

УДК 676. 16

Е.Н. Покровская

Покровская Елена Николаевна родилась в 1938 г., окончила в 1960 г. Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, доктор технических наук, профессор кафедры общей химии Московского государственного строительного университета, чл.-корреспондент РАЕН. Имеет более 200 научных трудов в области поверхностной химической модификации древесины.



ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ БИОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Предложена схема создания биостойких древесных материалов при поверхностном модифицировании фосфор-, кремнийорганическими соединениями и механизм химического модифицирования древесины в этом процессе.

Ключевые слова: модификация, фосфор-, кремнийорганические соединения, гидрофобность, биостойкость, интермедиат координационного типа.

Влажность древесины оказывает существенное влияние на ее физические и механические свойства. При повышении влажности на 30 % механическая прочность древесины снижается на 70 %. Кроме того, увеличение влажности древесины приводит к ее загниванию. Вследствие экологических загрязнений атмосферная влага часто содержит кислотные агенты, при контакте с которыми деревянные наружные конструкции подвержены значительным гидрологическим разрушениям.

Традиционно гидрофобизацию древесины осуществляют с помощью полимеров и кремнийорганических соединений (КОС), при этом гигроскопичность снижается за счет блокировки гидроксильных групп, наполнения капиллярно-пористой структуры древесины, а также изменения плотности сшивки лигноуглеводной матрицы [2]. Однако значительное содержание полимера в древесине нарушает плотность полимерной сетки, что приводит к ухудшению свойств материала, а иногда к его спонтанному разрушению.

Для создания устойчивого эффекта гидрофобизации необходимо провести силилирование древесины. В связи с тем, что КОС являются гидрофобными агентами, пропитка древесины КОС представляет определенные трудности. Ее проводят в автоклаве методом горяче-холодных ванн с перепадом температур 65 ... 20 °С при длительности пропитки не менее 7 ч. Этот метод предполагает большой расход материалов и энергии.

Цель нашей работы – проведение «мягкого» силилирования до незначительной степени химического модифицирования. Содержание химически связанного Si должно составлять около 1 %.

В качестве силилирующих агентов использовали алкоксисиланы и алкилгидридсилоксаны – полиэтилгидридсилоксан (ПЭГС) и полиметилгидридсилоксан (ПМС) с различной степенью полимеризации.

Для облегчения проницаемости КОС в древесину применяли различные гидрофильные добавки, которые одновременно снижали энергию активации реакции силилирования так, чтобы силилирование проходило в «мягком» режиме. Активирующими гидрофильными добавками служили фториды аммония, калия, соли титановой кислоты (табл. 1).

Степень полимеризации КОС незначительно влияет на гидрофобность древесины. Природа алкильного радикала при атоме кремния (CH_3 в ПМС; C_2H_5 в ПЭГС) также не сказывается на изменении водопоглощения силилированной древесины.

Как видно из табл. 1, в присутствии добавок-катализаторов ПБТ протекает мягкое силилирование древесины полиалкилгидридсилоксанами (ПМС и ПЭГС), степень силилирования невысока. Исследования с помощью электронного микроскопа показали, что характер распределения КОС в древесине определяется природой добавок. При обработке древесины с помощью КОС (10 %-й раствор метилтрипропоксисилана (МТПС) в толуоле) обнаруживается незначительное отложение продукта в маргинальной зоне окаймленных пор. Модифицирование с использованием ПБТ приводит к незначительному количеству полимера в межклеточном пространстве с образованием полиорганосилоксановой пленки в виде складок, выстилающей

Таблица 1

Кремнийорганическое соединение	Доля химически связанного Si, %	Данные ИК-спектроскопии	Изменение водопоглощения через 30 сут
ПМС-20	0,63	Присутствуют полосы поглощения 2150 cm^{-1}	1,84
	0,61		1,50
	0,44		1,36
ПМС-20*	0	–	–
ПМС-200	0,31	1050 cm^{-1} 1100 cm^{-1}	0,98
	–		1,62
	–		1,66
ПМС-1000	0,68	–	2,12
	0,56	–	1,80
	–	–	1,53
ПЭГС	0,16	–	1,62
	0,16	–	1,80
	0,20	–	1,58
ПЭГС*	0	–	–

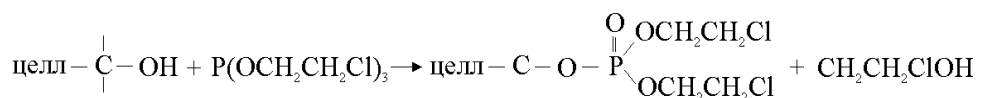
* В этих случаях нет активирующей добавки-катализатора, в остальных добавлен полибутилтитанат (ПБТ).

клеточные полости. В присутствии фторидов (NH_4F , KF , CsF) полимерное отложение имеет совершенно иной вид, причем капиллярно-пористая структура заполнена более полно.

Интересные результаты получены при использовании процессов последовательного фосфорилирования и силилирования в мягких условиях. Фосфорсодержащие органические соединения, обладая высокой проникающей способностью, целиком заполняют межклеточное пространство древесины. При последовательной пропитке ФОС и КОС последние входят в межклеточную структуру древесины, причем наблюдаются плотные губчатые отложения КОС, которые в некоторых местах полностью заполняют внутренние полости сосудов.

В качестве ФОС использовали 40 %-й раствор трихлорэтилфосфата (ТХЭФ), в качестве КОС – МТПС.

Взаимодействие ТХЭФ с целлюлозой (древесина) – фосфорилирование – можно представить следующей схемой:



Выделение β-хлорэтилового спирта в ходе реакции было доказано ранее.

При обработке целлюлозы (древесина) последовательно ТХЭФ, а затем МТПС ($\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$) при температурах 50, 60 и 80 °С выделение пропилового спирта ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) в реакционной смеси было определено количественно методом газожидкостной хроматографии (табл. 2).

Таблица 2

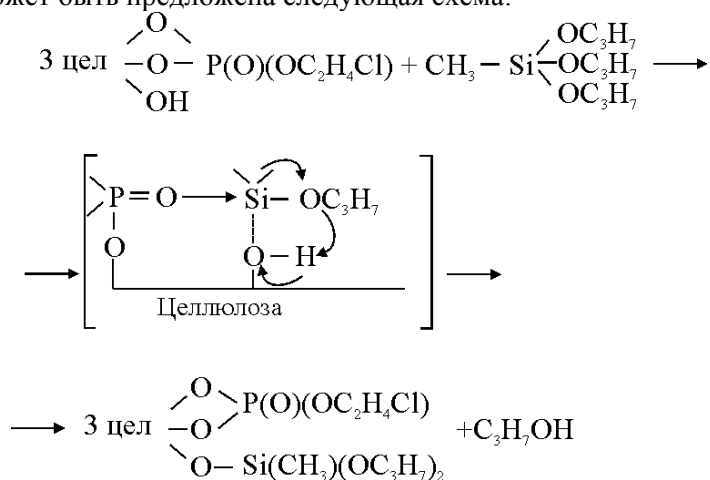
Время, ч	Выделение $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (а)	Расход $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (б)	Соотношение а/б
	%		
Температура 50 °С			
1	0,02	0,01	2,0
2	0,04	0,02	2,0
3	0,06	0,03	3,0
4	0,08	0,03	2,6
5	0,10	0,04	2,5
6	0,13	0,05	2,6
7	0,14	0,05	2,8
Температура 60 °С			
1	0,02	0,01	2,0
2	0,06	0,02	3,0
3	0,08	0,02	4,0
4	0,11	0,03	3,6
5	0,14	0,04	3,5
6	0,13	0,04	3,2
7	0,16	0,05	3,2
Температура 80 °С			

1	0,05	0,02	2,5
2	0,09	0,03	3,0
3	0,14	0,05	2,8
4	0,19	0,08	2,4
5	0,23	0,09	2,5
6	0,28	0,09	3,1
7	0,33	0,10	3,3

Материальный баланс реакции силилирования целлюлозы, модифицированной ТХЭФ, МТПС, показал (табл. 2), что при расходовании одной молекулы МТПС выделяется около трех молекул пропилового спирта. Это указывает на то, что все три пропоксигруппы МТПС участвуют в реакции с ОН-группами целлюлозы.

Совокупность результатов, полученных при исследовании реакции силилирования целлюлозы, предварительно обработанной ТХЭФ, позволяет предположить, что при последовательном модифицировании целлюлозы ФОС и КОС имеет место координация КОС с образованием интермедиата, включающего координацию типа $\equiv P: \rightarrow Si \equiv$, вследствие чего облегчается взаимодействие функциональных групп КОС с ОН-группами целлюлозы.

Для процесса силилирования целлюлозы, фосфорилированной ТХЭФ, может быть предложена следующая схема:



Разрушение древесины во времени начинается с поверхности, поскольку диффузные ограничения в процессе сорбции отсутствуют [1]. Поверхностное модифицирование древесины может увеличить ее долговечность за счет повышения биостойкости и гидрофобности с сохранением длительного времени защиты.

Длительное время защиты обусловлено образованием ковалентных связей целлюлозы с модификатором по вышеприведенной схеме. Образцы древесины после поверхностного мягкого модифицирования ФОС и КОС исследовали на гидрофобность и биостойкость. Для гидрофобности опре-

деляли краевой угол смачивания; для биостойкости анализировали рост культур *Aspergillus*, *Penicilium*, *Trihoderma* и др. (табл. 3).

Таблица 3

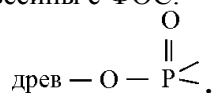
Модификатор		Краевой угол смачивания	Водопоглощение за 30 сут	Биоразрушитель
ФОС	КОС			
Контроль		38,8	200	+
ТХЭФ	–	32,8	180	–
	ЭГС	125,5	120	–
	ТЭС	129,7	103	–
	МТЭС	129,7	111	–
	МТБС	131,1	104	–
	МСН	126,1	80	–
ТКФ	–	39,9	190	+
	ЭГС	120,7	118	+
	ТЭС	117,4	125	+
	МТЭС	119,4	106	+
	МТБС	118,1	108	+
	МСН	116,1	90	+

Примечание. ЭГС – этилгидридсилоксан; ТЭС – тетраэтилсилоксан; МТЭС – метилтриэтилсилоксан; МТБС – метилтрибутилсилоксан; МСН – метилсилоксанат натрия.

Климатические испытания проводили при температурном режиме $-30 \dots +40$ °С и орошении образцов водой. Контрольные образцы, модифицированные только КОС или ТКФ и ТКФ+КОС, покрылись обширными колониями грибов *Penicillium* и *Aspergillus*. У образцов, обработанных ТХЭФ, а затем различными КОС отмечено уменьшение водопоглощения в 2,0 – 2,5 раза и устойчивое сопротивление биокоррозии. Модифицирование древесины только КОС не создает сопротивления биокоррозии дресины.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что при поверхностном модифицировании древесины КОС уменьшение водопоглощения недолговечно.

Значительный биоводостойкий эффект может быть достигнут только в тех случаях, когда КОС наносят на поверхность предварительно фосфорилированной древесины. При этом фосфорилирование приводит к образованию ковалентных связей древесины с ФОС:



Даже при незначительной степени фосфорилирования (доля фосфора в поверхностном слое 0,9 ... 1,0 %) последующее силилирование создает устойчивый биоводостойкий эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Покровская, Е.Н.* Определение лимитирующей стадии сорбции на примере древесины различной длительности эксплуатации [Текст] / Е.Н. Покровская, И.В. Котенева, А.А. Аскадский // Лесн. журн. – № 1. – 2004. – С. 61–66.

2. Труды IV Междунар. симп. «Строение свойства и качество древесины – 2004 г.» [Текст] / М.Н. Белгасем. – С.-Петербург, 2004. – Т. 2. – С. 402–406.

Московский государственный
строительный университет

Поступила 21.08.06

E.N. Pokrovskaya

Moscow State University of Civil Engineering

Producing Hydrophobic Biostable Materials under Surface Wood Modification

The scheme of producing biostable timber-based material under the surface modification by phosphorus and organic silicon compounds is offered; mechanism of wood chemical modification in this process is described.

Keywords: modification, organophosphorous compounds, organic silicon compounds, hydrophobic behavior, biostability, intermediate of coordination type.

