

На правах рукописи

Котлярова Ирина Александровна

**МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРЕВЕСИНЫ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ БОРАЗОТНЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ**

05.17.06. - Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2012

Работа выполнена на кафедре Общей химии Московского государственного строительного университета.

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Котенева Ирина Васильевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, глав. н. с.

Копылов Виктор Михайлович
ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС»

доктор технических наук, глав. н. с.

Рыбалко Вера Павловна
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Ведущая организация: Московский государственный университет
тонкой химической технологии
имени М.В.Ломоносова

Защита состоится «21» марта 2012г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при Российском химико-технологическом университете имени Д. И.Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд.443)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д. И.Менделеева

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01

Будницкий Ю.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования обусловлена повышенным интересом к древесине в современных строительных технологиях и поиском эффективных средств её защиты от избыточного увлажнения, биокоррозии и огня - основных факторов, определяющих долговечность деревянных конструкций.

Соединения бора издавна широко используют в качестве эффективных антисептиков-антипиренов для древесины. Однако, химические связи, образующиеся между реакционноспособными группами компонентов лигно-углеводного комплекса древесины и соединениями трехкоординированного атома бора, которые, как правило, являются компонентами защитных составов, гидролитически нестабильны из-за наличия свободной атомной орбитали во внешнем электронном слое атома бора. Трехкоординированный атом бора - причина нуклеофильной атаки молекулами воды электроно-дефицитных центров борсодержащих эфиров, следствием чего является гидролиз сложноэфирных связей между подложкой и молекулами привитого модификатора. Это приводит к быстрой утрате защитного эффекта и других практически значимых характеристик древесины, обусловленных модификацией.

В связи с этим важным и актуальным является исследование возможности использования для модификации древесных материалов четырехкоординированных соединений бора, в частности амин-боратов, в молекулах которых атом азота, проявляя электроннодонорные свойства, обеспечивает координационное число атому бора, равное четырем, что определяет гидролитическую стабильность образующихся борнокислых эфиров.

Целью настоящего исследования явилось получение реакционноспособных боразотных соединений и исследование возможности модификации целлюлозы и древесины составами на их основе для улучшения эксплуатационных, адгезионных, огне- и биозащитных характеристик древесного композита.

Научная новизна работы. Получены реакционноспособные четырехкоординированные боразотные соединения этерификацией борной кислоты аминспиртами (моно- и диэтанолaminaми).

Методами РФЭС и ИК-спектроскопии установлена возможность использования амин-боратов для модификации целлюлозы и древесины, что позволило значительно улучшить свойства последней.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено увеличение степени кристалличности модифицированной целлюлозы вследствие преимущественного протекания химического взаимодействия моноэтанолaмин-(N→B)тригидроксibората и диэтанолaмин(N→B)тригидроксibората с гидроксильными группами аморфных областей целлюлозы.

Выявлены зависимости между количеством боразотных модификаторов (10-

50 мас.%) и водопоглощением, а также удельной поверхностью, биостойкостью, механическими показателями модифицированной древесины, долговечностью защитного действия.

Показано, что при модификации древесного материала полученными аминборатами обеспечивается II группа огнезащитной эффективности, существенно повышается адгезионная прочность водо- и органорастворимых лакокрасочных материалов.

Практическая значимость исследования. В рамках настоящего исследования разработаны рецептуры водорастворимых огнебиозащитных составов для древесины - «Ксилостат» и «Ксилостат⁺», которые были успешно внедрены при защите древесины чердачных помещений строительных конструкций Всеволожского района Ленинградской области.

Апробация результатов исследования. Основные положения диссертационной работы докладывались и отражены в материалах следующих международных конференций: «Строительство - формирование среды жизнедеятельности» (Москва, МГСУ, 2009, 2010), «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург - Хилово, 2009), «Проблемы инновационного биосферно-совместимого социально-экономического развития в строительном, жилищно-коммунальном и дорожном комплексах» (Брянск, БГИТА, 2009, 2010), «Химия и экология: развитие науки и образования» (Москва, МГОУ, 2010), «Современные технологические процессы получения материалов и изделий из древесины» (Воронеж, ВГЛТА, 2010). А также, на научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава и аспирантов университета по итогам научно-исследовательских работ за 2009г (Москва, МГУЛ, 2010); на седьмой Всероссийской научно-практической и учебно-методической конференции «Фундаментальные науки в современном строительстве» (Москва, МГСУ, 2010).

Публикации. Основные результаты исследований по теме диссертации представлены в более чем 20 публикациях (статьи, тезисы докладов), в том числе в 9 статьях в изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов («Химическая промышленность сегодня», «Химия растительного сырья», «Известия ВУЗов. Лесной журнал», «Вестник МГУЛ - Лесной вестник», «Строительные материалы», «Вестник МГСУ»).

Получен патент РФ № 2421327 «Огнебиозащитный состав «КСИЛОСТАТ»».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы (168 наименования) и приложения. Основная часть диссертации изложена на 146 страницах, содержит 64 рисунка и 30 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Во второй главе (обзор литературы) рассмотрены факторы деструкции древесины, проведен анализ современного состояния вопросов химической защиты и модификации древесных материалов элементарорганическими соединениями. Установлена целесообразность применения в качестве модификаторов древесины четырехкоординированных соединений бора.

В третьей главе описаны материалы, методики подготовки образцов, а также применяемые в работе методы исследования.

В четвертой главе представлены оригинальные результаты по теме диссертации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Четырехкоординированные боразотные соединения получали этерификацией борной кислоты H_3BO_3 аминспиртами (моно- $H_2N(CH_2)_2OH$ и диэтанолaminaми $HN(C_2H_4OH)_2$). Реакции проводили в водной среде, мольное соотношение компонентов - 1:1.

При регистрации спектров ЯМР ^{11}B продуктов взаимодействия отмечены сигналы в областях 5,5 и 5,8 м.д., которые соответствуют четырехкоординированным соединениям бора - моноэтанолaмин($N \rightarrow B$)-тригидроксиборату и диэтанолaмин($N \rightarrow B$)-тригидроксиборату, рис.1.

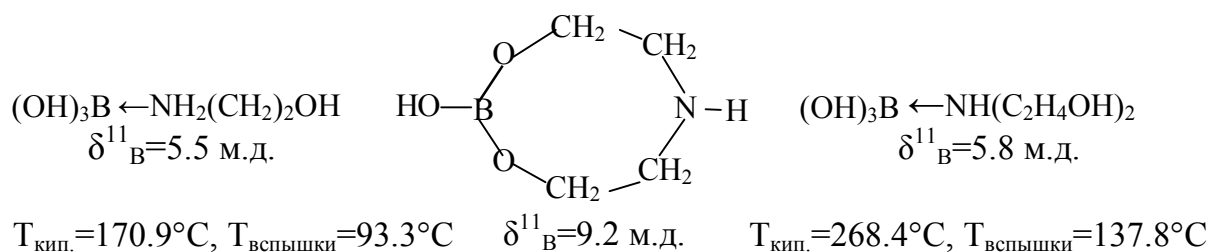
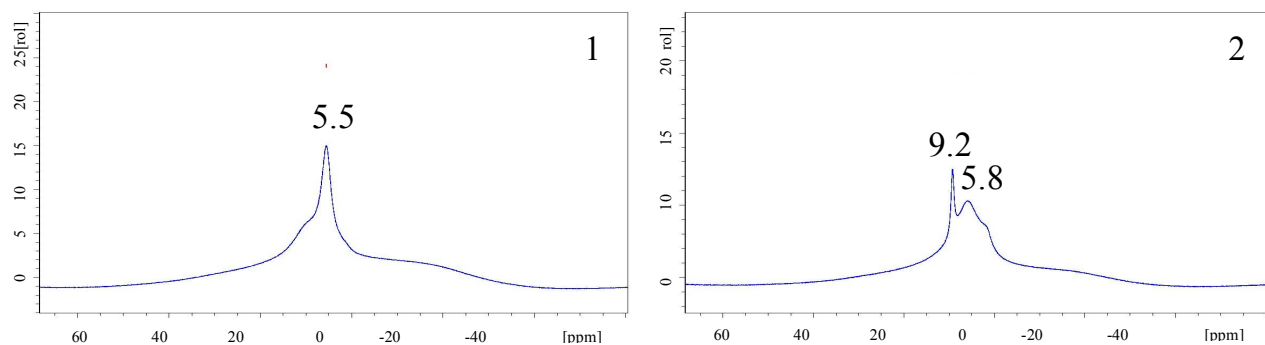


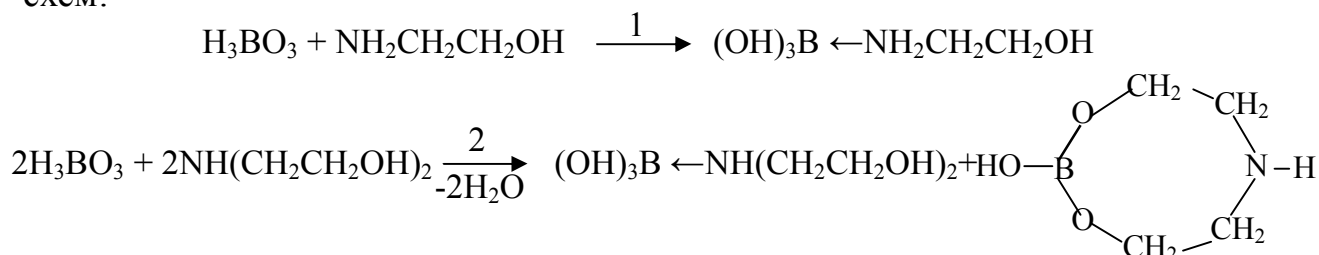
Рис.1. ЯМР ^{11}B спектры продуктов взаимодействия борной кислоты с моно (1)- и диэтанолaminaми (2) и отнесение полученных сигналов

Химический сдвиг равный 9,2 м.д. на спектре ЯМР ^{11}B продуктов взаимодействия борной кислоты с диэтанолaмином соответствует диэтиламинборату, причем диэтанолaмин($N \rightarrow B$)-тригидроксиборат и

диэтиламинборат при взаимодействии эквимольных количеств кислоты и спирта образуются в соотношении 1:3 по массе, рис.1.

Наличие боразотной координации в продуктах взаимодействия борной кислоты с моно- и диэтаноламинами также подтверждено методом ИК-Фурье спектроскопии: смещением полос поглощения в диапазоне $3170-3100\text{см}^{-1}$ в низкочастотную область и появлением пика частотой 1200см^{-1} , который характеризует валентные колебания связи $\text{N}\rightarrow\text{B}$ в тетраэдре.

Проведенное спектроскопическое исследование позволило взаимодействие борной кислоты с аминспиртами представить в виде следующих вероятностных схем:



Схемы взаимодействия борной кислоты с моно- (1) и диэтаноламинами (2)

Полученные амин-бораты далее были использованы в виде водных растворов различной концентрации для модификации целлюлозы и древесины.

Модификация целлюлозы боразотными соединениями. В качестве объектов исследования были выбраны сульфатная целлюлоза и два состава для модификации: состав 1 - 50%-ный водный раствор моноэтаноламин($\text{N}\rightarrow\text{B}$)-тригидроксидбората (рН - 9.2; вязкость - 340 Па/сек, $\rho = 0.89 \text{ г/см}^3$) и состав 2 - 50%-ный водный раствор, содержащий диэтаноламин($\text{N}\rightarrow\text{B}$)тригидроксидборат + диэтиламинборат, соотношение по массе 1:3 (рН - 9.7, вязкость - 500 Па/сек, $\rho = 1.09 \text{ г/см}^3$). Целлюлозу модифицировали методом погружения при комнатной температуре. Для удаления избытка модификаторов образцы экстрагировали дистиллированной водой в течение 3 часов и высушивали на воздухе.

О наличии химического взаимодействия между полученными боразотными соединениями и спиртовыми группами целлюлозы свидетельствуют пики на рентгеновских фотоэлектронных спектрах модифицированных образцов, характерные для атомов бора и азота, рис.2. Учитывая, что спектры снимались с образцов модифицированной целлюлозы после 3-х часовой экстракции дистиллированной водой, наличие атомов бора и азота указывает на гидролитическую стабильность связей модификаторов с подложкой. Значения энергии связи остовных электронов соответствуют тетрагональной координации атомов бора и азота, табл.1.

Появление новой асимметрии спектральных пиков атомов кислорода и углерода на рентгеновских фотоэлектронных спектрах модифицированных образцов, по сравнению с аналогичными пиками немодифицированной целлюлозы,

указывает на образование новых химических связей В-О-С между молекулами модификаторов и спиртовыми группами целлюлозы, рис.3,4.

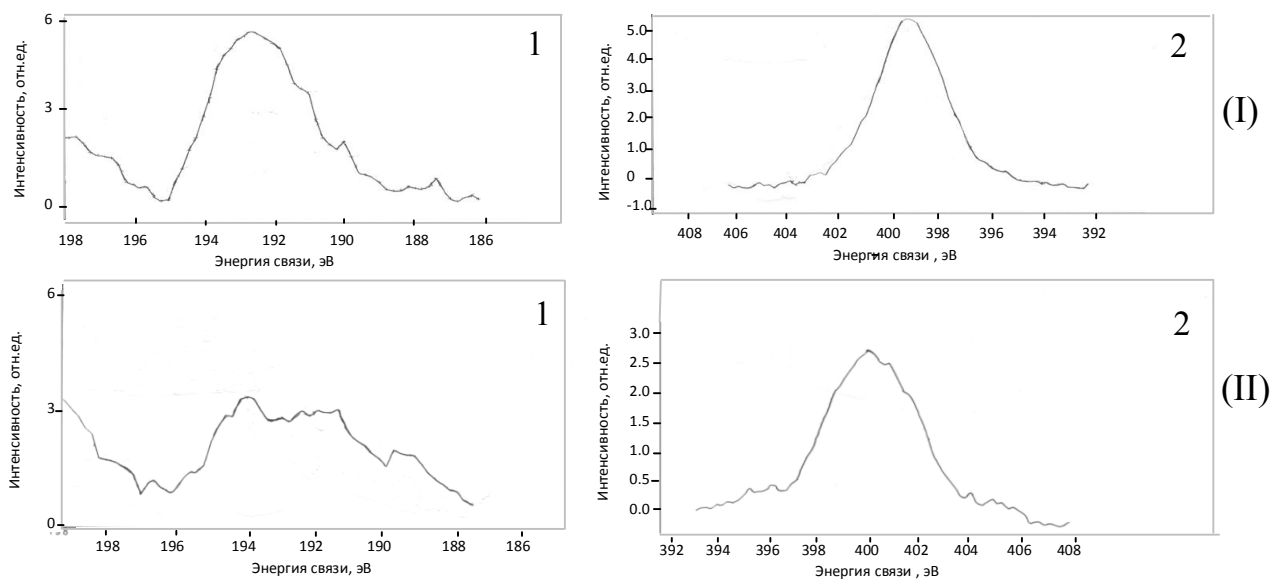


Рис.2. Фотоэлектронные спектры* В 1s(1) и N 1s (2) образцов целлюлозы, модифицированной составом 1(I) и 2 (II)

Таблица 1

Значения энергий связи 1s электронов

| | B 1s | N 1s | Handbook | NIST B1s |
|-------------------------|-------|-------|---------------------------------------|--------------|
| целлюлоза + состав 1 | 192.6 | 400.8 | BN:190.7, 398.3 | 190.5, 398.2 |
| целлюлоза + состав 2 | 191.9 | 399.1 | B ₂ O ₃ : 193.4 | 193.6, 533.2 |

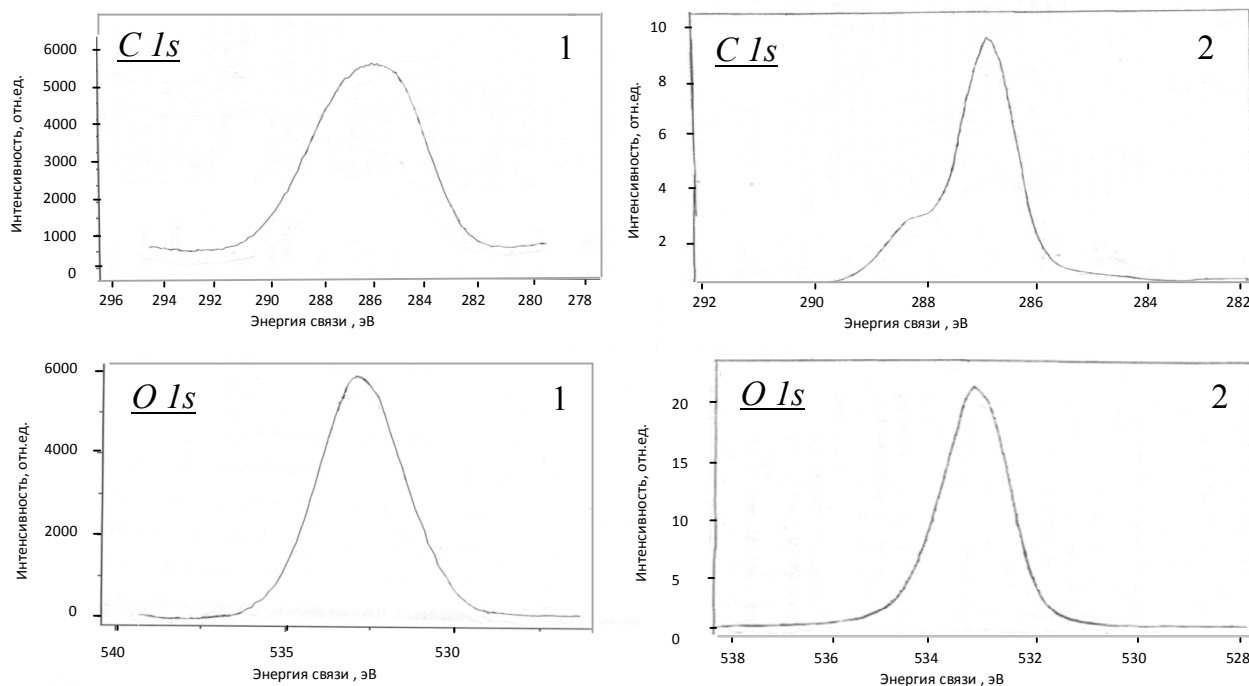


Рис.3. Фотоэлектронные спектры O 1s и C 1s модифицированной составом 1(1) и немодифицированной целлюлозы (2)

*Рентгеновские фотоэлектронные спектры сняты и интерпретированы сотрудниками ИНЭОС РАН

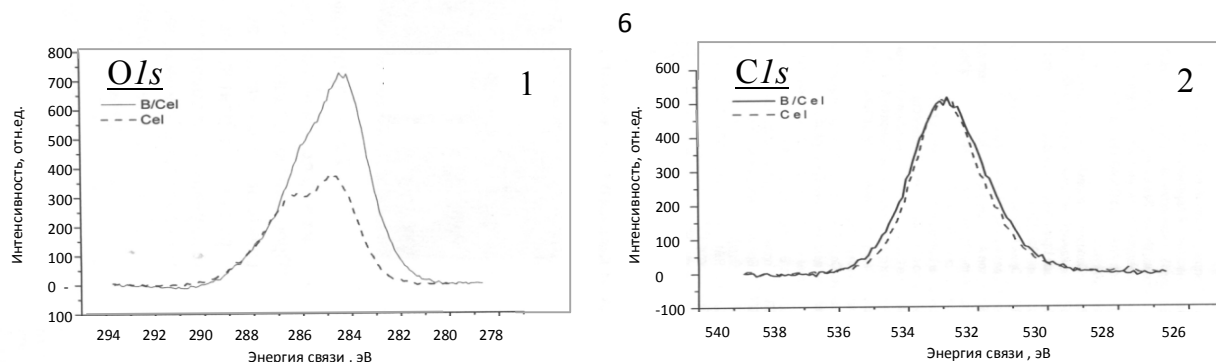


Рис.4. Фотоэлектронные спектры O 1s и C 1s модифицированной составом 1(1) и немодифицированной целлюлозы (2)

На основании данных количественного анализа, полученного методом РФЭС, плотность прививки полученных боразотных соединений составляет для состава 1 - 0,44 ммоль/г, для состава 2 - 0,17 ммоль/г, табл.2. Если предположить, что целлюлоза модифицируется равномерно, моноэтаноламин(N→B)-тригидроксидборат этерифицирует каждое 13 структурное звено макромолекулы целлюлозы; диэтаноламин(N→B)тригидроксидборат - каждое 34.

Таблица 2
Количественный анализ (РФЭС)

| | целл. + состав 1 | целл. + состав 2 | контроль |
|------|------------------|------------------|----------|
| Elmt | c. at. % | c. at. % | c. at. % |
| C1s | 65.90 | 74.28 | 70.85 |
| O1s | 33.08 | 25.49 | 29.15 |
| N1s | 0.54 | 0.23 | - |
| B1s | 0.48 | 0.19 | - |

Результаты исследования образцов методом ИК-Фурье спектроскопии существенно дополнили данные о взаимодействии модификаторов с целлюлозой. На качественном уровне полученные ИК-спектры идентичны, максимумы поглощения практически совпадают. Это указывает на процесс «мягкого» модифицирования, при котором надмолекулярное строение целлюлозы не нарушается. Введение в структуру целлюлозы моно- и диэтаноламин(N→B)тригидроксидборатов не приводит к появлению в ИК-спектрах новых пиков ввиду совпадения характеристических частот групп, входящих в состав модификаторов и подложки. На наличие химического взаимодействия амин-боратов с целлюлозой указывает увеличение оптической плотности следующих полос поглощения: 1). пика 1200см^{-1} , соответствующего валентным колебаниям связи B-N в тетраэдре модификаторов и симметричным валентным колебаниям гликозидной связи в макромолекуле целлюлозы; 2). полосы поглощения 1370см^{-1} , характеризующей валентные колебания сложноэфирной связи B-O-C и деформационные колебания O-H-групп подложки; 3). пика 2900см^{-1} , ответственного за валентные колебания связей C-H, присутствующих в молекулах модификаторов и целлюлозы. Интенсивность указанных полос оценивали относительно внутреннего стандарта, за который был

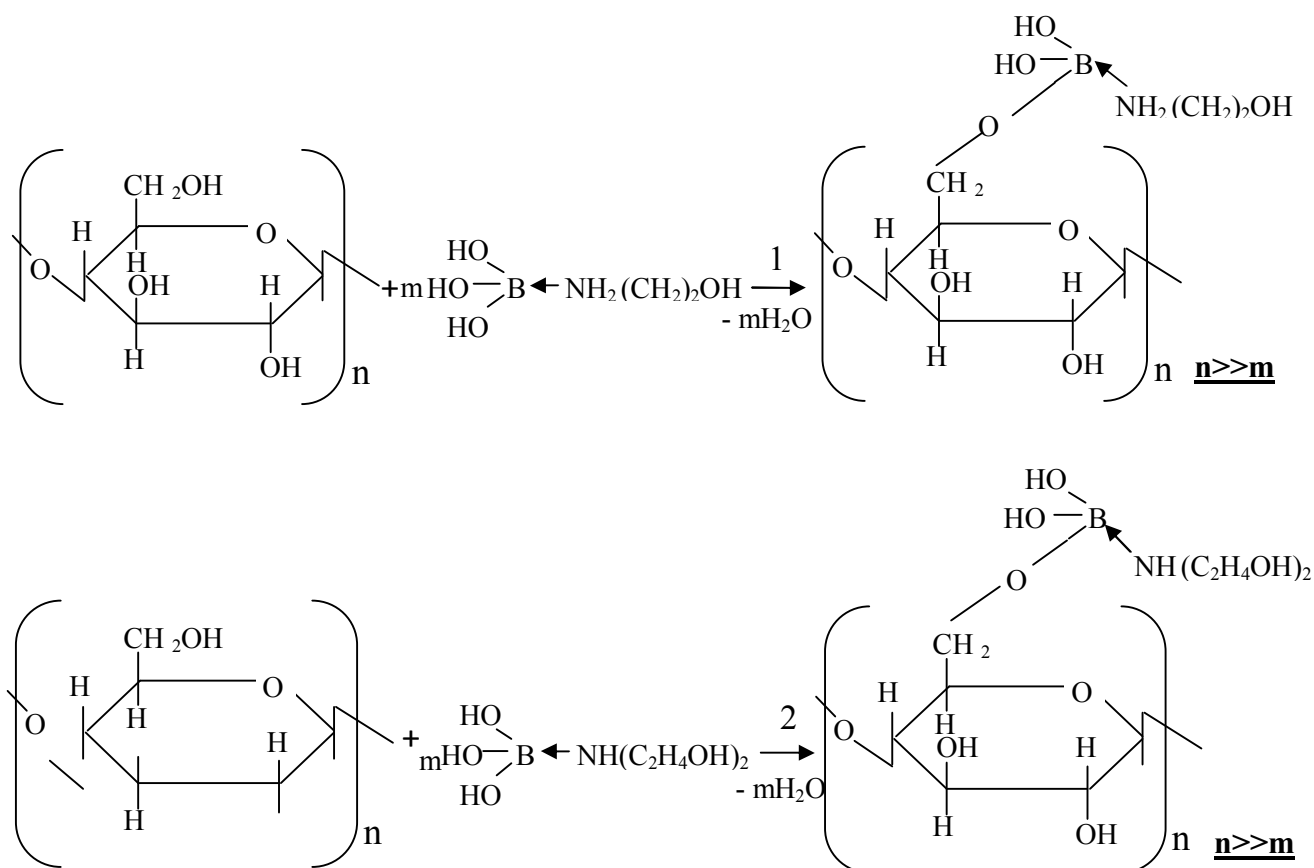
принят пик 800см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям глюкопиранозного кольца целлюлозы; в условиях «мягкого» модифицирования, интенсивность данного пика не меняется, табл.3.

Таблица 3

Относительная интенсивность некоторых полос поглощения (E)

| E | целл.+ состав 1 | целл.+ состав 2 | немод. целл. |
|------------------------------|-----------------|-----------------|--------------|
| $D_{\sim 1200}/D_{\sim 800}$ | 4.32 | 3.18 | 2.66 |
| $D_{\sim 1340}/D_{\sim 800}$ | 4.53 | 3.29 | 2.72 |
| $D_{\sim 2910}/D_{\sim 800}$ | 4.37 | 2.96 | 2.56 |

Отличительной особенностью ИК-спектров модифицированных образцов является уменьшение оптической плотности пика $\sim 1030\text{см}^{-1}$ ($\text{C}^6\text{-O}$) относительно полосы поглощения $\sim 1060\text{см}^{-1}$ ($\text{C}^3\text{-O}$). Это позволяет предположить, что модификаторы этерифицируют стерически более доступные первичные спиртовые группы целлюлозы, тогда взаимодействие моно- и диэтаноламин($\text{N}\rightarrow\text{И}$)тригидроксидов с целлюлозой можно представить в виде следующих вероятностных схем:



Схемы взаимодействия моно- (1) и диэтаноламин($\text{N}\rightarrow\text{В}$)тригидроксидов с целлюлозой

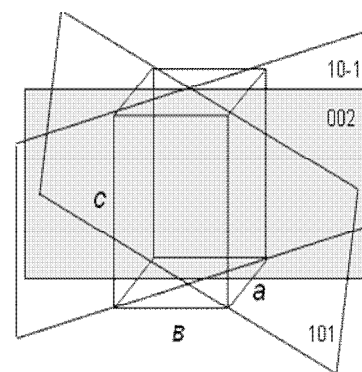
Для оценки степени кристалличности надмолекулярной структуры целлюлозы в ИК-спектроскопии используют отношения оптических плотностей D_{1429}/D_{897} (индекс кристалличности), согласно методу Нельсона и О'Коннора. Наибольшую упорядоченность структуры имеют образцы модифицированной

целлюлозы, значение индекса кристалличности у них выше (1,5 и 1,38 для целлюлозы, модифицированной моно- и диэтанолмин(N→В)тригидроксиборатами; 1,27 - для нативной целлюлозы). Кроме того, смещение в ИК-спектрах модифицированной целлюлозы максимума полосы поглощения ОН-групп по сравнению со спектром исходной целлюлозы в сторону более низких частот, согласно литературным данным указывает, на уменьшение их аморфизации.

Экспериментальные данные, полученные методом рентгеноструктурного анализа, подтверждают интеркристаллический характер процесса модификации, табл.4.

Таблица 4
Углы рассеивания (2θ), межплоскостные
расстояний (d) и степень кристалличности (СК)
исследуемых образцов

| | немодифиц. целлюлоза | целлюлоза + состав 1 | целлюлоза + состав 2 |
|------------------------|---|---|--|
| пик 101 | На рентгенограмме наложение пиков 101 и 10-1 $2\theta = 15.8807^\circ$ $d = 5.5760\text{Å}$ | $2\theta = 15.3582^\circ$ $d = 5.764\text{Å}$ | $2\theta = 15.6950^\circ$ $d = 5.6415\text{Å}$ |
| пик 10-1 | | $2\theta = 16.8671^\circ$ $d = 5.2521\text{Å}$ | $2\theta = 16.1097^\circ$ $d = 5.4972\text{Å}$ |
| пик 002 | $2\theta = 22.3779^\circ$ $d = 3.9696\text{Å}$ | $2\theta = 22.4398^\circ$ $d = 3.9588\text{Å}$ | $2\theta = 22.3779^\circ$ $d = 3.9696\text{Å}$ |
| пик 20~34, СК, % | $2\theta = 34.5680^\circ$ $d = 2.5926\text{Å}$ 47.65 | $2\theta = 34.462^\circ$ $d = 2.6088\text{Å}$ 50.11 | $2\theta = 34.4583^\circ$ $d = 2.6006\text{Å}$ 51.12 |



Некоторые плоскости
кристаллической
решетки целлюлозы

Содержание упорядоченной части в модифицированных образцах повышается, о чем свидетельствует увеличение степени кристалличности (СК). Значение СК рассчитывали, как отношение площади кристаллической части к общей площади рентгенограмм целлюлозы. Важно отметить наличие корреляции между индексами кристалличности, определяемыми по ИК-спектрам, и значениями СК, полученными методом РСА.

Межплоскостное расстояние ($2\theta=34,4$) между соседними звеньями макромолекулы целлюлозы в пределах одной цепи у образцов целлюлозы, модифицированных моно- и диэтанолмин(N→В)тригидроксиборатами, уменьшается относительно немодифицированного образца, табл.4. Вероятно, это связано с образованием сложноэфирных связей между ОН-группами модификаторов и более реакционноспособными гидроксильными группами аморфных участков целлюлозы (как правило, места изгиба), что приводит к перераспределению системы водородных связей, выпрямлению макромолекул целлюлозы и упорядочиванию её структуры. Также в результате модификации целлюлозы моноэтанолмин(N→В)тригидроксиборатом уменьшается межплоскостное расстояние ($2\theta=22,4^\circ$) между параллельными слоями целлюлозы, располагающихся вдоль волокон ($2,5926\text{Å} \rightarrow 2,6088\text{Å}$). Возможно, причина этого -

образование водородных связей между полярными группами привитого модификатора и ОН-группами параллельной цепи целлюлозы.

На процесс «мягкого» модифицирования целлюлозы полученными амин-боратами также указывают данные электронно-сканирующей микроскопии; микрофотографии фиксируют отсутствие деструкции волокон целлюлозы.

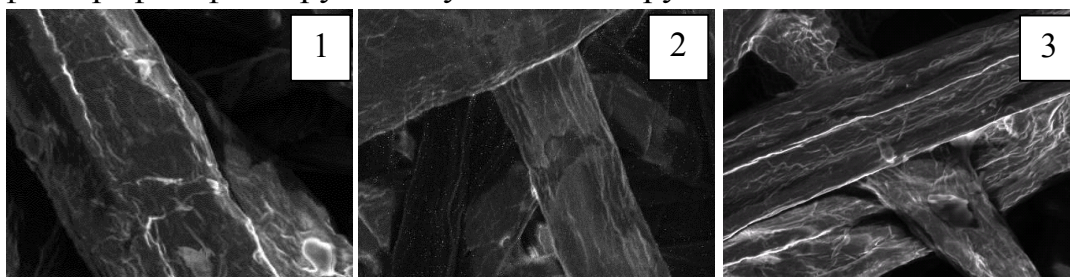


Рис.5. Микрофотографии (x1000) целлюлозы, модифицированной составами 1(1) и 2(2), и немодифицированной целлюлозы (3)

Модификация древесины функциональными боразотными соединениями.

Для оптимизации концентрации полученных четырехкоординированных боразотных соединений в защитных составах, было установлено влияние количества модификаторов (конц., %масс.) на основные эксплуатационные характеристики древесного материала: водопоглощение (ГОСТ 16483.20-72), удельную поверхность (метод определения - сорбция воды), механические показатели (ГОСТ 16483.10-73, ГОСТ 16483.3-84).

Наиболее эффективными оказались 50%-ные водные растворы, модификация которыми древесины приводит к существенному снижению водопоглощения (в 2 раза) и удельной поверхности (в 3 раза) у модифицированных образцов при сохранении прочностных характеристик на уровне исходного материала (рис.6,7).

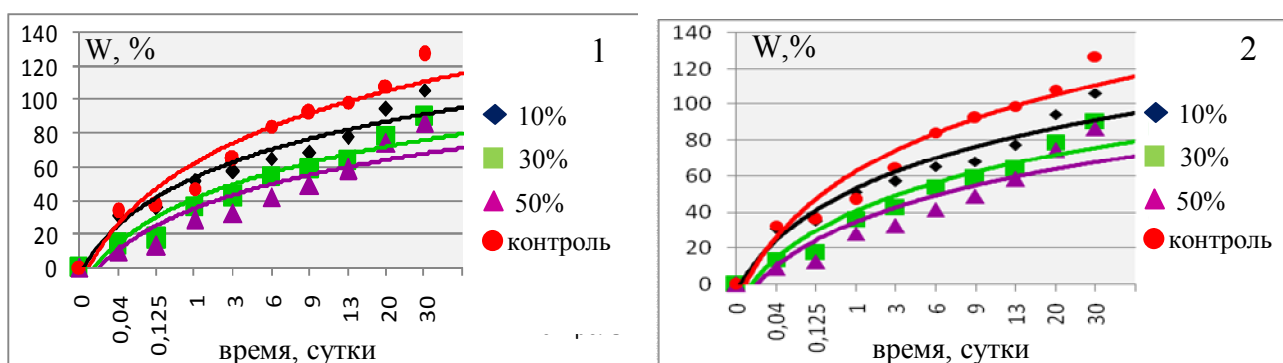


Рис.6. Водопоглощение немодифицированной древесины и древесины, модифицированной составами 1 (1) и 2 (2)

Полученные графики описываются зависимостями.

Для модифицированной древесины, при разной концентрации модификаторов:

$$\text{состав 1} \begin{cases} 10\% - W=41,37\ln(t)-3,996 \\ 30\% - W=34,17\ln(t)+1,875 \\ 50\% - W=33,88\ln(t)-4,636 \end{cases}$$

$$\text{состав 2} \begin{cases} 10\% - W=45,78\ln(t)+5,727 \\ 30\% - W=45,67\ln(t)-5,984 \\ 50\% - W=26,39\ln(t)+1,783 \end{cases}$$

Для контрольных образцов: $W=43,65\ln(t)+14,66$, где W - водопоглощение (%), t - время (сутки).

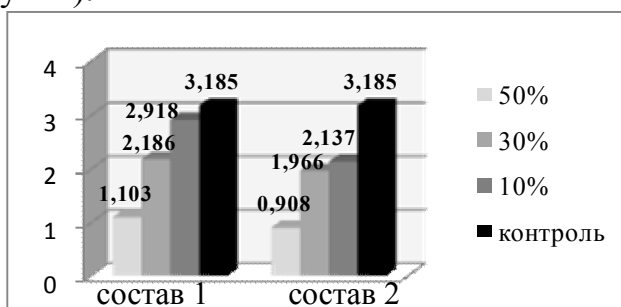


Рис.7. Удельная поверхность, м²/г модифицированной и нативной древесины

Причиной снижения водопоглощения и удельной поверхности, как представляется, является уменьшение размеров пор и капилляров в результате привития борозотных соединений на поверхность подложки.

Методом одномоментного отрыва цилиндра (ГОСТ 27325-87) установлено, что при модификации древесины исследуемыми составами (масс. 50%), значительно увеличивается адгезионная прочность водо- и органорастворимых красок (ЛКМ), табл.5, рис.8.

Таблица 5

Характер разрушения образцов и краевой угол смачивания ($\cos Q$) ЛКМ поверхности модифицированной древесины

| <i>в системе ПФ-115 – модифицированная древесина по сравнению с системой ПФ-115 – немодифицированная древесина</i> | | |
|---|----------------|----------------|
| контроль | др. + состав 1 | др. + состав 2 |
| вид разрушения | | |
| адгезионный | когезионный | смешанный |
| $\cos Q$ | | |
| 0,9285 | 0,9637 | 0,9637 |
| <i>в системе АК-1180 – модифицированная древесина по сравнению с системой ВД-АК-1180 – немодифицированная древесина</i> | | |
| адгезионный | смешанный | смешанный |
| $\cos Q$ | | |
| 0,7535 | 0,8632 | 0,8629 |

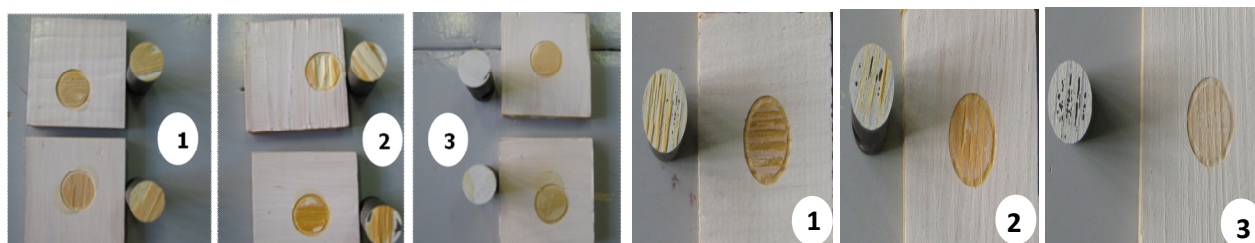


Рис.8. Фото результатов испытаний по ГОСТ-27325-87 (1, 2– образцы древесины, модифицированные составами 1 и 2; 3 – контроль)

Об этом свидетельствуют, адгезионный характер разрушения по границе раздела лакокрасочное покрытие - немодифицированная древесина; и преобладание когезионного и смешенного разрушения для модифицированных образцов. Мы полагаем, что наличием полярных NH_2 - и OH - групп в составе модификаторов увеличивает полярность поверхности древесины, что

способствует более полному адгезионному контакту адгезива с подложкой и увеличивает силу сцепления полярных пленкообразователей с поверхностью модифицированных образцов за счет межмолекулярного взаимодействия функциональных групп модификаторов и покрытий. Уменьшение удельной поверхности древесины в результате модификации приводит к росту сил капиллярной конденсации и увеличению глубины проникновения лакокрасочных материалов в древесный материал.

Основным критерием практического использования защитных составов для древесины является полное ингибирование роста плесневых и дереворазрушающих грибов в течение длительного периода времени. Оценку этого показателя проводили в соответствии с ГОСТами 9.048, 9.308-85 (метод 6), 9.054-75 (метод 1). Полученные заключения свидетельствуют о 100%-ной биостойкости древесины, модифицированной 50%-ными составами 1 и 2. Согласно климатическим испытаниям, долговечность защитного действия разработанных составов в условиях умеренного климата составляет не менее 20 лет (ГОСТ 9.308-85, метод 6; ГОСТ 9.054-75, метод 1). Причиной этого, как представляется, является химическое закрепление молекул модификаторов в поверхностном слое древесины, гидролитическая стабильность образующихся сложноэфирных связей В-О-С и проявление синергизма при комбинации атомов бора и азота в молекулах амин-боратов.

Указанные показатели снижаются с уменьшением концентрации модификаторов, табл.6.

Биостойкости древесины по ГОСТу 9.048-89

Таблица 6

| концентрация, % | | внешний вид после испытаний | балл | биостой- кость*, % | долгове- чность*, лет |
|--|----|------------------------------------|------|--------------------------|-----------------------------|
| состав 1 | 10 | разрастание мицелия по поверхности | 3 | 50 | 5 |
| | 30 | поверхностное развитие мицелия | 2 | 70 | 10 |
| | 50 | визуально и под микроскоп чистые | 0 | 100 | 20 |
| состав 2 | 10 | разрастание мицелия по поверхности | 3 | 50 | 5 |
| | 30 | поверхностное развитие мицелия | 2 | 70 | 10 |
| | 50 | визуально и под микроскоп чистые | 0 | 100 | 20 |
| контроль: 80-85% поверхности покрыто грибами | | | 5 | 0 | - |

Предполагая возможность огнезащитного действия составов 1 и 2, исследовали их огнезащитную эффективность в соответствии с ГОСТом 53292-2009 (метод керамического короба), табл. 7.

*испытания проводили в лаборатории тропических технологий института проблем эволюции и экологии РАН

Некоторые характеристики модифицированной и нативной древесины

| | ВОДО - поглощение на 30 сут (W,%) | удельная поверхность ($S_{уд}$, м ² /г) | механические показатели (МПа) | | огнезащитная эффективность (%) |
|----------------|---|--|--|--|--------------------------------------|
| | | | предел прочности при сжатии вдоль волокон | предел прочности при статическом изгибе | |
| Контроль | 127.3±6,8 | 3.185±0,211 | 79.7±3,1 | 114.7±2,6 | 57.4±10,2 |
| др. + состав 1 | 87.4±7,2 | 1.103±0,039 | 80.4±1,3 | 112.7±2,8 | 19.6±3,2 |
| др.+ состав 2 | 69.5±1,8 | 0.908±0,027 | 79.7±2,2 | 114.0±2,1 | 19.9±2,0 |

Критерием степени огнезащитности служила величина потери массы стандартных образцов после испытаний, которая у модифицированной древесины существенно ниже нативной и составляет менее 20%, что, согласно ГОСТу 53292-2009, соответствует II группе огнезащитной эффективности.

Воспламенение и скорость горения древесины определяется концентрацией горючих летучих продуктов, количество которых зависит от процессов, протекающих в К-фазе. В связи с этим в ВНИПО г. Балашиха был проведен термический анализ (ТГА) образцов модифицированной и нативной древесины с использованием термоанализатора «Du Pont 9900». Полученные данные указывают на уменьшение скорости потери массы модифицированной древесины относительно нативной, как на стадии пламенного горения, так и за счет окисления кокса, рис.9.

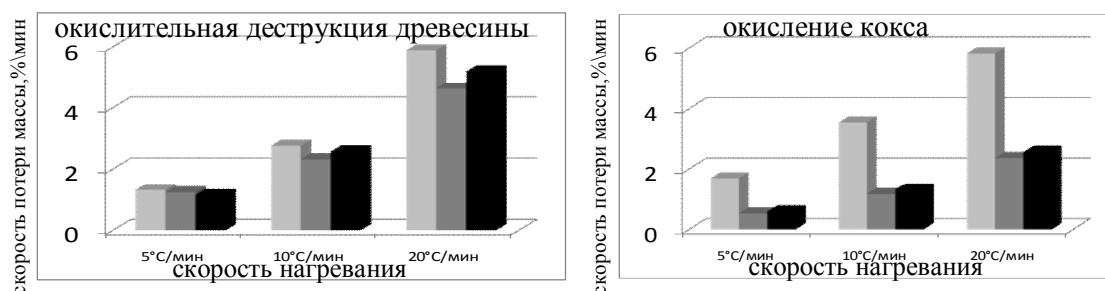


Рис.9. Скорости потери массы (%/мин) контрольными ■ и модифицированными образцами древесины (состав 1 - ■ ; состав 2 - ■)

Вероятно, антипиренный эффект составов 1 и 2 связан с ингибированием процесса деполимеризации целлюлозы до левоглюкозана за счет частичного блокирования гидроксильных групп при С₆-атоме пиранозного цикла, изменением состава горючих летучих продуктов - в результате окислительной термодеструкции привитых модификаторов образуются пары воды и инертные к горению оксиды, повышением термической устойчивости углеродистых структур (T_{max} окисления кокса сдвигается в область высоких температур на ~150°С и ~35°С для состава 1 и 2, соответственно, табл.8), увеличением карбонизированного остатка (скорость окисления кокса снижается в 2 раза, рис.9).

Значения энергии активации ($E_{акт.}$) процесса окислительной деструкции

древесины в К-фазе в зависимости от степени конверсии древесного материала представлены в табл. 9, из которой видно, что для образцов модифицированной древесины значения $E_{\text{акт.}}$ ниже. Данный факт, согласно литературным источникам, указывает на процесс образования в результате модификации древесины новых продуктов с повышенной термической устойчивостью по отношению к дальнейшему распаду и обладающих пониженной горючестью.

Таблица 8
Температура максимума окисления

| | <i>кокса</i> | | |
|---------------|-----------------------------------|-----|-----|
| | скорость нагрева, °С/мин | | |
| | 5 | 10 | 20 |
| | T _{max.} окисления кокса | | |
| контроль | 452 | 458 | 464 |
| др.+ состав 1 | 466 | 487 | 502 |
| др.+ состав 2 | 468 | 495 | 495 |

Таблица 9
Кинетика термодеструкции

| степень конверсии, % | энергия активации, кДж/моль | | |
|----------------------|-----------------------------|---------------|---------------|
| | контроль | др.+ состав 1 | др.+ состав 2 |
| 5.0 | 145.6 | 55.4 | 81.0 |
| 10.0 | 145.0 | 81.5 | 108.6 |
| 15.0 | 148.2 | 93.8 | 116.2 |
| 20.0 | 150.3 | 101.7 | 120.0 |
| 30.0 | 154.2 | 113.0 | 125.6 |
| 40.0 | 150.8 | 121.5 | 128.5 |
| 50.0 | 145.7 | 123.7 | 128.2 |
| 60.0 | 143.4 | 122.1 | 127.9 |
| 70.0 | 146.5 | 120.8 | 132.0 |

В инертной атмосфере термодеструкция древесного материала сводится к деструкции макромолекул без окислительных реакций, процесс образования низкомолекулярных горючих продуктов затруднен. Вероятно, с этим связана меньшая скорость потери массы (%/мин) образцами модифицированной и нативной древесины в атмосфере азота относительно данного показателя в атмосфере воздуха, рис.10.

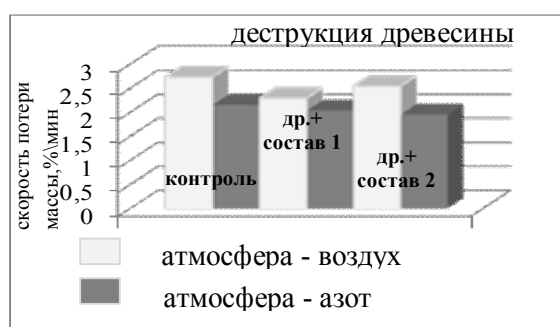


Рис.10. Скорость потери массы (%/мин) образцами модифицированной и нативной древесины при скорости нагрева 5°С /мин

Полученные в результате диссертационного исследования результаты использовали при разработке рецептур огнебиозащитных составов «Ксилостат» - состав 1 и «Ксилостат⁺» - состав 2, последние были успешно внедрены ООО "Технобалт Ltd" для защиты древесины элементов строительных конструкций во Всеволожском районе Ленинградской области.

Эксплуатационные характеристики, биоогнезащита, долговечность защитного действия разработанных составов соответствуют лучшим аналогам и по некоторым параметрам превосходят их, табл.10.

Сравнительная характеристика составов для защиты древесины *

Таблица 10

| № п/п | состав критерий сравнения | КСД-А | ФОКОС | «СЕНЕЖ ОГНЕБИО» | PIREX FIREBIO PROF | «ЭЛКОН- ЛЮКС» | СОСТАВ 1/ СОСТАВ 2 |
|-------|--|--|--|--|--|--|--|
| | | 1. | цвет древесины | тонирует в бежевый цвет | не изменяет | не изменяет | тонирует в золотисто-корич. цвет |
| 2. | расход, г/м ² | 400 | 200-400 | 300-600 | 180-280 | 180-210 | 150 |
| 3. | биозащитные свойства | эффективен по отношению к плесневым и дереворазруш. грибам (ГОСТ 30028.4-93) | 100% биостойкость | класс не указан (защищает древесину от гниения, синевы, плесени) | класс не указан | 100% биостойкость | 100% биостойкость |
| 4. | огнезащитная эффективность | II группа/ расход 180-300 кг/м ² | III группа/расход 300 г/м ² | II группа/ расход 600 г/м ² | II группа/ расход 280 г/м ² | II группа/ расход 200 г/м ² | II группа/ расход 150 г/м ² |
| 5. | гидроизоляц. Свойства | - ** | снижает водопоглощение в 2 раза | - | - | обладает | снижает водопоглощение в 2 раза |
| 6. | долговечность защитного действия, количество лет | 3 -10 лет | не менее 13 | при контакте с влагой -3 года, под кровлей – 20 лет | не менее 10 | не менее 5 | не менее 20 |
| 7. | влияние на адгезионную прочность ЛКМ | - | - | не ухудшает | - | - | увеличивают адгезионную прочность ЛКМ |
| 8. | способ нанесения – поверхностная обработка | одностадийная обработка | двухстадийная обработка | распыление в 2-3 приема через 30-40 мин | несколько слоев (через 1-1,5 часа) | несколько слоев (2-3) | одностадийная обработка |

*- для защиты деревянных элементов наружной службы

**- данные отсутствуют

ВЫВОДЫ

1. Этерификацией борной кислоты моно- и диэтаноламинами получены четырехкоординированные боразотные соединения; показана возможность использования водных растворов полученных амин-боратов в качестве модификаторов целлюлозы и защитных составов для древесины с целью улучшения основных эксплуатационных характеристик, био - , огнестойкости подложек. Получен патент РФ № 2421327 «Огнебиозащитный состав «КСИЛОСТАТ»»;

2. Методами РФЭС и ИК-спектроскопии установлено, что боразотные соединения в «мягких» условиях химически взаимодействуют со спиртовыми группами целлюлозы и карбоксильными группами лигнина;

3. На основании сопоставления межплоскостных расстояний, степени кристалличности и микрофотографий модифицированной и нативной целлюлозы отмечено отсутствие деструкции целлюлозных волокон, установлено увеличение упорядоченности структуры целлюлозы при модификации амин-боратами;

4. Изучены зависимости эксплуатационных свойств, биостойкости модифицированной древесины от концентрации боразотных соединений; установлена оптимальная 50%-ная концентрация модификаторов;

5. При модификации древесины водными растворами боразотных соединений (50масс.%) удалось существенно уменьшить удельную поверхность, водопоглощение, обеспечить 100% биостойкость, II группу огнезащитной эффективности, значительно увеличить адгезионную прочность полярных пленкообразователей;

6. На основании проведенных климатических исследований определена долговечность защитного действия разработанных составов, которая прогнозируется на срок не менее 20 лет;

7. На основании данных термического анализа установлено, что антипиренный эффект привитых амин-боратов выражается в изменением состава горючих летучих продуктов, в повышении термической устойчивости углеродистых структур и увеличении карбонизированного остатка.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Котлярова И.А., Котенёва И.В., Сидоров В.И. Модификация целлюлозы моноэтаноламин(N→В)тригидроксиборатом//Химическая промышленность сегодня, 2011, №12, с.26-30.

2. Котенёва И.В., Сидоров В.И., Котляров И.А. Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК-спектроскопии//Химия растительного сырья, 2011, №1,с.21-24.

3. Котенёва И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И. Исследование структуры модифицированной целлюлозы//Лесной журнал, 2011, №1, с.96-100.

4. Сидоров В.И., Котенева И.В., Котлярова И.А. Природа модифицирования целлюлозы аминоксилотами по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии//Вестник МГУЛ - Лесной вестник, Москва 2009г., №4, с.130-134.
5. Сидоров В.И., Котенева И.В., Котлярова И.А., Ермачкова Н.А. Адгезия древесины, модифицированной эфирами борной кислоты//Вестник МГУЛ – Лесной вестник, Москва 2010г., №1, с.108-110.
6. Котенёва И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И. Комплексная защита древесины составами на основе боразотных соединений//Строительные материалы, Москва 2010г., № 6, с.56-60.
7. Котенёва И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И., Кононов Г.Н. Термодеструкция древесины в присутствии боразотных соединений//Вестник МГСУ, Москва 2010г., № 2, с.198-203.
8. Котенёва И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И., Ермачкова Н.А. Увеличение адгезии акриловых покрытий к поверхности древесины//Вестник МГСУ, Москва 2010г., №4, Т.1, с.121-127.
9. Котлярова И.А., Котенёва И.В., Мясоедов Е.М., Сидоров В.И. Изучение капиллярно-пористой структуры модифицированной древесины//Вестник МГСУ, Москва 2010г., №4, Т.3., с.106-111.
10. Котенева И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. Исследование поверхности целлюлозы, модифицированной аминоксилотами/Материалы IV всероссийской конференции с международным участием «Химия поверхности и нанотехнология» Санкт-Петербург - Хилово, 2009.-с.124-125.
11. 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.
12. Котенёва И.В., Котлярова И.А. Модифицирование поверхности целлюлозы и древесины четырехкоординационными боразотными соединениями/материалы второй междунаро. научн.-практ. конференции «Проблемы инновационного биосферно-совместимого социально-экономического развития в строительном, жилищно-коммунальном и дорожном комплексах», Т.1, Брянск, 2010г., с.166-172.
13. Котенёва И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. ИК-Фурье спектроскопия целлюлозы, модифицированной боразотными соединениями/Сборник трудов седьмой Всероссийской научно практической конференции «Фундаментальные науки в современном строительстве», МГСУ, Москва 2010г., с.93-97.
14. Котенева И.В., Мясоедов Е.М., Котлярова И.А. Водопоглощение древесины модифицированной боразотными соединениями/материалы 2-ой междунаро. науч.-техн. конф. Нестационарные, энерго- и ресурсосберег. процессы и оборудование в хим., нано- и биотехнологии (НЭРПО-2011), Москва, МГОУ, 2011г., с.210-215.