

способности материал переходит из группы Д3 (материалы с высокой дымообразующей способностью) в группу Д2 (материалы с умеренной дымообразующей способностью). По воспламеняемости материал переходит из группы В3 (легковоспламеняемые) в группу В2 (умеренновоспламеняемые). При этом время до воспламенения образца также увеличивается с 15 до 65–90 с в зависимости от вида КОС.

В результате исследования токсичности продуктов сгорания древесины было установлено, что в присутствии разработанных пропиточных составов токсичность продуктов горения (на основании концентрации СО) несколько увеличивается. При этом группа материала по токсичности по ГОСТ 12.1.044–89 продуктов горения не изменяется – Т3 (высокоопасные материалы). Для древесины в присутствии разработанных составов характерно увеличение времени достижения максимальных концентраций СО и СО<sub>2</sub> на 8–10 мин.

В результате проведенных исследований, в качестве основы для разрабатываемого состава была выбрана огнезащитная композиция на основе диметилфосфита и полиэтилгидридсилоксана. На ее основе было разработан состав «Фоккос», на который были выпущены технические условия (ТУ-2345-001-08571133-2009) и отчет по классификационным испытаниям с подтверждением I группы огнезащитной эффективности, а также проведено опытное внедрение на ряде объектов огнезащиты. Сравнение состава «Фоккос» с современными составами с комплексным огнебиовлагозащитным эффектом показало, что разработанный состав является эффективным и по ряду характеристик превосходит современные антипирены с заявленным комплексным эффектом.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Покровская Е.Н. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины / Е.Н. Покровская. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 104 с.
2. Покровская Е.Н. Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементоорганических соединений / Е.Н. Покровская. – М.: Изд-во АСВ, 2009. – 136 с.

УДК 630.815

### ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА ДРЕВЕСИНЫ

**Е.Н. Покровская,**

д-р техн. наук, профессор ФГБОУ ВПО МГСУ, г. Москва, РФ  
*elenapokrovskaya@bk.ru*

*Рассмотрены вопросы физико-химического старения древесины, изменения её химического состава и влияния изменений на пожароопасные свойства древесины.*

Изучение старения древесины является актуальной задачей науки и практики использования древесных материалов. Старение древесины – процесс, связанный с долговечностью изделий и конструкций из древесины, сохранностью памятников деревянного зодчества.

Основным химическим компонентом древесины является целлюлоза, которая составляет структурную основу растительных клеток. Целлюлоза связана водородными связями с макромолекулами лигнина, образуя лигноуглеводный комплекс (ЛУК). ЛУК твердолиственных пород составляет до 80% от массы полимерного композита древесины. Кроме ЛУК в древесине присутствуют полиозы (пентозаны, гексозаны), содержание которых невелико (15–20 %).

Физико-химические процессы старения состоят в изменении структуры и химического состава композита.

Изменение содержания компонентов древесины изучалось методами химического анализа [1]. Исследование проводилось на образцах древесины сосны, взятых с внутренних интерьеров исторических памятников, а также наружных конструкций. Также изучались образцы древесины дуба свайных фундаментов, находящихся в контакте с грунтами. Время эксплуатации исследуемой древесины составляло до 500 лет. Для внутренних конструкций изменение содержания лигнина в древесине стены, в течение 500 лет, не более 5,4 %, содержание целлюлозы изменилось на 3–7 %. В наружных конструкциях содержание целлюлозы уменьшается на 9–10 %. При контакте с грунтами содержание целлюлозы значительно изменяется (10–20 %). Но при этом происходит кальцинирование ЛУК, что обеспечивает сохранение прочности [2]. Через 500 лет в образцах древесины осталось всего 0,52 % пентозанов.

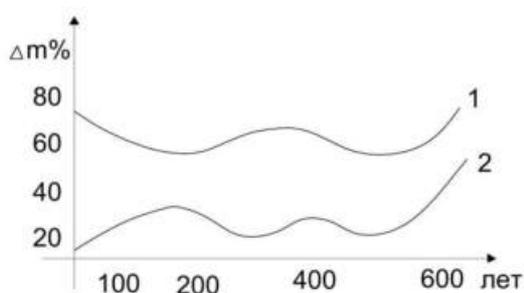
Изучение ИК-спектров образцов древесины памятников деревянного зодчества 1493, 1600, 1699, 1790, 1890, 1876, 1700, 1756 гг. и свежесрубленной древесины показало, что все спектры идентичны. Это свидетельствует об отсутствии химических изменений в древесинном веществе во времени, происходит лишь количественное изменение составляющих, наиболее значительные изменения во времени характерны для пентозанов. Образцы с наименьшим содержанием пентозанов содержат и меньшее ко-

личество целлюлозы. Изменение содержания целлюлозы во времени не прямолинейно, а скорее представляет кривую с max и min.

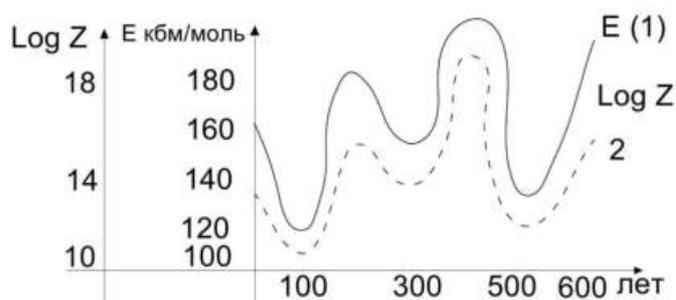
Совмещенные спектры всех изученных образцов древесины памятников практически идентичны. Это свидетельствует об устойчивости ЛУК во времени, в условиях отсутствия постоянного действия влаги и биоразрушителей.

Смоделировать старение полимерного композита можно, изучая термическое разрушение образцов древесины со временем эксплуатации до 500 лет. Термическое разрушение древесины указанных образцов исследовалось с помощью термоаналитического комплекса «DuPont – 9900» в интервале температур 25÷500 °С в токе воздуха, 425÷700 °С в токе азота. Скорость нагревания 20 °С/мин.

На основании данных о терморазложении древесины определены кинетические параметры: энергия активации и  $\log Z$  – величина, пропорциональная энтропии активации, порядок реакции. Зависимость кинетических параметров от времени эксплуатации древесины показана на рис. 2.



**Рис. 1.** Зависимость потери массы при термическом анализе от возраста древесины: кривая 1 – потеря массы образцов в интервале 150–400 °С; кривая 2 – потеря массы образцов в интервале 400–500 °С



**Рис. 2.** Зависимость кинетических параметров терморазложения древесины от времени эксплуатации: 1 – энергия активации кДж/моль; 2 –  $\log Z$

Как видно из рис. 1 и 2 все изученные параметры терморазложения древесины в зависимости от времени эксплуатации имеют циклический характер. Эффективная энергия активации терморазложения имеет максимумы в области 200 и 400 лет эксплуатации и минимумы в области 100, 300 и 500 лет эксплуатации древесины. В точке 200 лет энтропия активации изменяется на два порядка, в точке максимума 400 лет – на пять порядков. Это свидетельствует о значительном изменении доступности компонентов древесины к окислительным и другим химическим процессам в этих условиях. Минимумы энергетических барьеров этих реакций рис. 2 (кривая 1) также соответствуют 200 и 400 лет эксплуатации.

Проведенные количественные определения кинетических параметров древесины в условиях термоокислительного разложения свидетельствует об уязвимости древесины к разложению в первые 100–200 лет эксплуатации.

В первые годы эксплуатации древесина содержит большое количество гемицеллюлоз, которые при нагревании или с течением времени могут превращаться в низкомолекулярные вещества. Энергетический барьер этих реакций окислительно невысок.

Низкомолекулярные продукты разрушения гемицеллюлоз постепенно удаляются с поверхности при вымывании и т.д. Поверхность древесины со временем обогащается устойчивой к разрушению целлюлозой. В одинаковых условиях целлюлоза гидролизуеться в 150–200 раз медленнее, чем гемицеллюлозы [3, 4].

В этот период эксплуатации древесины значительно возрастает энергия активации и энтропия активации рис. 2. Любые химические процессы в том числе и терморазрушение затрудняются. После разрушения целлюлозы начинают разрушаться гемицеллюлозы и процесс повторяется снова.

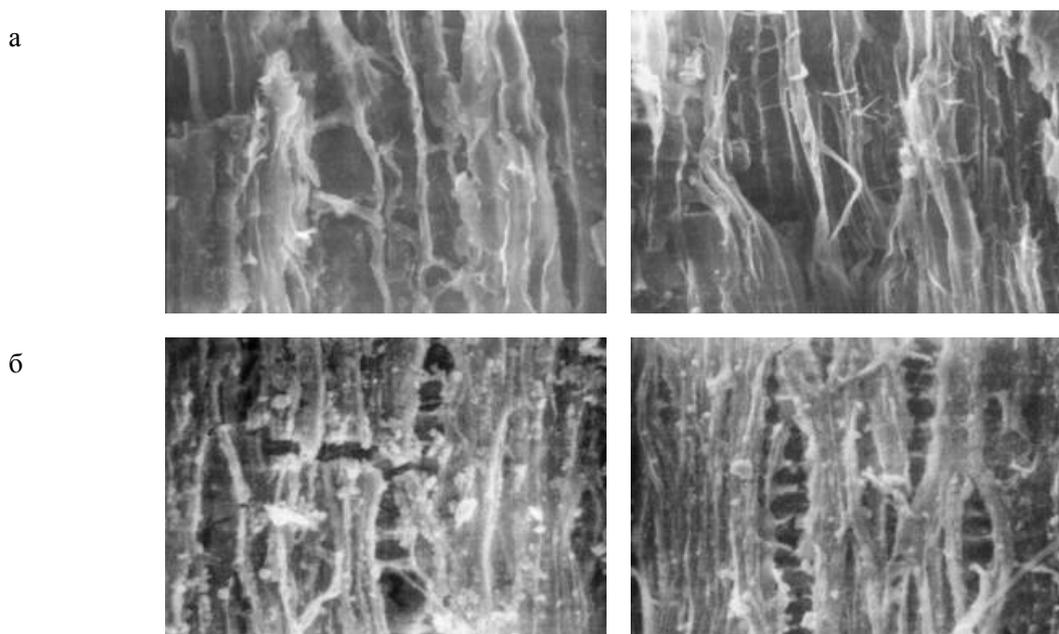
Это обуславливает цикличность изменения всех характеристик и параметров реакций древесины в зависимости от времени эксплуатации. Ранее было показано, что по такому же циклическому закону изменяется плотность древесины, микротвердость и содержание легкогидролизуемых компонентов 2. Шаг кривых изменения свойств древесины в зависимости от времени составляет  $\approx 200$  лет.

Полученные данные по терморазложению древесины показывают что: наиболее легко подвергается терморазложению древесина в первые 50–100 лет эксплуатации и через 300 лет. Наиболее пожароопасны конструкции и изделия из древесины также в первые 50–100 лет эксплуатации и через 300 лет.

Данные по терморазложению древесины в зависимости от времени эксплуатации на протяжении 500 лет получены впервые. Полученные закономерности особенно важны для работ по сохранности памятников деревянного зодчества. Обоснованная экстраполяция полученных данных на процессы, связанные с естественным старением древесины памятников показывает, что наибольшего внимания к биологическим, химическим и другим видам разрушения требуют памятники через 100 и 300 и 500 лет

эксплуатации. В это время энергетические барьеры разрушения древесины, как показали наши исследования, минимальны.

На рис. 3 показано разрушение древесины при уменьшении содержания целлюлозы (а) и в результате биокоррозии.



**Рис. 3.** Разрушение и деформация волокон древесины (а), биокоррозия древесины (б)

Таким образом, разрушение древесины происходит при изменении ЛУК, содержание целлюлозы уменьшается на 9 % и более, а также, при действии биоразрушителей, которые являются катализатором этого процесса.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая. – М.: Экология, 1991.
2. Покровская Е.Н. Химические превращения древесины при длительном контакте с грунтами / Е.Н. Покровская, Г.Н. Кононов, И.Н. Чистов // Лесной журнал. – 2009. – №6. – С. 88–95.
3. Шарков В.И. Гидролизные производства / В.И. Шарков. – М., 1945. – С. 179–182.
4. Термическая устойчивость древесины различной длительности эксплуатации / Е.Н. Покровская, И.И. Пищик, Н.В. Смирнов, Ю.К. Нагановский // Строительные материалы. – 2001. – №9. – С. 34–35.

УДК 630.811:674.032,16(477)

#### ПЛОТНОСТЬ ДРЕВСИНЫ ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ ВИДОВ СОСНЫ В УСЛОВИЯХ ЗАПАДНОГО РЕГИОНА УКРАИНЫ

**В.П. Рябчук,**

докт. с.-х. наук, профессор, заведующий кафедрой ботаники, древесиноведения и недревесных ресурсов леса, Национальный лесотехнический университет Украины (НЛТУ Украины), г. Львов, Украина  
[botforest@ukr.net](mailto:botforest@ukr.net)

**Т.В. Юскевич,**

канд. с.-х. наук, доц. каф. ботаники, древесиноведения и недревесных ресурсов леса НЛТУ Украины, г. Львов, Украина  
[Yuskevich\\_Taras@ukr.net](mailto:Yuskevich_Taras@ukr.net)

*В статье рассматривается плотность и пористость древесины интродуцированных видов сосны (с. Банкса, с. Веймута, с. жесткой с. черной), произрастающих в лесных насаждениях Западного региона Украины.*

Показатель плотности относится к основным характеристикам древесины. Весомое преимущество плотности как показателя качества древесины является ее универсальность. В этом отношении плотность имеет преимущества над другими показателями: ширина годового слоя и процент поздней древесины. Плотность древесины, как показатель качества древесного сырья, имеет ряд преимуществ перед всеми приведенными характеристиками. На основе показателя плотности можно рассчитать содержание сухого вещества в древесном сырье и определить, частично, весовую производительность