Козлов В.А.¹, Кистерная М.В.², Шапченкова О. А.³
Термогравиметрический анализ образцов ископаемой древесины

¹*Институт леса Карельского Научного Центра РАН*

²*Музей-заповедник «Кижы»*

(Россия, Петрозаводск)

³*Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН – обособленное подразделение*

ФИЦ КНЦ СО РАН

(Россия, Красноярск)

doi:10.18411/spc-12-12-2017-14

idsp: 000001:spc-12-12-2017-14

Аннотация

Исследована древесина сосны обыкновенной (XIV-XIX вв.) и дуба черешчатого (XII в.) после длительной выдержке в анаэробных условиях. Выявлено, что для ископаемой древесины характерна более высокая доля остаточной массы после термодеструкции. Показано, что метод термогравиметрии является перспективным для изучения изменений, произошедших в структуре ископаемой древесины.

Ключевые слова: ископаемая (археологическая) древесина, *Pinus sylvestris* (L.), *Quercus robur* L., термогравиметрический анализ

Abstract

The wood of Scots pine (XIV-XIX cc.) and oak wood (XII c.) was studied after prolonged aging under anaerobic conditions. It was revealed that fossil wood is characterized by a higher proportion of residual mass after thermal degradation. It is shown that the method of thermogravimetry is quite promising for studying the changes that have occurred in the structure of fossil wood.

Key words: fossil (archaeological) wood, *Pinus sylvestris* (L.), *Quercus robur* L., thermogravimetric analysis

Древесина достаточно хорошо сохраняется в анаэробных условиях. Однако даже в отсутствие кислорода целлюлоза и гемицеллюлозы разрушаются эрозионными бактериями [1]. В данном процессе затрагивается и лигнин, процесс деградации которого изучен недостаточно [2, 3]. В результате образуется пористая и хрупкая структура, с небольшим количеством полисахаридов и состоящая в основном из остаточного лигнина, который легко разрушается в процессе высыхания.

В последнее время для изучения процесса деструкции древесины в анаэробных условиях активно применяются современные высокотехнологичные методы – такие как ядерно-магнитная спектроскопия, газовая хроматография и масс-спектрометрия, гель-хроматография [3, 4].

Достаточно эффективны для изучения изменений, произошедших в структуре ископаемой древесины методы, основанные на термической деструкции при программировании температуры нагрева в окислительной и инертной средах [5, 6]. Их достоинством является отсутствие специальной подготовки образца и незначительное количество материала, требуемого для анализа.

Целью данного исследования являлась оценка потенциала термогравиметрического анализа для изучения изменений, произошедших в структуре древесины, после длительной экспозиции в анаэробных условиях.

Объекты и методы

В рамках исследования изучались образцы ископаемой древесины из раскопов в г. Великий Новгород (Рисунок 1). Возраст образцов был определен методом дендрохронологии. Четыре образца древесины сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L.

(№ 1-4) относились к XIV, XVI и XIX вв., образец, древесины дуба черешчатого *Quercus robur* L. (№ 5) – к XII в.

Рисунок 1. Образцы ископаемой древесины.

В лаборатории образцы измельчались и анализировались методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью приборов TG 209 F1 и DSC 204 F1 («NETZSCH», Германия). Анализ проводился в атмосфере воздуха при следующих условиях. ТГ: скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ от 25 до 750°C , скорость потока защитного и продувочного газов $20\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$; масса образца 4.56–8.59 мг, тигель платиновый. ДСК: скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ от 25 до 590°C , скорость потока защитного и продувочного газов $20\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$; масса образца 0.36 – 0.61 мг, тигель алюминиевый с перфорированной крышкой; эталон – пустой алюминиевый тигель. Калибровка TG 209 F1 и DSC 204 F1 осуществлялась по инструкции и с использованием реперных веществ, прилагаемым к приборам.

Обработка результатов измерений осуществлялась с помощью пакета программ, поставляемого с приборами – «NETZSCH Proteus Thermal Analysis 4.8.4».

Результаты и обсуждение

Термическое разложение древесины в атмосфере воздуха (ДСК) проходило в две последовательные стадии, сопровождающиеся поглощением и выделением тепла. У всех образцов отмечался эндотермический процесс, обусловленный удалением гигроскопической воды (при температуре до 150 (180°C)), и экзотермический процесс термического разложения гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина (в интервале 225 – 325 , 305 – 375 и 250 – 500°C соответственно). При этом интервалы термодеструкции компонентов древесинного вещества, частично перекрывались.

Результаты ТГ свидетельствуют, что для всех анализируемых образцов древесины сосны доля остаточной массы после термодеструкции была значительно выше, чем для современной древесины этой породы ($0,26\%$) [7]. Это указывает на существенную долю минеральных веществ в образцах. Для образцов с более длительной экспозицией этот показатель был заметно выше (Таблица 1).

Образцы древесины сосны с различным временем экспозиции в анаэробных условиях существенно различались между собой по форме кривых ДТГ, температуре и потере массы. Отмечалась меньшая термическая устойчивость образцов, датированных XIV в. При этом потеря массы углеводной компоненты (гемицеллюлозы, целлюлоза) древесины этих образцов была на 8 – 13% меньше, чем для образцов, датированных XIX и XVI в. соответственно. Температура максимальной скорости потери массы, соответствующей термодеструкции основной части лигнина, для образцов XIV в. была на 11 – 22°C ниже, по сравнению с древесиной меньшей выдержки.

Таблица 1

Стадии (ΔT , °C) и потеря массы (ПМ, %) при термическом разложении древесины

Обр. №	ΔT тпика, °C	ΔT тпика, °C	ΔT тпика, °C	ΔT тпика, °C	ΔT тпика, °C	ПМ, %
1	<u>25-181</u> 39	<u>181-370</u> 326	<u>370-500</u> 434			3,75
2	<u>25-180</u> 52	<u>180-369</u> 330	<u>369-520</u> 437			4,04
3	<u>25-150</u> 63	<u>150-359</u> 322	<u>359-424</u> 415	<u>424-513</u> 493		5,86
4	<u>25-160</u> 56	<u>160-364</u> 325	<u>364-478</u> 423	<u>478-511</u> перегиб 482	<u>511-660</u> 614	5,91
5	<u>25-179</u> 66	<u>179-360</u> (пер.282) 315	<u>360-460</u> 383	<u>460-559</u> 493	<u>559-649</u> 616	7,38

Разложение ароматической компоненты древесинного вещества образцов после длительной экспозиции происходило в несколько стадий и с бóльшей потерей массы. При этом температура максимальной скорости потери массы ароматической составляющей была на 19°C ниже, по сравнению с образцами меньшей выдержки, что указывает на большую термолабильность основной массы ароматической компоненты древесины.

Результаты ДСК свидетельствуют, что термическая деструкция лигнина образцов XIV в. протекала в несколько стадий и с бóльшим тепловым эффектом по сравнению с образцами XIX и XVI в. (Таблица 2). По-видимому, это вызвано тем, что в процессе длительной экспозиции происходит окисление и деполимеризация лигнина, сопровождающаяся снижением содержания димеров лигнина [2, 5].

Таблица 2

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии образцов древесины

Образец	тпика1, °C	-Q1, Дж/г	тпика2, °C	тпика3,4, °C	Qt2+t3+t4, кДж/г *
№1	50,0	133,8	340,0; 345,5	460,6	8,9
№2	49,1	176,0	перегиб 340,9; 347,8	перегиб 426,5; 450,5	10,8
№3	42,6	79,1	перегиб 331,7	437,3; 495,9	13,1
№4	52,0	109,0	348,9	443,5; перегиб 475,6; 494,5	12,6
№5	53,3	153,7	343,4	411,7; 497,2	12,6

Древесина дуба характеризовалась наличием плеча на кривой ДТГ с точкой перегиба при 282°C, что, вероятно, обусловлено деструкцией термолабильных компонентов – гемицеллюоз. Известно, что древесина лиственных содержит больше гемицеллюлоз, чем хвойных. Разложение ароматической составляющей протекает в несколько стадий (суммарная потеря массы составляет 22,21 %), что свидетельствует о гетерогенности образца. Образец ископаемой древесины характеризуется большой долей минеральных веществ (остаточная масса 7,38 %), что выше значений приводимых в литературе. На кривой ДСК регистрируются два сильно перекрывающихся пика при температуре 343 и 412°C с суммарным экзоэффектом 12,6 кДж/г. Для достоверной констатации изменений произошедших в поврежденной древесине дуба необходимо сравнивать характеристики ТГ и ДСК с таковыми, полученными для современной древесины этой же древесной породы [8].

Выводы.

Проведенное исследование выявило различия в строении древесины после длительной экспозиции в анаэробных условиях. По сравнению с современной, для ископаемой отмечалась более высокая доля остаточной массы после термодеструкции.

Выявлены различия в соотношении массовых долей целлюлозного и лигнинного комплексов, которые могут быть обусловлены как бактериальным разрушением целлюлозы и гемицеллюлоз, так и деполимеризацией лигнина. Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности термогравиметрического анализа в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования структурных изменений в древесине, произошедших после длительной экспозиции.

Благодарности.

Исследование выполнено при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант 15-08-01893 «Особенности разрушения деревянных конструкций в анаэробных условиях»)

Авторы признательны к.и.н. О.А. Тарабардиной (Новгородский Государственный объединенный музей-заповедник) за предоставленные образцы и их дендрохронологическую датировку.

Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия выполнены на приборной базе Регионального красноярского центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

1. Helmsa A. C., Martinyb A. C., Hofman-Bangb J., Kilstrupb M. Identification of bacterial cultures from archaeological wood using molecular biological techniques // International Biodeterioration & Biodegradation. Vol. 53. 2004. P. 79 – 88
2. Tamburini D., Łucejko J. J., Ribechini E., Colombini M. P. Snapshots of lignin oxidation and depolymerization in archaeological wood: an EGA-MS study. // J Mass Spectrom. 2015 Oct;50(10):1103-13. doi: 10.1002/jms.3631.
3. Colombini M. P., Łucejko J. J., Modugno F., Orlandi M., Tolppa E. L., Zoia L. A multi-analytical study of degradation of lignin in archaeological waterlogged wood. // Talanta. 2009 Nov 15; Vol. 80(1). P. 61-70. doi: 10.1016/j.talanta.2009.06.024. Epub 2009 Jun 17.
4. Modugno F., Ribechini E., Calderisi M. Analysis of Lignin from Archaeological Waterlogged Woods by Direct Exposure Mass Spectrometry (DE-MS) and PCA Evaluation of Mass Spectral // Pre issue, CMA4CH 2006, Mediterranean Meeting. Multivariate Analysis and Chemometrics applied to Environment and Cultural Heritage, Nemi (RM), 2-4 October 2006, Italy, Europe.
5. Emandi A., Vasiliu C. I., Budrugaec P., Stamatin I. Quantastive investigation of wood composition by integrated FT-IR and termogravimetric methods // Cellulose Chem. Technol., 2011/ Vol. 45 (9-10). P. 579-584.
6. Tamburini, D., J.J. Łucejko, F. Modugno, and M.P. Colombini, Characterisation of archaeological waterlogged wood from Herculaneum by pyrolysis and mass spectrometry. International Biodeterioration & Biodegradation, 2014. 86, Part B: p. 142-149.
7. Лоскутов С.Р., Шапченко О.А., Анискина А.А. Термический анализ древесины основных лесобразующих пород средней Сибири. // Сибирский лесной журнал. 2015. № 6. DOI: 10.15372/SJFS20150602
8. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Любов В.К. Анализ термогравиметрических и кинетических данных различных видов древесинного биотоплива Северо-западного региона Российской Федерации. // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2016. № 1. С. 167-179.

Королев А.Е.

Оценка взаимосвязи показателей безотказности и долговечности двигателей

*Государственный аграрный университет Северного Зауралья
(Россия, Тюмень)*

doi:10.18411/spc-12-12-2017-15
idsp: 000001:spc-12-12-2017-15

Аннотация

В статье представлен анализ взаимосвязи показателей надежности двигателей. В процессе эксплуатации тракторных дизелей Д-240 выполнен сбор исходной информации. Выявлен характер рассеивания отказов. Установлены закономерности