

УДК 674.816.2.002.612

*ШЕШУКОВ АЛЕКСЕЙ ПЕТРОВИЧ, канд. техн. наук, доцент,
tempm@mail.ru*

*ЛЫЧАГИН ДМИТРИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ, докт. физ.-мат. наук, профессор,
dvl – tomsk@mail.ru*

*МАКАРОВ ЕВГЕНИЙ ЯКОВЛЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук, доцент,
ydjinmakarov@yandex.ru*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АРБОЛИТА ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Одним из путей направленного структурообразования в арболите может служить использование внутренних резервов органического заполнителя как капиллярно-пористого химически активного материала. Структура капилляров и пор определяет перспективу направленного массопереноса в системе «вяжущее – заполнитель», а химическая активность древесины способна заменить физические связи компонентов на более прочные – химические. Для определения путей модификации заполнителя проводился микроструктурный анализ контактной зоны с цементным камнем и было дано обоснование химизма процессов, протекающих в древесно-цементных композициях при твердении. В качестве активатора использовался хлорид железа. Микроструктурный анализ динамики твердения материала показал, что в результате химической активации древесины происходит кольматация внутренней структуры капилляров и пор, сдерживающая их водопоглощение, а также образуются более прочные связи древесины с цементным камнем. В результате предлагаемой технологии прочность арболита на сжатие повышается почти в два раза.

Ключевые слова: арболит; абсорбция; заполнитель; капилляр; модель; древесно-цементная композиция; кольматация; физические связи; химические связи; структурообразование.

*ALEKSEI P. SHESHUKOV, PhD, A/Professor,
tempm@mail.ru*

*DMITRII V. LYCHAGIN, DSc, Professor,
dvl – tomsk@mail.ru dvl*

*EVGENII Ya. MAKAROV, PhD, A/Professor,
ydjinmakarov@yandex.ru*

*Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia*

A STUDY OF PROCESSES OF PAPERCRETE STRUCTURE FORMATION AT CHEMICAL ACTIVATION OF WOOD

One of the ways of papercrete structure formation is the use of internal forces of organic aggregate as a capillary-porous reactive material. Structure of capillaries and pores determines the perspective of mass transfer in the binder – aggregate system, while the chemical activity

of wood can substitute physical bonds by more strong chemical bonds. To determine ways of aggregate modification, the microstructure analysis was conducted for the contact area of cement stone, and the process chemistry in the wood-cement compositions during hardening was shown. Iron chloride was used as an activator. Microstructure analysis of hardening showed that the chemical activation of wood leads to mud injection of internal structure of capillaries and pores, which restricts their water absorption, and formation of stronger bonds with cement stone. As a result of the suggested technology, the compressive strength of papercrete increases almost twice.

Keywords: papercrete; absorption; aggregate; capillary; model; arboreal-cement composition; mud injection; physical bonds; chemical bonds; structure formation.

Основным принципом современной технологии изготовления древесно-цементных композитов является получение инертного в физическом и химическом отношениях заполнителя с целью предотвращения влияния экстрактивных веществ и влажностных деформаций на твердение вяжущих. Главным направлением в достижении этой цели принята кольматация поверхности заполнителя минерализатором. В предыдущих работах авторов [1, 2] были рассмотрены вопросы, связанные с перемещением влаги в древесно-цементных структурах, применительно к арболиту и современные способы обработки древесного заполнителя с целью нейтрализации действия древесных экстрактов. Данное направление, по-видимому, исчерпывает свои возможности. Об этом свидетельствуют поиски новых вяжущих, не подверженных влиянию экстрактов, стремление образовать гибкие адгезионные связи, воспринимающие влажностные деформации древесины. Потребность усиления физического сцепления волокнистой поверхности увеличивает расходы вяжущего, не повышая прочности материала.

Одним из путей направленного структурообразования арболита может служить использование внутренних резервов органического заполнителя как капиллярно-пористого химически активного материала. Структура капилляров и пор определяет перспективу целенаправленного переноса в системе «вяжущее – заполнитель», а химическая активность древесины способна создать необходимые условия для этой цели. Кроме того, появляется возможность замены физических связей компонентов на более прочные – химические. Главной задачей в данном случае является определение активаторов внутренних резервов древесины и исследование протекающих процессов в период формирования структуры исследуемого материала. Авторами настоящей статьи данная задача была решена путем использования хлорида железа в качестве активатора древесины [3]. Предложенный способ продемонстрировал ряд преимуществ по сравнению с рассматриваемыми прототипами. Механизм действия предложенного активатора требует проведения специальных исследований. В связи с этим целью настоящей работы является изучение влияния одного из активаторов древесины – хлорида железа на структуру контактной зоны с цементным камнем и выяснение механизма процессов, протекающих в пограничной зоне при твердении арболита. Полученные результаты сравнивали с исследованиями действия традиционного минерализатора – хлористого кальция и жидкого натриевого стекла [4].

Арболитовая смесь готовилась следующим образом. Заполнитель смачивался частью раствора минерализатора. Затем вводилось вяжущее – портланд-

цемент и оставшаяся часть минерализатора. Состав тщательно перемешивался до однородной массы и затем заливался в разъёмные формы. После твердения в нормальных условиях из образцов отбирались пробы для структурного исследования на электронном микроскопе TESLA BS-301 с разрешающей способностью 2×10^{-8} м. Структура контактной зоны древесного заполнителя и цементного камня изучалась на микросрезах, полученных с помощью замораживающего микротомы, который позволил исключить выкрашивание из микропор затвердевших частиц геля. Толщина срезаемых слоёв не превышала 10 мкм. Для идентификации новообразований на границе «цемент – древесина» использовался ИК-спектральный анализ. Спектры образцов снимались на спектрофотометре SPECORD-M 82 в интервале волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ по методу прессования с бромистым калием.

Анализ представленных фотографий образцов в суточном возрасте показал, что при использовании хлористого кальция с жидким стеклом (рис. 1, *a*) образуются многочисленные поры диаметром от 1 до 100 мкм. По мере приближения к контакту количество пор увеличивается. По-видимому, эти поры появились в результате защемления воздуха, что уменьшило адгезию вяжущего к древесине и, кроме того, создало дополнительные напряжения в результате влажностных деформаций. Как результат действия напряжений вблизи контакта появляются многочисленные трещины. Они располагаются по нормальным к поверхности контакта. При активации хлористым железом (рис. 1, *b*) структура цементного камня менее пориста. Поры более равномерно распределены вдоль контакта, однако сама граница не имеет чётких очертаний, что, по-видимому, можно объяснить влиянием хлорида железа, который способствует переходу физических связей в химические.

При использовании традиционного минерализатора (хлористого кальция с жидким стеклом) древесные поры остаются открытыми, хотя под действием хлорида кальция несколько сужаются (рис. 1, *в*). Таким образом, минерализатор практически не препятствует движению влаги внутрь древесины и обратно. При минерализации хлористым железом окаймлённые поры и трахеиды претерпевают существенные изменения. Сначала они увеличиваются в диаметре вследствие разложения мембран, торусов и стенок. Образовавшаяся масса устремляется внутрь трахеид, закупоривая боковые и удалённые от входных окаймлённые поры, и там застывает (рис. 1, *г*). В результате такого процесса тормозится продвижение влаги, и, следовательно, снижаются деформации и трещинообразование за счёт набухания древесины. Влага, сохранённая в полостях, играет положительную роль, способствуя твердению вяжущего.

В семисуточном возрасте цементный камень образца, в котором используется хлористое железо, резко контрастирует с образцом, обработанным хлористым кальцием и жидким натриевым стеклом. Он более плотный, с минимальным количеством пор (рис. 1, *д*). Наблюдаемые мелкие трещины не связаны с влажностными деформациями, которые возникли вдалеке от контакта. В то же время в случае использования вяжущего с традиционным минерализатором (хлористый кальций с жидким стеклом) (рис. 1, *e*), наоборот, проявляются ярко выраженные трещины, что свидетельствует о влажностном короблении древесины.

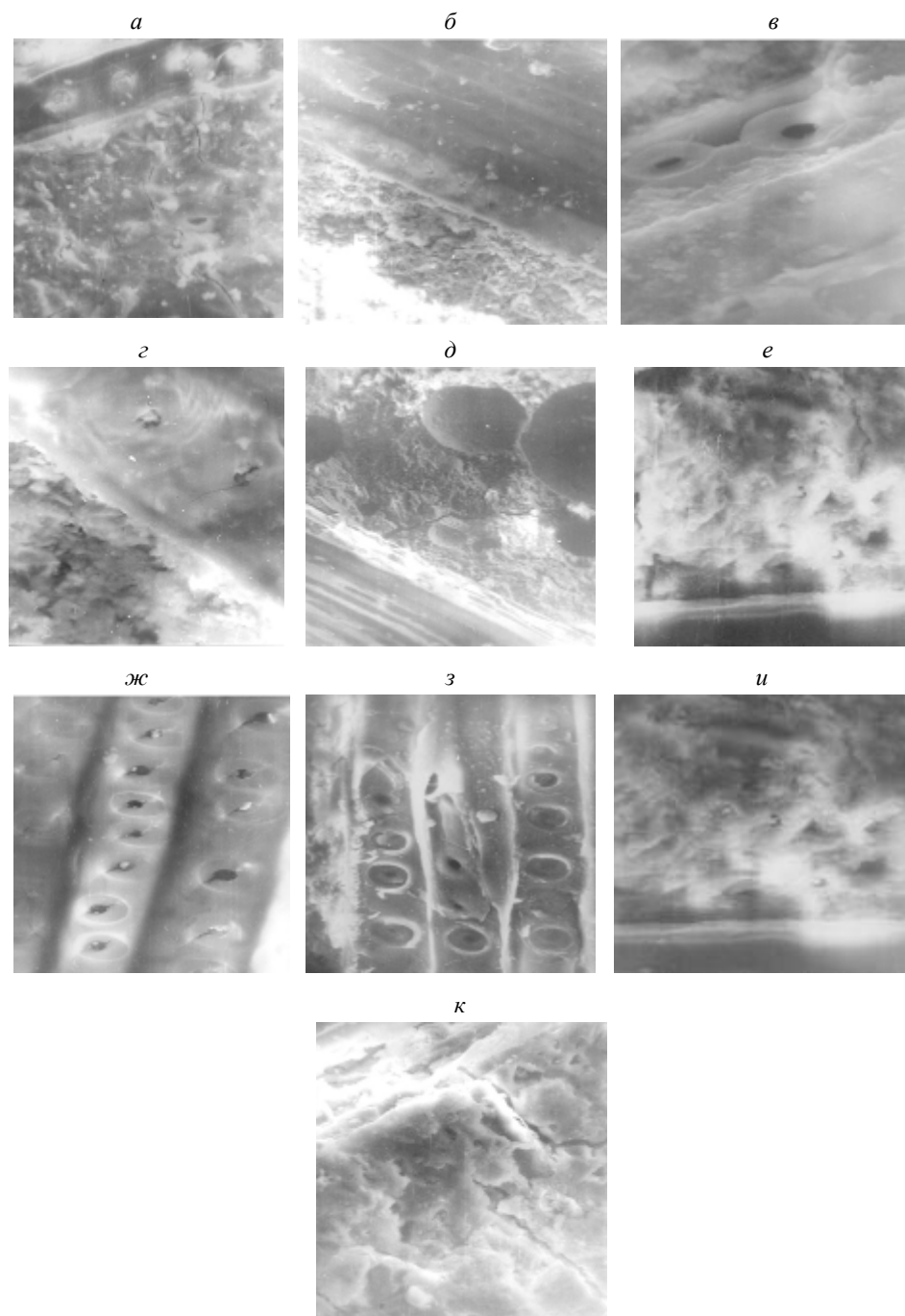


Рис. 1. Микроструктура контактной зоны цементного камня и древесины, обработанной разными веществами:

a – суточный возраст с CaCl_2 + ж. с.; *б* – то же с FeCl_3 ; *в* – состояние окаймленных пор с CaCl_2 + ж. с.; *г* – то же с FeCl_3 ; *д* – 7-суточный возраст с CaCl_2 + ж. с.; *е* – то же с FeCl_3 ; *ж* – 28-суточный возраст с FeCl_3 ; *з* – то же с CaCl_2 + ж. с.; *и* – структура цементного камня в 28-суточном возрасте с FeCl_3 ; *к* – то же с CaCl_2 + ж. с.

В 28-суточном возрасте характер состояния окаймлённых пор трахеид остаётся прежним, что и в суточные строки выдерживания (рис. 1, ж). Первые ряды окаймлённых пор древесины, активированной хлоридом железа, остаются закрытыми, а в последующем несколько приоткрываются из-за высыхания новообразований. Каналы трахеид в большинстве своём кольматированы. Этим объясняется пониженная адсорбционная влажность полученного арболита, которая не превышает 1–2 %. Контактная линия древесины с цементным камнем носит более сплошной характер, чем при традиционном минерализаторе. Разрывы наблюдаются лишь напротив окаймлённых пор, что ещё раз подтверждает движение новообразований через поры в продольные каналы древесины.

В результате применения в качестве минерализатора хлористого кальция с жидким стеклом окаймлённые поры первой трахеиды цементного камня остаются открытыми (рис. 1, з). Наблюдается существенный зазор между заполнителем и цементным камнем. Эти зазоры являются не столько следствием усадочных деформаций (т. к. в цементном камне отсутствуют тангенциальные трещины), а, видимо, являются следами движения влаги ещё в начальный момент структурообразования, поскольку каналы со следами минерализатора на стенках направлены в сторону цементного камня. При использовании хлорида железа цементный камень в зонах, удалённых от границы, более плотный, имеет меньшее количество непрореагировавших цементных ядер и трещин (рис. 1, к).

Таким образом, микроструктурный анализ динамики твердения древесно-цементных композитов показал, что в результате активации древесины происходит кольматация внутренней структуры капилляров и пор, сдерживающая их водопоглощение. Благодаря активации часть физических связей древесины с вяжущим заменяется на химические, а структура контакта менее подвержена трещинообразованию.

В результате анализа прочностных характеристик в разные периоды твердения установлено (рис. 2), что в системе с хлоридом железа прочность материала на сжатие более чем в два раза выше, чем в композициях арболита с традиционным минерализатором. Повышение прочности может быть объяснено специфическими процессами на границе раздела фаз «цемент – древесина».

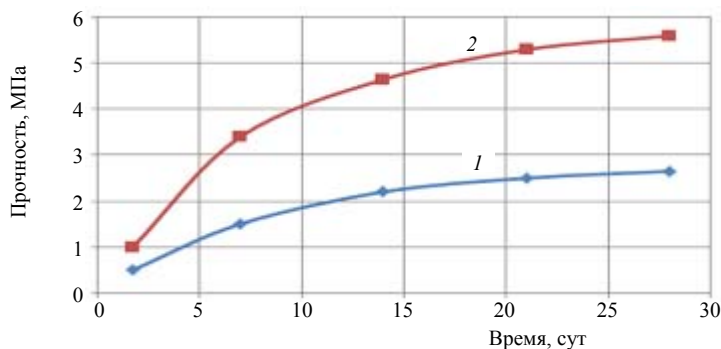


Рис. 2. Рост прочности арболита во время твердения:

1 – с минерализатором CaCl_2 + ж. с.; 2 – с активатором FeCl_3

Одновременно с исследованием кинетики структурообразования арболита контролировался водородный показатель водной вытяжки образцов [5]. Вытяжки получали путём выдерживания в течение суток материала, растёртого в дистиллированной воде. Это также подтверждается микроструктурным анализом (см. рис. 1). При использовании хлорида железа граница «цемент – древесина» размыта. Аморфнообразные вещества проникают в трахеиды древесины, и наблюдается растворение мембран торусов, соединяющих продольные влагопроводящие каналы заполнителя (таблица).

Изменение рН водных вытяжек ДЦК

Состав образца	Вода рН	рН водных вытяжек					
		1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	21 сут	28 сут
Цементный камень	7,1	13,3	12,6	12,7	12,8	13,1	13,3
Арболит без минерализатора		13,27	12,95	12,9	12,99	13,1	13,3
Арболит с хлоридом кальция и жидким стеклом		13,35	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8
Арболит с хлоридом железа		13,0	12,5	12,89	12,79	12,71	12,35

Вероятно, в состав аморфнообразных веществ входит гидроксид железа, выделяющийся в тонкодисперсном коллоидном состоянии. Повышению прочностных характеристик активированного арболита способствуют новообразования в плёнке между частицами заполнителя. Данные ИК-спектрального анализа (рис. 3) показывают, что в ИК-спектрах с традиционным минерализатором имеет место уменьшение интенсивности поглощения в области волновых чисел порядка 1760 см^{-1} , отвечающей карбоксильной группе [6], что связано с обменной реакцией с хлоридом кальция:

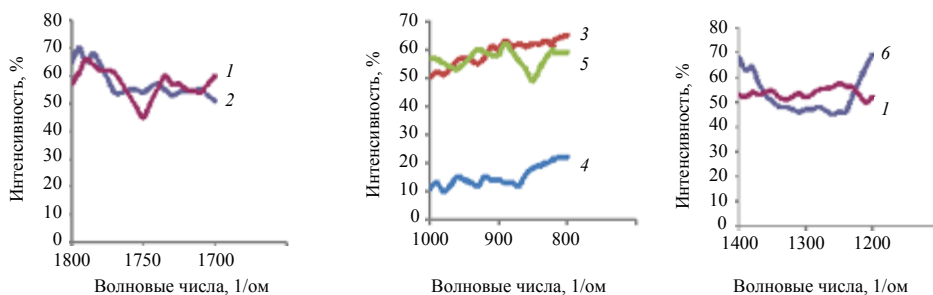
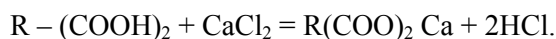


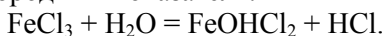
Рис. 3. ИК-спектры:

1 – древесины; 2 – древесного скола арболита с CaCl_2 + ж. с.; 3 – цементного камня; 4 – цементного камня с FeCl_3 (1 сут); 5 – цементного камня с FeCl_3 (7 сут); 6 – древесного скола арболита с FeCl_3

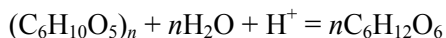
Данная реакция показывает, что легко гидролизуемая часть древесины, содержащая уроновые кислоты [6, 7], способна вступать в реакции ионного обмена с хлоридом кальция, в результате чего образуются труднорастворимые соли кальция и жидкая фаза обогащается H^+ -ионами [8], вследствие чего снижается pH.

Из рис. 3 видно, что до семисуточного возраста твердения в области волновых чисел 880 см^{-1} не наблюдается полосы поглощения. Только после семисуточного возраста появление этой полосы указывает на наличие гидроксида железа в вяжущей оболочке [2].

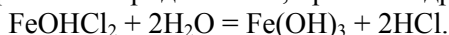
Выявленный по данным ИК-спектрального анализа гидроксид железа появляется, вероятно, в результате полного гидролиза хлорида железа. Известно, что хлорид железа – легко гидролизуемая соль, образующая кислую среду, снижающую водородный показатель:



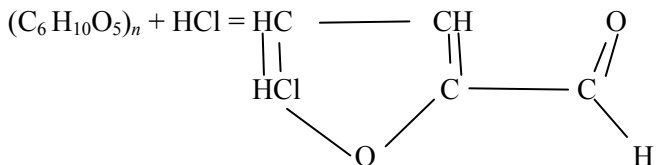
Выделяющаяся кислота способствует гидролитическому расщеплению целлюлозы



и нейтрализации продукта гидратации цемента – гидроксида кальция. Этот процесс нейтрализации снижает агрессивность щелочной цементной среды для составляющих древесины. Как показывает эксперимент и расчёт теплового эффекта, процесс сопровождается значительной экзотермией, что способствует усилению гидролиза хлорида железа, причём гидролиз идёт до конца:



Аморфная масса древесины, растворённой хлоридом железа, проникает в наполнитель неглубоко, кольматируя поры и капилляры. Это резко снижает массоперенос экстрактивных веществ из древесины в цементное тесто, а жидкости – из цементного теста в древесину. Эти факторы поддерживают оптимальное жидко-цементное отношение, необходимое для гидролиза, гидратации и твердения цемента, что увеличивает прочность конгломерата. ИК-спектры древесины и древесного скола с хлоридом железа свидетельствуют о появлении новой полосы поглощения в области волновых чисел 1270 см^{-1} , отвечающей эфирной группе. В данном случае кислотная среда, резко усиленная гидролизом хлорида железа, приводит к декарбоксилированию оксицеллюлозы с образованием фурфурола:



Фурфурол, предрасположенный к химическим превращениям и совместному отвердеванию с присутствующими компонентами, способствует упрочнению системы.

Химический анализ раскрыл механизм внутренних процессов в контактной зоне цементного геля и камня с древесиной и показал возможность химического взаимодействия минерализаторов с органическим наполнителем.

Таким образом, на основании проведенных микроструктурного и химического исследований установлена возможность использования внутренней структуры древесины для регулирования процессов структурообразования арболита.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Макаров, Е.Я. Математическое моделирование процессов влагопереноса при изготовлении арболита / Е.Я. Макаров, А.П. Шешуков, Е.В. Нефедов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2012. – № 2. – С. 137–147.
2. Макаров, Е.Я. Исследование влияния массопереноса на структурообразование цементного камня в пограничной зоне древесного заполнителя / Е.Я. Макаров, А.П. Шешуков // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – № 4. – С. 203–209.
3. Пат. 2153478. Российская Федерация. МПК С04В28/04. Сырьевая смесь для получения арболита и способ ее изготовления / А.П. Шешуков, М.А. Масликова, О.Н. Бородин, А.Б. Федосов, Н.В. Алесина ; опубл. 01.12.1998, Бюл. № 21.
4. Наназашвили, И.Х. Арболит – эффективный строительный материал / И.Х. Наназашвили. – М. : Стройиздат, 1964. – 121 с.
5. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашов, В.Г. Савельев. – М. : Высшая школа, 1981. – 333 с.
6. Казицина, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская. – М. : Высшая школа, 1971. – 264 с.
7. Оболенский, А.В. Химия древесины и полимеров / А.В. Оболенский, В.П. Щеглов. – М. : Химия, 1974. – 113 с.
8. Модифицированное торфяное вяжущее для эффективных стеновых конструкций / А.И. Кудяков, Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов, И.И. Завьялов, А.Б. Рыжиков, М.С. Макаревич // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2003. – Т. 46. – Вып. 6. – С. 27–31.

REFERENCES

1. Makarov E.Ya., Sheshukov A.P., Nefedov E.V. Matematicheskoe modelirovanie protsessov vlagoperenosa pri izgotovlenii arbolita [Mathematical modelling of moisture transfer in papercrete manufacturing]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2012. No 2. Pp. 137–147. (rus)
2. Makarov E.Ya., Sheshukov A.P. Issledovanie vliyaniya massoperenosa na strukturoobrazovanie tsementnogo kamnya v pogranichnoi zone drevesnogo zapolnitelya [Mass transfer effect on structure formation in boundary zone of cement stone and wood filler]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2013. No. 4. Pp. 203–209. (rus)
3. Sheshukov A.P., Maslikova M.A., Borodin O.N., Fedosov A.B., Alesina N.V. IPK C04B28/04. Syr'evaya smes' dlya polucheniya arbolita i sposob ee izgotovleniya [Raw mix for papercrete manufacture]. Pat. Rus. Fed. N 2153478, 1998.
4. Nanazashvili, I.Kh. Arbolit – effektivnyi stroitel'nyi material [Papercrete as efficient construction material]. Moscow: Sroyizdat Publ., 1964. 121 p. (rus)
5. V.S. Gorshkov, V.V. Timashov, V.G. Savel'ev. Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhushchikh veshchestv [Physico-chemical analysis of binders]. Moscow : High school, 1981. 333 p. (rus)
6. Kazitsina L.A. , Kupletskaya N.B. Primenenie UF-, IK- i YaMR-spektroskopii v organicheskoi khimii [Application of UV-, IR-, and NMR-spectroscopy in organic chemistry]. Moscow: Vysshaya Shkola Publishers, 1971. 264 p. (rus)
7. Obolenskii A.V., Shcheglov V.P. Khimiya drevesiny i polimerov [Wood chemistry and polymers]. Moscow : Chemistry Publ., 1974. 113 p. (rus)
8. A.I. Kudyakov, N.O. Kopanitsa, Yu.S. Sarkisov, I.I. Zav'yalov, A.B. Ryzhikov, M.S. Makarevich Modifitsirovannoe torfyanoe vyazhushchee dlya effektivnykh stenovykh konstruksii [Modified peat binder for efficient wall structures]. *News of Higher Educational Institutions. Chemistry and Chemical Technology*. 2003. V. 46. No. 6. Pp. 27–31. (rus)