

ЗАКЛЮЧЕНИЕ СПЕЦИАЛИСТА № 0572/11

Дата составления: с «11» апреля 2011года.

по «23» апреля 2011 года.

На основании заявки и договора № 0572/11 от 11 апреля 2011 года с Алексеевым С.И.о проведении исследования по определению термомодифицированной древесины, в соответствии со ст. 41 ФЗ № 73-ФЗ «О Государственной судебно-экспертной деятельности в Российской Федерации», было выполнено исследование по поставленным вопросам.

На разрешение специалистов поставлены следующие вопросы:

1. Являются ли представленные образцы древесины термомодифицированной древесиной (ТМД)?

В распоряжение специалистов были представлены:

1. Три образца ТМД;
2. Один образец сухой древесины.
3. Один образец сырой древесины
4. Техническая документация на 55 страницах.

Исследование выполнили:

Эксперт - Земцова Альбина Павловна – имеет базовое высшее химико-фармацевтическое образование (фармацевтический факультет Томского медицинского института), в 1974году прошла профессиональную переподготовку в ЭКЦ МВД, ЭКЦ УВД Томской области по специальности эксперт-химик по криминалистическому исследованию объектов химическими методами, общий стаж экспертной работы по специальности с 1974 по 2010год в ЭКЦ УВД Томской области.

Эксперт - Онищенко Владимир Иванович – имеет базовое высшее техническое образование по специальности инженер-строитель (Дорожный Факультет Томского Инженерно-Строительного Института). В 1993г. прошел профессиональную переподготовку в ЭКУ УВД Алтайского

края по специальности «Пожарно-технические экспертизы». Стаж экспертной работы (специализация: пожарно-технические экспертизы) с 1993 года. Общий стаж работы по специальности с 1979 года.

Эксперт-трасолог Чербаев Николай Юрьевич – имеет базовое высшее техническое образование и высшее экономическое образование. Присвоена квалификация судебного эксперта с правом производства судебных экспертиз (свидетельство, выданное экспертно-квалификационной комиссией Центральной Воронежской ЛСЭ Минюста РФ в 2000г.). В 2003-2004г.г. прошел профессиональную переподготовку в Высшей школе бизнеса Томского государственного университета по специальности «Оценочная деятельность». Квалификационной комиссией Волгоградской Академии МВД 08.12.2006г. присвоена квалификация по специальности «Трасологическая экспертиза». Стаж экспертной работы с 1999 года.

Список используемого оборудования:

- Микроскопы:
светопольные Jeapamed 2(К.Цейс Йена), Биолам Р-11(Россия), Студар(ПНР),
- рулетка, весы .

ИССЛЕДОВАНИЕ

1. Внешний осмотр объектов исследования.

На исследование представлены вырезки древесины, помещённые в пластиковый пакет с ручками, на трёх из них имелись надписи, выполненные графитным карандашом «сырая древесина», «сухая древесина», «ТМД», техническая документация на ПВСК-6 (прессвакуумная сушильная камера).

Визуальным осмотром объектов установлено:



Фото №1. Механически необработанный образец №1, в виде обломанной с одной стороны доски.



Фото № 2. Механически обработанные образцы-«вагонка». Образец № 2 коричневого цвета (вверху). Образец №3 светло-коричневого цвета (внизу).



Фото № 2. Образцы сырой (вверху) и сухой (внизу) древесины.

- Образец с обозначением «сырая древесина», представляет вырезку светлой необработанной древесины прямоугольной формы размерами 14х5х4см, светло-желтоватого цвета с ярким запахом сосновой древесины, на распиле хорошо видны годовичные кольца, выход смолянистых веществ в виде наплывов желтоватого цвета с ярким запахом смолистых веществ.
- Образец с обозначением «сухая древесина» представлен вырезкой прямоугольной формы обработанной древесины (половая рейка) светло-желтого цвета размерами 22х13х3см с запахом сосновой древесины
- Образцы «ТМД», полученные на ПВСК-6 (прессвакуумная сушильная камера).
 - а) механически необработанный образец в виде обломанной с одной стороны доски размерами 9.5х6.5х2.2см светло-жёлтого цвета со своеобразным запахом, похожим на запах фурфурола. Поверхность доски внешне чистая, без видимых следов механической, химической обработки, покраски, плотной структуры. Цвет, запах поверхности доски и с торца доски одинаковые (обозначили, как объект №1).
 - б) механически обработанный образец-«вагонка» размерами 24х9х1.5см коричневого цвета, равномерного с поверхности и торца, со своеобразным запахом похожим на запах фурфурола. Поверхность доски внешне чистая, без видимых следов химической обработки, покраски, с ярко выраженным рисунком древесины (обозначили, как объект №2).

в) механически обработанный образец-«вагонка» размерами 24х9х1.5см светло-коричневого цвета, равномерного с поверхности и торца объекта, со своеобразным запахом (фурфурола). Поверхность доски внешне чистая, без видимых следов химической обработки, покраски, с ярко выраженным рисунком древесины, плотной структуры (обозначили, как объект №3).

При внешнем осмотре представленных объектов отмечено, что образцы, отмеченные, как «ТМД» отличаются от других объектов древесины по цвету, выраженности структуры рисунка, плотности структуры, они легче, в них отсутствует характерный для сосновой древесины запах, отмечен лёгкий специфический запах фурфурола.

Для решения поставленного вопроса о том «Являются ли представленные образцы древесины термомодифицированной древесиной (ТМД)?» было проведено исследование объектов, направленное на выявление свойств, характерных и определяющих для ТМД (определение наличия фурфурола, определение плотности, водоотталкивающих свойств), то есть определения свойств, которые приобретаются древесиной при термовоздействии под вакуумом..

Из справочной литературы известно, что термомодифицированная древесина - ТМД (Thermally Modified Timber – ТМТ) является натуральным, абсолютно экологически чистым материалом, полученным в результате термовоздействия под вакуумом, без применения химических реагентов. Она обладает по сравнению с обычной поделочной и строительной древесиной рядом уникальных свойств.

Основные из них - это:

- пониженная равновесная влажность на уровне 3-5 %
- устойчивость к гниению
- стабильная геометрия изделий в эксплуатации, не зависимо от перепадов температуры и влажности
- возможность получать из дешевых сортов древесины внешний вид экзотических пород и старинного дерева
- возможность получать любые оттенки от светло-желтого до почти черного вне зависимости от породы древесины на всю глубину изделия
- низкая гигроскопичность
- пониженная теплопроводность

- низкое содержание смолы в составе хвойных пород

Благодаря этим свойствам «термодерево» нашло широкое применение в европейских странах и начало применяться в России.

ОСНОВНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ФИЗИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Для того, чтобы разобраться в сути изменений, которые происходят при термообработке древесины, коротко напомним о структуре обычной древесины.

ДРЕВЕСИНА (ксилема), ткань древесных и кустарниковых растений, придающая им механическую прочность и участвующая в их питании. Древесина состоит из клеток (волокон, сосудов и др.) с одревесневшими (пропитанными лигнином) оболочками и составляет основную часть ствола, корней и ветвей растений. Между корой дерева и самой Древесиной находится слой живых клеток (камбий), при делении которых, с одной стороны, образуется кора, с другой - новый слой древесины. А наружные молодые физиологически активные слои древесины, примыкающие к камбию, называются заболонь.

Химический состав древесины зависит от породы и возраста деревьев, от части дерева, а также от типа леса, в котором росли деревья.

Природная древесина - гигроскопичный материал капиллярнопористой структуры, способный удерживать влагу в макропорах (в полости клеток - свободная влага) и микропорах (между фибриллами клеточной стенки - связанная, или гигроскопичная влага). При удалении связанной влаги древесина уменьшается в размерах. В сформировавшейся древесине имеются пустые или заполненные различными веществами пространства между округленными углами клеток — межклетники.

Срубленная древесина состоит из клеток с отмершим протопластом (клетка состоит из оболочки и живого содержимого — протопласта), т.е. из одних клеточных оболочек. Оболочку вполне сформировавшейся взрослой клетки называют клеточной стенкой.

Главные компоненты клеточной стенки

Целлюлоза 41-58%

Гемицеллюлозы) 5-38%

(Гексозаны+Пентозаны) 17...34%

Экстрактивные вещества(смолы, камеди, таннины, жиры и др.)0,8...6,9%

Минеральные вещества 0,1...1 %

Целлюлоза – главная составная часть клеточных стенок. Обеспечивает механическую прочность и эластичность тканей. Представляет собой углеводный полимер - полисахарид с высокой степенью полимеризации (6000 ... 14000).

Мельчайшее, структурное образование — элементарная фибрилла — представляет собой пучок макромолекул целлюлозы. Элементарные фибриллы включают участки с упорядоченным (кристаллические области, до 70-80 %) и беспорядочным (аморфные области) расположением молекул целлюлозы.

Структурные элементы, различное расположение которых создает слоистое строение клеточной стенки, называются микрофибриллами.

Целлюлоза является тем компонентом древесины, который при термообработке при повышении температуры до 240 – 250 °С подвергается незначительному разрушению. При повышении температуры процесса до 240 °С степень полимеризации целлюлозы уменьшается. Это объясняется тем, что образовавшаяся в результате гидролиза гемицеллюлозы уксусная кислота деполимеризует микрофибрилы целлюлозы на аморфных участках. В итоге уменьшается длина полимерных цепочек и увеличивается кристалличность целлюлозы, повышается ее химическая стойкость и снижается активность. При этом удаляется связанная вода, оксид и диоксид углерода.

Данные изменения положительно влияют на показатели равновесной влажности и стабильности размеров термомодифицированной древесины (она значительно утратит способность к впитыванию влаги – «набуханию», что в свою очередь ведет к повышению стабильности ее размеров). Несколько увеличатся показатели твердости древесины при незначительном уменьшении прочности. Пространства между целлюлозными микрофибриллами заполнены неуглеводным полимером лигнином, а также гемицеллюлозами.

Гемицеллюлозы - это полисахариды, выполняющие в клеточной стенке функцию аморфного цементирующего состава. Гемицеллюлоза состоит из относительно коротких макромолекул, молекулярная масса которых значительно меньше, чем у целлюлозы. Гемицеллюлозы входят в состав клеточной стенки, а также откладываются в клетках и служат запасными питательными веществами, является тем компонентом древесины, которая подвергается наибольшей деструкции в процессе термообработки.

При повышении температуры процесса до 120 °С из ацетилированной

гемицеллюлозы путем гидролиза образуется уксусная кислота, которая при дальнейшем

повышении температуры процесса служит катализатором гидролиза гемицеллюлозы до растворимых сахаров (арбидозы, галактозы, ксилозы, маннозы). Эти сахара выводятся из технологического процесса за счет своей растворимости в воде. При гидролизе пентозанов образуется фурфурол.

Температура полного разложения гемицеллюлозы в зависимости от условий процесса варьируется в интервале от 200 до 260 °С. При известных условиях термообработки древесины лишь небольшая часть гемицеллюлозы остается в ней, но это уже не влияет на приобретаемые древесиной новые качества.

Результат - существенно снижается объем материала, чувствительного к грибку, что приводит к повышению (на несколько порядков) показателей устойчивости к разрушению под воздействием грибка по сравнению с древесиной мягких пород, высушенной в обычной печи.

С разложением гемицеллюлозы снижается концентрация водопоглощающих гидроксильных групп, что приводит к улучшению показателей формоустойчивости обработанной древесины.

Лигнин, как аморфный полимер, является своего рода связующим между фибриллами целлюлозы, придавая прочность и жесткость клеточной стенке (если целлюлоза по своим свойствам соответствует арматуре, то лигнин, обладающий высокой прочностью на сжатие, — бетону).

При низких температурах процесса (до 200 °С) преобладающими являются реакции гидролитического разложения углеводов древесины и частичная деполимеризация лигнина с образованием низкомолекулярных фрагментов, способных растворяться в органических растворителях (диоксан - вода, этанол-вода, ацетон-вода) и в водных растворах щелочей. Повышение температуры процесса усиливает степень деструкции углеводов древесины, а между тем с реакциями деполимеризации лигнина начинают конкурировать реакции его реполимеризации. Поэтому, при изменении температуры технологического процесса до 200 °С количество лигнина в древесине падает, а с увеличением температуры процесса количество лигнина заметно возрастает, достигая 33,0 – 36,0%. По видимому, этим обстоятельством можно объяснить тот факт, что в древесина в процессе термообработки практически не теряет своих прочностных качеств, так как содержание своеобразного «цемента» в ее структуре практически не меняется.

Свежесрубленная древесина содержит воду в двух формах: не связанная вода в просветах клеток и связанная вода в стенках клеток. При сушке часть воды в просветах клеток переходит по капиллярам в направлении волокон из-за разницы поверхностного

натяжения и давления. Если поры между просветами клеток допускают свободное перемещение воды, вода может проделать путь в несколько метров. В противном случае высыхание на капиллярном уровне достигает только нескольких клеток с торцов и поверхности доски. Большинство воды выводится посредством диффузии через стенки клеток в форме пара, а в вакууме вдоль волокон с торца доски. Подвергнутая термообработке древесина имеет меньшую плотность, чем необработанная древесина. Это происходит главным образом из-за изменений массы образца при обработке по мере того, как древесина теряет вес.

2. Исследование свойств объектов: определение наличия фурфурола, определение плотности, водопоглощения.

Открытие фурфурола.

Для определения наличия фурфурола в образцах использовались реакции его открытия: цветные реакции, микрористаллоскопические.

С этой целью из всех образцов были произведены извлечения водой, сконцентрированные при комнатной температуре, с которыми в дальнейшем были проведены реакции.

а). Цветные реакции

Реакцию проводили непосредственно на опилках объектов, которые помещали в пробирки, нагревали. Узкую полоску фильтровальной бумаги смочили смесью одной капли анилина и двух капель 2н уксусной кислоты, затем опустили ее в пробирку с кипящей смесью. Через 1-2 минуты на бумаге появилось яркое розовато-красное пятно окрашенного продукта фурфурола с анилином. Окрашенное пятно появилось только в извлечениях из образцов 1-3 (ТМД).

В две пробирки поместили щепотку древесных опилок древесины сырой, сухой, смочили их раствором соляной кислоты (1:1), перемешали и прокипятили. Узкую полоску фильтровальной бумаги смочили смесью одной капли анилина и двух капель 2н уксусной кислоты, затем опустили ее в пробирку с кипящей смесью. Через 1-2 минуты на бумаге появилось яркое розовато-красное пятно окрашенного продукта фурфурола с анилином

Происходит гидролиз пентозанов с распадом на пентозы и образование фурфурола. При нагревании в кислой среде пентозаны гидролизуются и получают моносахариды - пентозы. Пентозы при нагревании в присутствии минеральной кислоты дегидратируются с образованием фурфурола. С уксуснокислым анилином фурфурол дает окрашенные соединения.

При термовоздействии пентозаны в древесине гидролизуются, дегидратируются и поэтому цветная реакция на фурфурол проходит без воздействия кислоты.

б). Микрорекристаллоскопические реакции.

- На предметное стекло наносили извлечения из каждого объекта, вводили кристаллики фенилгидразина, в результате чего в объектах ТМД образовались осадки в виде маслянистых капель, затем появились светло-жёлтые палочки и прямоугольники (фурфурол). В извлечениях их сырой, сухой древесины подобной картины не наблюдали.

- На предметное стекло наносили по капле каждого извлечения, добавляли по капле концентрированного раствора аммиака. Через некоторое время выделился фурфурамид в виде мути, затем выпали кристаллы в виде линз, игл, пучков мелких игл в извлечениях из образцов №№1-3 (ТМД).

В извлечениях из древесины сырой, сухой аналогичный результат получается только после проведения кислотного гидролиза, то есть после образования фурфурола при химическом воздействии.

Определение плотности объектов.

Плотность определялась, как отношение веса объекта к его объёму, результаты представлены в таблице.

Исследуемые объекты	Вес в г	Объем в см ³	Плотность в г/см ³
Сырая древесина	168,26	280	0.6
Сухая древесина (половая доска)	46	237.6	0.49
ТМД:			
объект №1	62	135.8	0.4
объект №2	32.1	91.35	0.389
объект №3	36.2	87.26	0.4

Определение влагоотталкивания (влагостойкости)

В результате термообработки свободные атомы водорода «цепляются» на концы углеродно-водородных цепочек древесины, препятствуя в дальнейшем притяжению молекул воды и разбуханию материала на молекулярном уровне (свойство адсорбции воды снижено в 4-5 раз). Были проведены испытания по динамике набора воды представленных объектов, для чего делали вырезки из них, каждый образец взвешивался, затем их помещали в ёмкость с водой. Образцы находилась в воде 6 суток, а затем давали высохнуть им при комнатной температуре и снова взвешивали, определяя в результате способность поглотить воду, в процентах.

Результаты представлены в таблице.

Исследуемые объекты	первоначальный вес	Вес после выдерживания в воде	Водопоглощение в %
Сырая древесина	226.6	363.1	60
Сухая древесина (половая доска)	106.3	148.9	40.
ТМД:			
<i>объект №1</i>	62.1	74	19
<i>объект №2</i>	35.2	41.02	17
<i>объект №3</i>	36.5	42	17

Обработанная древесина объектов №№1-3 набрала 17-19%- влажности против 40-60% необработанной термически древесины.

При этом отмечено, что объекты №№1-3 быстрее отдают влагу, то есть быстрее высыхают за счёт своей гидрофобности (лагоотталкивания), что характерно для термоизменённой древесины (ТМД) в отличие от термически необработанной древесины.

В результате проведённого исследования представленных объектов, описанного выше, установлено, что объекты №№1-3, полученные на ПВСК-6 (прессвакуумная сушильная камера), отличаются от необработанной древесины по цвету, плотной структуре, величиной плотности (она значительно ниже), влагосгойкостью, (водоотталкивание), обнаружением фурфурола в образцах без кислотного гидролиза. Выявленные признаки и параметры, указанные выше, характерны для термомодифицированной древесины.

Следовательно, из пяти представленных образцов древесины только объекты №№1-3, полученные на ПВСК-6 (прессвакуумная сушильная камера), обладают свойствами, характерными для термомодифицированной древесины.

ВЫВОД

Являются ли представленные образцы древесины термомодифицированной древесиной (ТМД)?

Из представленных на исследование пяти объектов только объекты №№1-3, полученные на ПВСК-6 (прессвакуумная сушильная камера), обладают свойствами, характерными для термомодифицированной древесины.

Остальные объекты являются: термически необработанными образцами сырой древесины и сухой механически обработанной половой рейки.

Эксперт

ООО «Центр НЭО»

Гл. эксперт

ООО «Центр НЭО»

Эксперт-трасолог:

Ген.директор ООО «Центр НЭО»



А.П. Земцова

В.И. Онищенко

Н.Ю. Чербаев