обладающих значительно более высокими физико-механическими свойствами. На их долю приходится 2,4 % общего запаса древесины в РФ, эти породы не являются быстрорастущими, тогда как потребность в древесине такого типа все возрастает. Древесина быстрорастущих пород деревьев характеризуется, как правило, малой плотностью и невысокой прочностью, содержит значительную долю ювенильной древесины, которая имеет худшие физико-механические свойства по сравнению со зрелой древесиной.

Остро стоит проблема вырубki лесов, неконтролируемое уничтожение которых приводит к частичному исчезновению отдельных видов флоры и фауны, снижению видового разнообразия, возникновению почвенной эрозии. Отсюда следует, что задача создания технологий, улучшающих характеристики древесных материалов

и продлевающих срок службы изделий на основе натуральной древесины приобрела актуальность.

В этом отношении нанотехнологи могут предоставить перспективные альтернативные разработки новых и эффективных методов управления эксплуатационными характеристиками древесины. В нанометровом диапазоне измерений изменяются многие физические и химические свойства веществ по сравнению с объемными объектами, прежде всего за счет резкого увеличения поверхности и роста реакционной способности. В некоторых публикациях [1–4] подтверждается значительное повышение устойчивости древесины к набуханию (ASE), уменьшение водопоглощения, увеличение прочности и антимикробных свойств нанокompозитов на основе древесины, придание древесине магнитных и супергидрофобных свойств за счет внедрения наноматериалов в природный полимер как матрицу.

В работе [5] указано, что в композитах на основе лиственных пород древесины, импрегнированных наночастицами серебра, повышается огнестойкость. Обработка древесных материалов из ели (*Picea abies*) растворами с наночастицами серебра способствует улучшению некоторых физико-механических свойств, в частности, отмечается возрастание упругости, прочности на изгиб (модуль разрыва) и устойчивости к ударным нагрузкам [6]. Пропитка образцов Павловнии (*Paulownia tomentosa*) водными растворами,

содержащими наночастицы серебра, меди и цинка, улучшает фунгицидные свойства последней [7]. Использование наноматериалов на основе цинка при обработке древесины способствуют увеличению продолжительного срока службы изделий из древесины [8, 9].

Особый интерес представляет синтез наночастиц внутри пор и капилляров древесины, позволяющий ограничить размер частиц размерами внутренних полостей древесины. Это открывает возможности получения композитов на основе древесины с качественно улучшенными функциональными характеристиками, в том числе огне- и биостойкостью, износостойкостью, прочностью, твердостью, гидрофобностью.

Цель работы

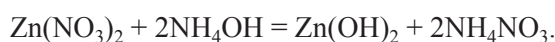
Цель работы — установление влияния синтезированных в полостях древесины березы повислой наноразмерных частиц ZnO на физико-механические свойства природного полимера

Материалы и методы

Поры древесины имеют размеры, позволяющие наночастицам легко проникать в структуры древесины, изменяя химический состав ее поверхности и улучшая физико-механические свойства. Капиллярно-пористая структура натуральной древесины может выступать как отличная матрица для синтеза наночастиц. Для синтеза наночастиц ZnO и изучения их влияния на свойства природного полимерного материала выбраны образцы древесины березы повислой (*Bétula péndula*).

Золь-гель синтез наночастиц оксида цинка в образцах древесины березы повислой. Существует множество методов синтеза наноразмерного оксида цинка, такие как механосинтез, метод соосаждения, микроэмульсионный метод, гидротермальный синтез, золь-гель синтез [10–16].

Золь-гель синтез нанообъектов относится к методам «мягкой химии». При проведении работ использовалась модифицированная по сравнению с предложенной нами ранее [17] методика синтеза наноразмерного ZnO. В качестве осадителя использовали 25%-й раствор аммиака в количестве, необходимом для полного осаждения катионов Zn^{2+} в соответствии с реакцией



К 300 мл кипящей воды при перемешивании по каплям добавляли 20 мл 0,5 М раствора $Zn(NO_3)_2$. После введения соли кипячение продолжалось 3–5 мин. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры, а затем к нему по каплям при перемешивании магнитной мешалкой

добавляли 4 мл 0,5 М раствора аммиака, что позволяло остановить реакцию на стадии образования $Zn(OH)_2$, не допуская его перехода в растворимый комплекс. Образовавшийся гель перемешивали в течение 120 мин при температуре 70 °С. В некоторых работах [18, 19] указано, что многочасовое перемешивание аморфного геля $Zn(OH)_2$, осажденного из раствора нитрата цинка гидратом аммиака, приводит к образованию высокодисперсного кристаллического ZnO со средним размером частиц около 100 нм и удельной площадью поверхности 40 м²/г без дополнительной стадии термообработки для термолиза гидроксида. В исследованиях перемешивание останавливали, не достигая полного перехода $Zn(OH)_2$ в ZnO.

Для характеристики наночастиц ZnO гелеобразный осадок высушивали до постоянной массы и отжигали на воздухе при температуре 240 °С в течение 2 ч. Размер и морфологию частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп CarlZeiss Libra-120). Гистограмму распределения частиц по размерам строили с использованием программы ImageJ, версия 1.53k.

Для синтеза наночастиц ZnO в древесине березы повислой использовали предварительно высушенные до абсолютно сухого состояния при температуре 103 °С образцы древесины размером 20×20 мм в радиальном и тангенциальном направлениях, высотой 10 мм вдоль волокон. Древесный материал на стадии гелеобразования после перемешивания в течение 120 мин при температуре 70 °С помещали в гель $Zn(OH)_2$ на 30 мин. Процесс заполнения гелем пор и капилляров березы активировали ультразвуковым излучением (ультразвуковая ванна ВУ-09-«Я-ФП»-0) в течение 25 мин. Затем образцы березы высушивали в сушильном шкафу 6 ч при температуре 110 °С.

Определение водопоглощения, влагопоглощения и набухания древесины. Для оценки гидрофобности полученного композитного материала были измерены влагопоглощение, водопоглощение и набухание древесины в тангенциальном и радиальном направлениях по методикам, представленным в работах [20, 21].

Определение краевого угла смачивания композитного материала водой. Краевой угол смачивания композита дистиллированной водой измеряли методом лежащей капли гониометром. Жидкость наносили на поверхность образцов микрошприцом объемом 0,01 мл. Изображение фиксировали портативной цифровой камерой (Ruihoge, производство Китай) сразу после нанесения капли и по прошествии 5 мин.

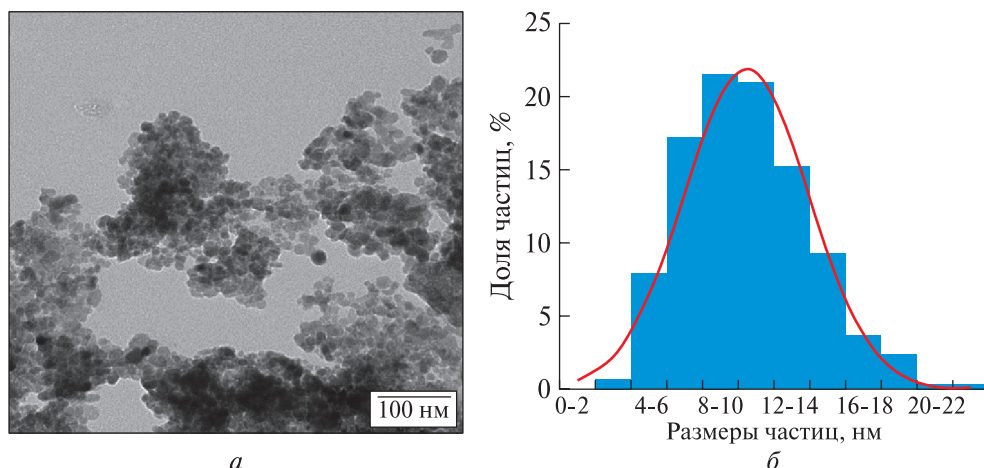


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения (б) наночастиц ZnO по размерам

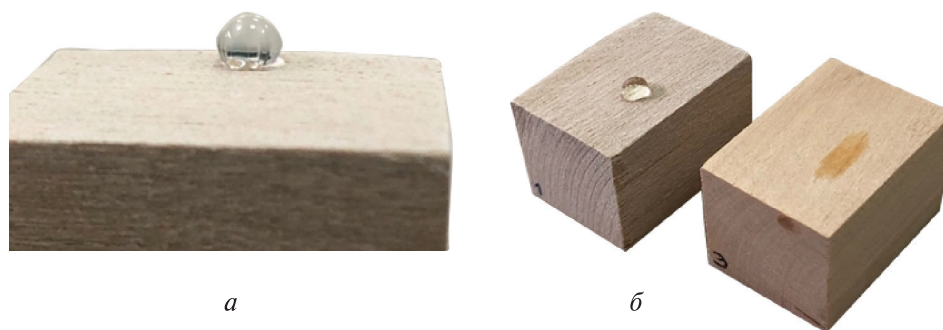


Рис. 2. Смачивание водой образцов композита на основе древесины березы: а — композит сразу после нанесения капли воды на поверхность; б — композит (слева) и образец природной древесины (справа) через 5 мин после нанесения капли воды

Результаты и обсуждение

Образовавшийся гель, в который помещали образцы древесины березы, представляет достаточно рыхлый аморфный $Zn(OH)_2$ с переменным содержанием воды. Этот гель по проводящим сосудам поступает в древесину и заполняет полости древесного материала. Наличие молекул воды способствует проникновению $Zn(OH)_2$ в образцы березы, поскольку древесина характеризуется высокой гидрофильностью. Активация ультразвуком способствует разрыхлению микроструктуры древесных клеток под действием ударной волны, возникающей при схлопывании кавитационных каверн [22–24]. Ультразвуковое излучение вызывает колебательные деформации стенок клеток и высокомолекулярных соединений в них, что может приводить к деструкции макромолекул, изменению молекулярной конформации, раздвижению фибриллярных рядов и разрыву водородных и межмолекулярных связей смежных волокон. Поэтому ультразвуковая активация облегчает проникновение геля $Zn(OH)_2$ в образцы древесины березы. При нагревании до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше $Zn(OH)_2$ теряет воду с разложением до ZnO [25, 26]. Авторами работы [27] подчеркивается, что на-

хождение $Zn(OH)_2$ в наноразмерном состоянии приводит к снижению температуры разложения $Zn(OH)_2$ (что в принципе является характерным свойством наноразмерного состояния вещества) и переходу его в оксид уже при температуре $70\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, диаметр и морфология наночастиц ZnO будут в значительной мере определяться размером и формой полостей натуральной древесины березы повислой. Наиболее вероятно, что образовавшиеся наночастицы ZnO удерживаются в образцах березы за счет взаимодействия высокорекреационного поверхностного кислорода ZnO с функциональными группами компонентов древесины (например, OH-группами целлюлозы) с образованием водородных связей [28].

Для оценки размера и морфологии наночастиц ZnO, синтезируемых золь-гель методом под влиянием ультразвукового излучения, нанопорошок исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1). Очевидно, что ультразвук способствует формированию ультрадисперсных частиц с формой, близкой к сферической. Размер преобладающей фракции частиц находится в интервале от 6 до 14 нм.

Анализ значений краевого угла смачивания воды на поверхности необработанной древесины

**Показатели разбухания, влаго- и водопоглощения
древесины березы повислой, %**

Образец	Влагопоглощение		Водопоглощение		Разбухание в тангенциальном направлении	Разбухание в радиальном направлении
	1 сут	30 сут	1 сут	30 сут		
Натуральная древесина	12,1	27,5	53,0	98,3	1,35	1,59
Допированная ZnO древесина	3,3	18,2	29,0	69,1	4,70	10,00

березы и полученного композита (рис. 2) показывает, что присутствие наночастиц ZnO в сосудах древесины значительно повышает гидрофобные свойства ее поверхности. Краевой угол смачивания увеличивается с 30 до 105°. Через 5 мин после нанесения капли в природную древесину вода полностью впитывается, тогда как на поверхности допированной древесины капля сохраняется практически в неизменном виде (см. рис. 2, б).

Импрегирование в полости природной древесины наноразмерного ZnO значительно снижает влаго- и водопоглощение образцов. Так, после 1 сут испытаний влагопоглощение (таблица) допированной ZnO древесины березы составляло 3,3 %, тогда как для натуральной древесины — 12,1 %. После 30 сут испытаний для композита этот показатель увеличивается до 18,2 %, а для древесины березы — до 27,5 %. Допирование природного полимера наноразмерным оксидом цинка снижает водопоглощение древесины после 1 сут испытаний практически в 4 раза. С течением времени этот эффект уменьшается, оставаясь тем не менее ярко выраженным (см. таблицу). Водопоглощение допированной наночастицами ZnO древесины после 1 сут испытаний меньше на 32 % по сравнению с натуральной древесиной березы. После 30 сут испытаний эффективность действия ZnO практически не снижается и водопоглощение композита остается на 30 % ниже, чем у необработанной древесины.

Допирование образцов березы наночастицами оксида цинка позволяет уменьшить разбухание как в радиальном, так и в тангенциальном направлениях (см. таблицу). Максимальное разбухание композита ниже в 3,5 раза в тангенциальном и в 6 раз — в радиальном направлениях по сравнению с необработанной древесиной березы.

Выводы

Импрегирование аморфного Zn(OH)₂ на стадии образования геля в древесину березы обеспечивает протекание реакции его разложения с образованием наночастиц ZnO. Ультразвуковая активация улучшает проникновение геля в древесные полости за счет увеличения площади поперечного сечения мелких сосудов, а также способствует формированию наночастиц ZnO с формой, близкой к сферической, размер фракции

частиц — от 6 до 14 нм. Допирование образцов березы повислой способствует гидрофобизации ее поверхности — отмечается рост величины краевого угла смачивания, понижение влаго- и водопоглощения, что открывает новые возможности использования допированной наночастицами древесины.

Список литературы

- [1] Cai T., Shen X., Huang E., Yan Y., Shen X., Wang F., Wang Z., Sun Q. Ag nanoparticles supported on MgAl-LDH decorated wood veneer with enhanced flame retardancy, water repellency and antimicrobial activity // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, v. 598, p. 124878. DOI:10.1016/j.colsurfa.2020.124878
- [2] Xu L., Xiong Y., Dang B., Ye Z., Jin C., Sun Q., Yu X. In-situ anchoring of Fe₃O₄/ZIF-67 dodecahedrons in highly compressible wood aerogel with excellent microwave absorption properties // *Materials & Design*, 2019, v. 182, p. 108006. DOI:10.1016/j.matdes.2019.108006
- [3] Qiu Z., Xiao Z., Gao L., Li J., Wang H., Wang Y., Xie Y. Transparent wood bearing a shielding effect to infrared heat and ultraviolet via incorporation of modified antimony-doped tin oxide nanoparticles // *Composites Science and Technology*, 2019, v. 172, pp. 43–48. DOI:10.1016/j.compscitech.2019.01.005
- [4] Liu R., Liu X., Zhang Y., Liu J., Gong Ch., Dong Y., Li J., Shi J., Wu M. Paraffin Pickering Emulsion Stabilized with Nano-SiO₂ Designed for Wood Impregnation // *Forests*, 2020, v. 11, p. 726. DOI:10.3390/f11070726
- [5] Taghiyari H.R. Fire-retarding properties of nano-silver in solid woods // *Wood Science and Technology*, 2012, v. 46, pp. 939–952. DOI:10.1007/s00226-011-0455-6
- [6] Rassam G., Ghofrani M., Taghiyari H.R. Mechanical performance and dimensional stability of nano-silver impregnated densified spruce wood // *European J. of Wood and Wood Products*, 2012, v. 70, pp. 595–600. DOI:10.1007/s00107-011-0590-7
- [7] Akhtari M., Taghiyari H.R., Kokandeh M.G. Effect of some metal nanoparticles on the spectroscopy analysis of Paulownia wood exposed to white-rot fungus // *European J. of Wood and Wood Products*, 2013, v. 71, pp. 283–285. DOI:10.1007/s00107-013-0676-5
- [8] Mantanis G.I., Terzi E., Kartal S.N., Papadopoulou A.N. Evaluation of mold, decay and termite resistance of pine wood treated with zinc and copper based nanocompounds // *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, no. 90, pp.140–144. DOI:10.1016/j.ibiod.2014.02.010
- [9] Reinprecht L., Vidholdova Z. Biological resistance and application properties of particleboards containing nano-zinc oxide // *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, v. 2018, pp. 2680121. DOI:10.1155/2018/2680121
- [10] Sendi R.K., Mahmud S. Quantum size effect on ZnO nanoparticle-based discs synthesized by mechanical milling // *Applied Surface Science*, 2012, v. 258, pp. 8026–8031.

- [11] Wang Y., Li J., Hong R. Large scale synthesis of ZnO nanoparticles via homogeneous precipitation // *J. of Central South University*, 2012, v. 19, pp. 863–868.
- [12] Udayakumar S., Renuga V., Kavitha K. Synthesis and characterization of Ni-doped ZnO by chemical precipitation method // *International J. of Recent Scientific Research*, 2012, v. 3, pp. 118–122.
- [13] Altintas O., Durucan Y.C. Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method // *J. of Alloys and Compounds*, 2010, v. 506, pp. 944–949.
- [14] Geetha D., Thilagavathi T. Hydrothermal synthesis of nanoZnO structures from CTAB // *Digest J. of Nanomaterials and Biostructures*, 2010, v. 5, no. 1, pp. 297–301.
- [15] Baruah S., Dutta J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures // *Science and Technology of Advanced Materials*, 2009, v. 10, p. 013001. DOI:10.1088/1468-6996/10/1/013001
- [16] Bechelany M., Amin A., Brioude A., Cornu D., Miele P. ZnO nano-tubes by template-assisted sol-gel route // *J. of Nanoparticle Research*, 2012, v. 14, p. 980. DOI:10.1007/s11051-012-0980-8
- [17] Tomina E.V., Pavlenko A.A., Dmitrenkov A.I., Neminushchaya S.A. Synthesis and properties of nanosized ZnO / wood composite // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*, 2021, v. 23, no. 4, pp. 578–584. DOI:10.17308/kcmf.2021.23/3677
- [18] Dhage S.R., Pasricha R. Synthesis of nanoparticles of ZnO at 100 °C // *J. Materials Letters*, 2005, v. 59, pp. 779–781.
- [19] Ciobanu G., Carja G. Structural, electrical and optical properties of thin ZnO films prepared by chemical precipitation // *Superlattices and Microstructures*, 2006, v. 39, pp. 328–333.
- [20] Dmitrenkov A.I., Nikulin S.S., Nikulina N.S., Borovskaya A.M., Nedzelsky E.A. Study of the process of impregnating wood birches spent vegetable oil // *Forest Journal*, 2020, v. 10, no. 2, p. 161. DOI:10.34220 / issn .2222-7962/2020.2/16
- [21] Nikulina N.S., Dmitrenkov A.I., Nikulin S.S. About the possibility of using 1-vinylnaphthalene to modify natural wood // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, v. 595, pp. 012021. DOI:10.1088/1755-1315/595/1/012021
- [22] Хмелев В.Н., Хмелев С.С., Голых Р.Н., Шалунов А.В. Ультразвуковая кавитационная обработка вязких и дисперсных жидких сред // *Ползуновский Вестник*, 2014. Т. 4. № 2. С. 110–115.
- [23] Лангендорф Г., Айхлер Х. Облагораживание древесины. М.: Лесная пром-сть, 1982. 144 с.
- [24] Антонова Г.Ф., Ольхов Ю.А., Коновалов Н.Т. Структурные изменения в древесине дуба под влиянием ультразвука // *Химия растительного сырья*, 2014. № 4. С. 77–84. DOI:10.14258/jcprm.201404312
- [25] Qu X., Jia D. Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors // *J. of Crystal Growth*, 2014, v. 311, no. 4, pp. 1223–1228. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2008.11.079
- [26] Zhu Y., Zhou Y. Preparation of pure ZnO nanoparticles by a simple solid-state reaction method // *Applied Physics A*, 2008, v. 92, no. 2, pp. 275–278. DOI:10.1007/s00339-008-4533-z
- [27] Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз // *J. of Siberian Federal University. Chemistry*, 2010, v. 2, pp. 153–173
- [28] Matveev N.N., Nguyen H.T., Kamalova N.S., Evsikova N.Y., Chernykh A.S. The wood in the inhomogeneous temperature field: estimation of cellulose structure parameter fluctuations // *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*, 2018, t. 11, no. 3, pp. 9–16.

Сведения об авторах

Ходосова Наталия Анатольевна [✉] — канд. хим. наук, доцент ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», nhodosova@mail.ru

Томина Елена Викторовна — д-р хим. наук, зав. кафедрой химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», tomina-e-v@yandex.ru

Новикова Людмила Анатольевна — канд. хим. наук, доцент ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», yonk@mail.ru

Дмитренков Александр Иванович — канд. техн. наук, доцент ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», dmitrenkov2109@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022.

Одобрено после рецензирования 11.11.2022.

Принята к публикации 25.05.2023.

ENHANCEMENT OF PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF NATURAL WOOD BY DOPING WITH NANOPARTICLES OF ZINC OXIDE

N.A. Khodosova✉, E.V. Tomina, L.A. Novikova, A.I. Dmitrenkov

Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», 8, Timiryazeva st., 394087, Voronezh, Russia

nhodosova@mail.ru

The results of investigating the effect of ZnO nanoparticles in the structure of natural wood of silver birch on its physical-mechanical properties were presented. The possibility of synthesis of nanosized ZnO particles within the cavities of wood after ultrasound activated impregnation of an amorphous Zn(OH)₂ gel into wood and subsequent drying at 110 °C was established. It was found out that doping with nanosized ZnO contributed hydrophobization of natural birch wood. It was observed that moisture absorbance of the wood doped with ZnO decreased in 4 times, water absorbance — by 30 % and swelling in radial and tangential directions — in 3,5 and 6 times correspondingly. An increase in the contact angle of wetting in 3,5 times was determined.

Keywords: wood of silver birch, sol-gel synthesis, nanoparticles, zinc oxide, contact angle, water absorption, impregnation

Suggested citation: Khodosova N.A., Tomina E.V., Novikova L.A., Dmitrenkov A.I. *Uluchshenie fiziko-mekhanicheskikh svoystv natural'noy drevesiny dopirovaniem nanochastitsami oksida tsinka* [Enhancement of physical-mechanical properties of natural wood by doping with nanoparticles of zinc oxide]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2023, vol. 27, no. 4, pp. 137–146. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-4-137-146

Wood is a renewable natural material possessing a number of unique properties. However, the destructive effect of natural factors on wood (moisture, temperature, light) greatly reduces the service life of wood products. The wood of valuable hardwood species as oak, ash and others, possessing significant physical and mechanical properties, is capable of resisting, as much as possible, to the adverse effects of the environment and the resulting destructive processes. However, it accounts for only 2,4 % of the total wood stock in the Russian Federation and these tree species are not the fast growing ones, while the demand for this type of wood just has been increasing. The wood of fast-growing tree species, as a rule, has a low density and low strength. This wood contains a significant proportion of juvenile wood, which has poorer physical and mechanical properties as compared to mature wood.

The ecological problem of deforestation is urgent as ever. The uncontrolled destruction of forests leads to the disappearance of some species of flora and fauna, causes a decrease in species diversity, increases the content of the carbon dioxide in the atmosphere, and drives to soil erosion. Therefore, it is an actual task to develop technologies that improve the characteristics of wood materials and extend the service life of products based on natural wood. In this context, nanotechnology can provide promising alternatives for the elaboration of new and efficient methods for managing the performance of wood. In the nanometer range of measurements most of the physical and chemical properties of substances change, as compared to bulky objects, first of all, due to a sharp increase in the surface and the growth

of reactivity. The number of papers [1–4] confirmed that introduction of nanomaterials into a natural polymer as a matrix, resulted in a significant increase of anti-swelling efficiency of wood, decreased its water absorption, raised the strength and antimicrobial properties of wood based nanocomposites, as well as imparting the magnetic and super hydrophobic properties to wood become possible. As shown in [5] the fire resistance of hardwood based composites increased after wood impregnation with silver nanoparticles. The treatment of wood materials made of spruce (*Picea abies*) with solutions containing silver nanoparticles improved some physical and mechanical properties, in particular, there was an increase in elasticity, bending strength (tensile modulus) and impact resistance observed [6]. The impregnation of Paulownia samples (*Paulownia tomentosa*) with aqueous solutions of silver, copper, and zinc nanoparticles improved fungicidal properties of the latter [7]. The use of zinc-based nanocompounds in wood processing extended the service life of wood products [8, 9].

It is of particular interest to synthesize nanoparticles within the pores and capillaries of wood, thus, allowing the particles size restraining by the size of internal cavities of wood. This opens up the possibility of obtaining wood-based composites with qualitatively improved functional characteristics, including the fire and bioresistance, wear resistance, strength, hardness and hydrophobicity.

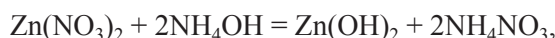
The aim of the work was to ascertain the effect of nanosized ZnO particles synthesized within the cavities of silver birch wood on physical-mechanical properties of natural polymer.

Materials and methods

The size of wood pores allows easy penetration of small diameter nanoparticles into the wood structures, thereby changing the chemical composition of the surface and improving the physical and mechanical properties of wood. The capillary-porous structure of natural wood can act as an excellent matrix for the synthesis of nanoparticles in wood as in a nanoreactor. For the synthesis of ZnO nanoparticles and elucidation of their effect on the properties of natural polymer material, samples of wood of Silver birch (*Bétula péndula*) were selected.

Sol-gel synthesis of zinc oxide nanoparticles in the samples of Silver birch wood. There are many methods for the synthesis of nanosized zinc oxide, such as mechanosynthesis, coprecipitation method, microemulsion method, hydrothermal synthesis, sol-gel method [10–16].

Sol-gel synthesis of nano objects belongs to the methods of «soft chemistry». In this work, the proposed earlier in [17] procedure for the synthesis of nanosized ZnO was modified. For complete precipitation of Zn²⁺ cations in the form of Zn(OH)₂, according to the reaction equation, the solution of 25 % ammonia was used as a precipitant in the necessary amount.



The synthesis procedure starts from the dropwise addition of 20 ml of a 0,5 M solution of Zn(NO₃)₂ into 300 ml of boiling water under stirring, keeping stirring for next 3–5 min. The resulting sol was cooled to room temperature, and then 4 ml of 0,5 M ammonia solution was added dropwise under stirring with a magnetic stirrer, which made it possible to stop the reaction at the stage of formation of zinc hydroxide, preventing its transition to a soluble complex. The resulting gel was stirred for 120 minutes at 70 °C.

It was found in a number of works [18, 19] that many hours of stirring of an amorphous gel of Zn(OH)₂ precipitated from a solution of zinc nitrate with ammonia hydrate leads to the formation of highly dispersed crystalline ZnO with an average particle size of about 100 nm and a specific surface area of 40 m²/g without an additional step of heat treatment for thermolysis of hydroxide. In this work, the stirring was stopped before reaching the complete conversion of zinc hydroxide to oxide.

To characterize nanoparticles of zinc oxide, the gel-like residue was dried until the constant mass and annealed in the air at 240 °C for 2 hours. The size and morphology of particles was determined by means of transmission electron microscopy (transmission electron microscope CarlZeiss Libra-120). The histogram of particle size distribution was made using the program «ImageJ», version 1,53 k.

For the synthesis of zinc nanoparticles within the wood, the samples of birch wood, having dimensions 20×20 mm in radial and tangential directions and 10 mm in height along the fibers, were preliminary dried at 103 °C until the absolute dry state. The wood material was placed in zinc hydroxide gel for 30 minutes at the stage of gel formation after 120 minutes of mixing at 70 °C. The process of wood pore and capillaries filling with gel was activated by ultrasound (ultrasound bath VU-09-«Ya-FP»-0) for 25 min. After that, the samples were dried in the drying oven at 110 °C for 6 hours.

Determination of water absorption, moisture absorption and swelling of wood. To assess the hydrophobicity of the obtained composite material, moisture absorption, water absorption and swelling of wood in tangential and radial directions were determined according to procedures described in [20, 21].

Determination of contact angle of wetting of composite material by water. The contact angle of wetting of the composite with distilled water was measured by the sessile drop method using goniometer. The liquid was placed at the surface of the samples applying a 0.01 ml microsyringe. The image of the drop was fixed by a portable digital camera (Ruihoge, China) immediately after the drop application and after a 5 min later.

Results and discussion

The gel phase formed during synthesis, in which the samples of birch wood were immersed, represented a rather loose amorphous zinc hydroxide with varying water content. This gel entered the wood through the conductive vessels and filled the cavities of the wood material. The presence of water promoted penetration of Zn(OH)₂ into vicinity of birch sample, as wood has high hydrophobicity. Activation by ultrasound served to the loosening of the microstructure of wood cell under the action of a shock wave arisen from the collapse of the cavitation caverns [22–24]. The ultrasound irradiation causes oscillatory deformations of cell walls and highly molecular compounds in them that may results in a destruction of macromolecules, a change of molecular conformation, an expansion of fibrillar rows and in a disrapture of hydrogen and intermolecular bonds of adjacent fibers. Due to this, ultrasound activation facilitates penetration of zinc hydroxide gel into the sample of birch wood. By heating to 100 °C and above, Zn(OH)₂ loses water with decomposition to zinc oxide [25, 26]. The authors of [27] emphasized that the presence of zinc hydroxide in the nanosized state led to a decrease in the decomposition temperature of Zn(OH)₂ (which, in principle, is a characteristic property of the nanosized state of matter) and its transition to the oxide already at temperatures of 70–100°C.

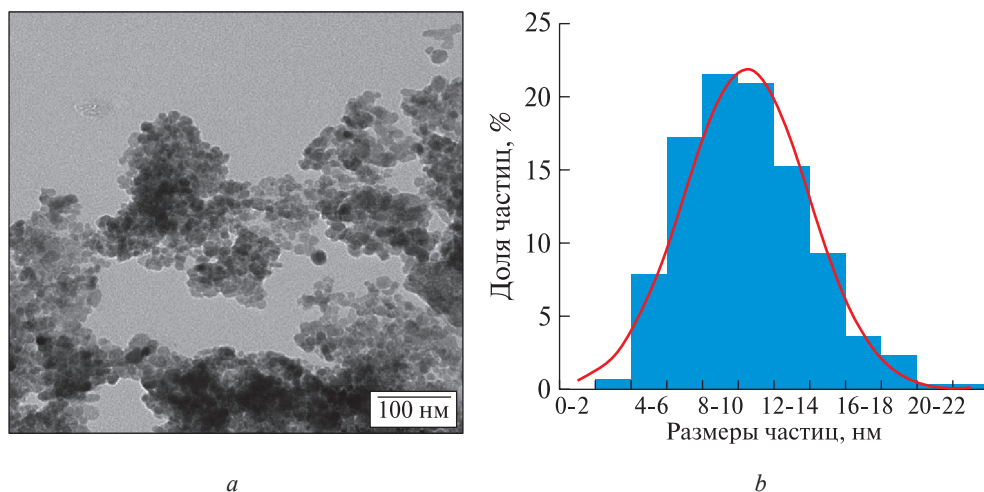


Fig. 1. TEM image (a) and histogram of size distribution (b) of ZnO nanoparticles

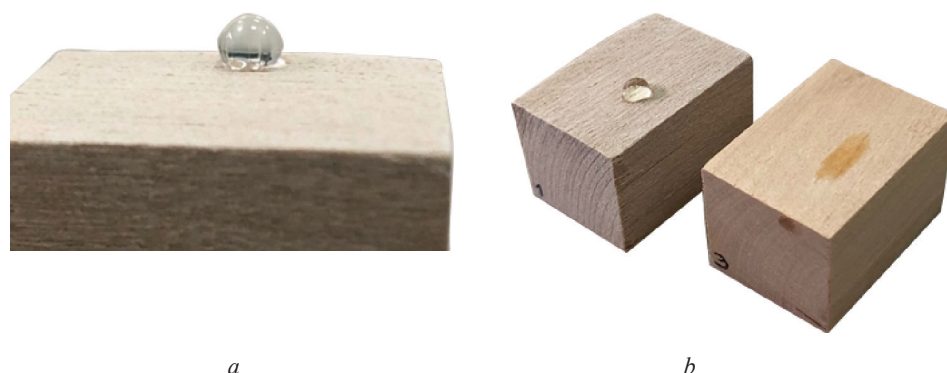


Fig. 2. Wetting of the birch wood composite samples by water: a — composite sample immediately after the application of water drop; b — composite sample (left) and sample of natural wood (right) 5 min after the application of water drop

Indicators of swelling, moisture and water absorption of Silver birch wood samples, %

Sample	Moisture absorption		Water absorption		Swelling in tangential direction	Swelling in radial direction
	1 day	30 days	1 day	30 days		
Natural wood	12,1	27,5	53,0	98,3	1,35	1,59
Wood doped by ZnO	3,3	18,2	29,0	69,1	4,70	10,00

Thus, the diameter and morphology of ZnO nanoparticles are largely determined by the size and shape of the cavities of natural wood of Silver birch filled with hydrated $Zn(OH)_2$ gel. The most probable is that zinc oxide nanoparticles formed are retained in birch samples due to the interaction of highly reactive surface oxygen of ZnO with functional groups of wood components of a polar reactive O-ZnO surface with functional groups of wood components (for instance, OH-groups of cellulose) with the formation of hydrogen bonds [28].

To estimate the size and morphology of zinc oxide nanoparticles synthesized by the sol-gel method under the action of ultrasound irradiation, the nanopowder was studied by transmission electron microscope

(Fig. 1). Apparently, the ultrasound contributes to formation of ultradispersed particles with a sphere like shape. The size of the predominant particle fraction was in the range from 6 to 14 nm.

The analysis of values wetting contact angle for water at the surfaces of untreated birch wood and the obtained composite (Fig. 2) illustrated a significant rise of the hydrophobic properties of wood surface due to the presence of zinc oxide nanoparticles within the wood vessels. The value of contact angle of wetting increased from 30 to 105°. After a 5 min interval next to the application of the drop to the natural wood sample, the water was completely absorbed, while on the surface of the doped wood the drop remained almost unchanged (Fig. 2, b).

The impregnation of nanosized zinc oxide into the cavities of natural wood caused a significant decrease of the moisture and water absorption of the samples. Thus, after 1 day of testing, moisture absorption of the sample of wood doped by ZnO was 3,3 %, whereas that for the natural wood — 12,1%. After 30 days of tests, the value of this indicator for the composite sample raised to 18,2 %, while for birch wood — to 27,5 %. The doping of natural polymer by nanosized zinc oxide reduced the moisture absorption of wood after 1 day of tests in 4 times. Although, this effect decreased over time, it remained, however, pronounced (Table). The water absorption of wood doped with ZnO nanoparticles after 1 day of testing was 32 % less than that of natural birch wood. After 30 days of testing, the efficiency of ZnO action practically did not decrease and the water absorption of the composite remained 30 % lower than that of untreated wood.

The doping of birch samples with zinc oxide nanoparticles made it possible to reduce the swelling of wood in both the radial and tangential directions (Table). The maximum swelling of the composite in the tangential and radial directions was correspondingly 3,5 and 6 times lower as compared to the untreated birch wood samples.

Conclusion

The impregnation of amorphous Zn(OH)₂ at the stage of gel formation into the birch wood ensures the reaction of its decomposition with the formation of ZnO nanoparticles. Ultrasound activation improves penetration of gel into wood cavities due to an increase in the cross-sectional area of small vessels, as well as contributes to formation of ZnO particles of sphere-like shape and size of the particle fraction of 6-14 nm. The doping of birch wood samples promotes hydrophobization of its surface that is confirmed by the increasing values of wetting contact angle, decreasing its moisture and water absorbance, and by this mean opens up new opportunities for the use of doped with nanoparticles wood.

References

- [1] Cai T., Shen X., Huang E., Yan Y., Shen X., Wang F., Wang Z., Sun Q. Ag nanoparticles supported on MgAl-LDH decorated wood veneer with enhanced flame retardancy, water repellency and antimicrobial activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, v. 598, p. 124878. DOI:10.1016/j.colsurfa.2020.124878
- [2] Xu L., Xiong Y., Dang B., Ye Z., Jin C., Sun Q., Yu X. In-situ anchoring of Fe₃O₄/ZIF-67 dodecahedrons in highly compressible wood aerogel with excel-lent microwave absorption properties. *Materials & Design*, 2019, v. 182, p. 108006. DOI:10.1016/j.matdes.2019.108006
- [3] Qiu Z., Xiao Z., Gao L., Li J., Wang H., Wang Y., Xie Y. Transparent wood bearing a shielding effect to infrared heat and ultraviolet via incorporation of modified antimony-doped tin oxide nanoparticles. *Composites Science and Technology*, 2019, v. 172, pp. 43–48. DOI:10.1016/j.compscitech.2019.01.005
- [4] Liu R., Liu X., Zhang Y., Liu J., Gong Ch., Dong Y., Li J., Shi J., Wu M. Paraffin Pickering Emulsion Stabilized with Nano-SiO₂ Designed for Wood Impregnation. *Forests*, 2020, v. 11, p. 726. DOI:10.3390/f11070726
- [5] Taghiyari H.R. Fire-retarding properties of nano-silver in solid woods. *Wood Science and Technology*, 2012, v. 46, pp. 939–952. DOI:10.1007/s00226-011-0455-6
- [6] Rassam G., Ghofrani M., Taghiyari H.R. Mechanical performance and dimensional stability of nano-silver impregnated densified spruce wood. *European J. of Wood and Wood Products*, 2012, v. 70, pp. 595–600. DOI:10.1007/s00107-011-0590-7
- [7] Akhtari M., Taghiyari H.R., Kokandeh M.G. Effect of some metal nanoparticles on the spectroscopy analysis of Paulownia wood exposed to white-rot fungus. *European J. of Wood and Wood Products*, 2013, v. 71, pp. 283–285. DOI:10.1007/s00107-013-0676-5
- [8] Mantanis G.I., Terzi E., Kartal S.N., Papadopoulos A.N. Evaluation of mold, decay and termite resistance of pine wood treated with zinc and copper based nanocompounds. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, no. 90, pp.140–144. DOI:10.1016/j.ibiod.2014.02.010
- [9] Reinprecht L.; Vidholdova Z. Biological resistance and application properties of particleboards containing nano-zinc oxide. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, v. 2018, pp. 2680121. DOI:10.1155/2018/2680121
- [10] Sendi R.K., Mahmud S. Quantum size effect on ZnO nanoparticle-based discs synthesized by mechanical milling. *Applied Surface Science*, 2012, v. 258, pp. 8026–8031.
- [11] Wang Y., Li J., Hong R. Large scale synthesis of ZnO nanoparticles via homogeneous precipitation. *J. of Central South University*, 2012, v. 19, pp. 863–868.
- [12] Udayakumar S., Renuga V., Kavitha K. Synthesis and characterization of Ni – doped ZnO by chemical precipitation method. *International J. of Recent Scientific Research*, 2012, v. 3, pp. 118–122.
- [13] Altintas O., Durucan Y.C. Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method. *J. of Alloys and Compounds*, 2010, v. 506, pp. 944–949.
- [14] Geetha D., Thilagavathi T. Hydrothermal synthesis of nanoZnO structures from CTAB. *Digest J. of Nanomaterials and Biostructures*, 2010, v. 5, no. 1, pp. 297–301.
- [15] Baruah S., Dutta J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2009, v. 10, p. 013001. DOI:10.1088/1468-6996/10/1/013001
- [16] Bechelany M., Amin A., Brioude A., Cornu D., Miele P. ZnO nano-tubes by template-assisted sol–gel route. *J. of Nanoparticle Research*, 2012, v. 14, p. 980. DOI:10.1007/s11051-012-0980-8
- [17] Tomina E.V., Pavlenko A.A., Dmitrenkov A.I, Neminushchaya S.A. Synthesis and properties of nanosized ZnO / wood composite. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*, 2021, v. 23, no. 4, pp. 578–584. DOI:10.17308/kcmf.2021.23/3677
- [18] Dhagea S.R., Pasrichab R. Synthesis of fineparticles of ZnO at 100°C. *J. Materials Letters*, 2005, v. 59, pp. 779–781.
- [19] Ciobanua G., Carjaa G. Structural, electrical and optical properties of thin ZnO films prepared by chemical precipitation. *Superlattices and Microstructures*, 2006, v. 39, pp. 328–333.
- [20] Dmitrenkov A.I, Nikulin S.S., Nikulina N.S., Borovskaya A.M., Nedzelsky E.A. Study of the process of impregnating wood birches spent vegetable oil. *Forest Journal*, 2020, v. 10, no. 2, p. 161. DOI:10.34220 / issn .2222-7962/2020.2/16

- [21] Nikulina N.S., Dmitrenkov A.I., Nikulin S.S. About the possibility of using 1-vinylnaphthalene to modify natural wood. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, v. 595, pp. 012021. DOI:10.1088/1755-1315/595/1/012021
- [22] Khmelev V.N., Khmelev S.S., Golykh R.N., Shalunov A.V. *Ultrazvukovaia cavitatsionnaia obrabotka viazkiikh i dispersnykh zhidkiikh sred* [Ultrasonic cavitation treatment of viscous and dispersed liquid media]. Polzunovskii vestnik [Polzunovsky vestnik], 2014, v. 4, no. 2, pp. 110–115.
- [23] Langendorf G., Aikhler Kh. *Oblagorazhivanie drevesiny* [Wood refining]. Moscow: Lesnaia promyshlennost', 1982, 144 p.
- [24] Antonova G.F., Olkhov Yu.A., Konovalov N.T. *Strukturnie izmeneniia v drevesine duba pod vlianiem ultrazvuka* [Structural changes in oak wood under the effect of ultrasound]. Khimiia rastitelnogo syr'ia [Chemistry of plant raw material], 2014, no. 4, pp. 77–84. DOI:10.14258/jcprm.201404312
- [25] Qu X., Jia D. Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors. J. of Crystal Growth, 2014, v. 311, no. 4, pp. 1223–1228. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2008.11.079
- [26] Zhu Y., Zhou Y. Preparation of pure ZnO nanoparticles by a simple solid-state reaction method. Applied Physics A, 2008, v. 92, no. 2, pp. 275–278. DOI:10.1007/s00339-008-4533-z
- [27] Nikolaeva N.S., Ivanov V.V., Shubin A.A. *Sintez vysokodispersnykh form oksida tsinka: khimicheskoe osazhdenie i termoliz* [Synthesis of highly dispersed forms of zinc oxide: chemical precipitation and thermolysis]. J. of Siberian Federal University. Chemistry, 2010, v. 2, pp. 153–173.
- [28] Matveev N.N., Nguyen H.T., Kamalova N.S., Evsikova N.Y., Chernykh A.S. The wood in the inhomogeneous temperature field: estimation of cellulose structure parameter fluctuations // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics, 2018, t. 11, no. 3, pp. 9–16.

Authors' information

Khodosova Nataliya Anatol'evna [✉] — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, nhodosova@mail.ru

Tomina Elena Viktorovna — Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department of Chemistry of the Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, tomina-e-v@yandex.ru

Novikova Lyudmila Anatol'evna — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, yonk@mail.ru

Dmitrenkov Aleksandr Ivanovich — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of the Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, dmitrenkov2109@mail.ru

Received 20.09.2023.

Approved after review 11.11.2022.

Accepted for publication 25.05.2023.

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