

Влияние длительного естественного старения бумаги на ее свойства и термическую устойчивость

Алена Андреевна Румянцева¹, Илья Олегович Федотов²✉, Андрей Борисович Сивенков¹, Юрий Кузьмич Нагановский³

¹ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, г. Москва, Россия

² Академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, г. Москва, Россия

³ Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Московская обл., г. Балашиха, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. В процессе естественного старения в целлюлозных материалах происходят процессы, приводящие к изменению свойств и трансформации структуры материала. Исследование физико-химических превращений в бумаге естественного старения, их влияния на термическую стабильность и пожароопасные свойства материала имеют ограниченный характер.

Цель исследования. Установление физико-химических свойств и термической устойчивости бумаги естественного старения.

Задачи:

- изучить физико-химические свойства бумаги различного периода издания (1946–2020 гг.);
- провести оценку термических характеристик бумаги методами термического анализа с установлением кинетических параметров процесса терморазложения, а также характеристик тепловыделения.

Методы исследования. Исследование проводилось для образцов бумаги различного года издания (1946–2020 гг.). Для исследования задействованы ИК-Фурье спектрометр Bruker, а также методы термического анализа.

Результаты и их обсуждение. По результатам исследования установлено, что в процессе старения бумаги образуются продукты гидролизной дестабилизации лигноуглеводных компонентов с нарушением морфологической структуры материала (снижение плотности до 20 %).

При пиролизе для бумаги естественного старения установлено смещение участка максимальной скорости разложения в низкотемпературную область. Наибольшее снижение энергии активации (до 450 °С) получено для бумаги 1946 г. ($E_a = 92,9–185,8$ кДж/моль). Термоокислительное разложение бумаги естественного старения на стадии 160...450 °С характеризуется более значительной потерей массы (до 48 %). Установлено расширение температурных границ стадии окисления угольного остатка для пиролиза до 35, а для термоокислительного разложения до 45 %, что способствует повышению общего тепловыделения до 47 %.

Выводы. Результаты свидетельствуют о значительной потере химической и термической устойчивости бумаги в результате естественного старения с протеканием гидролизной дестабилизации лигноуглеводного комплекса. Установлены физико-химические изменения, характерные для бумаги естественного старения, нарушение ее морфологической структуры. Стадия окисления угольного остатка характеризуется расширением температурных границ окислительной реакции, имеющей значительный экзотермический эффект.

Ключевые слова: гемицеллюлозы; целлюлоза; лигнин; инфракрасный спектр; термодеструкция; термический анализ; энергия активации; тепловыделение

Для цитирования: Румянцева А.А., Федотов И.О., Сивенков А.Б., Нагановский Ю.К. Влияние длительного естественного старения бумаги на ее свойства и термическую устойчивость // Пожаровзрывобезопасность/ Fire and Explosion Safety. 2024. Т. 33. № 1. С. 36–50. DOI: 10.22227/0869-7493.2024.33.01.36-50

✉ Федотов Илья Олегович, e-mail: ilafedotov367@gmail.com

Influence of long-term natural aging of paper on its properties and thermal stability

Alena A. Rumyantseva¹, Ilya O. Fedotov²✉, Andrey B. Sivenkov¹, Yuriy K. Naganovskiy³

¹ Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russian Federation

² The State Fire Academy of the Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination on Consequences of Natural Disasters, Moscow, Russian Federation

³ All-Russian Research Institute for Fire Protection of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, Balashikha, Moscow Region, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. During natural aging, processes occur in cellulosic materials that lead to changes in properties and transformation of the material structure. The study of physico-chemical transformations in naturally aged paper, their influence on thermal stability and fire hazard properties of the material is limited.

The aim of the research is to establish the physico-chemical properties and thermal stability of naturally aged paper.

Objectives:

- to study the physico-chemical properties of paper of different period of publication (1946–2020);
- to evaluate the thermal characteristics of paper by thermal analysis methods with the establishment of kinetic parameters of the thermal decomposition process, as well as the characteristics of heat release.

Research methods. The research was carried out for paper specimens of different year of publication (1946–2020). Bruker FT-IR spectrometer and thermal analysis methods were used for the research.

Results and their discussion. According to the results of the study it was found that in the process of paper aging hydrolytic destabilization products of lingo-carbohydrate components are formed with disturbance of morphological structure of the material (density reduction up to 20 %).

In pyrolysis for naturally aged paper, a shift of the maximum decomposition rate plot to the low-temperature region was found. The largest decrease in activation energy (up to 450 °C) was obtained for 1946 paper ($E_a = 92.9–185.8$ kJ/mol). Thermal oxidative decomposition of naturally aged paper at the 160...450 °C stage is characterized by a more significant mass loss (up to 48 %). The extension of temperature limits of the stage of oxidation of carbon residue for pyrolysis up to 35 % and for thermal oxidative decomposition up to 45 % was established, which contributes to the increase of total heat release up to 47 %.

Conclusions. The results indicate a significant loss of chemical and thermal stability of paper as a result of natural ageing with the progression of hydrolytic destabilization of the lingo-carbohydrate complex. Physico-chemical changes characteristic for paper of natural aging, violation of its morphological structure were established. The stage of oxidation of the carbon residue is characterized by the expansion of the temperature limits of the oxidation reaction, which has a significant exothermic effect.

Keywords: hemicellulose; cellulose; lignin; natural aging; infrared spectrum; thermal destruction; thermal analysis; activation energy; heat release

For citation: Rumyantseva A.A., Fedotov I.O., Sivenkov A.B., Naganovskiy Yu.K. Influence of long-term natural aging of paper on its properties and thermal stability. *Pozharovzryvbezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2024; 33(1):36-50. DOI: 10.22227/0869-7493.2024.33.01.36-50 (rus).

✉ Ilya Olegovich Fedotov, e-mail: ilafedotov367@gmail.com

Введение

Материалы на основе целлюлозы имеют огромное значение в промышленной, хозяйственно-бытовой и культурной деятельности человека. Ярким и, наверно, одним из наиболее важных представителей этой группы материалов являются бумажные изделия (бумага). Несмотря на значительное развитие сферы цифровых технологий, изделия на основе бумаги не утратили своей функциональной значимости. По-прежнему значение бумажных документов в качестве носителей информации имеет глобальное значение во всем мире.

По своей морфологии бумага представляет собой материал на основе растительных волокон с добавлением различных функциональных компонентов и минеральных добавок, таких как каолин, мел и др. Древесная целлюлоза вот уже многие десятилетия остается главным сырьевым компонентом для целлюлозно-бумажной отрасли. При использовании в производстве изготовления бумаги древесной целлюлозы в ее состав совместно вовлекаются фрагменты других компонентов древесины, такие как лигнин,

гемицеллюлозы и другие составные части древесного комплекса. Современные технологии бумажного производства позволяют получать более качественные материалы и минимизировать включение различных древесных компонентов и примесей в состав бумаги [1–3].

Большое многообразие видов и сортов бумаги (копировальная бумага, книжно-журнальная и газетная бумага, картон, калька, ватман, обойная бумага, упаковочная и оберточная бумага и многие др.) относит данный материал в отдельную важнейшую группу целлюлозосодержащих материалов. Известность бумага получила благодаря полученной оригинальной технологии использования материалов на природной растительной основе еще в Древнем Китае более двух тысяч лет назад. Так, изделия в виде папируса служили в качестве основного носителя информации и многие из этих рукописных документов сохранились до наших дней.

Важнейшими культурно-историческими центрами хранения бумажных изделий (книги, журналы, газеты, архивные документы и т.д.) являются библио-

теки, книгохранилища, архивы, имеющие на хранении бумажные носители информации со сроками издания от нескольких десятков и даже сотен лет. Несомненно, такие объекты имеют особенности и специфику обеспечения их пожарной безопасности, имея на хранении от нескольких тысяч до нескольких миллионов экземпляров бумажных изданий.

Сама по себе бумага, как и другие материалы на основе целлюлозы, например древесина разных видов [4, 5], может характеризоваться в целом как материал с высокой пожарной опасностью (температура воспламенения 230–250 °С, температура тления 360 °С, массовая скорость выгорания 5,5 кг/(м²·с) в виде книг на стеллажах), имея значительный потенциал горючести и тепловыделения, а также выделения токсичных продуктов горения и дымообразования [6].

Объективная оценка пожарной опасности бумажных материалов является необходимым условием установления особенностей развития пожара в зданиях, где основной пожарной нагрузкой является бумага. Изучение пожарных сценариев имеет чрезвычайно важную роль при осуществлении прогнозной оценки безопасности людей в случае возникновения пожара. В этой связи влияние различных внешних и внутренних факторов на пожарную опасность материалов на основе бумаги имеет важнейшее значение. Одним из таких факторов является год выпуска или период выдержки в условиях окружающей среды печатных и рукописных бумажных изданий как результат длительного естественного старения материала.

Естественное старение под воздействием факторов окружающей среды характерно для любого материала, однако этот физико-химический процесс зависит от его химической природы, продолжительности и условий эксплуатации. Как было установлено ранее, в большинстве случаев процесс старения для различных материалов и конструкций ведет к ухудшению их технического состояния и эксплуатационных характеристик [7–13]. Изучению свойств материалов на основе бумаги с учетом процесса ускоренного старения были посвящены некоторые научные работы [14, 15], однако механизм естественного старения этих материалов остается до конца неизученным. В этой связи проведение исследований в отношении особенностей горения и пожароопасности бумажного материала с учетом различного времени естественной выдержки имеет весьма актуальный характер.

Целью исследования является установление физико-химических свойств и термической устойчивости бумаги различного года издания.

Для реализации поставленной цели были решены следующие задачи:

- изучить физико-химические свойства бумаги различного периода издания (1946–2020 гг.) с установлением характерных изменений в материале в результате естественного старения;
- идентифицировать основные процессы, происходящие в бумаге в результате длительного естественного старения, методом инфракрасной спектроскопии;
- провести оценку термических характеристик образцов бумаги методами термического анализа с установлением кинетических параметров процесса термического и термоокислительного разложения исследуемых образцов;
- оценить значения характеристик тепловыделения для газовой и твердой фазы в процессе термического и термоокислительного разложения бумажных образцов.

Объекты и методы исследования

Исследование проводилось для образцов бумаги различного года издания (1946–2020 гг.). Для исследования задействованы ИК-Фурье спектрометр Bruker, а также методы термического анализа.

Результаты исследования и их обсуждение

Ранее полученные результаты в отношении материалов на основе целлюлозы естественного и искусственного старения, например древесины различных пород и видов, подтверждают значимость временного фактора при оценке пожарной опасности и огнестойкости деревянных конструкций [16].

В результате продолжительной эксплуатации в древесине различных пород были обнаружены изменения в ее морфологической структуре и в химическом составе лигноуглеводного комплекса, включающего такие основные компоненты, как: целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы, экстрактивные вещества и другие соединения. Многие работы, направленные на изучение изменения свойств и структуры бумаги, базируются на результатах исследования материалов искусственного старения. Результаты этих исследований являются основой для разработки технологий получения долговечной и устойчивой к старению бумаги [17, 18]. Так, показательными являются работы [15, 19], которые связаны с изучением термической и физико-химической стабильности бумаги искусственного старения. В работе было показано, что в процессе ускоренного старения в специальных температурно-влажностных условиях происходит изменение субмикроскопической структуры материала, размеров и формы волокон, пористости бумаги из различных видов целлюлозы (сульфатная беленая хвойная и лиственная целлюлоза, их смеси, а также сульфитная беленая хвойная целлюлоза). Важным,

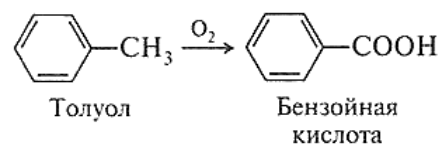
с точки зрения поведения материалов в условиях пожара, возникновения и протекания беспламенного горения (тления), является повышение удельной поверхности материала в условиях ускоренного старения. Так, для образцов бумаги из сульфатной хвойной целлюлозы удельная поверхность увеличивается на 21 %, а из лиственной целлюлозы — на 47 %. Это происходит вследствие изменения характеристичных размеров целлюлозных волокон, уменьшения общего объема субкапилляров, а для бумаги из лиственной целлюлозы — в результате разрушения мелких сосудов. Данные структурные изменения, а также необратимые физико-химические превращения оказывают влияние на особенности термических превращений бумаги [15, 17, 19]. Было показано, что для бумаги искусственного старения в специальных термовлажностных условиях характерно снижение термической стабильности, а именно: термодеструкция начинается и заканчивается при более низкой температуре, наблюдается снижение значений энергии активации данного процесса (до 30 %). Интересно отметить, что более устойчивой к термическому разрушению является бумага из лиственной целлюлозы в сравнении с бумагой из хвойной древесной целлюлозы. Кроме этого, установлено, что композиционные виды бумаг из смеси волокон обладают более повышенной устойчивостью к действию процесса старения. Проведенное исследование свидетельствует, что в процессе старения в бумаге происходят процессы, которые приводят к необратимому изменению ее физико-химических свойств. Несмотря на полученные результаты, несомненно, представляет актуальность более подробное изучение различных видов бумаги различных сроков естественной выдержки, позволяющее оценить степень влияния года выпуска (производства) бумажных материалов на их физико-химическую сущность и пожароопасность. Авторами определена необходимость изучения особенностей поведения материалов на основе бумаги, имеющих различный год выпуска, в условиях высокотемпературного нагрева (пожара). В целом исследование направлено на установление возможного повышения пожарной опасности бумажных материалов с увеличением длительности естественного старения, а также интенсивности развития пожара в зданиях, имеющих на хранении значительное количество пожарной нагрузки в виде материалов на основе бумаги (библиотеки, книгохранилища, архивы и пр.).

В своем исследовании авторский коллектив априори придерживался мнения, что во время длительного естественного старения в бумаге различных видов происходят необратимые обратимые изменения, приводящие к изменению ее химического состава и термической стабильности.

При отборе образцов для исследования авторами было отмечено изменение цвета бумаги от светло-серого до серо-желтого и желтого оттенка, особенно для образцов с годом выпуска более 10–15 лет. При этом сопровождающим является устойчивый характерный ароматический запах (ванильный или миндальный), обусловленный наличием в составе естественно состаренной бумаги таких продуктов химических превращений целлюлозы и лигнина, как: бензальдегид, бензойная кислота, ванилин, фурфурол, этилбензол и другие альдегиды и соединения (табл. 1).

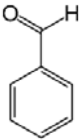
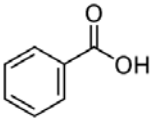
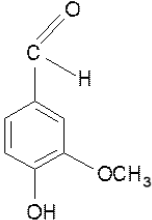
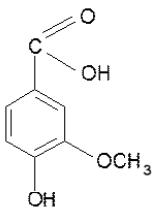
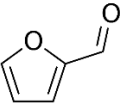
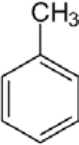
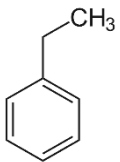
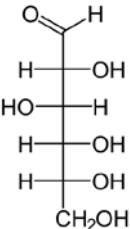
Для отдельных образцов даже с периодом их издания более 20 лет было отмечено отсутствие явных признаков процесса старения, что связано, по всей видимости, с видом и качеством бумаги, имеющей в своем составе минимальное количество нецеллюлозных древесных органокомпонентов. Очевидно, что во многом интенсивность процесса естественного старения связана с видом и химической природой компонентов, используемых при изготовлении бумаги, а также условиями ее хранения.

Представленные в табл. 1 вещества можно идентифицировать в процессе длительного естественного старения бумаги на основе древесной целлюлозы как результат химических превращений основных компонентов древесного комплекса, а также дальнейших преобразований реакционно-способных промежуточных продуктов процесса гидролиза. Так, например, бензальдегид и толуол под воздействием кислорода воздуха могут переходить в бензойную кислоту. В результате окислительной и гидролитической деструкции протекают известные химические реакции с участием основных и промежуточных продуктов:



Образующиеся продукты не просто визуально изменяют состояние бумажных образцов, но и оказывают фактическое влияние на все свойства бумаги, в том числе на ее термическую устойчивость. Например, образующийся в результате кислотного гидролиза целлюлозы, а также других представителей дисахаридов и полисахаридов, моносахарид глюкоза обладает температурой разложения 188 °С, температурой воспламенения 234 °С, температурой самовоспламенения 390 °С, тогда как целлюлоза имеет значения данных характеристичных температур 210, 275 и 420 °С соответственно. Это может свидетельствовать о том, что в целом бумага в результате длительного естественного старения может более интенсивно терять термическую стабильность

Таблица 1. Характерные вещества, образующиеся в результате длительного естественного старения бумаги на основе древесной целлюлозы**Table 1.** Characteristic substances formed as a result of long-term natural aging of wood pulp-based paper

Наименование вещества Name of the substance	Структурная формула вещества Structural formula of the substance	Характерные пожароопасные температуры [8] Typical fire-hazardous temperatures [8]
Бензальдегид Benzaldehyde		Температура вспышки 64 °С; температура воспламенения 192 °С; температура самовоспламенения 360 °С Flash point 64 °C; ignition temperature 192 °C; auto-ignition temperature 360 °C
Бензойная кислота Benzoic acid		Температура вспышки 121 °С; температура разложения 370 °С; температура воспламенения 146 °С; температура самовоспламенения 532 °С Flash point 121 °C; decomposition temperature 370 °C; ignition temperature 146 °C; auto-ignition temperature 532 °C
Ванилин Vanillin		Температура вспышки 154 °С; температура воспламенения 160 °С; температура самовоспламенения аэрозвеси 366 °С Flash point 154 °C; ignition temperature 160 °C; auto-ignition temperature of the air suspension 366 °C
Ванилиновая кислота Vanillic acid		Температура вспышки 149,4 °С; температура самовоспламенения > 400 °С Flash point 149.4 °C; auto-ignition temperature > 400 °C
Фурфурол Furfural		Температура вспышки 64 °С; температура самовоспламенения 298 °С Flash point 64 °C; self-ignition temperature 298 °C
Толуол Toluene		Температура вспышки 7 °С; температура самовоспламенения 535 °С Flash point 7 °C; auto-ignition temperature 535 °C
Этилбензол Ethylbenzene		Температура вспышки 20 °С; температура самовоспламенения 431 °С Flash point 20 °C; auto-ignition temperature 431 °C
Декстроза (D-глюкоза) Dextrose (D-glucose)		Температура разложения 188 °С; температура воспламенения 234 °С; температура самовоспламенения аэрозвеси 403 °С Decomposition temperature 188 °C; ignition temperature 234 °C; auto-ignition temperature of the air suspension 403 °C

в результате воздействия повышенных температур. Для бумаги естественного старения в аспекте изменения физико-химических и пожароопасных характеристик системные исследования фактически не проводились.

Для проведения исследования авторами было отобрано 10 образцов бумаги, пошедшей на утилизацию, различного периода издания с 1946 по 2020 гг. (годы издания 1946, 1953, 1960, 1968, 1978, 1979, 1985, 1993, 2019, 2020). Влажность образцов бумаги изменялась в пределах 4,5–6,4 %. Характеристики образцов представлены в табл. 2.

С химико-технологической точки зрения рассматриваемые образцы бумаги имеют принципиальные отличия. Бумага 2020 и 2019 гг. (офсетная бумага) получена из полубеленой целлюлозы хвойных и лиственных пород древесины с добавлением мела. Бумага 1960, 1979, 1985, 1993 года издания представляет собой типографскую бумагу № 2 с содержанием древесной массы до 50 %. Бумага 1978, 1968, 1953, 1946 года издания идентифициро-

вана как типографская бумага № 3, состоящая полностью из древесной массы. Для всех отобранных образцов, кроме образцов с годом выпуска 2019 и 2020, отмечены характерные органолептические изменения. Кроме этого, для большинства образцов установлено снижение плотности бумаги более чем на 20 % (см. табл. 2), что может свидетельствовать о деструктивных изменениях в волокнообразующей структуре материала и повышении его внутренней удельной поверхности. Априори повышение удельной поверхности целлюлозосодержащего материала должно привести к интенсификации его тлеющего (беспламенного) горения.

В оценке изменения химической сущности и термической устойчивости бумаги длительного естественного старения был задействован ИК-Фурье спектрометр Bruker (в диапазоне частот 4000...500 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹), а также методы термического анализа на термовесах ТГА-951 термоанализатора «Du Pont 9900» (термогравиметрия (ТГ), дифференциальная термогравиметрия (ДТГ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)), широко используемых в международной практике исследования физико-химических и пожароопасных свойств полимерных материалов [20–23].

Цель исследования заключалась в оценке степени физико-химических преобразований бумаги естественного старения и особенностей процесса ее термического (пиролиз) и термоокислительного разложения, а также кинетических параметров этих процессов. Для экспресс-оценки кинетических параметров использованы данные дифференциально-сканирующей калориметрии (Метод Борхардта и Дэниельса).

Условия проведения термического анализа объектов исследования выбраны таким образом, чтобы максимально выявить изменения в ходе термических превращений исследуемых образцов и определить по характерным точкам соответствующие закономерности основных процессов термического разложения в заданных условиях испытаний. Условия проведения термического анализа образцов были приняты следующими¹:

- скорость нагревания 5, 10, 20 °С/мин; атмосфера — азот до 500 °С, далее воздух;
- скорость нагревания 20 °С/мин; атмосфера — воздух.

Оценка энергии активации (E_a , кДж/моль), логарифма предэкспоненты ($\log Z$, мин⁻¹), оценивается для характерных стадий разложения образцов бумаги:

¹ Альменбаев М.М., Анохин Е.А., Макишев Ж.К., Полищук Е.Ю., Сивенков А.Б. Термический анализ древесины различного срока эксплуатации с огнезащитными составами // Технологии технической безопасности. 2016. № 3 (67). С. 22–32. URL: <http://ipb.mos.ru/ttb/2016-3>

Таблица 2. Характеристика образцов бумаги

Table 2. Characteristics of paper specimens

Номер образца Specimen Number	Наименование образца, год издания Name of the specimen, year of publication	Плотность образцов бумаги, г/м ³ Density of paper specimens, g/m ³
1	Офсетная бумага, 2020 г. Offset paper, 2020	75,0
2	Офсетная бумага 2019 г. Offset paper, 2019	80,0
3	Типографская бумага № 2, 1993 г. Printing paper No. 2, 1993	63,5
4	Типографская бумага № 2, 1985 г. Printing paper No. 2, 1985	62,3
5	Типографская бумага № 2, 1979 г. Printing paper No. 2, 1979	77,3
6	Типографская бумага № 3, 1978 г. Printing paper No. 3, 1978	71,3
7	Типографская бумага № 3, 1968 г. Printing paper No. 3, 1968	59,3
8	Типографская бумага № 2, 1960 г. Printing paper No. 2, 1960	81,3
9	Типографская бумага № 3, 1953 г. Printing paper No. 3, 1953	63,8
10	Типографская бумага № 3, 1946 г. Printing paper No. 3, 1946	72,3

- основная стадия — 200–450 °С;
- стадия окисления угольного остатка — 450–650 °С.

Для проведения исследования готовятся образцы (навески) в виде фрагментов правильной формы. Навеска образцов изменяется в пределах 4,0–8,0 мг. В ходе испытаний проводилась оценка параметров (температурные диапазоны указаны ориентировочно):

- потеря массы, % (в интервале 50...180 °С);
- потеря массы, % (в интервале 180...450 °С);
- максимум ДТГ (T , °С/А, %/мин⁻¹) (в интервале 180...450 °С);
- скорость окисления угольного остатка, %/мин⁻¹ (в интервале 450...650 °С);
- теплота пиролиза, Дж/г (азот);
- тепловой эффект, Дж/г (воздух);
- теплота окисления угольного остатка, Дж/г (воздух).

По результатам анализа ИК-спектров можно сделать вывод, что полосы поглощения от 1700 до 4000 см⁻¹ характеризуют типичные участки изменения пиковых значений волновых чисел для целлюлозных материалов, особенно в диапазоне от 3000 до 3700 см⁻¹ [23, 24]. Интенсивность поглощения имеет тенденцию снижения для образцов длительного естественного старения, что может свидетельствовать о возможном предгидролизном или гидролизном состоянии целлюлозы. Этот диапазон волновых чисел характеризуется валентными колебаниями гидроксогрупп целлюлозы, вовлеченных внутри- и межмолекулярными связями (3700–3100 см⁻¹), С-Н-связями в метиленовых (2945, 2853, 2914, 2897, 2870, 2970 см⁻¹) и в метиновых группах (3000–2800 см⁻¹) [23, 25].

При протекании процессов гидролитической и окислительной деструкции часть целлюлозных полисахаридов преобразуется в продукты различной степени гидролиза. Более интенсивные измене-

ния для исследуемых образцов бумаги с 1960, 1979, 1985, 1993, 2020 годами выпуска издания наблюдаются в диапазоне характеристических частот отражения образцов от 750 до 1700 см⁻¹ (рис. 1).

В полученных ИК-спектрах (диапазон 1500–900 см⁻¹) просматриваются различные колебания С-Н, С-О и О-Н связей, колебания гликозидной связи и глюкопиранозного кольца целлюлозы, а также структурных групп ароматических углеводородов и продуктов их химических превращений. Гемиллюлозы в виде уроновых кислот идентифицируются по полосе поглощения 1730 см⁻¹ (ν С = О в сложноэфирной группе) (δ С-Н) [25]. Наличие лигнина может быть идентифицировано характеристичной полосой поглощения 1510 см⁻¹. Лигнин также распознается по полосам скелетных колебаний бензольного кольца при значениях волновых чисел 1595 и около 1500–1510 см⁻¹ (1495 и 1515 см⁻¹ для лигнинов лиственной и хвойной древесины соответственно), а также по характеристичной полосе при 1460 см⁻¹. Колебания ароматических фрагментов свойственны для полос поглощения 1600, 1500 и 875 см⁻¹, полоса при 1267 см⁻¹ — валентные колебания группы -С-О-С- и полоса поглощения при 1267 см⁻¹ — валентные колебания метиленовых групп, характерных для лигнина [26]. Анализ результатов, полученных с помощью метода ИК-спектроскопии, позволяет установить вид бумаги с учетом основных характеристических частот поглощения инфракрасного излучения. Обращают на себя внимание пиковые значения частот поглощения 1416 и 850 см⁻¹ для бумаги 2020 г., что характеризуется наличием мела в составе данного образца. В образцах естественного старения подобные характеристичные полосы отражения не обнаружены.

Таким образом, для образцов бумаги на основе древесной целлюлозы длительного естественного старения характерны изменения, связанные с физико-химическими превращениями лигноуглеводных элементов, приводящими к образованию кислотных катализаторов процесса гидролиза и непосредственно гидролизных продуктов, что выражается в частичной деструкции полисахаридов, изменению качества бумаги в условиях естественного старения. Важнейшая роль в сопровождении данных деструктивных процессов лигноуглеводной части в данном случае отводится гидролитической деструкции.

Более интенсивными деструктивными процессами характеризуются условия термического (пиролиз) и термоокислительного разложения материалов. Исследование методами термического анализа (ТА) проводилось на образцах различного года выпуска бумаги (период с 1946 по 2020 г.). Для образцов бумаги (2019 и 2020 гг.) без длительной естественной выдержки (рис. 2) можно наблюдать несколько ярко выраженных температурных интервалов:

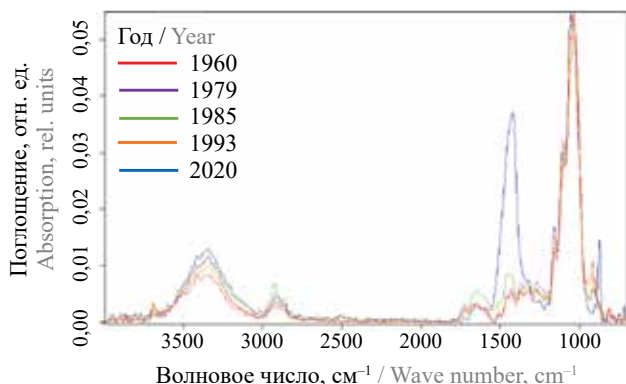


Рис. 1. Результаты ИК-спектроскопии образцов бумаги (цветные спектры соответствуют годам образцов)

Fig. 1. Results of IR spectroscopy of paper specimens (colour spectra correspond to the years of the specimens)

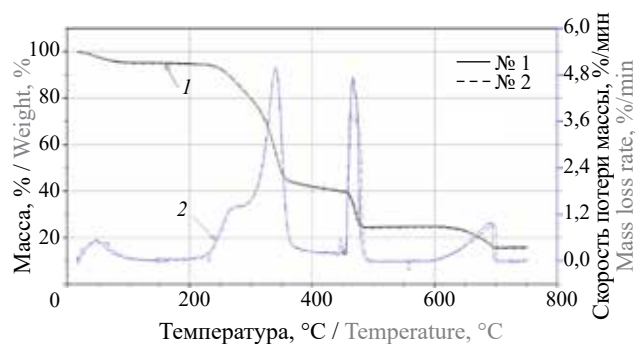


Рис. 2. ТГ (1) и ДТГ (2) кривые образцов № 1 (2020 г.) и № 2 (2019 г.) (атмосфера — азот до 450 °С, далее воздух, 5 °С/мин)
Fig. 2. TG (1) and DTG (2) curves of specimens No. 1 (2020) and No. 2 (2019) (atmosphere nitrogen up to 450 °C, then air, 5 °C/min)

- 30...160 °С — потеря влаги;
- 160...450 °С — деструкция бумаги;
- 450...550 °С — окисление угольного остатка;
- 550...750 °С — разложение мела (в токе воздуха).

ТГ и ДТГ кривые исследуемых образцов естественного старения имеют фактическое совпадение характерных участков во всем температурном диапазоне с небольшим отклонением для 1 и 2-й стадии пиковых максимальных скоростей разложения по температуре (рис. 3).

Для исследуемых образцов бумаги в интервале 160...450 °С, как и для материалов на основе целлюлозы, обнаруживается двухстадийный процесс деструкции, обусловленный процессом терморазложения образца с образованием карбонизованного слоя (1-я стадия) и реакцией его окисления

(2-я стадия). Для бумаги длительного естественного старения с годами выдержки от 29 до 76 лет имеется ярко выраженная двухстадийность процесса термодеструкции образцов в интервале температур 300–350 и 450–510 °С.

Изменение термических характеристик бумаги происходит без тесной взаимосвязи с периодом временной выдержки образцов, что, по всей видимости, обусловлено различными условиями воздействия естественной среды на бумажные материалы, а также особенностями технологии их изготовления (табл. 3).

Для всех исследуемых образцов на стадии до 160 °С происходит сопоставимая потеря влаги в пределах 4,7...6,2 % (см. рис. 3). Для температурной стадии от 160 до 450 °С для всех образцов бумаги длительного естественного старения наблюдается повышение потери массы по сравнению с образцами бумаги без длительной естественной выдержки на 3,63...28,7 %. Кроме этого, установлена тенденция смещения участка наибольшей потери массы образцов бумаги длительного естественного старения в диапазон меньших температур. Так, для образца бумаги со сроком выпуска 76 лет максимальная скорость процесса разложения (кривые ДТГ) реализуется при температуре 326 °С по сравнению с образцами 2020 и 2019 гг. (340 и 339 °С соответственно). Для образцов 2020 и 2019 гг. сказывается также наличие в их составе мела с температурой начала разложения 650–700 °С, что отражается в целом на термо-

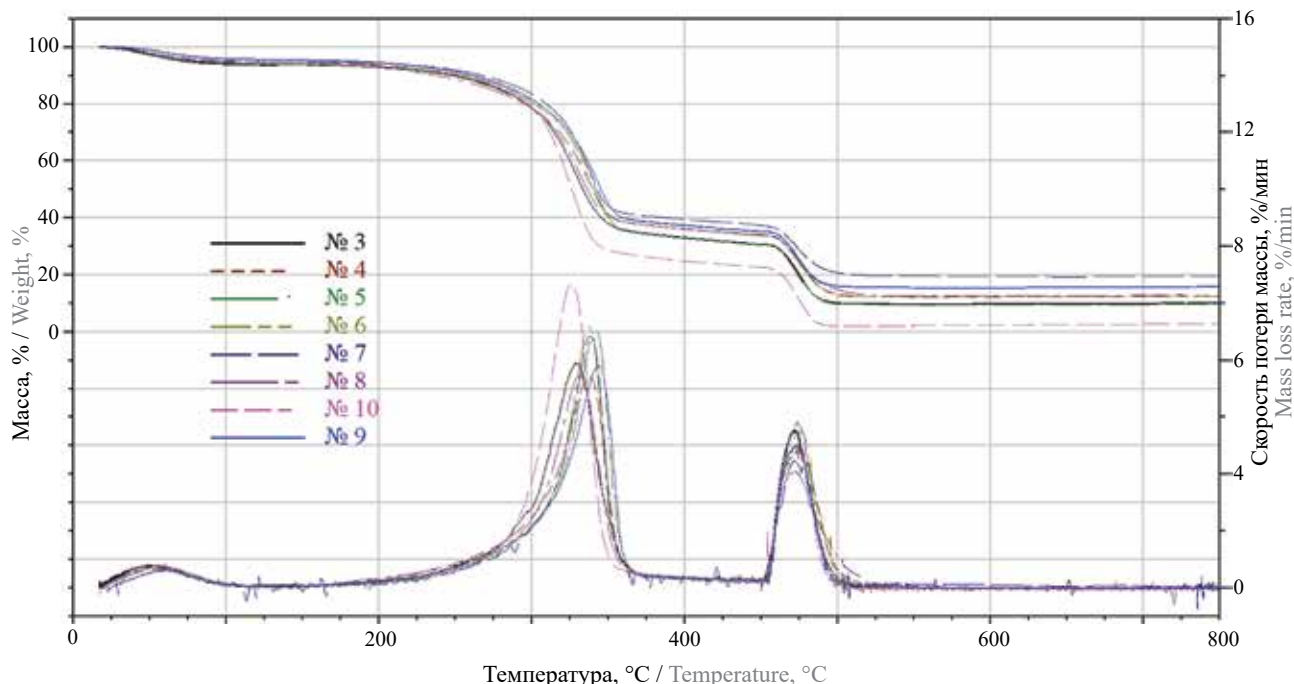


Рис. 3. ТГ и ДТГ кривые образцов бумаги: № 3 (1993), № 4 (1985), № 5 (1979), № 6 (1978), № 7 (1968), № 8 (1960), № 9 (1953), № 10 (1946) (атмосфера — азот до 450 °С, далее воздух, 5 °С/мин)
Fig. 3. TG and DTG curves of paper specimens: No. 3 (1993), No. 4 (1985), No. 5 (1979), No. 6 (1978), No. 7 (1968), No. 8 (1960), No. 9 (1953), No. 10 (1946) (atmosphere nitrogen up to 450 °C, then air, 5 °C/min)

Таблица 3. Результаты термического анализа образцов бумаги (азот до 450 °С, далее воздух)
Table 3. Results of thermal analysis of paper specimens (nitrogen up to 450 °C, then air)

Номер образца Sample Number	Потеря массы, %, в интервале 30...160 °С Mass loss, %, in the range of 30...160 °C	Потеря массы, %, в интервале 160...450 °С Mass loss, %, in the range of 160...450 °C	Потеря массы — кокс (%), в интервале 450...550 °С* Weight loss — coke (%) in the range of 450...550 °C*	ДТГ пики, %/мин DTG peaks, %/min			Скорость окисления кокса, %/мин Coke oxidation rate, %/min	Остаток при 450 °С, % Residue at 450 °C, %	Зола, %, при 750 °С Ash, %, at 750 °C
1	4,9	55,5	15,2	46/0,5	340/4,99	689/0,98	4,7	39,7	15,8
2	5,04	55,0	15,8	48/0,52	339/4,93	697/1,0	3,75	40,0	15,3
3	6,2	63,3	20,99	52/0,6	329/5,9	—	4,16	30,5	9,5
4	5,16	60,7	21,9	50/0,5	337/5,6	—	3,46	34,1	12,2
5	5,91	62,1	21,3	57/0,5	341/6,8	—	4,12	30,7	9,44
6	6,05	60,2	21,6	56/0,56	337/6,9	—	3,7	33,8	12,2
7	5,2	57,4	17,7	51/0,54	337/6,6	—	3,4	37,4	19,6
8	5,8	60,3	21,4	54/0,55	331/5,6	—	3,07	33,9	12,6
9	4,7	60,2	19,8	61/0,45	343/5,8	—	3,7	35,1	15,3
10	5,8	70,8	20,5	51/0,6	326/8,0	—	4,3	22,7	2,1

* Величина кокса определялась по следующему соотношению: КОКС (%) = M_{450} (%) – M_{550} (%).

* The value of coke was determined by the following ratio: COKE (%) = M_{450} (%) – M_{550} (%).

стойкости материала (по величине остатка образца бумаги при температуре 450 °С и величине зольного остатка при температуре 750 °С).

Для образцов бумаги длительного естественного старения наблюдается термическая дестабилизация со смещением 1-й стадии термического разложения материала в низкотемпературную область и повышение скорости потери массы образца. На основной стадии значительная потеря термической устойчивости образцов бумаги в результате длительного естественного старения обусловлена гидролизной деструкцией углеводной части. Это наглядно демонстрируется результатами оценки кинетических параметров (энергия активации, кДж/моль) процесса термического разложения образцов (на 1-й стадии деструкции до 450 °С), рис. 4, а.

Наблюдается тенденция более значительных изменений в термической стабильности образцов при повышении срока выдержки бумаги в естественных условиях (рис. 4, б). Снижение термоустойчи-

вости бумаги естественного старения обусловлено химическими преобразованиями полисахаридной, по сути основной, составляющей бумаги в результате гидролитической деструкции образцов, а также нарушением структуры с формированием более развитой внутренней поверхности (для некоторых образцов установлено снижение плотности бумаги более чем на 20 %), что, по сути, должно сказаться на повышении интенсивности тлеющего горения материала.

Для 2-й стадии температурного распада рассматриваемых образцов бумаги обнаружена особенность протекания стадии окисления угольного остатка, связанная с увеличением продолжительности этого процесса на 30–35 % для образцов естественного старения (расширение температурного диапазона до температурных границ 450–510 °С). По этой причине, несмотря на снижение скорости окисления кокса (%/мин) на 8,5–35 %, вследствие преобразований ароматических соединений и присутствия их фрагментов в коксовом слое, можно

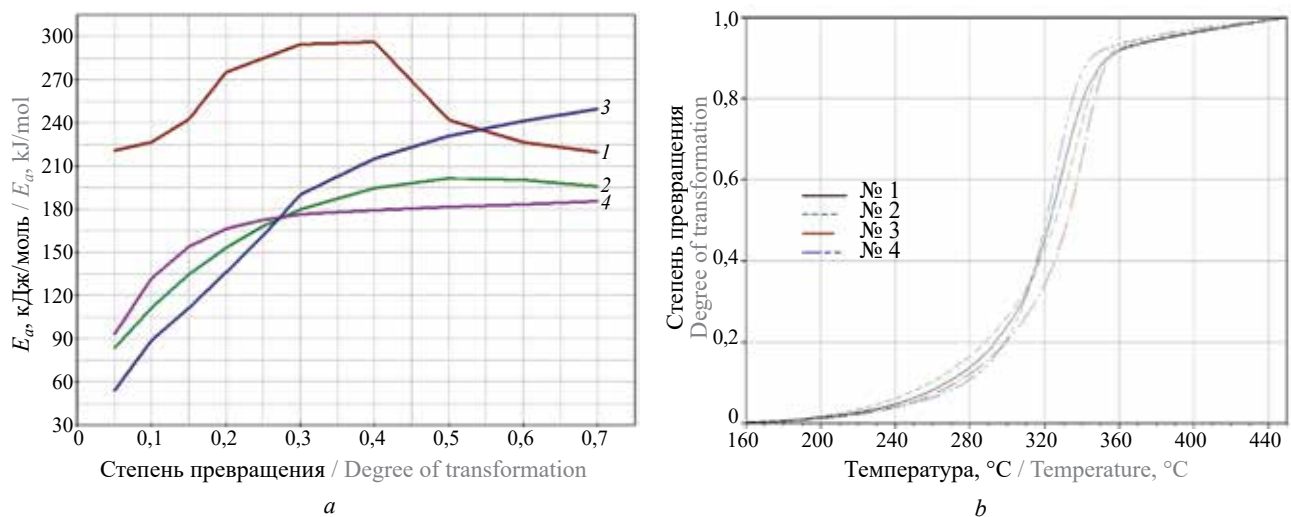


Рис. 4. Зависимость энергии активации от степени превращения (а) (первая стадия деструкции) и степень превращения от температуры (b): 1 — образец № 1 (2020); 2 — образец № 4 (1985); 3 — образец № 8 (1960); 4 — образец № 10 (1946) (атмосфера — азот до 450 °С, скорость нагрева 5 °С/мин)
Fig. 4. The dependence of the activation energy on the degree of transformation (a) (the first stage of destruction) and the degree of transformation on temperature (b): 1 — specimen No. 1 (2020); 2 — specimen No. 4 (1985); 3 — specimen No. 8 (1960); 4 — specimen No. 10 (1946) (nitrogen atmosphere up to 450 °C, heating rate 5 °C/min)

Таблица 4. Результаты термического анализа в совмещенном ТГА – ДСК – АГТ эксперименте (воздух, 20 °С/мин)
Table 4. Results of thermal analysis in a combined TGA – DSC – AGG experiment (air, 20 °C/min)

Образец, год Sample, year	ДТГ максимумы, t_{\max} , °C/A, %/мин DTG maxima, t_{\max} , °C/A, %/min		$T_{\max\text{ДТГ}}$, °C / ДСК ($\Delta H_{\text{тв}}$), Дж/г $T_{\max\text{DTG}}$, °C / DSC (ΔN_{v}), J/g		Зола, %, при 650 °C Ash, %, at 650 °C	Тепловыделение в газо- вой фазе ($\Delta H_{\text{г}}$), Дж/г Heat release in the gas phase (ΔN_{gg}), J/g	Общее тепло- выделение, Дж/г Total heat dissipation, J/g
	Потеря массы, % Mass loss, %						
	150...550 °C		150...550 °C				
1	349/35,9	428/28,3	362	437	10,7	1172	5154
	73,4		4349 – 367 = 3982				
2	338/29,2	427/28,3	363	427	11,94	1365	5960
	72,6		4871 – 276 = 4595				
3	333/41,2	460/6,31	357	470	4,92	2207	7597
	88,9		5390				
4	334/52,2	465/5,85	348	474	12,7	1884	7148
	82,8		5264				
5	434/53,0	455/6,0	353	465	10,4	1888	6812
	84,4		4924				
6	336/50,9	461/6,44	355	469	5,79	1853	7543
	88,7		5690				
7	335/50,9	465/5,75	343	477	9,87	1942	6902
	83,4		4960				
8	332/39,5	5,38	355	471	10,4	1469	6318
	83,5		4849				
9	338/43,6	451/5,62	358	466	13,7	1888	5670
	80,8		3782				
10	326/42,9	458/22,9	361	465	2.81	1643	6143
	96,9		4500				

наблюдать повышение потери массы (на 14–30 %) в интервале температур 450–550 °C и снижение величины золы (на 3–87 %) при температуре 750 °C.

Более значительные термические превращения наблюдаются при термическом анализе в условиях атмосферы воздуха (скорость нагрева 20 °C/мин). По результатам термического анализа в совмещенном ТГА – ДСК – АГГ эксперименте (ТГА (термогравиметрический анализ) – ДСК (дифференциально-сканирующая калориметрия) – АГГ (анализ горючих газов)) для всех образцов естественного старения установлено аномальное повышение характеристик тепловыделения (табл. 4).

Из результатов, представленных в табл. 4, видно, что общее тепловыделение в результате термоокислительной деструкции бумаги естественного старения повышается на 10–32 % по сравнению с образ-

цом 2020 года выпуска. Для образцов бумаги 2019 и 2020 гг. издания после 550 °C наблюдается присутствие характерного эндопика (эндотермический эффект составил 367 Дж/г), обусловленного наличием в составе мела.

Характер кривых термического анализа бумаги естественного старения может быть сопоставим непосредственно с древесиной, имеющей в своем составе различные лигноуглеводные компоненты. Просматривается общая двухстадийная температурная зональность для целлюлозосодержащих материалов [25, 27]. Вместе с этим для рассматриваемых образцов можно выделить характерные особенности процесса термоокислительной деструкции. Анализ процесса двухстадийного термоокислительного разложения свидетельствует о том, что на стадии формирования угольного слоя для бумаги естествен-

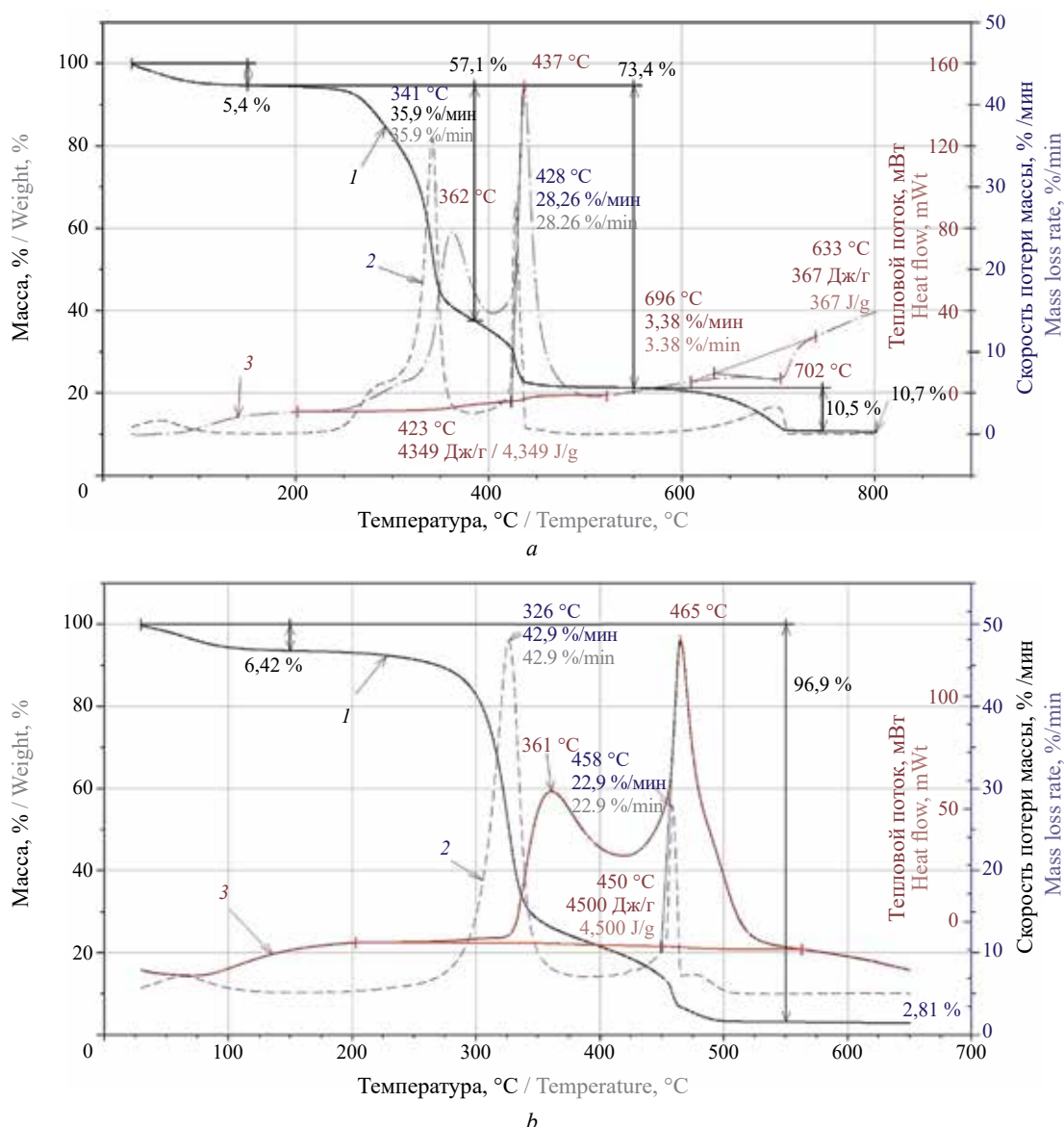


Рис. 5. ТГ (1), ДТГ (2) и ДСК (3) кривые: а — образец бумаги № 1; б — образец бумаги № 10 (атмосфера — воздух, 20 °C/мин)
Fig. 5. TG (1), DTG (2) and DSC (3) curves: a — paper specimen No. 1; b — paper specimen No. 10 (atmosphere — air, 20 °C/min)

ного старения происходит ускорение потери массы (на 10–48 %) со смещением экзопика в низкотемпературную область. Подобные результаты также были получены для основной стадии (1-я стадия) при термическом анализе образцов бумаги в условиях инертной среды. Однако же в среде воздуха обнаружена тенденция смещения реакционно-окислительного процесса угольного остатка в более высокотемпературную область со значительным уменьшением амплитудного показателя (A , %/мин). Полученные результаты, как и в случае термогравиметрических испытаний образцов в инертной среде, обнаруживают расширение диапазона окислительных реакций угольного остатка до 33–45 %, что фактически определяет повышение потери массы для образцов естественного старения в интервале температур 150–550 °C на 10–25 %, а также снижение величины золы при температуре 650 °C для некоторых образцов до 74 % (образец бумаги 1946 года выпуска). Таким образом, в среде воздуха для бумаги естественного старения установлено более продолжительное протекание реакции окисления угольного слоя со смещением этой стадии в область более высоких температур (451–465 °C, сдвиг температурного участка на 5–9 %).

Имея соответствующую угольную структуру и наличие в ней фрагментов ароматической природы, являющихся высокоэнергичными соединениями, можно наблюдать заметное повышение значений тепловыделения (кривые ДСК) в интервале температур 150–550 °C, рис. 5.

Полученные результаты позволяют выявить тенденцию повышения значений общего тепловыделения (до 47 %), включающего в себя выделение тепла как в газовой, так и в твердой фазе. Расширение границ температурного диапазона окисления карбонизата для бумаги длительного естественного старения, присутствие в угольном остатке высокоэнергетических ароматических соединений, а также трансформационных преобразований в волокнообразующей структуре состаренных образцов определяют

более высокую продолжительность процесса тепловыделения.

Выводы

В статье представлены результаты влияния длительного естественного старения бумаги на ее физико-химические превращения и особенности процесса термического (пиролиз) и термоокислительного разложения. Исследуемый временной период естественной выдержки бумажных образцов различных видов составил с 1946 по 2020 гг.

Полученные результаты свидетельствуют о значительной потере химической и термической стабильности бумаги в результате естественного старения с протеканием гидролизной дестабилизации лигно-углеводного комплекса. Установлены визуальные поверхностные изменения, характерные для образцов бумаги естественного старения, деструктивное нарушение морфологической структуры материала, а также идентифицированы различные соединения, характеризующие химическую сущность исследуемых образцов.

Процесс термического разложения (пиролиз) образцов характеризуется на основной стадии (160–450 °C) повышением интенсивности потери массы образцов. В условиях термоокислительного разложения установлена двухстадийность процесса с ускорением потери массы на основной стадии на 10–48 % в зависимости от срока естественной выдержки. Также наблюдается смещение стадии окисления угольного остатка в высокотемпературную область по сравнению с образцами бумаги 2019 и 2020 гг. со снижением интенсивности потери массы образца и скорости окисления кокса. Для стадии окисления угольного остатка как в процессе термического, так и термоокислительного разложения бумаги естественного старения установлена важная особенность расширения температурных границ реакционно-окислительной стадии на 30–35 и 33–45 % соответственно, что предопределяет повышение величины общего тепловыделения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Alén R. Manufacturing cellulosic fibres for making paper: a historical perspective // *Technological Transformation in the Global Pulp and Paper Industry 1800–2018* / Särkkä T., Gutiérrez-Poch M., Kuhlberg M. (eds.). Springer, Cham. Vol. 23. DOI: 10.1007/978-3-319-94962-8_2
2. Муллина Э.Р., Лыгина Е.Г., Еришова О.В., Пинчукова К.В. Исследование влияния химического состава целлюлозы на физико-механические свойства бумаги // *Современные наукоемкие технологии*. 2015. № 9. С. 56–58.
3. Korolchenko D., Pizhurin A. Simulating operational control of production in lumber house building businesses // *MATEC Web of Conferences*. 2017. Vol. 117. P. 00084. DOI: 10.1051/mateconf/201711700084
4. Корольченко Д.А., Покровская Е.Н., Портнов Ф.А., Кобелев А.А. Дымообразующая способность и токсичность продуктов сгорания древесных материалов при поверхностном модифицировании элементоорганическими соединениями // *Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety*. 2013. № 10. С. 40–45.

5. Proceedings of the 9th International Conference on Wood & Fire Safety 2020 / Osvaldova L.M., Markert F., Zelinka S.L. (ed.). Springer Cham., 2020. 480 p. DOI: 10.1007/978-3-030-41235-7
6. Корольченко Д.А., Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справоч. в 2 ч. / 2-е изд., перераб. и доп. Т. 1. М. : Пожнаука, 2004. 713 с.
7. Лантев А.Б., Николаев Е.В., Колтачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3. (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88
8. Заиков Г.Е. Старение, стабилизация и горение полимеров и композитов. О приоритетах в исследованиях // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 143–145.
9. Zaikov G.E., Buchachenko A.L., Ivanov V.B. Aging of polymers, polymer blends and polymer composites. N.Y. : Nova Science Publ., 2002. Vol. 1. 258 p.
10. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения полимеров. М. : Наука, 1984. 342 с.
11. Заиков Г.Е. Деструкция и стабилизация полимеров. М. : Изд-во МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1993. 248 с.
12. Zaikov G.E. Degradation and Stabilization of Polymers. N.Y. : Nova Sci. Publ., 1999. 296 p.
13. Заиков Г.Е. Почему стареют полимеры? // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 12. С. 48–55.
14. Bausch F., Owusu D.D., Graf J. et al. Shine a light on papyrus: monitoring the aging process // Heritage Science. 2022. Vol. 10. Issue 1. DOI: 10.1186/s40494-022-00687-5
15. Смирнова Е.Г. Влияние состава по волокну на термическую деструкцию бумаги до и после старения // Химия растительного сырья. 2011. № 1. С. 175–178.
16. Sivenkov A.B., Berlin A.A., Mukhamedgaliev B.A., Almenbayev M.M., Makishev Zh.K., Rakhmetulin B.Zh. Fire hazard and fire resistance of wooden structures // Springer Nature Switzerland AG. 2023. Vol. XVI. 269 p. DOI: 10.1007/978-3-031-24074-4.
17. Смирнова Е.Г., Журавлева Н.М., Кизеветтер Д.В., Резник А.С. Перспективы применения хитин-глюканового комплекса *Aspergillus Niger* в композиции электроизоляционных видов бумаги // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 315–323.
18. Захаров И.В., Захарова Н.Л., Канарский А.В., Казаков Я.В., Попов А.В., Дулькин Д.А. Повышение устойчивости картона к старению пропиткой биомодифицированным глютенном // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. Вып. 222. С. 216–227. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.216-227
19. Смирнова Е.Г. Воздействие старения на структуру бумаги и составляющих ее волокон // Лесной журнал. 2010. № 3. С. 125–130.
20. Vyazovkin S., Nobuyoshi Koga, Christoph Schick. Handbook of thermal analysis and calorimetry recent advances // Techniques and Applications. 2nd Ed. Elsevier Science. 2018. 800 p.
21. Принцева М.Ю., Чешко И.Д. Термический анализ и инфракрасная спектроскопия газообразных продуктов термической деструкции в экспертном исследовании антиципированной древесины // Пожарная безопасность. 2014. № 3. С. 96–101.
22. Mahdavi Nejad A. Thermal analysis of paper board packaging with phase change material: a numerical study // Journal of Packaging Technology and Research. 2019. Vol. 3 (4). Pp. 181–192. DOI: 10.1007/s41783-019-00060-1
23. Григорьева Н.П., Галимуллин И.Н., Нугманов О.К., Лебедев Н.А., Лутфуллин Р.Р. Идентификация структуры травяной целлюлозы // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 14. С. 362–366.
24. Jingjing Xia, Yanmei Xiong, Shungeng Min, Jinyao Li. A review of recent infrared spectroscopy research for paper // Applied Spectroscopy Reviews. 2022. Vol. 58. Issue 10. Pp. 1–17. DOI: 10.1080/05704928.2022.2142939
25. Mehdi El Moustaqim, Abderrahmane El. Kaihal, Marouani M., Men-la-yakhaf S., Taibi M., Saloua Sebbahi et al. Thermal and thermomechanical analyses of lignin // Materials Science, Sustainable Chemistry and Pharmacy. 2018. Vol. 9. Pp. 63–68. DOI: 10.1016/J.SCP.2018.06.002
26. Деркачева О.Ю., Ишанходжаева М.М., Федоров А.В. Экспериментальное и теоретическое исследование ИК-спектров лигнинов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия. 2018. Т. 5 (63). Вып. 2. С. 78–85. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2018.201
27. Aseeva R.M., Serkov B.B., Sivenkov A.B. Fire behavior and fire protection in timber buildings // Springer Series in Wood Science, Springer Dordrecht. 2014. Vol. IX. 290 p. DOI: 10.1007/978-94-007-7460-5

REFERENCES

1. Alén R. Manufacturing cellulosic fibres for making paper: a historical perspective. *Technological Transformation in the Global Pulp and Paper Industry 1800–2018* / Särkkä T., Gutiérrez-Poch M., Kuhlberg M. (eds.). Springer, Cham. 23. DOI: 10.1007/978-3-319-94962-82
2. Mullina E.R., Lygina E.G., Ershova O.V., Pinchukova K.V. Study of the influence of the chemical composition of cellulose on the physical and mechanical properties of paper. *Modern Science-Intensive Technologies*. 2015; 9:56-58. (rus).

3. Korolchenko D., Pizhurin A. Modelling operational production management in forestry house building enterprises. S. Jemiolo et al. (ed.). *MATEC Web of Conferences*. 2017; 117:00084. DOI: 10.1051/mateconf/201711700084
4. Korolchenko D.A., Pokrovskaya E.N., Portnov F.A., Kobelev A.A. Smoke-forming ability and toxicity of combustion products of wood materials at surface modification with organoelement compounds. *Pozharovzryvobezopasnost/ Fire and Explosion Safety* 2013; 10:40-45. (rus).
5. Proceedings of the 9th International Conference on Wood & Fire Safety 2020 / Osvaldova L.M., Markert F., Zelinka S.L. (ed.). *Springer Cham*. 2020; 480. DOI: 10.1007/978-3-030-41235-7
6. Korolchenko D.A., Korolchenko A.Ya. *Fire and explosion hazard of substances and materials and means of their extinguishing : Reference book in 2 parts. 2nd edition, revised and supplemented*. Moscow, OOO Izdatelstvo "Pozhnauka", 2004; 1:713. (rus).
7. Laptev A.B., Nikolaev E.V., Kolpachkov E.D. Thermodynamic characteristics of ageing of polymer composite materials under real operation conditions. *Aviation materials and technologies*. 2018; (52):80-88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88 (rus).
8. Zaikov G.E. Aging, stabilisation and combustion of polymers and composites. About priorities in research. *Chemistry and Chemical Technology*. 2010; 53(12):143-145. (rus).
9. Zaikov G.E., Buchachenko A.L., Ivanov V.B. *Aging of polymers, polymer blends and polymer composites*. New York, Nova Science Publ., 2002; 1:258.
10. Emanuel N.M., Buchachenko A.L. *Chemical physics of aging of polymers*. Moscow, Nauka Publ., 1984; 342. (rus).
11. Zaikov G.E. *Destruction and Stabilisation of Polymers*. Moscow, Lomonosov M.V. MITHT Publishing House, 1993; 248. (rus).
12. Zaikov G.E. *Degradation and Stabilisation of Polymers*. New York, Nova Sci. Publ., 1999; 296.
13. Zaikov G.E. Why do polymers age? *Soros Educational Journal*. 2000; 6(12):48-55. (rus).
14. Bausch F., Owusu D.D., Graf J. et al. Shine a light on papyrus: monitoring the aging process. *Heritage Science*. 2022; 10(1). DOI: 10.1186/s40494-022-00687-5
15. Smirnova E.G. Effect of fibre composition on thermal degradation of paper before and after aging. *Chemistry of Vegetable Raw Materials*. 2011; 1:175-178. (rus).
16. Sivenkov A.B., Berlin A.A., Mukhamedgaliev B.A., Almenbayev M.M., Makishev Zh.K., Rakhmetulin B.Zh. Fire hazard and fire resistance of wooden structures. *Springer Nature Switzerland AG*. 2023; XVI:269. DOI: 10.1007/978-3-031-24074-4. DOI: 10.1007/978-3-031-24074-4.
17. Smirnova E.G., Zhuravleva N.M., Kizevetter D.V., Reznik A.S. Prospects for the use of chitin-glucan complex *Aspergillus Niger* in the composition of electrical insulating types of paper. *Chemistry of vegetable raw materials*. 2019; 3:315-323. (rus).
18. Zakharov I.V., Zakharova N.L., Kanarsky A.V., Kazakov Y.V., Popov A.V., Dulkan D.A. Increase of cardboard resistance to aging by impregnation with biomodified gluten. *Izvestiya St. Petersburg Forestry Academy*. 2018; 222:216-227. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.216-227 (rus).
19. Smirnova E.G. Impact of aging on the structure of paper and its constituent fibers. *Forestry Journal*. 2010; 3:125-130. (rus).
20. Vyazovkin S., Nobuyoshi Koga, Christoph Schick. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Recent Advances, Techniques and Applications. 2nd Ed. Elsevier Science*. 2018; 800.
21. Printseva M.Yu., Cheshko I.D. Thermal analysis and infrared spectroscopy of gaseous thermal degradation products in the expert study of anticyped wood. *Fire Safety*. 2014; 3:96-101. (rus).
22. Mahdavi Nejad A. Thermal analysis of paper board packaging with phase change material: A numerical study. *Journal of Packaging Technology and Research*. 2019; 3:181-192. DOI: 10.1007/s41783-019-00060-1
23. Grigorieva N.P., Galimullin I.N., Nugmanov O.K., Lebedev N.A., Lutfullin R.R. Structure identification of grass cellulose. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2014; 17(14):362-366. (rus).
24. Jingjing Xia, Yanmei Xiong, Shungeng Min, Jinyao Li. A review of recent infrared spectroscopy research for paper. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2022; 58(10):1-17. DOI: 10.1080/05704928.2022.2142939
25. Mehdi El Moustaqim, Abderrahmane El Kaihal, Marouani M., Men-la-yakhaf S., Taibi M., Saloua Sebbahi et al. Thermal and thermomechanical analyses of lignin. *Materials Science, Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2018; 9:63-68. DOI: 10.1016/J.SCP.2018.06.002
26. Derkacheva O.Y., Ishankhodjaeva M.M., Fedorov A.V. Experimental and theoretical study of IR spectra of lignins. *Bulletin of St. Petersburg University. Physics and Chemistry*. 2018; 5(2):78-85. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2018.201 (rus).
27. Aseeva R.M., Serkov B.B., Sivenkov A.B. Fire behaviour and fire protection in timber buildings. *Springer Series in Wood Science, Springer Dordrecht*. 2014; IX:290. DOI: 10.1007/978-94-007-7460-5

Поступила 20.10.2023, после доработки 27.11.2023;
принята к публикации 05.12.2023

Received October 20, 2023; Received in revised form November 27, 2023;

Accepted December 5, 2023

Информация об авторах

РУМЯНЦЕВА Алена Андреевна, аспирант, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; ORCID: 0009-0009-8856-4276; e-mail: alenarum1996@gmail.com

ФЕДОТОВ Илья Олегович, адъюнкт, Академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; SPIN-код: 7865-2521; ORCID: 0000-0002-5076-3167; e-mail: ilafedotov367@gmail.com

СИВЕНКОВ Андрей Борисович, д-р техн. наук, профессор, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; РИНЦ ID: 434522; ResearcherID: R-5518-2017; ORCID: 0000-0003-3821-8606; e-mail: sivenkov01@mail.ru

НАГАНОВСКИЙ Юрий Кузьмич, канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Россия, 143903, Московская обл., г. Балашиха, мкр. ВНИИПО, 12; РИНЦ ID: 43977865; Scopus AuthorID: 6506689489; ResearcherID: 166916; ORCID: 0000-0001-9739-9123; e-mail: reut11731@mail.ru

Вклад авторов:

Румянцева А.А. — проведение анализа работ в области изучения процесса старения бумаги; поиск образцов для исследования; участие в проведении испытаний и апробация полученных результатов; формирование выводов.

Федотов И.О. — поиск образцов для исследования; участие в проведении термогравиметрических испытаний и апробация полученных результатов; формирование выводов.

Сивенков А.Б. — научное руководство; концепция исследования; участие в испытаниях и апробация полученных результатов; формирование выводов.

Нагановский Ю.К. — организация проведения термогравиметрических испытаний и обработка полученных результатов; формирование выводов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors

Alena A. RUMYANTSEVA, Postgraduate Student, Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Yaroslavl'skoe shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; ORCID: 0009-0009-8856-4276; e-mail: alenarum1996@gmail.com

Ilya O. FEDOTOV, Postgraduate Student, the State Fire Academy of the Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination on Consequences of Natural Disasters, Boris's Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation; SPIN-code: 7865-2521; ORCID: 0000-0002-5076-3167; e-mail: ilafedotov367@gmail.com

Andrey B. SIVENKOV, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Yaroslavl'skoe shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; ID RSCI: 434522; ResearcherID: R-5518-2017; ORCID: 0000-0003-3821-8606; e-mail: sivenkov01@mail.ru

Yuriy K. NAGANOVSKIY, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, All-Russian Research Institute for Fire Protection of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, VNIPO, 12, Balashikha, Moscow Region, 143903, Russian Federation; ID RSCI: 43977865; Scopus AuthorID: 6506689489; ResearcherID: 166916; ORCID: 0000-0001-9739-9123; e-mail: reut11731@mail.ru

Contribution of the authors:

Altna A. Rumyantseva — analysing works in the field of paper ageing process research; searching for samples for research; participation in tests and approbation of the obtained results; drawing conclusions.

Ilya O. Fedotov — search of samples for research; participation in thermogravimetric tests and approbation of the obtained results; formation of conclusions.

Andrey B. Sivenkov — scientific guidance; research concept; participation in tests and approbation of the obtained results; formation of conclusions.

Yuriy K. Naganovskiy — organisation of thermogravimetric tests and processing of the obtained results; drawing conclusions.

The authors declare that there is no conflict of interest.