

ИЗУЧЕНИЕ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

STUDYING OF CAPILLARY-POROUS STRUCTURE OF THE MODIFIED WOOD

И.А. Котлярова, И.В. Котенева, Е.М. Мясоедов, В.И. Сидоров

I.A. Kotljarova, I.V. Koteneva, E.M. Mjasoedov, V.I. Sidorov

ГОУ ВПО МГСУ

Изучена капиллярно-пористая структура древесины, модифицированной составами на основе боразотных соединений. При этом установлено уменьшение удельной поверхности в три раза, водопоглощения – в два раза.

The capillary-porous structure of the modified wood by boron-nitrogen compounds is studied. Decreasing of a specific surface three times, water absorptions in two times is reached.

Способность древесины впитывать капиллярно-жидкую влагу (обычно для характеристики этого используется термин водопоглощение [4]) обусловлена пористой гетерокапиллярной структурой древесинного материала и гидрофильностью его полисахаридных компонентов, в частности наличием большого числа гидроксильных групп в макромолекулах целлюлозы и гемицеллюлоз [3]. Лигнин в отличие от углеводов менее гидрофилен [1]. Для увеличения долговечности деревянных конструкций необходимо исключить возможность избыточного увлажнения древесины, так как именно влажная древесина (влажность более 23%) является питательной средой для многих видов грибов и насекомых. Высокая влажность способствует не только развитию биопоражений, но и приводит к увеличению способности древесины к деформации и снижению её прочности.

Для защиты древесины от избыточного увлажнения и биокоррозии применяют многочисленные конструкционные решения: древесину изолируют от грунта, камня и бетона, устраивают специальные каналы для проветривания, защищают деревянные конструкции от атмосферных осадков и т.п. Однако только конструкционными методами нельзя полностью предохранить деревянные конструкции от увлажнения и загнивания. Кроме того, в настоящее время при индустриальном производстве комплектов домов практически невозможно обеспечить качественный отбор древесины, и чаще всего приходится строить на свободном месте, а не там, где экологические условия благоприятны. Всё это приводит к тому, что наряду с конструкционными методами защиты древесины активно используют химические методы, так как при химическом модифицировании древесины молекулы модификаторов, химически взаимодействуя с реакционноспособными группами лигно-углеводного комплекса древесины,

способствуют уменьшению диаметра капилляров, тем самым, сокращая удельную поверхность и, следовательно, водопоглощение модифицированной древесины.

Исследование удельной поверхности модифицированной древесины проводили на образцах, размером 5х5х5мм, которые предварительно погружали на 3 часа в растворы модификаторов при комнатной температуре. В качестве модификаторов использовали водные растворы предварительно полученных четырехкоординационных боразотных соединений: моноэтаноламин($N \rightarrow B$)-тригидроксидборана (состав 1) и диэтаноламин($N \rightarrow B$)-тригидроксидборана + диэтиламин($N \rightarrow B$)-бората, соотношение компонентов по массе 1:3 (состав 2) различной концентрации (10, 30 и 50%), а также водные растворы борной кислоты (БК), моно- и диэтаноламина (МЭА и ДЭА соответственно). Модифицирование древесины проводили двумя разными способами. Первый способ заключается в одностадийной обработке поверхности древесины водными растворами предварительно полученных боразотных соединений. Для оптимизации способа защиты древесины составами на основе боразотных соединений был изучен метод постадийной обработки поверхности древесины (с интервалом межслойной выдержки 24ч) растворами БК и аминоспиртов, с предполагаемым образованием боразотных соединений *in situ*. Обработку проводили в различной последовательности: а). БК – МЭА, б). МЭА – БК, в). БК – ДЭА, г). ДЭА – БК. После модифицирования образцы высушивали на воздухе и определяли их удельную поверхность методом сорбции воды [2]. Полученные экспериментальные данные представлены на рис.1- 4.

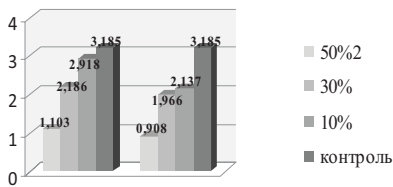


рис.1. Удельная поверхность, m^2/g модифицированной древесины и контрольных образцов

Этот факт подтверждает наличие химического взаимодействия между четырехкоординационными боразотными соединениями и компонентами древесины. При этом молекулы модификаторов, химически взаимодействуя с гидрофильными группами лигно-углеводного комплекса древесины, значительно сужают просвет капилляров, вследствие чего, существенно уменьшается внутренняя поверхность древесины, определяемая методом сорбции воды.

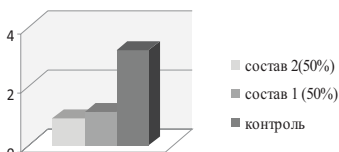


рис.2. Удельная поверхность, m^2/g модифицированной древесины и контрольных образцов

На рис.1 представлены значения удельной поверхности для образцов древесины, модифицированных составами 1 и 2 с концентрацией amino-боранов 10, 30 и 50% по массе. Из диаграмм видно, что с увеличением концентрации модификаторов значение удельной поверхности образцов древесины уменьшается. Наименьшее значение удельной поверхности характерно для образцов древесины, модифицированных 50%-ными водными растворами модификаторов; наибольшее - для образцов нативной древесины.

Интересно отметить, что удельная поверхность у образцов древесины, модифицированных 50%-ным водным раствором состава 2, несколько меньше, чем у образцов древесины, модифицированных 50%-ным водным раствором состава 1, рис.2. Из литературы известно [1], что сорбционная способность древесины складывается из сорбционных способностей её высокомолекулярных компонентов, прежде всего целлюлозы, на долю которой приходится 47% от количества сорбируе-

мой воды (гемицеллюлозы – 37%, лигнин – 16%). При этом сорбционная способность целлюлозы уменьшается с увеличением степени кристалличности, так как в процессах сорбции важнейшую роль играют аморфные области целлюлозы, содержащие гидроксильные группы, доступные для молекул воды. По данным рентгено-структурного анализа [6], степень кристалличности (СК) у образцов целлюлозы, модифицированных составом 2 (СК=51,12) выше в сравнении с образцами целлюлозы, модифицированных составом 1 (СК=50,11), что согласуется с данными по удельной поверхности.

На следующем этапе модифицирование поверхности древесины проводили 5%-ным раствором борной кислоты, 25%-ными растворами аминокислот. Изучено изменение удельной поверхности и структуры поверхностного слоя древесины в результате модифицирования растворами борной кислоты и аминокислот, а также возможность формирования четырехкоординационных боразотных соединений непосредственно на поверхности древесины – *in situ*. Результаты эксперимента представлены на рис.3, 4. Из диаграмм видно, что наибольшее значение удельной поверхности характерно для образцов древесины, модифицированных *in situ* в последовательности модификаторов аминокислота – БК, причем значение удельной поверхности выше при модифицировании последовательно растворами МЭА - БК.

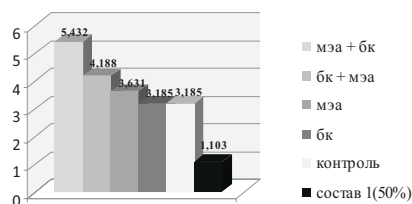


рис.3 Удельная поверхность, м²/г древесины, модифицированной составом 1 *in situ*

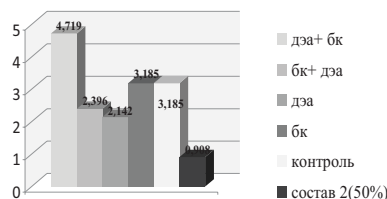


рис.4 Удельная поверхность, м²/г древесины, модифицированной составом 2 *in situ*

Как известно из литературы, увеличению сорбционной способности древесины, и, следовательно, увеличению её удельной поверхности, определяемой методом сорбции воды, способствует аморфизация целлюлозы [1]. Методом ИК-Фурье спектроскопии было установлено [5], что аминокислоты, особенно МЭА, реагируют с карбоксильными группами лигнина, и в меньшей степени с гидроксильными группами целлюлозы с образованием соответствующих производных [7]. Учитывая, что в реакции химического модифицирования, прежде всего, вступают стерически более доступные ОН-группы целлюлозы аморфных областей, в основном определяющие сорбционную способность целлюлозы и соответственно древесины, можно считать, что в ходе взаимодействия древесина – аминокислота общее число гидроксильных групп целлюлозы уменьшается незначительно.

У образцов древесины, модифицированных раствором ДЭА, значение удельной поверхности немного ниже, чем у контрольных образцов, рис. 3, 4. У образцов древесины, модифицированных раствором МЭА удельная поверхность выше, чем у нативной древесины. Это связано с тем, что удельная поверхность древесины увеличивается за счет частичного набухания целлюлозы в водных растворах аминокислот, и поэтому доля гидроксильных групп кристаллических частей макромолекул целлюлозы, доступных для атаки молекулами воды, возрастает [7]. Из литературы известно [7], что с увеличением молекулярной массы органического основания, растворенного в воде, повышается и растворимость целлюлозы ($M_{г(ДЭА)} = 105$, $M_{г(МЭА)} = 61$), так как в пер-

вую очередь растворяются её аморфные части. В результате указанного частичного растворения, степень кристалличности целлюлозы увеличивается. Совокупность вышеперечисленных факторов и обуславливает более низкие значения удельной поверхности у образцов древесины, модифицированных раствором ДЭА.

При модифицировании образцов древесины раствором БК значение удельной поверхности не меняется, рис. 3, 4. Этот факт указывает на то, что молекулы борной кислоты, содержащие трехкоординационный атом бора, не образуют с компонентами древесины гидролитически устойчивых связей, и в течение часа полностью вымываются водой с поверхности древесины. При этом борная кислота, проявляя слабые кислотные свойства, не вызывает гидролиза древесины. Можно предположить, что предварительное модифицирование поверхности древесины растворами аминспиртов, при котором происходит набухание целлюлозы, делает более доступными гидроксильные группы целлюлозы для реакции этерификации с борной кислотой. При этом большее число гидроксильных групп целлюлозы, в том числе и с кристаллических участков, участвует в образовании сложноэфирной связи с молекулами борной кислоты, чем при модифицировании древесины только раствором борной кислоты. В результате гидролиза образующихся гидролитически неустойчивых сложноэфирных связей В-О-С, молекулы борной кислоты удаляются водой. В случае образования четырехкоординационных боразотных соединений на поверхности древесины, значение удельной поверхности осталось бы на уровне значения удельной поверхности образцов древесины, модифицированных растворами аминспиртов, или уменьшилось бы. Факт увеличения значения удельной поверхности свидетельствует о том, что четырехкоординационные амино-бораны при модифицировании древесины в последовательности аминспирт – борная кислота не образуются.

При модифицировании древесины сначала раствором БК, а затем раствором ДЭА значение удельной поверхности образцов уменьшается по сравнению с контрольными образцами и образцами, модифицированными только раствором БК, и увеличивается по сравнению с образцами древесины, модифицированными раствором ДЭА. Это, вероятно, связано с тем, что молекулы БК и ДЭА взаимодействуют с компонентами древесины независимо друг от друга.

У образцов древесины, последовательно модифицированных растворами БК – МЭА значение удельной поверхности выше, чем у образцов древесины, модифицированных только растворами БК, МЭА и у нативной древесины, что вполне согласуется с низкой реакционной способностью МЭА по отношению к ОН-группам целлюлозы и с более низкой способностью растворять последнюю.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

При модифицировании поверхности древесины разработанными составами на основе четырехкоординационных боразотных соединений удалось значительно уменьшить удельную поверхность (в 3 раза) подложки. Постадийная обработка поверхности древесины компонентами составов не вызывает значительных изменений капиллярно-пористой структуры, что, по-видимому, связано с трудностями в образовании четырехкоординационных боразотных соединений *in situ*.

Литература

1. Азаров В.И., Бузов А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.:СПбЛТА, 1999. -628с.

2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - М.: Мир, 1970.
3. Древесина (химия, ультраструктура, реакции): Пер. с англ./Д.Фенгель, Г.Вегенер – М.:Лесная пром-сть, 1988.-512с.
4. Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов: Учебное пособие. М: МГУЛ. – 1999. –247с.
5. Котлярова И.А., Котенёва И.В., Сидоров В.И. ИК-спектроскопия целлюлозы, модифицированной соединениями бора и азота методом step by step / материалы 13-ой международной межвузовской научно-практической конференции молодых ученых, докторантов и аспирантов «Строительство – формирование среды жизнедеятельности», Москва, МГСУ, Издательство АСВ, 2010, с.
6. Котенёва И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. Изменение структуры древесины и целлюлозы при химическом модифицировании их поверхности боразотными соединениями / материалы международной научно-технической конференции «Современные технологические процессы получения материалов и изделий из древесины» Воронеж 2010г. с. 92-98.
7. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., «Химия», 1972.-520с.

The literature

1. Azarov V. I, Burov A.V., Obolenskaya A.V. Himiya drevesiny i sinteticheski polimerov: Uchebnik dlya vuzov Spb.:SPbLTA, 1999.- 628s.
2. Greg C, Synge K. Adsorbciya, udel'naya poverhnost', poristost'. - M: Mir, 1970. - 310s.
3. Drevesina (himiya, ul'trastruktura, reakcii): Per s angl./D.Fengel, G.Vegener - M.:Lesnaya prom-st', 1988.-512s.
4. Kononov G. N. Himiya drevesiny i eyo osnovnyh komponentov: Uchebnoe posobie. M: MGUL.- 1999.- 247s.
5. Kotljarova I.A., Koteneva I.V., Sidorov V. I. Ik-spektroskopiya cellulosity, modifitsirovannoy soedineniyami bora i azota metodom step by step / materialy 13 mezhhdunarodnoy mezhvuzovskoy nauchno-practicheskoy konferencii molodyh uchyonih, doktorantov i aspirantov "Stroitel'stvo – formirovanie sredy zhiznedeyatel'nosty" Moskva, MGSU, Izdatel'stvo ASV, 2010, s. 615-619.
6. Koteneva I.V., Sidorov V. I, Kotljarova I.A. Izmenenie structury drevesiny i cellulozы pri himicheskom modifitsirovanii ih poverhnosti borazotnymi soedineniyami / materialy mezhhdunarodnoy nauchno-practicheskoy konferencii "Sovremennye tehnologicheskie processy polucheniya materialov i izdeliy iz drevesiny" Voronezh 2010g. s. 92-98.
7. Rogovin Z.A. Himiya cellulosity. M.: "Himiya", 1972.-520s.

Ключевые слова: капиллярно-пористая структура, удельная поверхность, степень кристалличности, модифицированная древесина, сорбция, гидрофильность, боразотные соединения.

Keywords: Capillary-porous structure, specific surface, degree of crystal, the modified wood, adsorption, hydrofeeling, boron-nitrogen compounds.

*Телефон/факс авторов: Котенёва Ирина Васильевна: 8-926-340-72-88
e-mail авторов: sudeykina@mail.ru, ikotlyarova@list.ru*

Рецензент: Томина Л.Д., к.х.н., профессор ГОУ ВПО МГОУ