

УДК 676.16

Е.Н. Покровская, И.В. Котенева

Покровская Елена Николаевна родилась в 1938 г., окончила в 1960 г. Московский химико-технологический институт, доктор технических наук, профессор кафедры общей химии Московского государственного строительного университета, член-корреспондент РАЕН. Имеет более 200 научных трудов в области изучения древесины памятников деревянного зодчества, модифицирования ее элементоорганическими соединениями.



Котенева Ирина Васильевна родилась в 1978 г., окончила в 2001 г. Брянский государственный университет, аспирант кафедры общей химии Московского государственного строительного университета. Имеет 1 печатную работу в области изучения древесины памятников деревянного зодчества (химический состав, удельная поверхность, прочность, сорбционная способность).



ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СИЛИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРЕВЕСИНЫ

Установлено, что для силилирования древесины в мягких условиях необходим реакционно-способный мостик между подложкой и модификатором; силилирование древесины и целлюлозы в мягких условиях с образованием ковалентных связей происходит при предварительном фосфорилировании.

Ключевые слова: целлюлоза, древесина, энергия активации, энтропия реакции, водопоглощение, долговечность.

Уменьшение водопоглощения, повышение гидрофобности древесных материалов является важнейшим условием сохранения эксплуатационных характеристик и увеличения долговечности конструкций из древесины. Для создания водостойких и гидрофобных материалов широко используют кремнийорганические соединения [2].

Сохранение эффекта уменьшения водопоглощения и увеличения гидрофобности древесных материалов возможно только при образовании в поверхностном слое древесины ковалентных связей с гидрофобизатором. Проблема гидрофобизации стоит остро при сохранении памятников деревянного зодчества, реставрации зданий и защите их от биоповреждений. В связи с этим была поставлена задача обоснованного выбора гидрофобизатора и условий модифицирования этим гидрофобизатором.

Для изучения химического модифицирования наиболее объективен и информативен кинетический метод. В качестве модельных образцов для изучения кинетики силилирования были выбраны опилки сосны диаметром 1 мм, предварительно экстрагированные спиртобензольной смесью для удаления смолистых веществ, а также мелко измельченная α -целлюлоза; в качестве силилирующих агентов – 10 %-е растворы кремнийорганических соединений (КОС): этилгидридсилоксан (ЭГС), тетраэтоксисилан (ТЭС), метилсиликонат натрия (МНС); в качестве растворителя для ЭГС и ТЭС – гексан (марка «хч»), для МНС – вода. Силилирование указанными КОС проводили при температуре 20, 40, 60 и 80 °С.

Древесина и целлюлоза являются сложными неоднородными объектами. Это связано с наличием в надмолекулярной структуре целлюлозы кристаллических областей нескольких видов и микрогетерогенностью лигнаноуглеводной матрицы древесины. Кинетику силилирования древесины и целлюлозы отражают кривые на рис. 1, которые свидетельствуют о том, что кинетика силилирования древесины и целлюлозы растворами КОС имеет ступенчатый характер (основной признак полихронной кинетики), т.е. при достижении определенной степени силилирования в изометрических условиях процесс резко замедляется и практически останавливается. В этой связи правомочно рассматривать превращение целлюлозы и древесины как полихронный процесс, характеризующийся распределением по величинам энергий активации и предэкспоненциальных множителей.

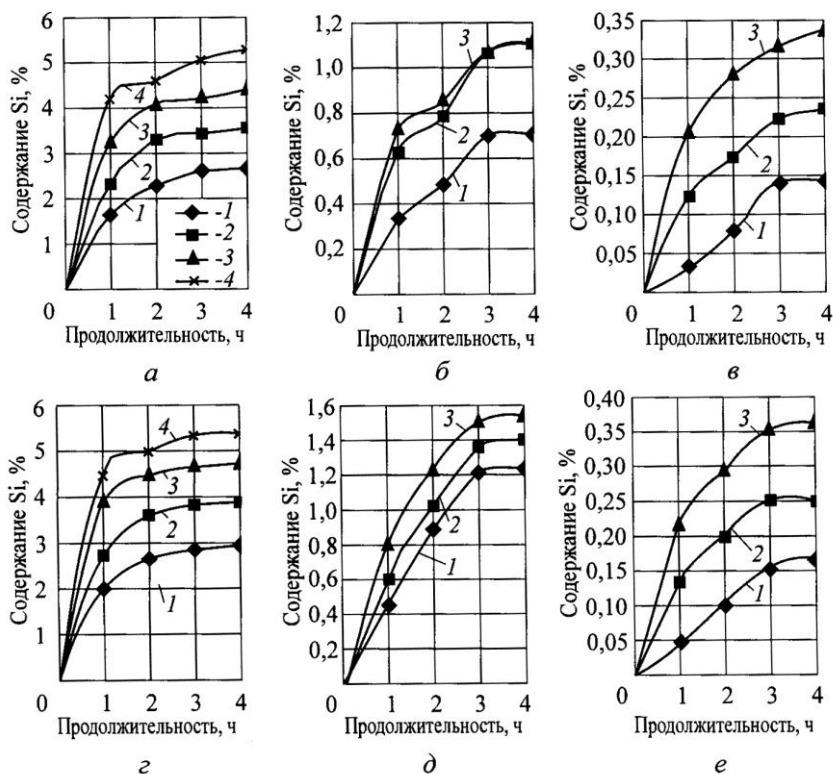


Рис. 1. Кинетические кривые силилирования целлюлозы (а – в) и древесины (z – д): а, z – МСН; б, д – ТЭС, в, е – ЭГС

Кинетические кривые силилирования целлюлозы и древесины позволяют использовать методы полихронной кинетики для расчета кинетических параметров этого процесса [4].

Значения эффективных параметров реакции силилирования древесины и целлюлозы с помощью МСН, ТЭС и ЭГС приведены в таблице (порядковые номера 1, 5, 9).

Ранее было высказано предположение [1], что двухстадийное модифицирование древесины и целлюлозы (фосфорирование, а затем силилирование) облегчает протекание реакций с образованием химических связей кремнийорганических соединений с подложкой. Эффективные кинетические параметры реакций прямого силилирования и последовательного фосфорилирования и силилирования целлюлозы и древесины дают объективную сравнительную характеристику процесса (2–4, 6–8, 10–12).

В связи с тем, что древесина и целлюлоза по своей природе неоднородны, значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей имеют некоторые интервалы изменения. Но во всех случаях силилирование без предварительного фосфорилирования энергетически затруднено – энергия активации имеет высокие значения, высокие значения предэкспонент

Эффективные параметры реакции силилирования

Порядковый номер опыта	Модификатор	Древесина			Целлюлоза		
		Содержание Si, %	Энергия активации E_a , кДж/моль	$\ln k_0$	Содержание Si, %	Энергия активации E_a , кДж/моль	$\ln k_0$
1	МСН	2,50...4,50	35,7...56,0	-3,98...-6,19	2,40...4,30	38,7...58,4	-4,45...-6,53
2	ДМФ + МСН	4,75...7,75	33,7...43,2	-3,61...-4,20	4,00...7,30	30,8...38,5	-3,22...-3,57
3	ТИТ + МСН	1,75...3,50	5,0...10,5	0,98...0,79	1,60...3,10	9,9...10,0	0,17...1,44
4	ТКФ + МСН	1,25...2,00	22,8...24,5	-1,83...-1,39	0,80...1,70	11,9...24,5	-0,14...-1,35
5	ТЭС	0,63...1,36	12,9...13,9	-0,78...-0,30	0,60...0,90	31,8...31,9	-3,27...-2,14
6	ДМФ + ТЭС	1,00...1,75	11,9...12,9	-0,12...0,26	0,65...1,10	18,9...19,9	-1,26...-0,87
7	ТИТ + ТЭС	0,75...1,25	13,9...18,9	-1,36...-0,08	0,60...1,00	27,8...28,8	-2,67...-2,29
8	ТКФ + ТЭС	0,50...0,75	16,9...19,9	-0,88...-0,90	0,60...0,75	59,5...60,6	-0,74...-0,15
9	ЭГС	0,14...0,26	38,7...43,7	-1,48...-1,70	0,13...0,23	44,7...45,7	-1,37...-1,85
10	ДМФ + ЭГС	0,26...0,46	36,7...38,7	-4,09...-3,59	0,22...0,44	35,7...42,7	-5,10...-3,39
11	ТИТ + ЭГС	0,32...0,54	38,0...38,7	-4,25...-3,08	0,28...0,52	29,8...34,7	-3,79...-2,47
12	ТКФ + ЭГС	0,18...0,38	24,8...27,3	-2,17...-1,99	0,16...0,36	26,8...28,8	-2,51...-2,31

Примечание. Фосфорорганические соединения (ФОС): ДМФ – диметилфосфит, ТИТ – трихлорэтилфосфит, ТКФ – трикрезилфосфат.

связаны с пространственным затруднением прямого силилирования. Предварительное введение ФОС позволяет снизить энергетический барьер реакций силилирования целлюлозы и древесины (см. таблицу). Значения кинетических параметров зависят от природы ФОС и КОС. Наибольшая степень силилирования (содержание Si) наблюдается при последовательной обработке целлюлозы и древесины сначала ДМФ, затем МСН – содержание кремния до 7,75 %, реакция протекает в кинетической области. Минимальное содержание химически связанного кремния характерно для целлюлозы и древесины, модифицированных ЭГС – 0,14 ... 0,26 %.

Проведенные кинетические исследования позволили сделать следующие выводы: химическое модифицирование целлюлозы и древесины при изученных температурах характерно для ЭГС и МСН; предварительное фосфорилирование несколько облегчает силилирование. Полученные в этом исследовании данные и проведенные ранее эксперименты [3] позволяют интерпретировать влияние ФОС как гидрофильного проводника гидрофобных молекул КОС в целлюлозу и древесину с образованием ковалентных связей по схеме целлюлоза (древесина) – ФОС – КОС. Наиболее эффективно применение ДМФ, наименее – ТКФ.

Необходимо отметить, что в одних и тех же условиях целлюлоза силилируется несколько труднее – энергия активации выше, а процент кремния ниже (см. таблицу). Вероятно, это связано с тем, что модифицирование по схеме фосфорилирование – силилирование легче протекает с гидроксильными группами лигнина.

Исследование водопоглощения древесины по ГОСТ 16483.20 – 72 в течение 30 сут. показало, что при одностадийной поверхностной обработке древесины традиционными гидрофобизаторами ЭГС и ТЭС водопоглощение уменьшается, но при длительном пребывании в воде надежность защиты не обеспечивается – водопоглощение имеет высокие значения (рис. 2).

Последовательное поверхностное модифицирование ДМФ + ЭГС, ДМФ + ТЭС, ДМФ + МСН обеспечивает стабильное уменьшение водопоглощения в 2 раза, что связано с образованием прочных ковалентных связей КОС с фосфорилированной подложкой.

Изменение предэкспоненты характеризует изменение энтропии активации. Энтропия активации связана с наличием доступных реакционных центров. Исходя из этого положения и опреде-

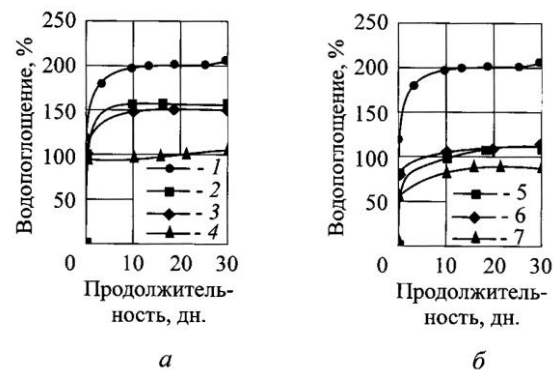


Рис. 2. Изменение водопоглощения модифицированной древесины во времени: *а* – древесина + КОС; *б* – древесина + ДМФ + КОС; 1 – нативная, 2 – ТЭС, 3 – ЭГС, 4 – МСН, 5 – ДМФ + ТЭС, 6 – ДМФ+ЭГС, 7 – ДМФ + МСН

ленных значений k_0 реакций силилирования, можно полагать, что минимальная энтропия

активации характерна для силилирования древесины и целлюлозы, предварительно фосфорилированной ДМФ и ТИТ; в ходе процесса силилирования увеличивается упорядоченность в структуре целлюлозы (древесины) за счет образования новых связей между молекулами КОС и подложкой. Исключения составляют лишь некоторые фосфорилированные образцы (3, 6). Возможно, в этих случаях не происходит увеличения упорядоченности из-за отсутствия реакции между ФОС и КОС.

Выводы

1. Кинетика процесса последовательного фосфорилирования и силилирования целлюлозы и древесины может быть описана в координатах полихронной кинетики с распределением по величинам энергии активации и энтропии.

2. Последовательное фосфорилирование и силилирование в интервале температур 20 ... 80 °С для систем ТИТ + МСН, ДМФ + ТЭС протекает с

диффузными ограничениями; реакции силилирования последовательно ДМФ + МСН, ДМФ + ЭГС, ТИГ + ЭГС протекают в кинетической области. Это отмечено при исследовании как целлюлозы, так и древесины.

3. Наиболее устойчивый эффект гидрофобизации древесины удается достичь при образовании ковалентных связей реагента с обрабатываемым материалом.

4. Химическое модифицирование целлюлозы и древесины кремнийорганическими соединениями облегчается при предварительном фосфорилировании исходных материалов реакционно-способными ФОС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марголин А.Л. Деструкция и стабилизация полимеров / А.Л. Марголин. – М., 1988.

2. Покровская Е.Н. Гидрофобизация древесных материалов фосфор- и кремнийорганическими соединениями / Е.Н. Покровская, И.В. Котенева // Строительные материалы. – 2003. – № 5. – С. 40–42.

3. Покровская Е.Н. Исследование процесса гидрофобизации древесины фосфор- и кремнийорганическими соединениями / Е.Н. Покровская [и др.] // Химия древесины. – 1990. – № 1. – С. 90–96.

4. Эмануэль Н.М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1982. – 360 с.

Московский государственный
строительный университет

Поступила 6.07.05

E.N. Pokrovskaya, I.V. Koteneva

Study of Pulp and Wood Silylation Kinetics

Reactive link between substrate and modifier is set to be necessary for wood silylation in soft conditions. Silylation of wood and pulp in soft conditions with formation of covalent bonds occurs under preliminary phosphorylation.
