



ISSN 1029-5151
ISSN 1029-5143 (online)

The background of the cover features a photograph of several pink flowers in the foreground, with a blurred landscape of water and sky in the background. The flowers are in various stages of bloom, and the overall scene is brightly lit, suggesting a sunny day.

ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

4 • 2023

УДК 674.8:606:(66.022+57.012)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДНО-ГЛИЦЕРИНОВОЙ СМЕСИ И ОПИЛОК ЛИСТВЕННИЦЫ *LARIX SIBIRICA LEDEB (PINACEAE)*© Э.Л. Аким¹, А.А. Пекарец^{1,2}, П.М. Мухина¹, О.А. Ерохина^{1*}, О.В. Федорова¹, С.З. Роговина³, А.А. Берлин³¹ Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: art-stones@bk.ru² ООО «Лесная технологическая компания», поселок Качуг, Иркутская область (Россия)³ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 (Россия)

Изучено взаимодействие эвтектического пластификатора – аквакомплекса «глицерин-вода» с опилками древесины лиственницы двух фракционных составов: тонкой фракции (древесной муки) и грубой фракции (опилок) с размером частиц 1–3 мм. В работе использовались методы оптической микроскопии для изучения поверхностных свойств образцов, измерения динамической вязкости отработанных растворов на вискозиметре Брукфильда; для измерения показателя удержания ВГС применялась модифицированная методика водоудержания по Джайме. Полученные данные сопоставлены с результатами ранее проведенных исследований, в которых было показано, что в структуре древесины лиственницы арабиногалактан (АГ) выполняет функции эвтектического пластификатора и находится в виде аквакомплекса «АГ – вода». Установлено, что количество присоединенного аквакомплекса – «глицерин – вода» к образцам опилок лиственницы соответствует количеству АГ, предварительно экстрагированного из опилок. Процесс замены аквакомплекса «АГ – вода» на аквакомплекс – «глицерин – вода» проанализирован на диаграмме релаксационных состояний «два полимера – растворитель». Экспериментальные результаты интерпретированы на основании полученных ранее данных о влиянии воды и глицерина на релаксационное состояние полимерных компонентов древесины. Продемонстрировано принципиальное отличие двух эвтектических пластификаторов: если при сушке древесины лиственницы разрушение аквакомплекса «АГ – вода» приводит к переводу полимерных компонентов древесины из высокоэластического в стеклообразное состояние, то при использовании аквакомплекса «глицерин – вода» (ВГС) в процессе сушки происходит удаление воды, а остающийся глицерин обеспечивает сохранение полимерных компонентов древесины в высокоэластическом состоянии. Рассмотрены возможные технологические аспекты выявленных закономерностей.

Ключевые слова: арабиногалактан, водно-глицериновая смесь, глицерин, опилки лиственницы, аддитивные технологии, 3D-печать, точка эвтектики, композиционные материалы.

Работа выполнена в рамках Программы «Приоритет 2030» с использованием оборудования ЦКП.

Введение

С проблемой усталостной прочности связаны вопросы морозостойкости деревьев, особенно в условиях Сибири и Дальнего Востока, представленных сибирской и даурской лиственницами [1–3]. Отличительной

Аким Эдуард Львович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии целлюлозных композиционных материалов, e-mail: akim-ed@mail.ru

Пекарец Александр Андреевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии целлюлозных композиционных материалов, e-mail: esrplus@yandex.ru

Мухина Полина Максимовна – магистр кафедры технологии целлюлозных композиционных материалов, e-mail: khoran.apolinariya@mail.ru

особенностью древесины этих пород является высокое содержание в них (от 10 до 30%) водорастворимого полисахарида АГ. Макромолекула АГ имеет высокоразветвленное строение: ее главная цепь состоит из звеньев галактозы, соединенных гликозидными связями, а боковые цепи – из звеньев арабинозы, галактозы и уроновых кислот. АГ способен растворяться в воде, в связи с чем было

Окончание на С. 128.

* Автор, с которым следует вести переписку.

проведено сравнительное изучение релаксационного состояния АГ в живом дереве и после его выделения. В [4, 5] было установлено, что АГ находится внутри капиллярно-пористой структуры древесины лиственницы в виде природного комплекса «АГ–вода», который может быть отжат в виде «сока» [6].

В начале XXI века появились работы, посвященные природным глубоким эвтектическим растворителям и их применению в лесном секторе, в частности проект «Провидес» (Provides) [7], в котором был предложен принципиально новый экологичный процесс делигнификации древесины. Первый такой растворитель, представляющий собой смесь мочевины и хлорида холина, был открыт 20 лет назад [8]. При этом было высказано предположение, что в период нехватки воды растение может производить эвтектический растворитель из доступного твердого материала клеточных стенок растений, поэтому во время мороза или засухи растение получает жидкость из имеющихся в наличии твердых веществ, однако влияние эвтектик на релаксационные состояния полимерных компонентов древесины практически изучено не было.

В ранее проведенных нами исследованиях [1, 2] было установлено, что полисахарид АГ в структуре древесины лиственницы выполняет функции эвтектического пластификатора и находится в виде аквакомплекса «АГ–вода» с точкой эвтектики – 65 °С, обеспечивая тем самым устойчивость деревьев к ветровым нагрузкам в широком температурном диапазоне. Было высказано предположение, что ветроустойчивость связана не только с релаксационными свойствами компонентов древесины, но и со структурой самого дерева, представляющего собой природный жидкостно-наполненный композит [3]. В процессе высыхания ветки деревьев становятся хрупкими и легко ломаются при изгибе, в то время как в живом дереве присутствует сок, который, по-видимому, принимает на себя большие изгибные деформации.

Очевидно, что при низких температурах жидкий сок замерзает, в результате чего происходит охрупчивание веток. Однако в лиственнице в качестве сока выступает являющийся эвтектикой водный раствор АГ, замерзающий при очень низких температурах. При этом необходимо отметить, что особенно интересно устроено ствол дерева, поведение которого носит более сложный характер, чем у ветвей, и напоминает поведение еще одного типа материала, в котором не накапливаются дефекты при деформации, а именно эластомеров и резин, которые при обычных условиях также находятся в высокоэластическом состоянии и имеют очень небольшие времена релаксации. Аналогично устроены мышцы у животных и человека, а также такие искусственные изделия, как шины и другие резиновые материалы [3].

Электронно-микроскопическое исследование древесины лиственницы показало, что предварительное извлечение АГ водой способствует полному раскрытию капиллярно-пористой структуры древесины, причем особенностью лиственницы является очень широкое распределение капиллярно-пористой структуры по диаметру пор, а также большие различия в структуре слоев ранней и поздней древесины.

В этой связи научный и практический интерес представляло проведение исследований по обработке опилок лиственницы другим эвтектическим аквакомплексом – «глицерин – вода» с точкой эвтектики –38,9 °С для придания им новых специфических свойств, что позволит в дальнейшем использовать модифицированные таким образом опилки для создания новых видов композиционных материалов.

Взаимодействие глицерина с целлюлозой изучено достаточно детально и лежит в основе промышленного процесса пластификации гидратцеллюлозной пленки – целлофана; в то же время в литературе имеется ряд работ, посвященных взаимодействию глицерина с древесиной. Так, в [9] рассмотрено взаимодействие глицерина с древесиной березы в условиях диффузионной пропитки с дальнейшей обработкой пропитанных образцов при повышенных температурах и давлении. Установлено проникновение молекул глицерина в клеточную стенку и предложен возможный механизм взаимодействия модификатора с целлюлозой, подтвержденный результатами дериватографических исследований. При изучении влияния предобработки древесных опилок и лигноцеллюлозных отходов глицерином на их ферментативный гидролиз было обнаружено уменьшение содержания лигнина в опилках на 24–34% и повышение эффективности гидролиза [10].

Ерохина Ольга Александровна – заведующая лабораторией кафедры технологии целлюлозных композиционных материалов, e-mail: art-stones@bk.ru
Федорова Олеся Вячеславовна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии целлюлозных композиционных материалов, e-mail: odo.gturp@mail.ru
Роговина Светлана Захаровна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: s.rogovina@mail.ru
Берлин Александр Александрович – доктор химических наук, академик РАН, e-mail: berlin@chph.ras.ru

Цель данной работы – исследование взаимодействия водно-глицериновой смеси (ВГС) и опилок древесины лиственницы *Larix sibirica Ledeb* для направленной модификации их свойств и дальнейшего использования в изготовлении новых материалов: биоразлагаемых композитов для производства пищевой упаковки [11–13], древесно-полимерных композитов [14, 15], а также порошков

для 3D-печати [16, 17]. Для интерпретации полученных данных использованы современные представления о структурных и физико-химических особенностях древесины [18, 19] с учетом последних работ по взаимодействию лиственницы с жидкими системами [20].

Экспериментальная часть

Исследование обработки опилок древесины лиственницы *Larix sibirica Ledeb* проводилось на образцах двух фракционных составов: тонкой фракции (древесной муки), получаемой на коллайдере [2, 6] при реализации инновационной технологии производства древесных брикетов высокой плотности – биотоплива третьего поколения с размером частиц менее 1 мм и грубой фракции (опилок) с размером частиц 1–3 мм. В качестве образцов для исследований использовали опилки двух видов при влажности 7–8%: исходные, содержащие АГ; экстрагированные при температуре 66 °С в течение 21 ч, не содержащие АГ.

Из литературы [9, 10] известно, что увеличение содержания воды резко снижает вязкость ВГС и при содержании воды 30% и глицерина 70% она уменьшается на порядок и более, что оказывает существенное влияние на процесс проникновения жидкости в капиллярно-пористую структуру древесины. В связи с этим для обработки образцов опилок лиственницы использовали ВГС, состоящую из 30% воды и 70% глицерина, при объемном соотношении опилок и ВГС 1 : 6.

Для исследований использовали глицерин с массовой долей основного вещества не менее 99,91% (производитель акционерное общество «Вектон») и дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72).

Процесс взаимодействия ВГС образцов опилок лиственницы оценивали весовым методом на электронных весах серии GH-200 с точностью 0,0001 г. Все идентичные испытания проводили на 10 образцах с последующей статистической обработкой полученных результатов по известной методике [21].

Для изучения процесса взаимодействия образцов опилок лиственницы с ВГС необходимыми и достаточными методами оценки свойств являются: метод микроскопии поверхности (определяли на микроскопе «Миктрон-104» при увеличении $\times 100$); метод измерения насыпной плотности (с помощью свободного заполнения единицы объема образцами опилок лиственницы); метод измерения динамической вязкости отработанных растворов ВГС (на вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO); метод измерения показателя водоудержания по Джайме (на центробежной центрифуге «Sigma 3-16 P»).

Обработку образцов проводили от одного до четырех часов на водяной бане БКЛ–М, комбинированной при температуре 83 °С. Взаимодействие образцов опилок лиственницы с ВГС оценивали путем сопоставления веса исходных и обработанных ВГС образцов.

Методика измерения показателя удержания ВГС образцов опилок лиственницы на лабораторной центробежной центрифуге «Sigma 3-16 P» аналогична определению водоудержания по Джайме на центрифуге. Время центрифугирования составляло 10 мин при стандартной нагрузке 3000г и скорости 4100 оборотах в минуту. Затем образцы опилок лиственницы взвешивали и сушили в сушильном шкафу при температуре $T = 105$ °С до постоянной массы.

Удержание ВГС рассчитывали по формуле

$$WRV = \frac{M_{ц} - M_{а.с.}}{M_{а.с.}} \times 100\%,$$

где $M_{ц}$ – масса образцов опилок после центрифугирования, г; $M_{а.с.}$ – масса абсолютно сухой навески, г.

Как известно, суть определения водоудержания по Джайме (WRV) заключается в определении количества жидкости, удерживаемой образцом целлюлозы при удалении избытка жидкости в условиях центрифугирования. С целью изучения взаимодействия образцов древесной муки и опилок древесины лиственницы и ВГС была проведена модификация данной методики, заключающаяся в использовании вместо воды и других жидких систем.

Относительная погрешность измерений не превышала 5%, а значения границ доверительного интервала при выбранном коэффициенте надежности $\lambda = 0,95$ свидетельствуют о достаточно высокой достоверности измеренных величин.

Результаты исследования и их обсуждение

На рисунке 1 представлены фотографии поверхности образцов опилок лиственницы с АГ и без АГ до (а, б) и после (в, г) их обработки ВГС с содержанием глицерина 70% при температуре $T = 83$ °С в течение 4 ч.

На фотографиях видно, что образцы опилок лиственницы, не содержащие АГ, имеют более темную окраску, чем содержащие АГ, что, вероятно, объясняется термодеструкцией опилок в результате экстракции при длительной водной и температурной обработке.

Данные рисунка 1 (б) также свидетельствуют, что у образца экстрагированных опилок наблюдается более рыхлая поверхность, образующаяся в результате длительной экстракции при выделении АГ. Как следует из рисунков 1 (в) и (г), ВГС образует пленку на поверхности обеих образцов опилок лиственницы. На образцах экстрагированных опилок наблюдается более яркое отражение за счет большего количества находящегося на их поверхности глицерина. Вероятно, это связано с тем, что экстрагированные опилки лиственницы имеют большее свободное капиллярное пространство и большую удельную поверхность.

На рисунке 2 представлены результаты измерения вязкости растворов после обработки двух видов фракций. В ходе обработки образцов древесной муки лиственницы, содержащих АГ, вязкость несколько возрастает во времени (рис. 2а, кривая 1), а затем значения вязкости возвращаются к исходному значению, что, возможно, связано с избирательным поглощением воды из водно-глицериновой смеси.

В ходе обработки экстрагированных образцов древесной муки лиственницы, не содержащих АГ, вязкость в течение первого часа снижается (рис. 2а, кривая 2), а затем ее значения остаются неизменными.

При обработке образцов лиственницы фракции с размерами 1–3 мм, содержащих АГ, вязкость также возрастает со временем (рис. 2б, кривая 1) за счет избирательного поглощения воды из водно-глицериновой смеси.

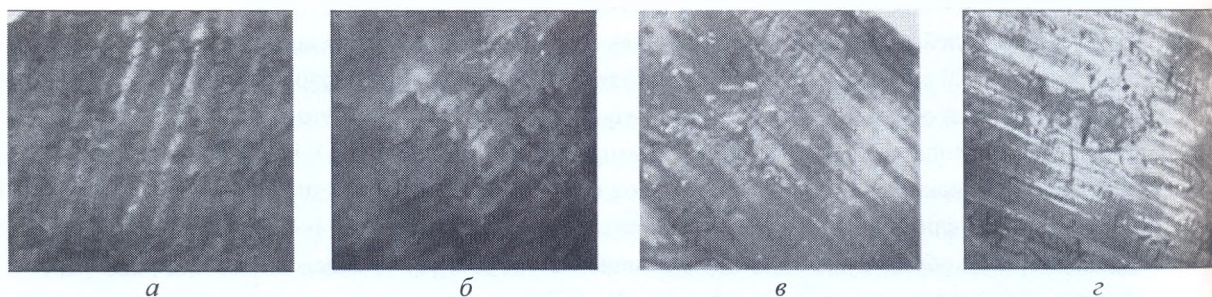


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов опилок лиственницы *Larix sibirica Ledeb (Pinaceae)* до (а, б) и после (в, г) обработки ВГС при увеличении $\times 100$: а, в – образцы с АГ; б, г – образцы без АГ

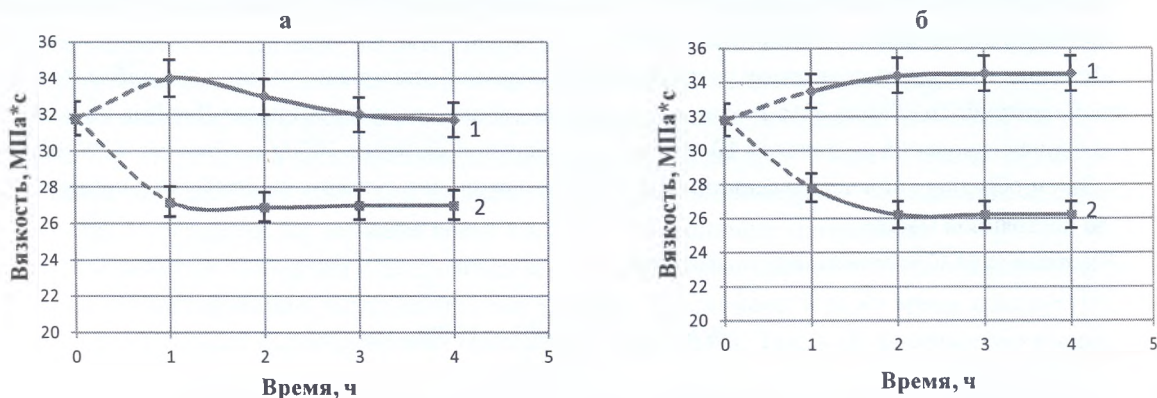


Рис. 2. Вязкость отработанных растворов после обработки образцов лиственницы *Larix sibirica Ledeb (Pinaceae)* ВГС с содержанием глицерина 70%: а – образцы древесной муки, фракции < 1 мм; б – образцы опилок, фракции 1–3 мм; 1 – образцы с АГ; 2 – экстрагированные образцы

Таблица 1. Удержание по Джайме образцами лиственницы *Larix sibirica Ledeb (Pinaceae)* разной фракции ВГС (30% воды и 70% глицерина)

Вид образца		Удержание воды WRV, %	Разница в удержании воды WRV между образцами с АГ и без АГ, %	Удержание ВГС WRV, %	Разница в удержании ВГС WRV между образцами с АГ и без АГ, %
Древесная мука	с АГ	71.1	14.2 \pm 2	84.3	26.3 \pm 2
	без АГ	56.9			
Опилки	с АГ	76.0	19.5 \pm 2	93.4	21.8 \pm 2
	без АГ	56.5			

Вязкость растворов после обработки образцов опилок лиственницы, не содержащих АГ, уменьшается в течение 2 ч (рис. 2б, кривая 2), что, вероятно, связано с большим проникновением глицерина в капиллярно-пористую структуру опилок.

Из данных, приведенных на рисунке, видно, что оптимальное время обработки образцов опилок лиственницы составляет 2 ч, в течение которых происходит достаточно полное замещение природного эвтектического пластификатора «АГ-вода» на эвтектическую водно-глицериновую смесь.

В таблице 1 представлены результаты измерения удержания ВГС по Джайме различными образцами опилок лиственницы, а в таблице 2 представлены рассчитанные значения изменения насыпной плотности опилок, содержащих АГ и экстрагированных образцов после 2 ч обработки.

Результаты исследований удержания ВГС по Джайме у образцов опилок лиственницы различных фракций показывают отличие во взаимодействии ВГС с образцами опилок лиственницы, содержащих АГ, и экстрагированных опилок.

Изучение насыпной плотности опилок различных фракций до обработки ВГС (табл. 2) показало, что для фракций с размерами частиц <1 мм и 1–3 мм, не содержащих АГ, эта величина ниже, чем у образцов, содержащих АГ, что обусловлено изменением их капиллярно-пористой структуры.

Как известно [6], образцы экстрагированных опилок без АГ содержат большее количество пор, образующихся в процессе экстракции АГ и, кроме того, они имеют более раскрытую капиллярно-пористую структуру, чем образцы опилок, содержащих АГ.

Насыпная плотность образцов опилок после обработки ВГС у обеих фракций возрастает почти в два раза, что объясняется увеличением веса образцов опилок за счет присоединившейся ВГС, а также сглаживанием поверхности экстрагированных образцов в результате взаимодействия ВГС с опилками.

Как следует из данных таблиц 1 и 2, количество присоединенной ВГС к образцам опилок лиственницы соответствует количеству АГ, предварительно экстрагированного из опилок, что подтверждает справедливость предполагаемого механизма взаимодействия, определяемого сорбцией ВГС капиллярно-пористой структурой материала. Вероятно, выделенный из структуры древесины лиственницы АГ, находящийся в виде аквакомплекса «АГ – вода», заменяется другим аквакомплексом – «глицерин – вода» (ВГС).

Описанные выше экспериментальные результаты могут быть интерпретированы на основании полученных ранее данных о влиянии воды и глицерина на релаксационное состояние полимерных компонентов древесины [18].

Процесс замены аквакомплекса «АГ – вода» на аквакомплекс – «глицерин – вода» (ВГС) удобно проанализировать на представленной в обобщенном виде и описанной ранее в работах Э.Л. Акима [18] диаграмме состояний «два полимера (П) – растворитель (Р)» (рис. 3). На данном рисунке целлюлоза представлена как компонент А, арабиногалактан – как компонент В.

Как известно, природная древесина имеет влажность 40–50%; причем в случае лиственницы сибирской практически вся эта вода содержится в виде аквакомплекса «АГ-вода». При сушке система при повышении температуры по маршруту 1-2-3-4 проходит по пути 5-6-4. В результате происходит разрушение аквакомплекса «АГ – вода», приводящее к переводу полимерных компонентов древесины из высокоэластического (точка 6) в стеклообразное состояние (точка 1).

При этом принципиальным отличием является то, что при сушке древесины лиственницы разрушение аквакомплекса «АГ – вода» переход полимерных компонентов древесины из высокоэластического в стеклообразное состояние происходит после замены природного комплекса другим аквакомплексом – «глицерин – вода». Таким образом, сушка способствует удалению воды, а остающийся глицерин обеспечивает сохранение полимерных компонентов древесины в высокоэластическом состоянии [18].

Таблица 2. Насыпная плотность образцов опилок лиственницы *Larix sibirica Ledeb (Pinaceae)* до и после обработки ВГС (30% воды и 70% глицерина), ($t = 2$ ч, $T = 83$ °С)

Вид образца		Насыпная плотность, кг/м ³		Изменение насыпной плотности, %
Древесная мука	с АГ	Исходный	200.5	89 ± 2
		Обработанный ВГС	377.5	
	без АГ	Исходный	166.6	98 ± 2
		Обработанный ВГС	330.0	
Опилки	с АГ	Исходный	196.7	73 ± 2
		Обработанный ВГС	340.0	
	без АГ	Исходный	170.1	88 ± 2
		Обработанный ВГС	320.5	

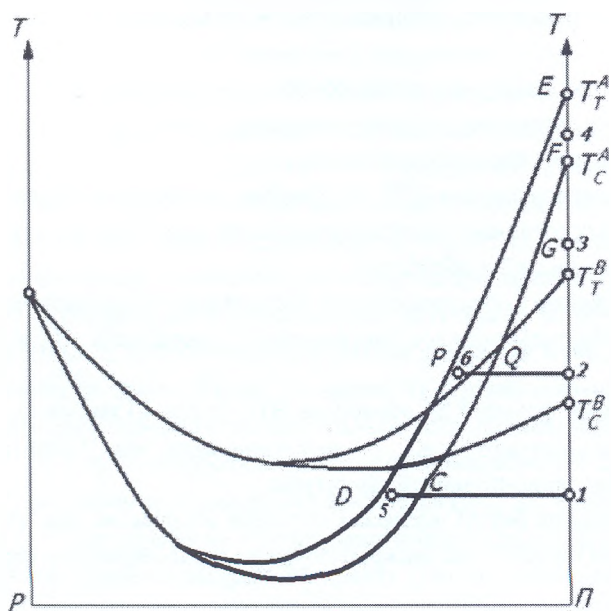


Рис. 3. Диаграмма релаксационных состояний тройной системы: два полимера – растворитель при взаимодействии с водой природного целлюлозного композиционного материалов – лиственницы (компонент А – целлюлоза, компонент В – второй полимер, арабиногалактан): T_C^A и T_C^B – температуры стеклования компонентов А и В, T_T^A и T_T^B – температуры текучести компонентов А и В; ERQF – область взаимодействия второго полимера арабиногалактана, находящегося в вязкотекучем состоянии, с расстеклованной целлюлозой; PQCD – область взаимодействия двух компонентов, находящихся в высокоэластическом состоянии; FQG – область взаимодействия второго полимера, арабиногалактана, находящегося в вязкотекучем состоянии, с целлюлозой, находящейся в стеклообразном состоянии

При анализе полученных результатов целесообразно учитывать как исследования Д. Горинга [19], в которых рассматриваются релаксационные свойства лигнина, так и наши исследования по влиянию на релаксационные состояния полимерных компонентов древесины низкомолекулярных жидкостей [18]. Как известно, природный лигнин в древесине имеет структуру трехмерной сетки, определяющей жесткость матрицы, а сама сетка, образуемая валентными связями между лигнином и нецеллюлозными углеводами, определяет ее эластичность. Проведенное Д. Горингом детальное термомеханическое изучение древесины и ее основных компонентов показало отсутствие в ней температурных переходов, характерных для целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, в связи с чем матрицу необработанной древесины нельзя относить к многофазным системам [19], поэтому обычно имеется в виду лигноуглеводная матрица. Как известно, природный лигнин в древесине имеет структуру трехмерной сетки, обеспечивающей жесткость матрицы, а сама сетка, образуемая валентными связями между лигнином и нецеллюлозными углеводами, определяет ее эластичность. В то же время, как было показано в [4], специфика водорастворимого компонента лиственницы – разветвленного полисахарида АГ, заключается в том, что АГ не встраивается в лигноуглеводную матрицу, а локализован в капиллярно-пористой структуре древесины лиственницы.

Как уже отмечалось выше, принципиальные отличия этих комплексов заключаются в том, что при сушке древесины лиственницы разрушение аквакомплекса «АГ – вода» приводит к переводу полимерных компонентов древесины из высокоэластического в стеклообразное состояние. В описанных выше экспериментах сушка образцов древесины при определении удержания по Джайме осуществлялась при 105 °С. В этих условиях вода достаточно полно удаляется как из аквакомплекса «АГ – вода», так и из заменяющего его другого аквакомплекса – «глицерин – вода». При этом глицерин, имеющий температуру кипения 290 °С, не только остается в капиллярно-пористой структуре древесины, но и является пластификатором аморфных областей ее полимерных компонентов. Специально проведенные эксперименты по пропитке обеззоленного бумажного фильтра аквакомплексом «глицерин-вода» с последующей сушкой при 105 °С до постоянного веса показали, что в его структуре сохраняется 6.0–6.5% глицерина.

Таким образом, исследование взаимодействия водно-глицериновой смеси и опилок древесины лиственницы показывает возможность направленной модификации свойств пластифицированных опилок, что открывает новые перспективы их дальнейшего использования при выделении компонентов лиственницы [20], в частности, изготовлении новых материалов – биоразлагаемых композитов [11–13], а также порошков для 3D-печати изделий конструкционного назначения.

Выводы

1. Изучено взаимодействие системы «глицерин-вода» с опилками древесины лиственницы. Показана возможность замещения в капиллярно-пористой структуре древесины природного эвтектического пластификатора аквакомплекса «арабингалактан – вода» на аквакомплекс «глицерин – вода», также проявляющий свойства эвтектического пластификатора.

2. Установлено принципиальное отличие двух эвтектических пластификаторов, заключающееся в том, что при сушке древесины лиственницы разрушение аквакомплекса «АГ – вода» приводит к переводу полимерных компонентов древесины из высокоэластического в стеклообразное состояние, а при замене природного эвтектического пластификатора комплекса «АГ – вода» на аквакомплекс «глицерин – вода», сушка приводит к удалению воды, а остающийся глицерин обеспечивает сохранение полимерных компонентов древесины в высокоэластическом состоянии.

Список литературы

1. Аким Э.Л., Роговина С.З., Берлин А.А. Усталостная прочность древесины и релаксационное состояние ее полимерных компонентов // Доклады Российской академии наук. Химия. Наука о материалах. 2020. Т. 491. С. 73–76. DOI: 10.31857/S268695352002017X.
2. Аким Э.Л., Пекарец А.А., Роговина С.З., Берлин А.А. Релаксационное состояние древесины и получение целлюлозных композитов энергетического назначения – древесных брикетов и пеллет // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. №3. С. 3–8. DOI: 10.31044/1994-6260-2020-0-9-3-8.
3. Берлин А.А. Об усталостной прочности природных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. №7. С. 2–3. DOI: 10.31044/1994-6260-2019-0-7-2-3.
4. Аким Э.Л. Биорефайнинг древесины // Химические волокна. 2016. №3. С. 4–13.
5. Bocek A.M., Zabialova N.M., Makhotina L.G., Akim E.L. Innovative Technology in Russian Forest Sector – The way to the «green economy» // United Nations Economic Commission for Europe. New York and Geneva. 2012. Pp. 23–30.
6. Pekaretz A., Mandre Y., Vinogradov N., Akim E. Biorefining of larch sawdust producing wood and wood-charcoal briquettes: scientific and technological aspects // Proceedings 27th European Biomass Conference and Exhibition, 27–30 May, 2019. Lisbon, Portugal. Pp. 1887–1889.
7. Provides. Deep Eutectic Solvents for Sustainable Paper Production // Institute for Sustainable Process Technology. The Netherlands. 2018. 22 p.
8. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures // Chem. Commun. 2003. Issue 1. Pp. 70–71.
9. Глазков С.С. Использование глицерина в качестве модификатора и тестирующего агента для древесины // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии. 2008. №1. С. 12–20.
10. Халимова Л.Х., Шакиров А.Н., Скорняков А.Н., Петухова Н.И., Зорин В.В. Исследование влияния предобработки древесных опилок глицерином на их ферментативный гидролиз // Башкирский химический журнал. 2012. Т. 19, №4. С. 10–12.
11. Аким Э.Л., Пекарец А.А., Розова Е.Ю., Курындин И.С., Ельяшевич Г.К. Новые пленочные композиционные материалы на основе арабиногалактана // Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2022. Т. 64, №4. С. 1–7. DOI: 10.31857/S2308112022700055.
12. Роговина С.З., Аким Э.Л., Берлин А.А. Использование природного полисахарида арабиногалактана в композиционных материалах // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. № 3. С. 2–8. DOI: 10.31044/1994-6260-2021-0-3-2-8.
13. Роговина С.З., Аким Э.Л. Новые биоразлагаемые композиционные материалы на основе полимеров различных классов и арабиногалактана из древесины сибирской лиственницы // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы VI Междунар. науч.-техн. конф. посвящ. памяти профессора В.И. Комарова. Архангельск, 2021. С. 197–202.
14. Мороз П.А., Аскадский А.А., Мачеевич Т.А. и др. Древесно-полимерные композиты: структура, свойства и применение: монография. М., 2020. 200 с.
15. Клесов А.А. Древесно-полимерные композиты. СПб., 2010. 756 с.
16. Топтунов Е.А., Севастьянова Ю.В. Порошковые целлюлозные материалы: обзор, классификация, характеристики и области применения // Химия растительного сырья. 2021. №4. С. 31–45. DOI: 10.14258/jcrpm2021049186.
17. Евдокимов Н.В., Мидуков Н.П., Куров В.С., Старицын М.В., Петров С.Н. Исследование микроструктуры волокон в композиции сырья для применения в аддитивных технологиях // Химические волокна. 2022. №3. С. 38–43.
18. Аким Э.Л. Взаимодействие целлюлозы и других полисахаридов с водными системами // Научные основы химической технологии углеводов. М., 2008. 528 с.
19. Горинг Д. Полимерные свойства лигнина и его производных // Лигнины / под ред. К.В. Сарканена и К.Х.М. Людвиг. М., 1975. 629 с.

20. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Выделение дигидрокверцетина и арабиногалактана из древесины лиственницы водно-этанольными растворами // Химия растительного сырья. 2022. №4. С. 107–113. DOI: 10.14258/jcrpm.20220411959.
21. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. М., 1973. 957с.

Поступила в редакцию 22 февраля 2023 г.

После переработки 3 мая 2023 г.

Принята к публикации 20 августа 2023 г.

Для цитирования: Аким Э.Л., Пекарец А.А., Мухина П.М., Ерохина О.А., Федорова О.В., Роговина С.З., Берлин А.А. Исследование взаимодействия водно-глицериновой смеси и опилок лиственницы *Larix Sibirica Ledeb (Pinaceae)* // Химия растительного сырья. 2023. №4. С. 127–135. DOI: 10.14258/jcrpm.20230412586.

Akim E.L.^{1*}, Pekaretz A.A.^{1,2}, Mukhina P.M.¹, Erokhina O.A.^{1**}, Fedorova O.V.¹, Rogovina S.Z.³, Berlin A.A.¹
 INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF WATER-GLYCERIN MIXTURE AND SAWDUST OF LARCH *LARIX SIBIRICA LEDEB (PINACEAE)*

¹ Higher School of Technology and Energy of St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, 4 Ivan Chernykh Str., St. Petersburg, 198095 (Russia), e-mail: art-stones@bk.ru

² LLC «Forest Technology Company», in the village of Kachug, Irkutsk region (Russia)

³ N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow (Russia)

The interaction of the eutectic plasticizer – aqua complex «glycerin – water» with sawdust of larch wood of two fractional compositions was studied: a fine fraction (wood flour) and a coarse fraction (sawdust) with a particle size of 1–3 mm. The methods of optical microscopy were used to study the surface properties of samples, to measure the dynamic viscosity of spent solutions on a Brookfield viscometer; to measure the VGS retention index, a modified Jaime water retention technique was used. The obtained data are compared with the results of previous studies, in which it was shown that arabinogalactan (AG) performs the functions of a eutectic plasticizer in the structure of larch wood and is in the form of an aqua complex «AG–water». It was found that the amount of the attached aqua-complex – «glycerin – water» to the samples of larch sawdust corresponds to the amount of AG previously extracted from sawdust. The process of replacing the aqua-complex «AG – water» with the aqua-complex «glycerin – water» is analyzed on the diagram of relaxation states «two polymers – solvent». The experimental results are interpreted on the basis of previously obtained data on the effect of water and glycerin on the relaxation state of polymer components of wood. The fundamental difference between the two eutectic plasticizers is demonstrated: if, when drying larch wood, the destruction of the aqua-complex «AG – water» leads to the transfer of polymer components of wood from a highly elastic to a glassy state, then when using the aqua-complex «glycerin – water» (VGS), water is removed during drying, and the remaining glycerin ensures the preservation of polymer components of wood in a highly elastic state. The possible technological aspects of the revealed patterns are considered.

Keywords: arabinogalactan, water-glycerin mixture, glycerin, larch sawdust, additive technologies, 3D printing, eutectic point, composite materials.

* Corresponding author.

References

1. Akim E.L., Rogovina S.Z., Berlin A.A. *Doklady Physical Chemistry*, 2020, vol. 491, part 1, pp. 33–35. DOI: 10.31857/S268695352002017X.
2. Akim E.L., Pekarets A.A., Rogovina S.Z., Berlin A.A. *Polym. Sci. Ser. D.*, 2021, vol. 14, no. 1, pp. 102–105. DOI: 10.1134/S19954212211010020.
3. Berlin A.A. *Polym. Sci., Ser. D.*, 2020, vol. 13, no. 1, pp. 57. DOI: 10.1134/S1995421220010062.
4. Akim E.L. *Fibre Chemistry*. 2016, no. 3, pp. 181–190. DOI 10.1007/s10692-016-9765-7.
5. Bocek A.M., Zabalova N.M., Makhotina L.G., Akim E.L. *United Nations Economic Commission for Europe*. New York and Geneva. 2012. Pp. 23–30.
6. Pekarets A., Mandre Y., Vinogradov N., Akim E. *Proceedings 27th European Biomass Conference and Exhibition*, 2019. Lisbon, Portugal. Pp. 1887–1889.
7. Provides. Deep Eutectic Solvents for Sustainable Paper Production // Institute for Sustainable Process Technology. The Netherlands. 2018. 22 p.
8. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. *Chem. Commun.*, 2003, issue 1, pp. 70–71.
9. Glazkov S.S. *Nauchnyy vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Fiziko-khimicheskiye problemy stroitel'nogo materialovedeniya i vysokkiye tekhnologii*, 2008, no. 1, pp. 12–20. (in Russ.).
10. Khalimova L.K.H., Shakirov A.N., Skorniyakov A.N., Petukhova N.I., Zorin V.V. *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal*, 2012, vol. 19, no. 4, pp. 10–12. (in Russ.).
11. Akim E.L., Pekarets A.A., Rozova Ye.YU., Kuryndin I.S., Elyashevich G.K. *Polym. Sci. Ser. A.*, 2022, vol. 64, no. 4, pp. 290–296. DOI: 10.1134/S0965545X22700080.
12. Rogovina C.Z., Akim E.L., Berlin A.A. *Polym. Sci., Ser. D.*, 2021, no. 3, pp. 441–445. DOI: 10.31044/1994-6260-2021-0-3-2-8.
13. Rogovina S.Z., Akim E.L. *Problemy mekhaniki tsellyulozno-bumazhnykh materialov: materialy VI Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. posvyashch. pamyati professora V.I. Komarova*. [Problems of mechanics of pulp and paper materials: materials of the VI International. scientific-technical conf. dedicated in memory of Professor V.I. Komarova]. Arkhangelsk, 2021, pp. 197–202. (in Russ.).
14. Moroz P.A., Askadskiy A.A., Matseyevich T.A. etc. *Drevesno-polimernyye kompozity: struktura, svoystva i primeneniye*. [Wood-polymer composites: structure, properties and application]. Moscow, 2020, 200 p. (in Russ.).
15. Klesov A.A. *Drevesno-polimernyye kompozity*. [Wood-polymer composites]. St. Petersburg, 2010, 756 p. (in Russ.).
16. optunov Ye.A., Sevast'yanova YU.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 31–45. DOI: 10.14258/jcprm2021049186. (in Russ.).
17. Yevdokimov N.V., Midukov N.P., Kurov V.S., Staritsyn M.V., Petrov S.N. *Fibre Chemistry*, 2022, vol. 54, no. 3, pp. 181–184. DOI: 10.1007/s10692-022-10371-w.
18. Akim E.L. *Vzaimodeystviye tsellyulozy i drugikh polisakharidov s vodnymi sistemami. V knige Nauchnyye osnovy khimicheskoy tekhnologii uglevodov*. [Interaction of cellulose and other polysaccharides with aqueous systems. In the book Scientific foundations of chemical technology of carbohydrates]. Moscow, 2008, 528 p. (in Russ.).
19. Goring D. *Polimernyye svoystva lignina i yego proizvodnykh. V knige Ligniny*. [Polymer properties of lignin and its derivatives. In the book Lignins]. Ed. K.V. Sarkanen and K.X.M. Ludwig. Moscow, 1975, 629 p. (in Russ.).
20. Levanskiy V.A., Levanskiy A.V., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2022, no. 4, pp. 107–113. DOI: 10.14258/jcprm.20220411959. (in Russ.).
21. Khimmel'blau D. *Analiz protsessov statisticheskimi metodami*. [Analysis of processes using statistical methods]. Moscow, 1973, 957 p. (in Russ.).

Received February 22, 2023

Revised May 3, 2023

Accepted August 20, 2023

For citing: Akim E.L., Pekarets A.A., Mukhina P.M., Erokhina O.A., Fedorova O.V., Rogovina S.Z., Berlin A.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 4, pp. 127–135. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230412586.