

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ ДРЕВЕСИНЫ БУКА МЕТОДОМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Г.А. ГОРБАЧЕВА, доц., МГУЛ, канд. техн. наук⁽¹⁾,

Б.Н. УГОЛЕВ, проф., МГУЛ, д-р техн. наук⁽¹⁾,

В.Г. САНАЕВ, проф. МГУЛ, д-р техн. наук⁽¹⁾,

С.Ю. БЕЛКОВСКИЙ, асп. МГУЛ⁽¹⁾

gorbacheva@mgul.ac.ru, rector@mgul.ac.ru, belkovskiy@ro.ru

⁽¹⁾ ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет леса»

141005, Московская область, г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д.1

Комплексный биополимер древесины относится к классу функциональных материалов, в частности, к подклассу умных материалов (smart materials). Доминантным признаком умных материалов является эффект памяти формы (ЭПФ). Древесина запоминает две формы – постоянную и временную. Временных форм может быть несколько. Носителями ЭПФ древесины являются квазиостаточные «замороженные» деформации, возникающие под управляющим воздействием нагрузки в процессах сушки и охлаждения древесины и обусловленные временной перестройкой в наноструктуре древесины. Изменения в структуре древесины были исследованы методом термомеханической спектроскопии (ТМС). Получены количественные и молекулярно-релаксационные характеристики древесины образцов строганого шпона из бука при различных проявлениях ЭПФ. Показано, что исходная древесина бука имеет топологически дробную аморфно-кластерную структуру псевдосетчатого строения. При образовании замороженных деформаций происходят изменения в системе межмолекулярных взаимодействий (в первую очередь в сетке водородных связей), наблюдается существенная трансформация топологической структуры древесины, она становится триблочной. В древесине бука появляется высокотемпературный аморфный блок псевдосетчатого строения. При восстановлении начальной формы наблюдается исчезновение замороженных деформаций. При этом происходит полная структурная деградация высокотемпературного блока, восстанавливается исходная дробная структура древесины с некоторыми количественными изменениями молекулярно-релаксационных характеристик. Метод ТМС позволяет определить долю эластически активных цепей, участвующих в формировании замороженных деформаций. Данный метод является одним из способов характеристики эффекта памяти древесины, позволяющих проследить влияние деформационных превращений на характер межмолекулярного взаимодействия и межцепную организацию полимеров древесины.

Ключевые слова: умный материал, характеристика, эффект памяти формы древесины, термомеханическая спектроскопия, трансформация топологической структуры древесины

Комплексный биополимер древесины относится к классу функциональных материалов, в частности, к подклассу умных материалов (smart materials). Доминантным признаком умных материалов является эффект памяти формы (ЭПФ) [8, 15]. Древесина запоминает две формы – постоянную и временную. Временных форм может быть несколько, древесина проявляет многоформовый эффект памяти. Эффект памяти древесины основан на квазиостаточных «замороженных» деформациях. Они были экспериментально обнаружены Б.Н. Уголевым в начале 1960-х при сушке закрепленного образца [7]. Замороженные деформации возникают под управляющим воздействием нагрузки в процессах сушки и охлаждения древесины и обусловлены временной перестройкой в наноструктуре древесины. Для характеристики данного эффекта нами ранее были проведены исследования деформационных превращений, визуа-

лизация и квантификация с использованием показателей для полимеров с эффектом памяти формы [5, 6, 8, 14, 15].

Исследования изменений в структуре древесины для выявления компонентов, ответственных за формирование временной формы, восстановления постоянной формы, образования замороженных деформаций, необходимы для более полной характеристики эффекта памяти. Древесное вещество можно представить как композиционный материал, состоящий из микрофибрилл целлюлозы, внедренных в лигнин-гемицеллюлозную матрицу [9]. Пространственная структура матрицы является суперпозицией трех взаимопроницающих сеток: Н-сетки, образуемой лигнином и углеводами за счет водородных связей и сил физического взаимодействия; ЛУ-сетки, образуемой валентными связями между лигнином и гемицеллюлозами (в основном сложноэфирными связями между

лигнином и полиуронидами); Л-сетки, образуемой трехмерной разветвленной структурой лигнина (включая лабиринтные структуры – механические зацепления сегментов разветвленных макромолекул).

Ранее в наших исследованиях совместно с ИФТТ РАН [3] методом ИК-спектроскопии было показано, что сушка нагруженной древесины березы привела к изменениям, в первую очередь, в аморфных областях целлюлозы, а также в системе водородных связей древесины. A.L. Sisson, A. Lendlein [13] отмечают, что архитектура сеток химических или физических связей формирует основу эффекта памяти формы в полимерах. Сетки ковалентных или физических связей инициируют переключение в полимере при переходе от временной формы к постоянной. В работе [11] для выяснения механизма эффекта памяти были проведены эксперименты по наноиндентированию. Авторы полагают, что гемицеллюлозы отвечают за механизм фиксации формы, а лигнин – восстановления формы. Однако данное предположение носит дискуссионный характер и необходимы дополнительные исследования в данной области.

Метод термомеханической спектроскопии (ТМС), разработанный в институте химической физики РАН, базируется на термомеханическом анализе полимеров и позволяет осуществлять комплексное молекулярно-релаксационное (топологическое) тестирование полимеров любой структуры и строения [1, 12]. Использование данного метода для анализа матрицы древесины, содержащей гемицеллюлозы и лигнин, без применения растворителей и проведения многостадийных операций перевода целлюлозы в растворимое состояние, упрощает анализ. Термомеханические кривые (ТМК) древесины сняты в методическом варианте ТМС при взаимно перпендикулярной ориентации векторов приложения термомеханической нагрузки и оси направления волокон в температурном интервале сканирования от -100 до 300 °C.

Для исследований использовались образцы строганого шпона из древесины бука лесного (*Fagus sylvatica* L.) размерами

$250 \times 15 \times 0,6$ мм (длина×ширина×толщина). Вид образцов, процедура испытаний приведены в табл. 1. Эксперименты проводились в направлении вдоль волокон, чтобы исключить из рассмотрения деформационные превращения, обусловленные замороженной усушкой [2, 4]. Релаксационные параметры, фазовое состояние и молекулярные характеристики фрагментов макромолекул в структуре топологических блоков древесины были определены для комплекта образцов [10].

Исходная древесина бука имеет топологически диблочную аморфно-кластерную структуру псевдосетчатого строения с соотношением блоков $0,76 : 0,24$ (рис. 1). В результате изгиба и последующей сушки образец принимает временную форму, образуются замороженные деформации. При этом происходит существенная трансформация топологической структуры, она становится триблочной. В древесине бука появляется высокотемпературный аморфный блок псевдосетчатого строения $T_g = 19$ °C (средневесовая $M'_{sw} = 4640$ и среднечисловая $M'_{cn} = 2790$ молекулярные массы в блоке, коэффициент полидисперсности $K = 1,66$). Весовые доли низко- и высокотемпературного аморфных и кластерных блоков соотносятся как $0,26:0,3:0,4$. В древесине бука в аморфном блоке значительно снижаются молекулярные массы, что может свидетельствовать о разрушении трехмерных сеток, образуемых лигнином и гемицеллюлозами. В кластерном блоке повышается температура начала сегментальной релаксации в кластере, почти в два раза увеличивается молекулярная масса закластеризованных цепей. При этом доля более упорядоченного кластерного блока увеличивается. Переход при 19 °C, установленный методом ТМС для древесины бука, можно объяснить колебаниями освободившихся ОН-групп после разрыва слабых Н-связей в компонентах древесины [10].

При возвращении начальных условий происходит исчезновение замороженных деформаций, постоянная форма восстанавливается. Однако полного восстановления начальной формы не наблюдается из-за возникновения пластических деформаций. При

Характеристика образцов
Characterization of samples

№ образца	1-Бк-140	1-Бк-142	1-Бк-143
Форма Образца	Постоянная форма 	Временная форма 	Восстановленная форма 
Процедура испытаний	Перед испытаниями	Деформирование при определенных условиях Увлажнение при $t = 80^\circ\text{C}$ до $W_n > 100\%$, изгиб, сушка под нагрузкой при $t = 80^\circ\text{C}$ до $W_k \approx 9\%$, разгрузка	Возвращение начальных условий Увлажнение при $t = 80^\circ\text{C}$ до $W_n > 100\%$, изгиб, сушка под нагрузкой при $t = 80^\circ\text{C}$ до $W_k \approx 9\%$, разгрузка, повторное увлажнение при $t = 80^\circ\text{C}$ до $W_n > 100\%$, сушка до влажности $W_k \approx 9\%$
Деформация образца	$\varepsilon = 0$	$\varepsilon = \varepsilon_s = \varepsilon_f + \varepsilon_p$, где ε_f – замороженная деформация;	$\varepsilon = \varepsilon_p$ ε_p – пластическая деформация

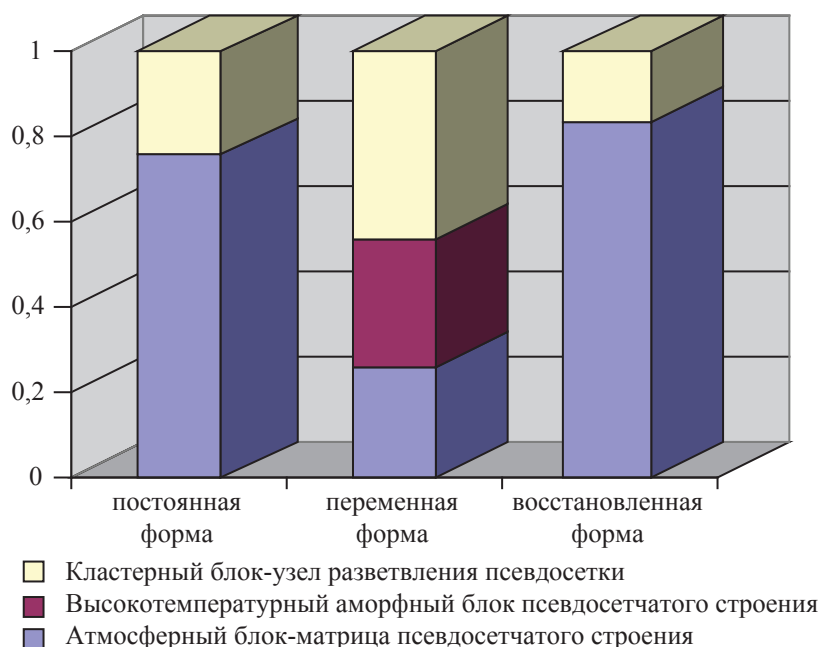


Рисунок. Трансформация топологической структуры древесины бука при проявлении эффекта памяти формы

Figure. The transformation of the typological structure of beech wood with the manifestation of the shape memory effect

этом происходит полная структурная деградация высокотемпературного блока, восстанавливается исходная диблочная структура с некоторыми количественными изменениями молекулярно-релаксационных характеристик. В древесине бука увеличивается доля аморфного блока, снижается геометрический свободный объем V_f . В кластерном блоке отмечается значительное снижение

молекулярной массы закластеризованных фрагментов цепей при увеличении температуры начала сегментальной релаксации в кластере T_{cl} и температуры начала молекулярного течения T_f .

Таким образом, методом термомеханической спектроскопии получены количественные и молекулярно-релаксационные характеристики древесины при различных

проявлениях эффекта памяти. При образовании и исчезновении замороженных деформаций, являющихся носителями эффекта памяти, происходят изменения в системе межмолекулярных взаимодействий (в первую очередь, в сетке водородных связей) наблюдается существенная трансформация топологической структуры древесины. Метод ТМС позволяет определить долю эластически активных цепей, участвующих в формировании замороженных деформаций. Формирование высокотемпературного аморфного блока псевдосетчатого строения происходит из-за изменений в аморфном блоке – матрице псевдосетчатого строения и кластерного блок-узла разветвления псевдосетки. Данный метод является одним из способов характеристики эффекта памяти древесины, позволяющих проследить влияние деформационных превращений на характер межмолекулярного взаимодействия и межцепную организацию полимеров древесины.

Библиографический список

1. Пат. 1763952 Российская Федерация, МПК G 01 N 21/00. Способ определения молекулярно-массового распределения полимеров / Ольхов Ю.А., Иржак В.И., Батуринов С.М.; заявитель и патентообладатель Отд-ние ин-та хим. физики АН СССР. – № 4767397/05 ;заявл. 27.10.89; опубл. 23.09.1992, Бюл. № 35.
2. Санаев, В.Г. Изменение усушки древесины при развитии сушильных напряжений / В.Г. Санаев, Б.Н. Уголев, В.П. Галкин и др. // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2015. – Т. 19. – № 1. – С. 54–58.
3. Уголев, Б.Н. Изменение наноструктуры древесины при влагозадержанных деформациях / Б.Н. Уголев, В.П. Галкин, Г.А. Горбачева и др. // Сб. Научные труды МГУЛ, вып. 338 «Технология и оборудование для переработки древесины». – М.: МГУЛ, 2007. – С. 9–16.
4. Уголев, Б.Н. Исследование влияния уровня нагрузки и влажности на величину замороженной усушки древесины / Б.Н. Уголев, В.П. Галкин, А.А. Калинина // В сборнике: Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса, ФГБОУ ВПО «Костромской государственной технологической университет», 2012. – С. 42.
5. Уголев, Б.Н. Многоформный эффект памяти древесины / Б.Н. Уголев, Г.А. Горбачева, С.Ю. Белковский // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2014. – № 2(101). – С. 62–66.
6. Уголев, Б.Н. Экспериментальное исследование показателей эффекта памяти древесины / Б.Н. Уголев, Г.А. Горбачева, С.Ю. Белковский // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2014. – № 2(101). – С. 66–69.
7. Уголев, Б.Н. Метод исследования реологических свойств древесины при переменной влажности / Б.Н. Уголев // Заводская лаборатория. – 1961. – № 27(2). – С. 199–203.
8. Уголев, Б.Н. Наноструктурные изменения древесины как природного «умного» материала. Нанотехнологии и наноматериалы в лесном комплексе: монография / Б.Н. Уголев. – М.: МГУЛ, 2011. – С. 52–73.
9. Эриньш, П.П. Строение и свойства древесины как многокомпонентной полимерной системы / П.П. Эриньш // Химия древесины. – 1977. – №1. – С. 8–25.
10. Gorbacheva G.A., Olkhov Yu.A., Ugolev B.N., Belkovskiy S.Yu. Research of Molecular-Topological Structure at Shape-Memory Effect of Wood// Proc. of the 57th Int. Convention of SWST «Sustainable Resources and Technology for Forest Products», Zvolen, Slovakia, 2014, pp. 187-195.
11. Jakes J. E., Nayomi N., Zelinka S., Stone D. Water-activated, Shape Memory Twist Effect in Wood Slivers as an Inspiration for Biomimetic Smart Materials// Proc. of Int. Conference on Nanotechnology for Renewable Materials. – Quebec, Canada: 2012.
12. Olkhov Yu.A., Jurkowski B. On the more informative version of thermomechanical analysis at compression mode// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2005. – V. 81. – № 3. – pp. 489 – 500.
13. Sisson A.L., Lendlein A. Advances in actively moving polymers. Macromol. Mater. Eng. 2012, 297. – pp. 1135–1137.
14. Ugolev B., Gorbacheva G., Belkovskiy S. Quantification of wood memory effect/ B. Ugolev// Proc. 2012 IAWS «Wood the Best Material for Mankind» and the 5th International Symposium on the «Interaction of Wood with Various Forms of Energy». – Zvolen, Slovakia: 2012. – pp. 31–37.
15. Ugolev B. N. Wood as a natural smart material. Wood Science and Technology. Journal of the International Academy of Wood Science, (2014) vol. 48, Number 3, pp.553–568. DOI 10.1007/s00226-013-0611-2.

CHARACTERIZATION OF THE SHAPE MEMORY EFFECT OF BEECH WOOD BY THE METHOD OF THERMOMECHANICAL SPECTROMETRY

Gorbacheva G.A., Assoc. Prof. MSFU, Ph.D. (Tech.)⁽¹⁾; **Ugolev B.N.**, Prof. MSFU, Dr. Sci. (Tech.)⁽¹⁾; **Sanaev V.G.**, Prof. MSFU, Dr. Sci. (Tech.)⁽¹⁾; **Belkovskiy S.Yu.**, MSFU⁽¹⁾

gorbacheva@mgul.ac.ru, rector@mgul.ac.ru, belkovskiy@ro.ru

⁽¹⁾ Moscow State Forest University (MSFU), 1st Institutskaya st., 1, 141005, Mytischki, Moscow reg., Russia

Wood is a complex of biopolymers, it belongs to the class of functional materials, in particular, subclass of smart materials. The dominant feature of smart materials is a shape memory effect (SME). Wood can remember the two forms: permanent and temporary, the latter can be several. The frozen strains are the carriers of shape memory effect of wood. They are the result of temporary reconstruction of wood nanostructure. It takes place under the controlling load influence while wood stiffness increases at drying or cooling. Some changes in wood structure due to the shape memory effect were detected by the

method of the thermomechanical spectrometry (TMS). Relaxation parameters, phase state and molecular characteristics of the fragments in the structure of macromolecules topological blocks of wood were determined for beech sliced veneer samples at SME. It was shown that the original beech wood has topologically diblock amorphous-cluster structure of the pseudonetwork structure. During the formation of frozen strains some changes in the intermolecular interactions (primarily in the network of hydrogen bonds) take place, the significant transformation of the topological structure of the wood is observed because it becomes triblock. In beech wood a high-temperature amorphous block of pseudonetwork structure is formed. At recovering the permanent shape, the disappearing of the frozen strains is observed. A complete structural degradation of the high-temperature amorphous block of pseudonetwork structure takes place. The initial diblock structure of beech wood with some quantitative changes of molecular relaxation characteristics is restored. The method of TMS allows to determine the ratio of elastic active chains involved in the formation of the frozen strains. TMS is one of methods of characterization of shape memory effect of wood which makes it possible to research the influence of deformative conversions on intermolecular interaction and interchain organization of polymers.

Keywords: a smart material, characterization, the shape memory effect of wood, thermomechanical spectrometry, the transformation of the topological structure of wood.

References

1. Pat. 1763952 Rossiyskaya Federatsiya, MPK G 01 N 21/00. *Sposob opredeleniya molekulyarno-massovogo raspredeleniya polimerov* [Method for determining the molecular weight distribution of polymers] Ol'khov Yu.A., Irzhak V.I., Baturin S.M.; zayavitel' i patentoobladatel' Otd-nie in-ta khim. fiziki AN SSSR. № 4767397/05 ; zayavl. 27.10.89 ; opubl. 23.09.1992, № 35.
2. Sanaev V.G., Ugolev B.N., Galkin V.P., Kalinina A.A., Aksenov P.A. *Izmenenie usushki drevesiny pri razvitii sushil'nykh napryazheniy* [Change of wood shrinkage at the development of drying stresses]. Moscow state forest university bulletin – Lesnoy vestnik. 2015. T. 19. № 1. pp. 54–58.
3. Ugolev B.N., Galkin V.P., Gorbacheva G.A., Aksenov P.A., Bazhenov A.V. *Izmenenie nanostruktury drevesiny privlagozaderzhannykh deformatsiyakh* [Change the nanostructure of wood in moisture delayed deformations] Sb. nauchnyetrudyy MGUL, V. 338 Tekhnologiya i oborudovanie dlya pererabotki drevesiny [Coll. MSFU Proceedings, vol. 338 Technology and equipment for wood processing]. Moscow: MGUL, 2007. pp. 9-16.
4. Ugolev B.N., Galkin V.P., Kalinina A.A. *Issledovanie vliyaniya urovnya nagruzki i vlazhnosti na velichinu zamorozhennoy usushki drevesiny* [Study of the influence of load level and moisture content on the value of the frozen shrinkage of wood]. Aktual'nye problemy i perspektivy razvitiya lesopromyshlennogo kompleksa, Kostromskoy gosudarstvennyy tekhnologicheskyy universitet [Proc. International scientific and technical conference devoted to the 50th anniversary of mechanical wood technology department of KSTU «Actual problems and development prospects of forest industry complex»]. 2012. 42 p.
5. Ugolev B.N., Gorbacheva G.A., Belkovskiy S.Yu. *Mnogoformovyy effekt pamyati drevesiny* [The multi-shape memory effect of wood]. Moscow state forest university bulletin – Lesnoy vestnik. 2014. № 2 (101). pp. 62-66.
6. Ugolev B.N., Gorbacheva G.A., Belkovskiy S.Yu. *Eksperimental'noe issledovanie pokazateley effekta pamyati drevesiny* [Experimental investigation of the wood memory effect quantities]. Moscow state forest university bulletin – Lesnoy vestnik. 2014. № 2 (101). pp. 66-69.
7. Ugolev B.N. *Metod issledovaniya reologicheskikh svoystv drevesiny pri peremennoy vlazhnosti* [Method of investigation of the rheological properties of wood at variable moisture content] Zavodskaya laboratoriya [Factory Laboratory]. Moscow: 1961. 27(2). pp. 199-203.
8. Ugolev B.N. *Nanostrukturnye izmeneniya drevesiny kak prirodnogo «umnogo» materiala* [Nanostructured changes in wood as a natural «smart» material] monograph: Nanotekhnologii i nanomaterialy v lesnom komplekse [Nanotechnology and nanomaterials in the forest complex – monograph]. Moscow: MGUL, 2011. pp. 52-73.
9. 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]. Moscow: 1977. №1. pp. 8-25.
10. Gorbacheva G.A., Olkhov Yu.A., Ugolev B.N., Belkovskiy S.Yu. Research of Molecular-Topological Structure at Shape-Memory Effect of Wood. Proc. of the 57-th Int. Convention of SWST «Sustainable Resources and Technology for Forest Products», Zvolen, Slovakia, 2014, pp. 187-195.
11. Jakes J.E., Nayomi N., Zelinka S., Stone D. Water-activated, Shape Memory Twist Effect in Wood Slivers as an Inspiration for Biomimetic Smart Materials. Proc. of Int. Conference on Nanotechnology for Renewable Materials. Quebec, Canada: 2012.
12. Olkhov Yu.A., Jurkowski B. On the more informative version of thermomechanical analysis at compression mode. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2005. V. 81. № 3. pp. 489-500.
13. Sisson A.L., Lendlein A. Advances in actively moving polymers. Macromol. Mater. Eng. 2012, 297. pp. 1135-1137.
14. Ugolev B., Gorbacheva G., Belkovskiy S. Quantification of wood memory effect/ B. Ugolev// Proc. 2012 IAWS «Wood the Best Material for Mankind» and the 5th International Symposium on the «Interaction of Wood with Various Forms of Energy». Zvolen, Slovakia: 2012. pp. 31-37.
15. Ugolev B.N. Wood as a natural smart material. Wood Science and Technology. Journal of the International Academy of Wood Science, (2014). V. 48, Number 3, pp. 553-568. DOI 10.1007/s00226-013-0611-2.