

УДК 676.16

И.В. Котенева, В.И. Сидоров, И.А. Котлярова

Московский государственный строительный университет

Котенева Ирина Васильевна родилась в 1978 г., окончила в 2001 г. Брянский государственный университет, кандидат технических наук, доцент кафедры общей химии Московского государственного строительного университета. Имеет 30 печатных работ в области увеличения долговечности строительных материалов на основе древесины путем модифицирования их поверхности элементарорганическими соединениями.
Тел.: 8(495)684-68-64



Сидоров Вячеслав Иванович родился в 1938 г., окончил в 1961 г. Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии Московского государственного строительного университета. Имеет 160 научных трудов в области химии и практического использования кремнийорганических соединений.
E-mail: visida@mail.ru



Котлярова Ирина Александровна родилась в 1979 г., окончила в 2001 г. Брянский государственный университет, аспирант кафедры общей химии Московского государственного строительного университета. Имеет 10 научных трудов в области увеличения долговечности строительных материалов на основе древесины путем модифицирования их поверхности элементарорганическими соединениями.
E-mail: ikotlyarova@list.ru



ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Исследована структура целлюлозы, модифицированной огнебиозащитными составами на основе четырехкоординационных боразотных соединений методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: целлюлоза, кристаллическая структура, степень кристалличности, межплоскостные расстояния, плотность прививки модификатора, интеркристаллический процесс, четырехкоординационные боразотные соединения, «мягкое» модифицирование.

Поверхностное модифицирование древесины составами на основе четырехкоординационных боразотных соединений является эффективным способом ее защиты от избыточного увлажнения, биокоррозии и возгорания в течение длительного времени [1], так как реакционноспособные группы модификаторов химически взаимодействуют с компонентами лигноуглеводного комплекса древесины, образуя гидролитически устойчивые связи [2]. Как известно из литературы [4], происходящее в процессе модифицирования разрушение кристаллической структуры целлюлозы приводит к ускоренному старению древесинного материала и, как следствие, к быстрой потере прочности и обрушению деревянных конструкций.

Целью нашего исследования стало изучение структуры поверхностно модифицированной целлюлозы методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Для проведения рентгеноструктурного анализа использовали дифрактометр марки Scientific, модель ARL XTRA Termo (фирма «Termo Electron SA», Швейцария) с излучением λ [CuK α]=1,5418 Å и Ni-фильтром с вращающимся образцом.

В качестве образцов применяли нарезанную на кусочки размером 1×1 мм высокоочищенную целлюлозу обеззоленных фильтров, в качестве модификаторов – 50 %-е водные растворы, содержащие моноэтаноламин(N→B) тригидроксидборан, pH 10,9 (состав 1)

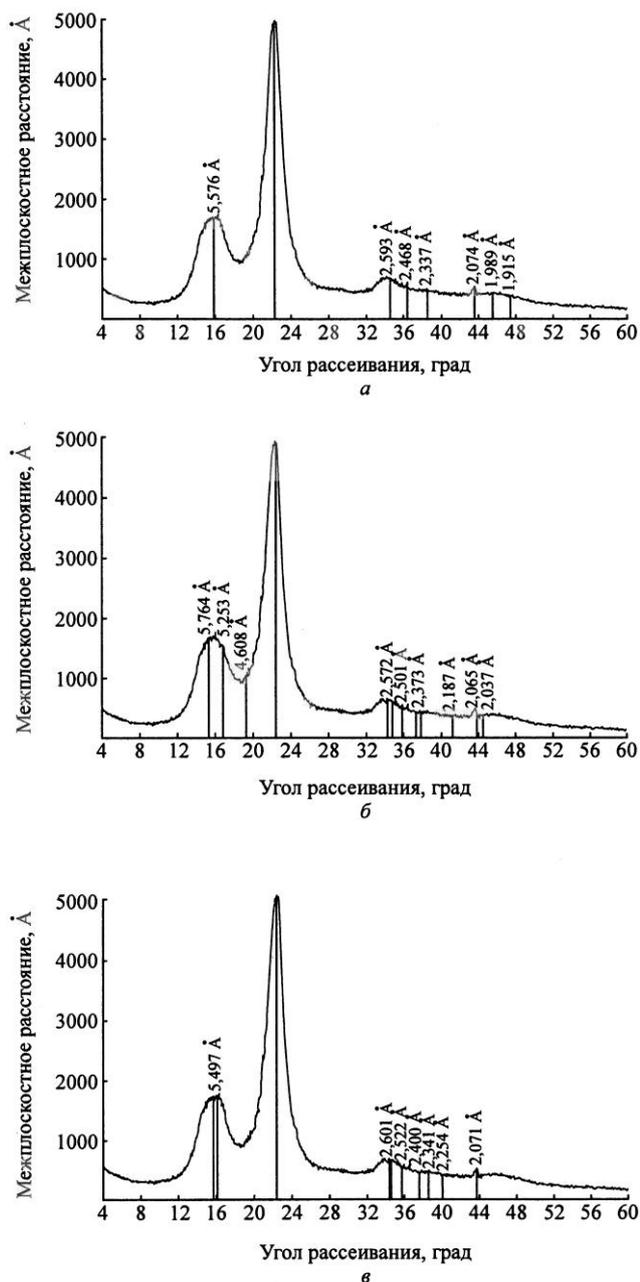


Рис. 1. Рентгенограммы немодифицированной целлюлозы (а) и целлюлозы, модифицированной составами 1 (б) и 2 (в)

и диэтиламин(N→В)борат, рН 10,2 (состав 2). Модифицирование проводили при комнатной температуре в течение 3 ч методом погружения образцов в растворы модификаторов. Избыток модификаторов удаляли экстракцией дистиллированной водой. Модифицированные образцы высушивали при комнатной температуре до постоянной массы.

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов немодифицированной и модифицированной целлюлозы. На всех рентгенограммах можно выделить пики, соответствующие рассеиванию рентгеновских лучей кристаллической частью целлюлозы, и аморфное гало в виде плавной части кривой с максимумом интенсивности при $2\theta \sim 19,0^\circ$, (θ – угол рассеивания). В интервале углов рассеивания до $34,0^\circ$, на экваторе

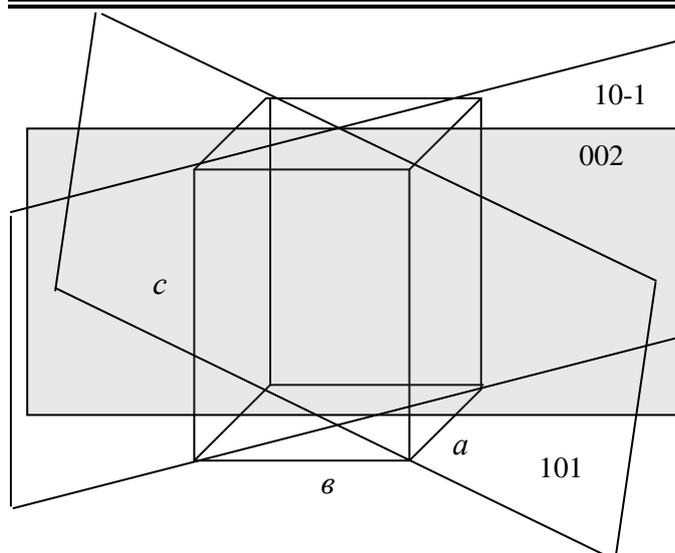


Рис. 2. Некоторые плоскости кристаллической решетки целлюлозы

рентгенограмм, у всех образцов целлюлозы присутствуют два кристаллических максимума, причем первый из них является следствием отражения рентгеновских лучей от плоскостей 101 и 10-1 ($2\theta \sim 16,0^\circ$), второй – от плоскости 002 ($2\theta \sim 22,2^\circ$). Рефлекс на меридиане рентгенограмм ($2\theta \sim 34,3^\circ$) – следствие отражения рентгеновских лучей от плоскостей, параллельных плоскости ab [1] (рис. 2).

В таблице представлены значения углов рассеивания 2θ , межплоскостных расстояний d и степени кристалличности (СК) исследуемых образцов.

Как видно из рентгенограмм (см. рис. 1), размытые и наложенные друг на друга пики 101 и 10-1 на рентгенограмме немодифицированной целлюлозы превращаются в четко различимые рефлексы на рентгенограммах. Этот факт, а также увеличение степени кристалличности образцов целлюлозы, модифицированных составами 1 и 2 (см. таблицу), свидетельствуют об упорядочивании структуры целлюлозы в процессе ее модифицирования четырехкоординационными боразотными соединениями [5]. На увеличение степени кристалличности целлюлозы при модифицировании указывают и полученные ранее данные ИК-спектроскопии [7], в соответствии с которыми в ИК-спектрах модифицированных

образцов отмечается увеличение интенсивности полосы поглощения частотой 1430 см^{-1} (полоса кристалличности) и уменьшение оптической плотности пика частотой 900 см^{-1} (полоса аморфности) в сравнении с аналогичными частотами в ИК-спектре немодифицированной целлюлозы.

Увеличение степени кристалличности у образцов модифицированной целлюлозы указывает на то, что химическое взаимодействие целлюлозы с реакционноспособными группами четырехкоординационных боразотных соединений представляет собой интеркристаллический процесс, протекающий без разрушения кристаллической структуры целлюлозы. Вероятно, молекулы модификаторов реагируют с более доступными гидроксильными группами аморфных областей целлюлозы.

Интересно отметить, что межплоскостное расстояние между слоями целлюлозы d_{002} у немодифицированной целлюлозы и целлюлозы, модифицированной составом 2, одинаковое. У образца целлюлозы, модифицированной составом 1, межплоскостное расстояние d_{002} несколько уменьшается. Можно предположить, что молекулы полифункционального модификатора – моноэтанолмин($N \rightarrow B$)тригидроксидборана – химически взаимодействуют со спиртовыми гидроксильными группами макромолекул

Образец	Пик 101		Пик 10-1		Пик 002		Пик 20~34,4°		СК, %
	2θ, град	<i>d</i> , Å	2θ, град	<i>d</i> , Å	2θ, град	<i>d</i> , Å	2θ, град	<i>d</i> , Å	
Немодифицированная целлюлоза*	15,8807	5,5760	15,8807	5,5760	22,3779	3,9696	34,5680	2,5926	47,65
Модифицированная целлюлоза: составом 1	15,3582	5,7640	16,8671	5,2521	22,4398	3,9588	34,3462	2,6088	50,11
« 2	15,6950	5,6415	16,1097	5,4972	22,3779	3,9696	34,4583	2,6006	51,12

*Происходит наложение пиков 101 и 10-1

целлюлозы, принадлежащих параллельным слоям. Это согласуется с экспериментальными данными, полученными методом ИК-спектроскопии [7]. Согласно последним в реакцию модифицирования составом 1 вступают гидроксильные группы у атомов C⁶ и C² глюкопиранозного кольца целлюлозы. Незначительное уменьшение межплоскостного расстояния, вероятно, связано с низкой плотностью прививки, которая согласно расчетам, основанным на данных количественного анализа, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [6], равна 0,44 ммоль/г.

Несколько большее значение степени кристалличности у целлюлозы, модифицированной составом 2, в сравнении с целлюлозой, модифицированной составом 1, можно объяснить тем, что в процессе модифицирования целлюлозы водными растворами модификаторов и длительной экстракции модифицированных образцов дистиллированной водой происходит вымывание целлюлозного материала из аморфной части [4], при этом относительная доля кристаллических участков возрастает (СК увеличивается). Большая плотность прививки в образце целлюлозы, модифицированной составом 1, приводит к упорядочиванию аморфных участков как за счет ковалентных сложноэфирных связей, так и за счет образования новых водородных связей между

спиртовыми группами целлюлозы и полярными протолитическими ОН и аминогруппами моноэтиламин(N→В) тригидроксиборана. Это уменьшает количество удаляемого материала из аморфной части целлюлозы, модифицированной составом 1, и, как следствие, повышает СК у образца целлюлозы, модифицированного составом 2.

Межплоскостное расстояние $d_{34,4}$ также несколько увеличивается у образцов модифицированной целлюлозы по сравнению с немодифицированной. Известно [4], что наиболее слабые водородные связи (затрагивающие аморфные участки) находятся в местах изгиба макромолекулярных цепей целлюлозы. Образование эфирных связей В-О-С между ОН-группами модификаторов и более реакционноспособными гидроксильными группами аморфных участков целлюлозы приводит к перераспределению системы водородных связей, а следовательно, к выпрямлению макромолекул целлюлозы. Немного большее значение $d_{34,4}$ у целлюлозы, модифицированной составом 1, вероятно, связано с большей плотностью моноэтиламин(N→В)тригидроксиборана.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы: при модифицировании целлюлозы составами на основе четырехкоординационных боразотных соединений не происходит

разрушение кристаллической структуры целлюлозы, следовательно, этот процесс можно назвать «мягким» модифицированием. Такое модифицирование не приводит к ускоренному старению целлюлозных материалов, быстрой потере прочности и увеличивает долговечность деревянных конструкций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Котенева И.В., Котлярова И.А.* Нанотехнологии в создании защитных покрытий на древесине // Проблемы инновационного биосферно-совместимого социально-экономического развития в строительном, жилищно-коммунальном и дорожном комплексах: Первая междунар. науч.-практ. конф., Брянск, 2009. Т. 1. С. 95–99.
2. *Котенева И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А.* Исследование поверхности целлюлозы, модифицированной аминоэтилборатом // Химия поверхности и нанотехнология: Материалы IV Всерос. конф. с международным участием. С.-Петербург, Хилово, 2009. С. 124–125.
3. *Петропавловский Г.А.* Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. 298 с.
4. *Покровская Е.Н.* Химико-физические основы увеличения долговечности древесины. Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементоорганических соединений: Моног. М.: Изд-во АСВ, 2003. 104.

5. *Секушин Н.А., Кочева Л.С., Демин В.А.* Количественный рентгено-структурный анализ модифицированных целлюлоз // Химия растительного сырья. 1999. № 1. С. 59–64.
6. *Сидоров В.И., Котенева И.В., Котлярова И.А.* Природа модифицирования целлюлозы аминоэтилборной кислотой по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Вестник МГУЛ. Лесной вестник. 2009. № 4. С. 130–134.
7. *Сидоров В.И., Котенева И.В., Котлярова И.А.* ИК-Фурье спектроскопия целлюлозы, модифицированной боразотными соединениями // Фундаментальные науки в современном строительстве: Сб. трудов 7-й Всерос. науч.-практ. конф. Москва: МГСУ, 2010. С. 93–97.
8. *Фенгел Д., Вегенер Г.* Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Пер. с англ. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 512 с.

Поступила 30.04.10

I.V. Kotenyova, V.I. Sidorov, I.A. Kotlyarova
Moscow State University of Civil Engineering

Investigation of Modified Cellulose Structure

The cellulose structure modified by fire-bioprotective agents based on four-coordination bornitrogen compounds is investigated by the methods of X-ray structural analysis and scanning electronic microscopy.

Keywords: cellulose, crystal structure, crystallinity degree, interplanar spacings, density modifier inoculation, intercrystal line process, four-coordination bornitrogen compounds, «soff» modification.