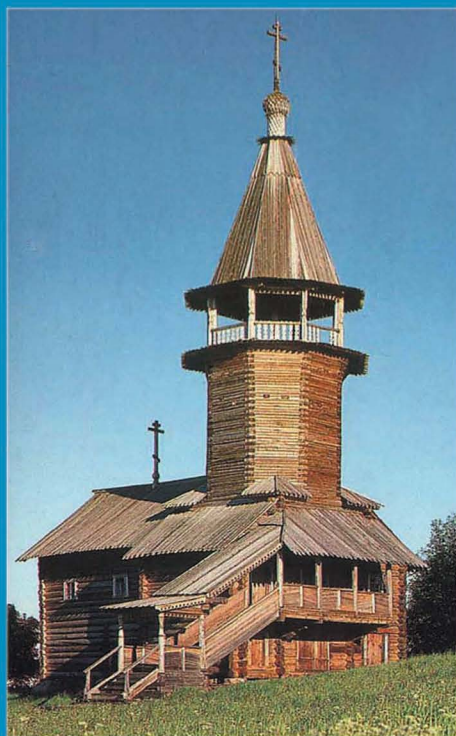


Е.Н. Покровская

**Сохранение памятников
деревянного зодчества с помощью
элементоорганических соединений**

**Химико-физические основы увеличения
долговечности древесины**



Библиотека научных разработок и проектов МГСУ

Е.Н. Покровская

**СОХРАНЕНИЕ ПАМЯТНИКОВ
ДЕРЕВЯННОГО ЗОДЧЕСТВА
С ПОМОЩЬЮ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

**Химико-физические основы увеличения
долговечности древесины**



МГУ

Издательство Ассоциации строительных вузов

Москва

2009

Рецензенты:

профессор кафедры химической технологии древесины и полимеров
Московского государственного университета леса *Г.Н. Кононов*;
начальник лаборатории ГНИИХТЭОС, к.т.н., старший научный сотрудник
Е.А. Монин.

Покровская Е.Н.

Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементо-органических соединений. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины: Монография. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009 – 136 с., ил.

ISBN 978-5-93093-222-5

Рассмотрены химико-физические основы увеличения долговечности древесно-целлюлозных материалов для сохранения памятников деревянного зодчества, а также деревянных элементов памятников истории и архитектуры. Разработана и внедрена на практике теория мягкого модифицирования элементоорганическими соединениями. Мягкое модифицирование применяется при реставрации и реконструкции памятников.

Рекомендовано научно-техническим советом МГСУ

ISBN 978-5-93093-222-5

© Покровская Е.Н., 2009 г.
© МГСУ, 2009
© Оформление,
Издательство АСВ, 2009 г.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|------------|
| Введение | 4 |
| 1. Проблема модифицирования древесины | 5 |
| 2. Фосфорилирование древесины и ее компонентов фосфорсодержащими органическими соединениями | 9 |
| 2.1. Фосфорилирование целлюлозы | 9 |
| 2.2. Фосфорилирование эфирами фосфористой кислоты | 12 |
| 2.3. Фосфорилирование эфирами фосфорной кислоты | 14 |
| 2.4. Фосфорилирование замещенными амидами фосфорной кислоты | 16 |
| 2.5. Фосфорилирование фосфиновыми кислотами и их эфирами | 17 |
| 2.6. Фосфорилирование некоторыми олигофосфазенами | 18 |
| 2.7. Кинетика фосфорилирования древесины и ее компонентов производными кислот фосфора и олигофосфазенами | 20 |
| 2.8. Термическое разложение древесины в присутствии эфиров, амидов кислот фосфора и олигофосфазенов | 24 |
| 2.9. Кинетические параметры термического разложения древесины в присутствии некоторых эфиров фосфорной и фосфористой кислот | 29 |
| 2.10. Огнезащитное действие изученных фосфорсодержащих соединений для древесины и целлюлозы | 30 |
| 3. Силилирование древесины кремнийсодержащими органическими соединениями | 40 |
| 3.1. Силилирование алкилгидридсилоксанами | 41 |
| 3.2. Силилирование олигофурфурилоксисилоксаном | 45 |
| 3.3. Силилирование алкоксисиланами, силазанами | 48 |
| 4. Последовательное фосфорилирование и силилирование древесины в мягких условиях | 49 |
| 5. Долговечность древесины | 62 |
| 5.1. Изучение долговечности древесины методом термического анализа | 62 |
| 5.2. Содержание основных компонентов древесины во времени. Долговечность древесины Преображенской церкви музея-заповедника Кижы | 68 |
| 5.3. Химическое превращение и долговечность древесины свайных фундаментов | 80 |
| 6. Защита деревянных конструкций элементоорганическими соединениями | 85 |
| 7. Защита памятников деревянного зодчества элементоорганическими соединениями | 106 |
| 8. Наименования элементоорганических соединений, формулы и сокращенные названия, принятые в тексте | 129 |
| Литература | 131 |

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование древесины элементоорганическими соединениями (фосфор-, кремнийсодержащими) изучалось в течение многих лет на кафедре общей химии Московского государственного строительного университета. При модифицировании фосфорсодержащими соединениями создается огне-, биозащищенность древесно-целлюлозных материалов. Эти результаты были востребованы в России, Латвии, Белоруссии, проявляли к ним интерес в Арабских Эмиратах. При силилировании повышается влагостойкость, биостойкость древесных материалов, при фосфорилировании – огнезащищенность. Применение процесса фосфорилирования и силилирования важно для сохранности памятников деревянного зодчества. В связи с подъемом экономики интерес к работам, которые помогают увеличить долговечность древесины, возрастает.

1. ПРОБЛЕМА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Одним из радикальных путей увеличения долговечности древесины является ее модифицирование. Наиболее значимые результаты по модифицированию древесины и его внедрению были получены в России, Польше, Латвии, Белорусии. Возможно, это связано с традиционно широким применением древесины в народном хозяйстве этих стран.

В Польше модифицируют древесину мягколиственных пород стирилом, получают материал лигномер, который используется для производства паркета с повышенной истираемостью. В Новосибирске модифицируют древесину мягколиственных пород фенолоспиртами. Модифицированная таким образом древесина используется для обшивки градирен, при производстве щитового и штучного паркета в половых настилах химических комбинатов, для упрочения шахтной крепи и т.д. Долговечность модифицированной полимерами древесины при работе в агрессивных средах и под нагрузкой значительно выше натуральной древесины. В Латвии модифицирование проводилось аммиаком, но широкого применения полученный таким образом материал не нашел.

В Москве разработаны и широко внедрены в народное хозяйство методы «мягкого» поверхностного модифицирования древесины, создающие огне-, биозащитный эффект (Е.Н. Покровская с сотрудниками). Модифицированная древесина является композиционным материалом с комплексом заданных свойств, которые обеспечиваются свойствами модификаторов, технологией пропитки и отверждения. В работе новосибирских ученых (В.М. Хрулев, Н.А. Машков) показано, что для модифицированной древесины, как и для других полимерных композиционных материалов, применимо уравнение длительной прочности твердых тел Журкова

$$\tau = \tau_0 \exp(U_0 - \gamma\sigma)/k \cdot T,$$

где τ – долговечность,
 U_0 – энергия термической деструкции химических связей,
 γ – структурный коэффициент материала. Для модифицированной древесины γ описывается уравнением

$$\gamma(S \cdot \omega T) = \gamma_0 \left[1 + \frac{n\omega - mS}{f(T)} \right],$$

где ω – содержание в древесном композите связанной влаги,
 S – содержание полимера модификатора,
 $f(T)$ – функция температуры вида $\chi \cdot e^{bT}$,
 n, m – эмпирические константы для данного композита.

Получение модифицированной полимерами древесины методом глубокой пропитки (Польша, Латвия, Новосибирск, Белоруссия) требует специально оборудованных цехов, включающих автоклавную пропитку и термическое отверждение. Кроме перечисленных выше областей применения модифицированной древесины существует важнейшая область применения модифицирования – создание длительного огне-, биозащитного эффекта. Создание длительного защитного эффекта наиболее эффективно при модифицировании фосфор-, кремнийсодержащими элементоорганическими соединениями.

Множество деревянных конструкций, зданий и сооружений, чердачные перекрытия, деревянные конструкции стен, памятники деревянного зодчества и т.д. не нуждаются в глубокой пропитке полимерами. Но проблема загорания этих конструкций и биоповреждения – первостепенна. Важной является и проблема сохранения памятников деревянного зодчества за счет увеличения огне-, биостойкости материалов памятников путем «мягкого» модифицирования.

Мы назвали «мягким модифицированием» модифицирование, затрагивающее только поверхностные слои и не разрушающее межмолекулярные связи лигнотуголеводного комплекса композита древесины.

Такой подход к проблеме увеличения долговечности древесины, долговечности модифицирующего действия требовал изучения химизма процессов. Полагая, что ответственными за сокращение сроков службы древесины являются биологическое разрушение и горение, в качестве химических процессов были выбраны процессы фосфорилирования и силилирования. Древесина – полимерный композит, состоящий из гидроксилсодержащих полимеров. Введение фосфорсодержащих соединений в такие полимеры обеспечивает увеличение огнестойкости. Для сохранности модифицирующего действия необходимо образование химических связей элементоорганических соединений с древесинным веществом. Известно, что целлюлоза

является наименее реакционно-способной составляющей древесины. Содержание целлюлозы для различных пород древесины составляет 50–62%. Поэтому основные условия реакций модифицирования отрабатывались именно на целлюлозе, полученные данные переносились на лигнин и древесину. Проведенные сравнительные исследования 19 фосфорилирующих агентов, выбранных из большого круга соединений путем анализа химической активности в реакциях поверхностного модифицирования, позволили выбрать наиболее подходящие для модифицирования классы соединений – эфиры фосфористой кислоты и фосфиновые кислоты. Определение кинетических параметров процессов позволило создать удобный промышленный способ получения огнезащищенной древесины с долгосрочным защитным эффектом. В процессе исследования обоснован механизм взаимодействия целлюлозы с указанными соединениями, на основании которого может проводиться модифицирование широкого круга целлюлозосодержащих материалов – тканей, фанеры, плитных древесных материалов и т.д.

Проблемы увеличения биостойкости древесины с одновременным увеличением гидрофобности решаются путем мягкого силилирования. Мягкое силилирование проводилось соединениями, содержащими Si-H связи, а также алкоксисиланами. На основе анализа физико-химических свойств древесины было предложено мягкое силилирование с предварительным фосфорилированием, что позволило создать у древесины длительный гидрофобизирующий эффект и эффект биоцидности. Первоначально эти данные были получены на целлюлозе.

Введение в древесину 0,3–7 вес. % химически связанного фосфора является предпосылкой создания у древесины устойчивых во времени огнезащитных свойств, процессы мягкого силилирования приводят к снижению водопоглощения древесины в 2–2,5 раза, повышению биостойкости.

Определение механических свойств древесины после процессов мягкого фосфорилирования и силилирования по следующим параметрам: предел прочности при изгибе; предел прочности при сжатии вдоль волокон; предел прочности при сжатии поперек волокон – показало, что при всех видах напряженного состояния наблюдается увеличение прочности показателей, которое в некоторых случаях достигает 10–15%.

Для развития проблемы модифицирования древесины необходимо расширять класс модификаторов. Для поверхностного, «мягкого» модифицирования необходимы модификаторы, которые вступают во взаимодействие с компонентами лигноуглеводного комплекса древесины при температурах 20–30 °С. Модификаторы должны образовывать ковалентные или водородные связи с лигноуглеводным комплексом, не разрушая его.

Успешное модифицирование, значительно увеличивающее долговечность древесины, может проводиться только на основе знаний механизмов взаимовоздействия модификаторов с композитом древесины. Планомерное и всестороннее изучение модифицирования древесины в зависимости от природы модификатора, его содержания в древесине и условий модифицирования позволит создавать композиционные древесно-целлюлозные материалы повышенной долговечности. Эти материалы могут обладать огне-, биозащитными свойствами, устойчивостью к действию агрессивных сред и т.д. Древесина – возобновляемый природный материал. Создание долговечных материалов с комплексом ценных свойств на ее основе является важным условием развития всего лесного комплекса.

2. ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

2.1. Фосфорилирование целлюлозы

Реакционными группами компонентов древесного комплекса: целлюлозы, лигнина, полиоз – являются группы ОН.

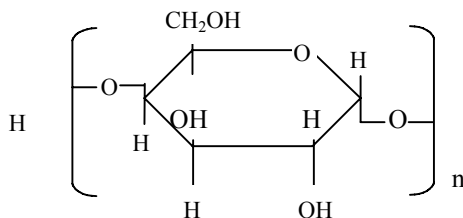
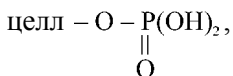


Схема строения элементарного звена целлюлозы

У целлюлозы наиболее реакционно-способной является ОН-группа у вторичного атома углерода (-CH₂ОН). Лигнин и полиозы также содержат активные гидроксильные группы. Моделирование основных закономерностей фосфорилирования древесины возможно на целлюлозе.

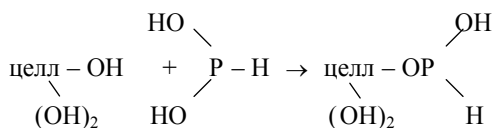
Фосфорилированию целлюлозы уделялось большое внимание в связи с созданием огнезащищенных целлюлозных материалов (тканей, бумаги и т.д.). Фосфорнокислые эфиры целлюлозы могут быть получены при этерификации кислотами, при действии ангидридов и хлорангидридов кислот фосфора при реакции переэтерификации – действии на целлюлозу эфиров кислот фосфора.

Этерификация целлюлозы кислотами была изучена Э.Г. Нифантьевым, З.А. Роговиным. Этерификация фосфористой Н₃РО₃ кислотой проводилась в органическом растворителе при 80–100 °С, были получены кислые фосфиты целлюлозы



степень замещения $\gamma = 120\text{--}130$.

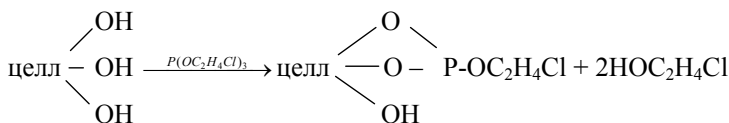
При этом происходит сильная деструкция целлюлозы. Реакция с фосфорноватистой кислотой Н₃РО₂ протекает по схеме



Фосфорная кислота фосфорилирует целлюлозу при температуре выше 150 °С, при этом происходит частичная деструкция целлюлозы.

Этерификация целлюлозы действием ангидридов и хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора протекает затрудненно, степень этерификации невысока.

При переэтерификации эфиров фосфорсодержащих кислот и целлюлозы могут получаться кислые и средние эфиры фосфорсодержащих кислот. Переэтерификация эфирами фосфористой кислоты протекает при повышенных температурах [6], большое влияние на фосфорилирование оказывает растворитель, наибольшая скорость реакции в диметилформамиде. Переэтерификация трис (β-хлорэтил) фосфита протекает при температуре 100–130 °С, степень замещения $\gamma = 60\text{--}80$. Реакция протекает по уравнению

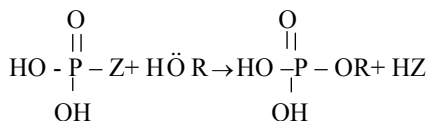


Сравнительная гидролитическая устойчивость фосфорсодержащих эфиров целлюлозы приведена в *табл. 1*.

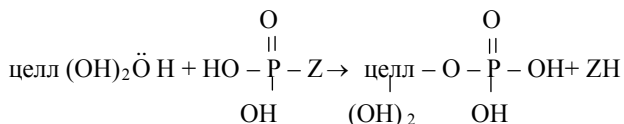
Наиболее устойчивыми к гидролизу являются фосфаты целлюлозы. Описанные реакции фосфорилирования целлюлозы проводятся при температурах 100–130 °С, причем сопровождаются деструкцией целлюлозы.

При фосфорилировании древесины в мягких условиях деструкция не наблюдается.

Фосфорилирование гидроксилсодержащих соединений (например, спиртов) включает взаимодействие фосфорилирующих групп с нуклеофильным центром



Согласно этому фосфорилирование целлюлозы протекает по схеме



где Z – группы OH, OR, NH₂, NH – OR, OR – Hal.

Таблица 1

Сравнительная устойчивость к действию кипящей воды эфиров целлюлозы

| Эфир целлюлозы | Содержание фосфора до обработки, % | Содержание фосфора после кипячения | |
|---|------------------------------------|------------------------------------|--------|
| | | 30 мин в H ₂ O дист | 60 мин |
| Фосфит $\text{Целл} - \text{O} - \underset{\text{H}}{\overset{\text{OH}}{\diagup}}{\text{P}}$ | 8,42 | 2,4 | 1,25 |
| Фосфат $\text{Целл} - \text{O} - \underset{\text{OH}}{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{P}} - \text{OH}$ | 2,47 | 2,18 | 2,1 |
| Оксиметил-фосфанат $\text{Целл} - \text{O} - \underset{\text{O}}{\overset{\text{CH}_2\text{OH}}{\parallel}}{\text{P}} - \text{OH}$ | 6,91 | 6,63 | 6,20 |

По этой же схеме должно протекать фосфорилирование древесины и ее компонентов, роль нуклеофильного центра при этом играют OH-группы элементарного звена макромолекулы целлюлозы и OH-группы лигнина. Так как древесина является неоднородным, структурно сложным материалом, с наличием водородных связей в лигноуглеводном комплексе между ароматической и углеводной частью, то реакция фосфорилирования древесины должна протекать затрудненно. При изучении фосфорилирования древесины проблема состоит в выборе фосфорилирующего агента и условий процесса.

Весьма эффективными фосфорилирующими агентами являются соединения, содержащие у атома фосфора электроноакцепторные

Научное издание

Елена Николаевна Покровская

**СОХРАНЕНИЕ ПАМЯТНИКОВ
ДЕРЕВЯННОГО ЗОДЧЕСТВА
С ПОМОЩЬЮ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

**Химико-физические основы увеличения
долговечности древесины**

Компьютерная верстка: *Е.М. Лютова*

Дизайн обложки: *Н.С. Романова*

Редактор: *Г.М. Мубаракишина*

Лицензия ЛР № 0716188 от 01.04.98. Сдано в набор 12.05.09

Подписано к печати 15.09.09. Формат 60х90/16.

Бумага офс. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. 8,5 п. л. Тираж 500 экз. Заказ №

Издательство Ассоциации строительных вузов (АСВ)

129337, Москва, Ярославское шоссе, 26,

отдел реализации – оф. 511

тел., факс: (499) 183-56-83

e-mail: iasv@mgsu.ru, www.iasv.ru