

УДК 614.842

Цанко Ю.В., канд. техн. наук, ст. наук. співр., Київський науково-дослідний інститут судових експертиз МЮ України, Київ, вул. Смоленська, 6, тел. (044) 200-29-26, Alekslion77777@bigmir.net
Ліхньовський Р.В., канд. хім. наук, Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного, Київ, вул. Терещинківська, 2, тел. (044) 234-10-64

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ МОДИФІКОВАНОЇ ДЕРЕВИНИ

На основі аналізу узагальненої інформації про капілярно-пористу структуру деревини сформульовані вихідні вимоги до модифікаторів, що забезпечують просторове їх суміщення з матрицею за параметрами структури та функціональності, встановлено хімічні зв'язки азотно-фосфорних сполук з спиртовими групами целюлози та лігніну.

Ключові слова: деревина, структура, модифікатори, взаємозв'язки

Актуальність проблеми. Взаємодія між частинками адсорбтиву і адсорбента може мати різний характер. Залежно від природи адсорбційних сил розрізняють два види адсорбції: фізичну та хімічну.

Хімічна адсорбція (хемосорбція) зумовлена хімічною взаємодією між поверхневими молекулами адсорбенту і адсорбтиву, яка приводить до утворення хімічних сполук з індивідуальними властивостями (адсорбат).

Суттєвою особливістю поверхні поділу «модифікатор-деревина» є те, що речовина, яка адсорбується, може зв'язуватися з поверхнею не тільки слабкими „фізичними” силами, але і за рахунок утворення хімічних зв'язків з молекулами (йонами), які розташовані на поверхні твердої фази.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Проникність деревини визначається структурою і будовою мікро і макрорівня деревної речовини, а також фізико-хімічними властивостями модифікаторів. Деревина складається з 40÷50% целюлози, 20÷30% лігніну, 15÷30% геміцелюлози і 1÷3% смоли, масло і дубильні речовин. До складу деревини входить 49,5% вуглецю, 44,08% кисню, 0,12% азоту, 6,3% водню і 0,2÷1,7% мінеральних речовин [1-4].

Таким чином, деревина є композиційним матеріалом, в якому макромолекули целюлози, проникаючи у матрицю лігніну і геміоцелюлози, виконують функцію «арматури», що забезпечує високу міцність і інші унікальні властивості. Поверхня клітинних стінок деревини насичена гідроксильними групами целюлози, геміцелюлози та лігніну, утворюючими лігновуглеводний комплекс. Поверхневі гідроксиди комплексу беруть участь у реакціях при хімічному модифікуванні поверхні деревини [2].

Мета роботи. Дослідження хімічних зв'язків, які можуть утворювати просочувальні речовини з компонентами деревини.

Виклад основного матеріалу. Ефективність модифікування деревини, основним компонентом яких є целюлоза, лігновуглецеводний компонент, що характеризується найменш реакційною здатністю. У зв'язку з цим постає необхідність встановлення хімічної взаємодії в умовах модифікування з просочувальними засобами [5].

В якості об'єктів модифікування використовували подріблена тирса деревини сосни до розміру не більше 1 мм, яку модифікували сумішами діамонійфосфату (20 %) і сульфату амонію (10%) при температурі водного розчину 60 °С протягом 2 год., також подрібнене льняне волокно – комплексною сполукою полігексаметиленфосфат сечовини за кімнатної температури протягом 30 хв. Для видалення надлишку модифікаторів зразки екстрагували дистильованою водою, висушували на повітрі до постійної маси. Спектри досліджуваних зразків реєстрували на ІК-

Фур'є-спектрометрі Magna-750 у середній інфрачервоній області $4000-400\text{ см}^{-1}$ із спектральним дозволом 2 см^{-1} . Для приготування зразків модифіковані матеріали розтирали з КВг і пресували в таблетки.

Результати дослідження зразків методом ІЧ-Фур'є спектроскопії показали взаємодію модифікаторів з целюлозою. На якісному рівні отримані ІЧ-спектри ідентичні, максимуми поглинання практично збігаються (рис. 1-3). Це вказує на процес модифікування, при якому надмолекулярні будова целюлози не порушується. Введення в структуру целюлози не приводить до появи в ІК-спектрах нових піків зважаючи на збіги характеристичних груп, що входять до складу модифікаторів і підкладки. На наявність хімічної взаємодії з целюлозою вказує збільшення оптичної щільності смуг поглинання: піку 1200 см^{-1} , відповідного валентним коливанням гликозидної зв'язку в макромолекулі целюлози; смуги поглинання 1370 см^{-1} , що характеризують валентні коливання ефірного зв'язку та деформаційні коливання О-Н - груп підкладки; піку 2900 см^{-1} , відповідального за валентні коливання зв'язків С-Н, присутніх в молекулах целюлози [6].

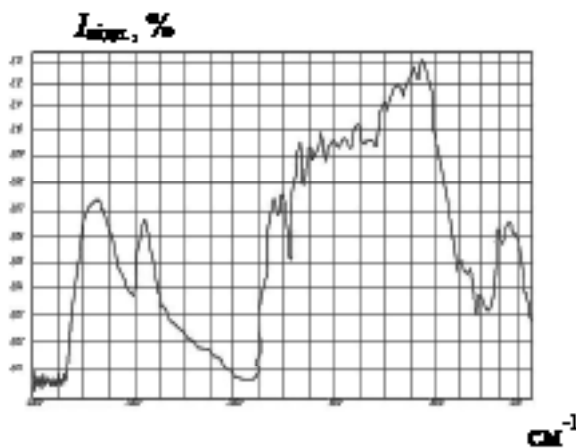


Рисунок 1. ІЧ-спектр не модифікованої деревини

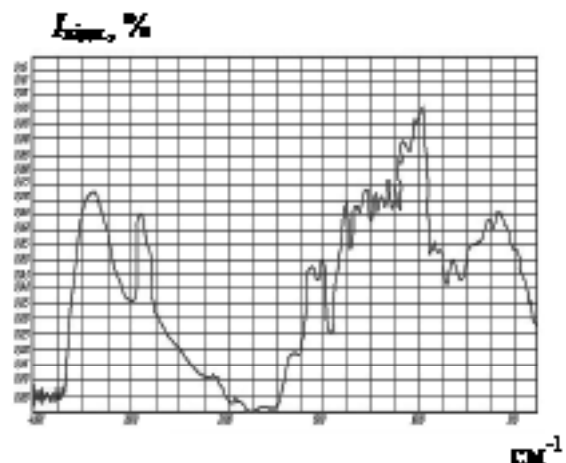


Рисунок 2. ІЧ-спектр модифікованої деревини сумішами діамонійфосфату (20 %) і сульфату амонію (10 %)

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів необробленої деревини і деревини модифікованої сумішами діамонійфосфату і сульфату амонію та з покриттям антисептиком (рис. 2.34-2.36) показує, що найбільші якісні відхилення зафіксовано у смуги поглинання близько 1730 см^{-1} , який відповідає валентним коливанням карбоксильних груп лігніна. Зменшення інтенсивності смуги у діапазоні близько 1740 см^{-1} у спектрах зразків модифікованої деревини свідчить про те, що антипірени здатні до хімічної взаємодії з карбоксильними групами лігніну [7].

На наступному етапі досліджували можливість утворення на поверхні антипірованої деревини фосфорно-азотних сполук.

Аналіз ІЧ-спектрів зразків деревини, модифікованих поетапно водними розчинами діамонійфосфату і сульфату амонію і гуанідинів, представляє певні труднощі із-за наявності великої кількості смуг поглинання, багато хто з яких накладається одна на одного, тому аналізувалась зміна інтенсивності лише одного піку частотою $\sim 1730\text{ см}^{-1}$, що характеризує валентні коливання карбоксильних груп лігніну. Для порівняння зміни інтенсивності смуги поглинання $\sim 1730\text{ см}^{-1}$ в спектрах деревини, модифікованої поетапно розчинами діамонійфосфату і сульфату амонію, полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду, полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметил- бензиламоній хлорид, полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію відносно контролю (немодифікована деревина) використовували смугу поглинання $\sim 1600\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням ароматичного кільця лігніну [7].

На рисунках 4-6 представлені спектри деревини, що модифіковані різноманітними розчинами.

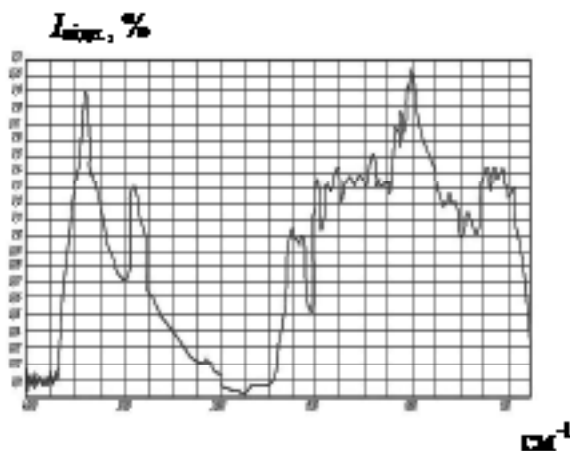


Рисунок 3. ІЧ-спектр модифікованої деревини сумішами діамонійфосфату (20 %) і сульфату амонію (10 %) та покриттям антисептиком

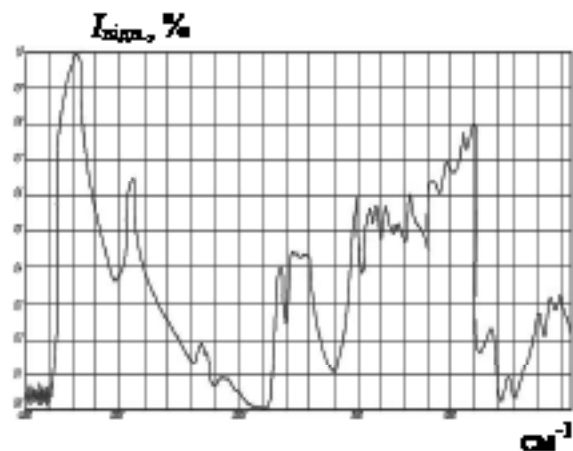


Рисунок 4. ІЧ-спектр модифікованої деревини сумішами діамонійфосфату (20%) і сульфату амонію (10%) та антисептиком полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид

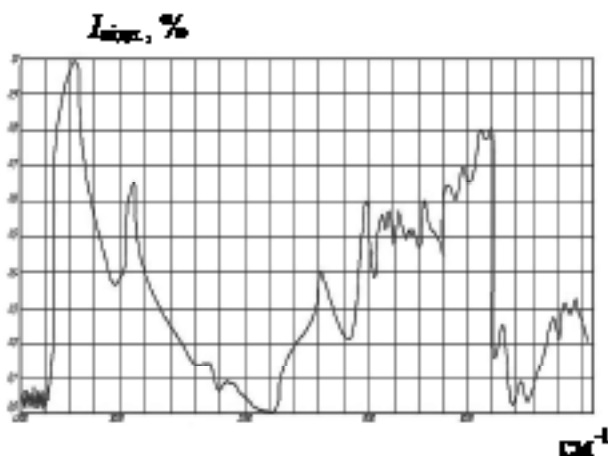


Рисунок 5. ІЧ-спектр модифікованої деревини сумішами діамонійфосфату (20 %) і сульфату амонію (10 %) та антисептиком полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду

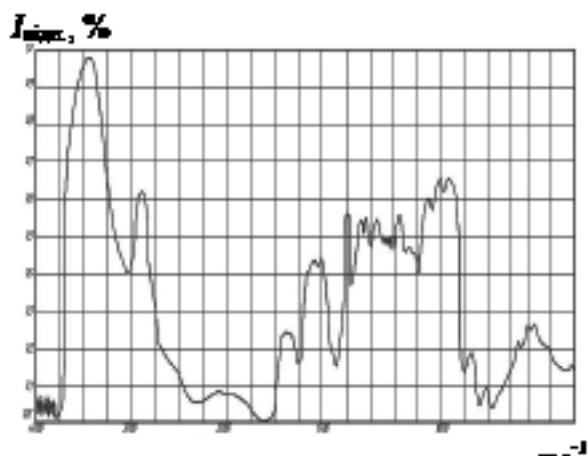


Рисунок 6. ІЧ-спектр модифікованої деревини сумішами діамонійфосфату (20 %) і сульфату амонію (10 %) та антисептиком полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію

В ІЧ-спектрі зразка деревини, що модифікований розчинами діамонійфосфату і сульфату амонію, полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид (рис. 2.37), відносна інтенсивність полоси поглинання 1738 см⁻¹ практично не змінюється, тоді як в ІК-спектрі на рис. 2.38 (модифікатор – суміш діамонійфосфату і сульфату амонію, полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду) її інтенсивність спадає приблизно вдвічі, а в ІК-спектрі на рис. 2.39 (модифікатор – суміш діамонійфосфату і сульфату амонію, полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію) пік практично повністю зникає. Це сповна узгоджується з тим, що полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид хімічно не взаємодіє з карбоксильними групами лігніну, для полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію така реакція характерна.

У ІЧ-спектрах зразків деревини, модифікованих постадійно, спостерігається наступна закономірність: інтенсивність, досліджуваної смуги вище в зразках, які спочатку

етарифіцировали розчинами діамонійфосфату і сульфату амонію, а потім обробляли розчинами полігексаметиленгуанідінфосфату та полігексаметиленгуанідін гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид, при чому інтенсивність смуги менше в тих зразках, де як модифікатор використовували полігексаметиленгуанідін фосфат. Цікаво відзначити, що відносна інтенсивність смуги поглинання $\sim 1730^{-1}$ в спектрах зразків деревини, модифікованих складом з наявністю полігексаметиленгуанідін поліфосфат амонію (див. мал.), вище, ніж в спектрах зразків, модифікованих водним розчином полігексаметиленгуанідін фосфат карбаміду. Можна припустити, що поліфосфат амонію активніші в реакціях етеріфіцированія, чим отримані карбамідні з'єднання.

Таким чином, на підставі експериментальних даних, отриманих методом ІК-спектроскопії можна зробити наступні висновки: при модифікуванні деревини складами на основі діамонійфосфату і сульфату амонію і антисептиків на поверхні підкладки утворюються гідролітичні стійкі ефіри, що містять атоми фосфору, сірки і азоту. При цьому не відбувається помітного руйнування внутрішньомолекулярних зв'язків, збільшується впорядкованість підкладки. Взаємодія модифікаторів здійснюється з гідроксильними групами целюлози, розташованими біля шостого атома вуглецю глюкопіранозного кільця, і з карбоксильними групами лігніну.

Дослідження інфрачервоної спектроскопії встановлено та морфологічними дослідженнями підтверджено, що модифікована деревина є композиційним матеріалом. На рис. 7 зображено поверхневий шар модифікованої деревини антипіреном і антисептиком, а на рис. 8, 9 кристали антипірена та плівку антисептика на поверхні деревини.

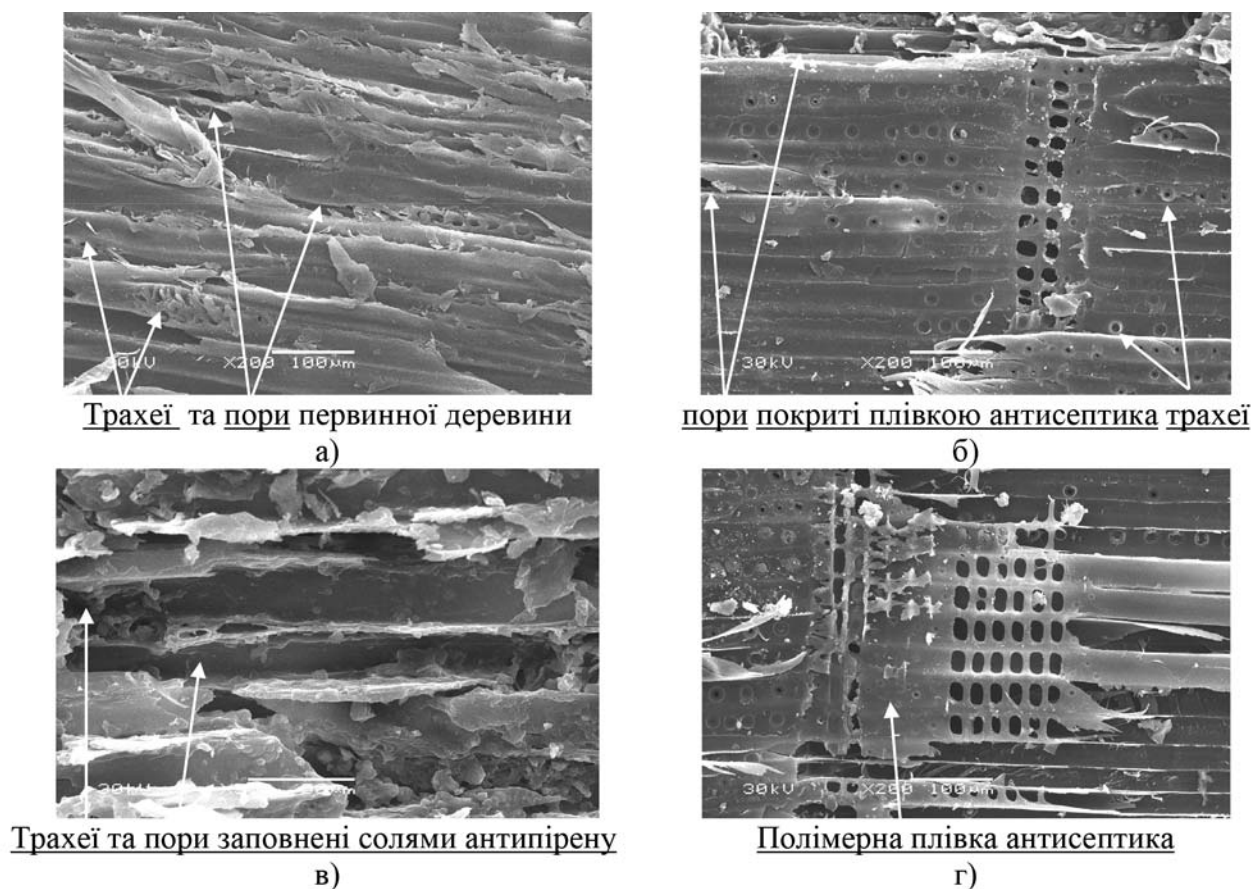


Рисунок 7. Поверхня модифікованої деревини: 1 – необроблена, 2 – оброблена полігексаметиленгуанідін фосфатом, 3 - сумішами сульфату та фосфату амонію, 4 - сумішами сульфату та фосфату амонію і антисептиком – полігексаметиленгуанідінфосфат

Як видно з рис. 7 плівка полімерного антисептика рівномірно покриває деревини, закупорюючи пори та трахеї. У свою чергу компоненти антипірен (рис. 8) заповнює пори і трахеї

та кристалізуються у них. Покриття антипірованої деревини полімерним антисептиком поверхнево закупорює пори та трахеї у модифікованій деревині (рис. 9).

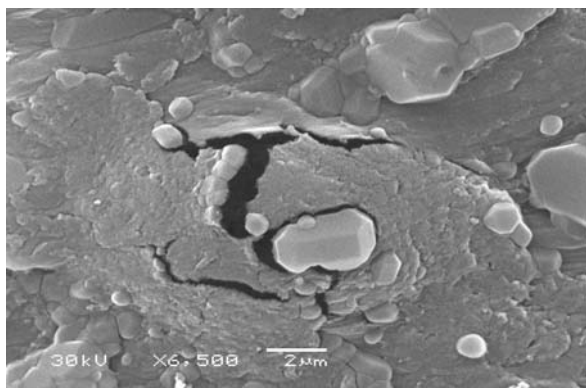


Рисунок 8. Кристал соляного антипірену в трахеї деревини

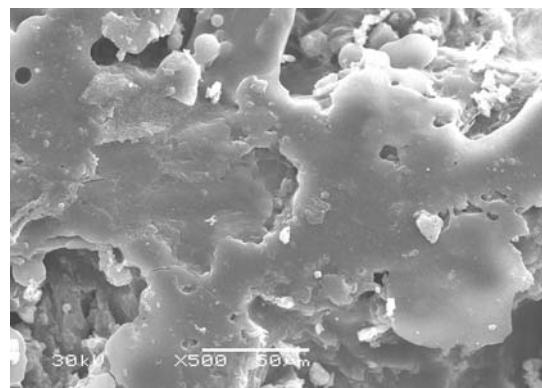


Рисунок 9. Полімерна плівка антисептика на поверхні антипірованої деревини

Таким чином, показано можливість цілеспрямованої модифікації целюлозовмісних матеріалів сумішами неорганічних та органічних речовин, що задовільно узгоджується з особливостями структурно-функціонального складу інгредієнтів композиційних матеріалів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Азаров В.И. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов / [В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская]. - СПб.: СПбЛТА, 1999.- 628 с.
2. Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы / [В.М., Никитин А.В. Оболенская, В.П. Щеголев]. - М.: Лесная пром-сть, 1978.- 368 с.
3. Боровиков А.М., Уголев Б.Н. Справочник по древесине / [А.М. Боровиков, Б.Н. Уголев]. -. М.: Лесная пром-сть, 1989.- 296 с.
4. Химия древесины/ Пер. с финского Р.В. Заводова под ред. М.А.Иванова. М.: Лесная пром-сть, 1982. 400 с.
5. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. / В.Д. Кузнецов. – Л., 1988. – 298 с.
6. Купцов А.Х. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров: справочник. / [А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин]. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
7. Котенева И.В. Боразотные модификаторы поверхности для защиты древесины строительных конструкций / И.В. Котенева. М.: МГСУ, 2011. – 191 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

© Цапко Ю.В., Лихньовский Р.В.

На основе анализа обобщенной информации о капиллярно-пористую структуру древесины сформулированы исходные требования к модификаторов, обеспечивающих пространственное их совмещения с матрицей по параметрам структуры и функциональности, установлено химические связи азотно-фосфорных соединений с спиртовыми группами целлюлозы и лигнина.

Ключевые слова: древесина, структура, модификаторы, взаимосвязи

STUDY THE STRUCTURE OF THE MODIFIED WOOD

Tsapko Yu. V., Likhnyovskiy R. V. ©

Based on the analysis summarized information about capillary-porous wood structure defined initial requirements for modifiers that provide their spatial combination of matrix parameters of the structure and functionality, set the chemical bonds of nitrogen-phosphorus compounds with alcohol groups of cellulose and lignin.

Keywords: wood structure, modifiers, relationships