

УДК 542.4

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ БОРАЗОТНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© *И.В. Степина**, *И.А. Котлярова*, *Е.М. Мясоедов*, *В.И. Сидоров*

Московский государственный строительный университет – Национальный исследовательский университет, Ярославское шоссе, 26, Москва, 129337 (Россия), e-mail: sudeykina@mail.ru

Изучена термодеструкция древесины сосны, модифицированной боразотными соединениями в атмосфере азота. В качестве модификаторов использовались водные растворы моноэтаноламин(N→B)-тригидроксидбората и диэтаноламин(N→B)-тригидроксидбората. Установлено, что модификация древесины боразотными соединениями приводит к уменьшению потери массы испытуемых образцов на этапе деструкции компонентов древесины. Энергия активации термодеструкции древесины, модифицированной боразотными соединениями, с увеличением степени конверсии, в отличие от нативной древесины, возрастает.

Ключевые слова: модифицированная древесина, термодеструкция, атмосфера азота, боразотные соединения, потеря массы, скорость окисления кокса, энергия активации процесса терморазложения, карбонизация.

Введение

Модифицированная древесина сосны широко используется в строительных технологиях, поскольку применение нативной древесины в этом случае нецелесообразно из-за невысоких показателей биостойкости и огнезащитности последней. Среди современных модификаторов древесины наиболее часто используются составы на основе элементоорганических соединений. Это объясняется комплексным защитным действием (био-, огне-, влагозащита) и длительным защитным эффектом. Последнее, как правило, связано с химическим закреплением модификатора в подложке. В частности, в работах [1–3] показано, что при модифицировании поверхности древесины сосны составами на основе боразотных соединений удастся значительно улучшить эксплуатационные характеристики подложки. В работе [4] описана термоокислительная деструкция древесины сосны в присутствии боразотных соединений, установлено, что составы, основными компонентами которых являются боразотные соединения, эффективно снижают горючесть древесных материалов, подавляют тление и снижают скорость горения древесины. Для того, чтобы выяснить, что происходит с модифицированной древесиной при высоких температурах в условиях, когда доступ кислорода затруднен, был проведен термический анализ модифицированных и немодифицированных образцов древесины сосны в атмосфере азота.

Степина Ирина Васильевна – доцент кафедры общей химии, канд. техн. наук, e-mail: sudeykina@mail.ru

Котлярова Ирина Александровна – доцент кафедры материаловедения, канд. техн. наук, e-mail: ikotlyarova@list.ru

Мясоедов Евгений Михайлович – профессор кафедры общей и аналитической химии имени Н.Л. Глинки, канд. хим. наук, тел.: (499) 183-32-92, факс (495) 781-80-07, e-mail: emm@list.ru

Сидоров Вячеслав Иванович – заведующий кафедрой общей химии, доктор хим. наук, профессор, тел.: (499) 183-32-92, факс (495) 781-80-07, e-mail: visida@mail.ru

Экспериментальная часть.

Для изучения процесса неокислительной термодеструкции был проведен термический анализ поверхностного слоя образцов модифицированной и нативной древесины сосны в атмосфере азота. Модифицирование проводили при комнатной температуре методом кистевого нанесения, расход модификаторов составлял 150 г/м². В качестве подложки использовали образцы высушенной на воздухе древе-

* Автор, с которым следует вести переписку.

сины сосны ($W=12\%$). В качестве модификаторов поверхности использовали 50% водные растворы, содержащие боразотные соединения: моноэтаноламин($N\rightarrow B$)-тригидроксидборат (состав-1) и диэтаноламин($N\rightarrow B$)-тригидроксидборат (состав-2). После высушивания образцов модифицированной древесины на воздухе до постоянной массы снимали в виде стружки поверхностный слой толщиной 1 мм, а его образцы массой 6 мг подвергали термическому анализу.

Для получения кинетических параметров термической деструкции модифицированной древесины (интегральный метод) использовалась автоматизированная модульная термоаналитическая система (термоанализатор –ТАС) «Du Pont -9900». Исследования на термовесах ТГА-951 проводились в динамическом режиме нагревания в переменной атмосфере: до $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ – азот, далее воздух (расход газа 50 мл/мин) при скоростях нагревания $5, 10, 20\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$. Построение термоаналитических кривых проводилось с применением программного обеспечения TGAKin V 1.0 и TA Universal Analysis 2000. Их обработка осуществлялась с помощью:

1. Программных утилит «File Modification V 1.0», «General V 1.0» и TGAKin V 1.0, установленных на ТАС «Du Pont 9900»;

2. Программы Universal Analysis 2000 компании TA Instruments в версии V 4.0C («Intertech corporation»).

По термоаналитическим кривым вычислялись следующие характеристики: температурные интервалы деструкции, потеря массы (%) в температурных интервалах, температура максимума ($^{\circ}\text{C}$), кинетические параметры деструкции.

Обсуждение результатов

Термодеструкция древесины в атмосфере азота протекает в 2 стадии: на первой стадии ($\sim 30\text{--}190\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходит удаление поверхностной, адсорбционной воды; на второй ($\sim 175\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$) – деструкция компонентов древесины (рис. 1, табл. 1). В первом температурном интервале потеря массы (%) образцов модифицированной древесины выше потери массы образцов немодифицированной древесины при всех скоростях нагревания (рис. 2, 3). Это вполне согласуется с тем, что за счет увеличения полярности подложки в результате модификации древесины возрастает количество адсорбционной воды, удерживаемой силами межмолекулярного взаимодействия.

Во втором температурном интервале происходит термодеструкция компонентов древесины. При всех скоростях нагревания потеря массы (%), (табл. 2), и скорость потери массы (%/мин), у образцов модифицированной древесины ниже, чем у контрольных образцов (рис 2, 3). Из литературы известно [5], что термодеструкция древесного материала в атмосфере азота сводится к деструкции молекул без окислительных реакций. При этом лигнин является наиболее термостабильным компонентом древесины. Разложение углеводных составляющих древесного вещества начинается с разрыва гликозидных связей ($\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) с дальнейшим разрушением связей С–С пиранозного кольца, в результате чего образуются низкомолекулярные горючие соединения, такие как левоглюкозан, фуран, гликолевый альдегид и др. [6]. Причем термодеструкция целлюлозы начинается с наименее упорядоченных частей ее макромолекул, с разрыва наиболее слабых связей, за счет чего степень кристалличности целлюлозы при термообработке до температуры $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ возрастает. Молекулы модификаторов, взаимодействуя с -ОН группами аморфных участков целлюлозы, способствуют упорядочиванию ее структуры, что замедляет термодеструкцию макромолекул. Возможно, меньшей потере массы модифицированными образцами способствуют и стерические факторы, так как молекулы амин-боратов из-за отсутствия окислительных процессов лучше сохраняются на поверхности древесины.

Как известно, причиной термодеструкции связей в молекулах является увеличение колебательного движения атомов при нагревании, что может привести к разрыву связей в молекулах. Поэтому можно предположить, что привитые на поверхность древесины объемные молекулы модификаторов частично «экранируют» макромолекулы компонентов древесины и их атомы претерпевают меньшее колебательное движение. Кроме того, в работе [7] показано, что модификация боразотными соединениями приводит к частичной сшивке (укрупнению) фрагментов углеводов и лигнина, что, вероятно, и способствует снижению выхода низкомолекулярных соединений, образующих фракцию горючих летучих продуктов. Однако в работе [8] установлено, что в некоторых случаях модификация способствует снижению выхода низкомолекулярных соединений, в других, наоборот, увеличивает их выход. Зависит это, как правило, от природы модификатора.

Кинетические параметры термодеструкции древесины в атмосфере азота представлены в таблице 2. Видно, что энергия активации у контрольных образцов незначительно уменьшается с возрастанием степени превращения древесного материала. С увеличением температуры (в интервале 200–280 °С) происходит аморфизация целлюлозы [9] и размягчение лигнина (это сопровождается дополнительными затратами энергии), поэтому дальнейшее терморазложение компонентов древесины происходит при более низком значении $E_{акт.}$ (начиная со степени конверсии 30%, энергия активации практически не изменяется). $E_{акт.}$ термодеструкции модифицированной древесины с увеличением степени конверсии увеличивается. Более низкое значение $E_{акт.}$ у модифицированной древесины, по сравнению с контролем, вероятно, связано с тем, что на первом этапе (до 30% конверсии) термопревращению подвергается не древесина, а привитые модификаторы.

В атмосфере азота механизм огнезащитного действия привитых модификаторов менее выражен, чем в атмосфере воздуха [4]. Вероятно, роль четырехкоординированных боразотных соединений сводится к «экранированию» поверхности и увеличению доли карбонизированного остатка. Образующийся карбонизированный слой, отражая часть теплового потока, обеспечивает теплоизоляцию модифицированной древесины, и, следовательно, для дальнейшей термодеструкции древесного материала необходимо большее количество энергии. Таким образом, термическое разложение древесины в атмосфере азота сопровождается образованием низкомолекулярных продуктов в результате реакций разложения по функциональным группам углеводов и лигнина. Это приводит к появлению кратных связей и циклов, возникновению новых межмолекулярных связей и образованию карбонизированного остатка. Из литературы известно [9], что склонность к карбонизации (образование кокса при пиролизе) есть аддитивное свойство органических молекул. Каждая группа, входящая в состав молекул углеводов и лигнина древесины, вносит свой характеристический вклад в образование коксового остатка при пиролизе. Изменение химического состава поверхности древесины в результате модифицирования амин-боратами, в частности, привитие групп, содержащих атомы бора и азота, способствует процессам карбонизации. Об этом мы судили по уменьшению величины потери массы модифицированных образцов по сравнению с контрольными образцами на втором этапе термодеструкции.

Таблица 1. Характеристика ТГА кривых (атмосфера: азот – воздух)

Характеристика ТГ кривой	Скорость нагрева, °С/мин								
	немодифицированная древесина			древесина + состав 1			древесина + состав 2		
	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Температурный интервал деструкции, °С (азот)	30–175	30–175	30–175	30–150	30–150	30–150	30–162	30–182	30–191
Потеря массы на участке, %	4,10	4,40	4,30	7,24	5,98	6,85	10,30	6,40	5,50
Температура максимума, °С	63	77	100	60	67	102	60	81	91
Температурный интервал деструкции, °С (азот)	175–500	175–500	175–500	200–500	200–500	200–500	162–500	182–500	191–500
Потеря массы на участке, %	71,00	70,40	71,30	63,60	61,50	61,90	60,50	62,60	66,60
Температура максимума, °С	366	382	398	366	366	396	358	368	386
Температурный интервал деструкции, °С (азот)	750–850	750–850	750–850	750–850	750–850	750–850	750–850	750–850	750–850
Скорость (%/мин) окисления кокса	10,20	10,00	10,50	10,20	9,05	9,22	7,70	10,70	11,90

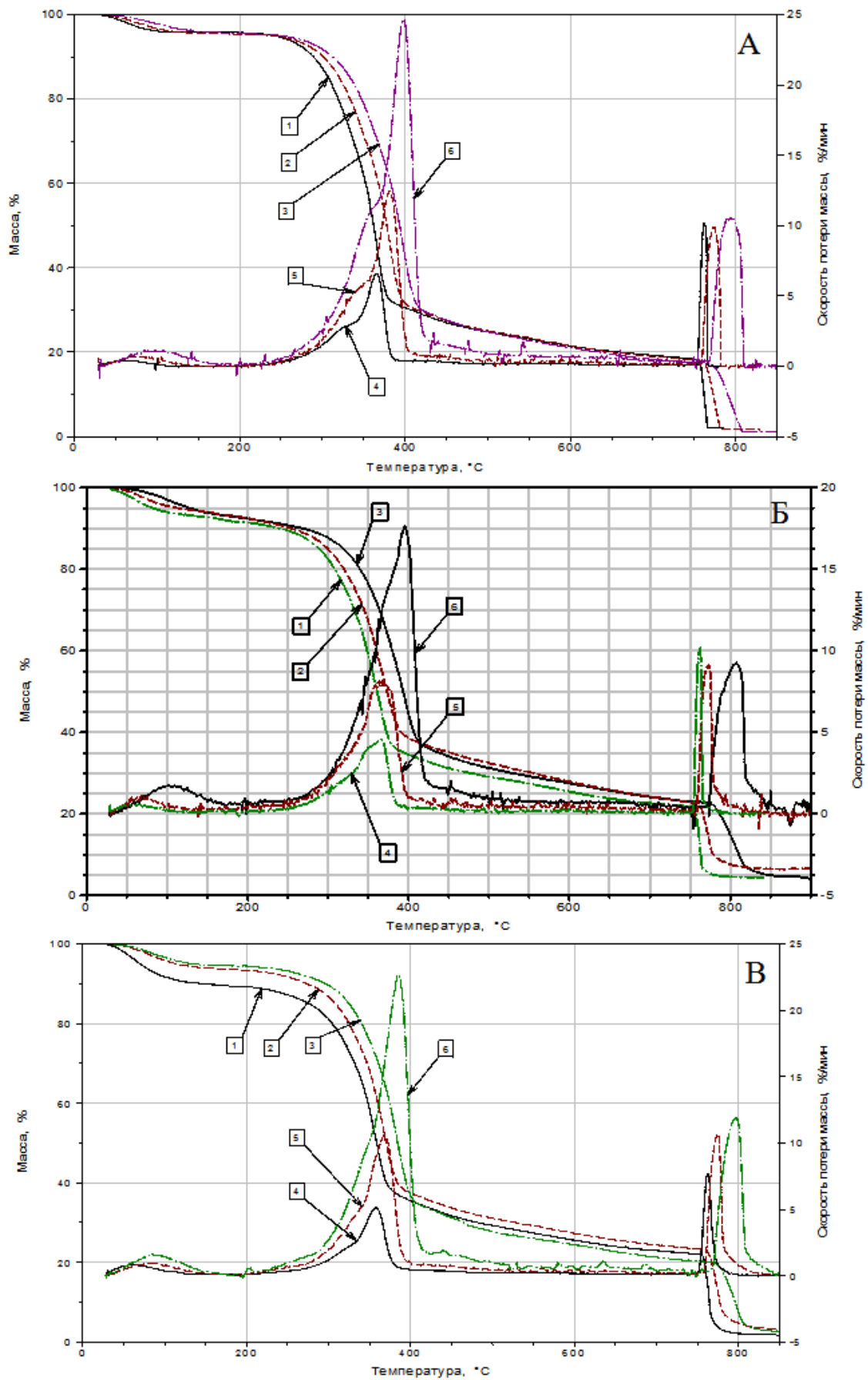


Рис. 1. ТГ(1, 2, 3) и ДТГ(4, 5, 6) кривые образцов немодифицированной древесины (А) и древесины, модифицированной составами 1(Б) и 2 (В) (атмосфера: азот до 750 °С, далее – воздух): 1, 4 – скорость нагревания 5 °С/мин 2, 5 – скорость нагревания 10 °С/мин; 3, 6 – скорость нагревания 20 °С/мин

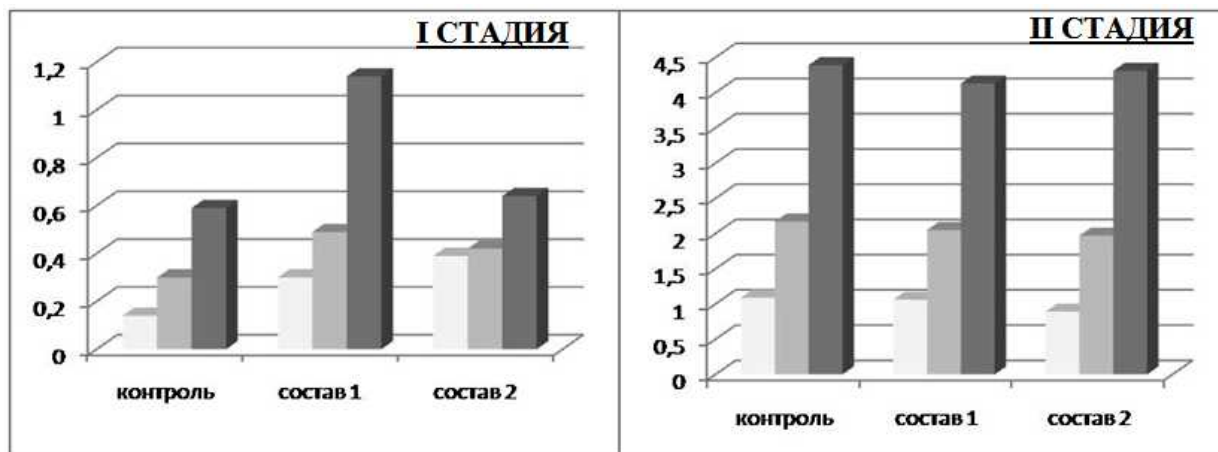


Рис. 2. Скорость потери массы (%/мин) образцов модифицированной и нативной древесины при скоростях нагрева: 5 °C/мин (■), 10 °C/мин (■), 20 °C/мин (■)

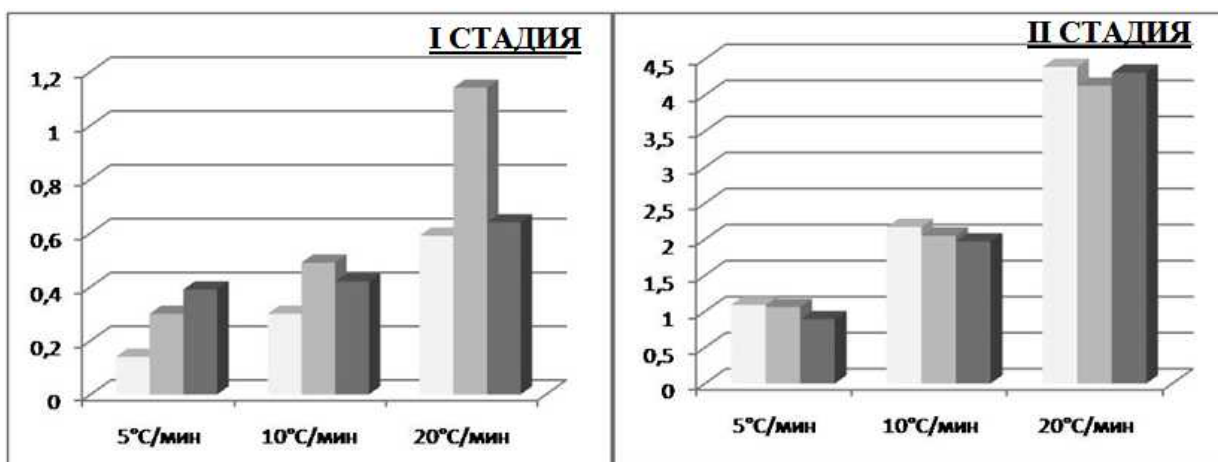


Рис. 3. Сравнение скоростей потери массы (%/мин) для контрольных образцов (■) и образцов древесины, модифицированной составами: 1 (■) и 2 (■), при различных скоростях нагрева

Таблица 2. Кинетика термодеструкции древесины в атмосфере азота

Конверсия, %	Энергия активации ($E_{акт.}$), кДж/моль		
	сосна	сосна+состав 1	сосна+состав 2
5,0	178,8	80,6	108,1
10,0	163,8	106,5	125,7
15,0	155,9	108,3	138,1
20,0	152,1	111,9	145,9
30,0	151,1	119,8	155,2
40,0	151,7	127,6	162,4
50,0	151,5	129,1	164,1
60,0	151,5	128,6	164,4
70,0	151,1	131,0	165,9

В дальнейших исследованиях при температуре 750 °C изменяли атмосферу терморазложения древесины (азот→воздух) и изучали скорость окисления кокса кислородом воздуха. Скорость окисления кокса в атмосфере воздуха при скоростях нагрева 5, 10 и 20 °C/мин колеблется в пределах 7,7–11,9%/мин (табл. 1). Причем состав 1 и состав 2 по-разному влияют на этот процесс. При скоростях нагрева 10 и 20 °C/мин скорость окисления кокса у образцов древесины, модифицированных составом 2, выше, чем у нативной древесины (существенное увеличение отмечается при скорости нагрева 20 °C). У образцов древесины, моди-

фицированных составом 1, при скорости нагревания 5 °С/мин скорость окисления кокса такая же, как и у образцов немодифицированной древесины; при других скоростях нагревания (10, 20 °С/мин) скорость окисления кокса ниже, чем у контрольных образцов. Можно предположить, что большая скорость потери массы образцами на стадии окисления кокса кислородом воздуха у образцов модифицированной древесины обусловлена «выгоранием» молекул боразотных модификаторов: моноэтаноламин(N→В)тригидроксибората (компонент состава 1) и диэтаноламин(N→В)тригидроксибората (компонент состава 2). Интересно отметить, что, обладая меньшей энергией активации в реакции окисления, четырехкоординированные боразотные соединения окисляются раньше компонентов древесины, при этом образуются летучие оксиды азота и пары воды. Возможно, быстрое удаление летучих продуктов окисления боразотных соединений при смене атмосферы ($t > 750^{\circ}\text{C}$) несколько разрыхляет верхний слой кокса, делает кокс более доступным для кислорода воздуха, что также вносит вклад в увеличение скорости потери массы модифицированными образцами. Более низкие значения потери массы за счет окисления кокса у образцов древесины, модифицированных составом 1, вероятно, связаны с особенностями строения молекулы модификатора – моноэтаноламин-(N→В)тригидроксибората (меньшим содержанием метиленовых групп), поэтому в результате окисления образуется меньше летучих продуктов, чем при окислении компонентов состава 2.

Кинетические параметры окисления кокса в атмосфере *азот – воздух* представлены в таблице 3. Видно, что с увеличением степени конверсии значения энергий активации реакции окисления уменьшаются для модифицированной и нативной древесины.

Можно предположить, что высокая скорость удаления летучих продуктов окисления, особенно у образцов модифицированной древесины, в узком интервале высоких температур приводит к существенному уменьшению прочности образовавшегося кокса, появлению трещин, отслоению отдельных частей, а это приводит к частичному разрыву связей между компонентами кокса, и соответственно, к уменьшению сопротивляемости кокса окислительной термодеструкции. Интересно отметить, что энергия активации реакции окисления кокса, полученного при термодеструкции образца древесины, модифицированного составом 2 (при степени конверсии 5–20%), выше значения энергии активации окисления кокса немодифицированной древесины. В атмосфере воздуха энергия активации образцов древесины, модифицированных и составом 1, и составом 2, ниже энергии активации нативной древесины. Мы предполагаем, что этот факт указывает на высокую прочность химических связей между молекулами диэтаноламин(N→В)-тригидроксибората и компонентами кокса, для разрыва которых необходимо преодолеть более высокий энергетический барьер. В работах [8, 10] изучено влияние большого числа химических реагентов на термораспад древесины и убедительно показано, что по мере усиления кислотных свойств модификаторов температура распада модифицированных образцов гемицеллюлоз и целлюлозы снижается. При сравнении данных цитированных работ с результатами наших исследований было установлено следующее. Выявленная закономерность подтверждается для боразотных соединений (состав 1 – рН=9,2; состав 2 – рН=9,7) при скорости нагревания 10 °С/мин (табл. 1). При скорости нагревания 20 °С/мин наблюдается существенное увеличение температуры максимума при увеличении кислотности модификатора как на первом так и на втором этапе терморазложения. При скорости нагревания 5 °С/мин температуры максимума совпадают для состава 1 и состава 2 на первом этапе терморазложения, но несколько различаются на втором этапе. Несоответствие с литературными данными в этом случае, вероятно, обусловлено различием атмосфер, в которых проводились исследования.

Таблица 3. Кинетика окисления кокса (воздух)

Конверсия, %	Энергия активации, кДж/моль		
	сосна	сосна+состав 1	сосна+состав 2
5,0	495,5	447,9	603,5
10,0	455,0	397,3	532,3
15,0	437,0	364,4	489,6
20,0	432,4	339,0	458,2
30,0	403,8	300,0	412,9
40,0	388,5	272,1	381,7
50,0	383,1	250,1	357,4
60,0	376,0	232,2	337,6
70,0	367,9	217,7	322,7

Выводы

Модификация древесины сосны боразотными соединениями обуславливает увеличение потери массы на этапе дегидратации в условиях безокислительной термодеструкции (в атмосфере азота) и уменьшение потери массы в тех же условиях на этапе деструкции компонентов древесины.

Энергия активации термодеструкции древесины, модифицированной боразотными соединениями, с увеличением степени конверсии увеличивается; для нативной древесины характерна обратная зависимость. Модификация древесины боразотными соединениями обуславливает значительное снижение $E_{акт.}$ в начале процесса терморазложения, что, вероятно, связано с термопревращением привитых модификаторов.

Разветвленные молекулы диэтанолламин($N \rightarrow B$)-тригидроксибората (компонент состава 2) при скоростях нагревания 10 и 20 °C/мин увеличивают скорость окисления кокса, менее разветвленные молекулы моноэтанолламин-($N \rightarrow B$)-тригидроксибората (компонент состава 1) при тех же скоростях нагревания замедляют этот процесс (в сравнении с нативной древесиной).

Модификация древесины сосны моноэтанолламин($N \rightarrow B$)-тригидроксиборатом приводит к снижению энергии активации окисления кокса на всех стадиях этого процесса; диэтанолламин($N \rightarrow B$)-тригидроксиборат вначале увеличивает энергетический барьер этой реакции (до степени конверсии 30%), а затем понижает.

Список литературы

1. Котенева И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И. Комплексная защита древесины составами на основе боразотных соединений // Строительные материалы. 2010. №6. С. 56–60.
2. Сидоров В.И., Котенева И.В., Котлярова И.А., Ермачкова Н.А. Адгезия древесины, модифицированной эфирами борной кислоты // Вестник МГУЛ. Лесной вестник. 2010. №1. С. 108–110.
3. Котлярова И.А., Котенева И.В., Мясоедов Е.М., Сидоров В.И. Изучение капиллярно-пористой структуры модифицированной древесины // Вестник МГСУ. 2010. Т. 3, №4. С. 106–111.
4. Котенева И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И., Кононов Г.Н. Термодеструкция древесины в присутствии боразотных соединений // Вестник МГСУ. 2010. №2. С. 198–203.
5. Покровская Е.Н., Пищик И.И., Смирнов Н.В., Нагановский Ю.К. Термическая устойчивость древесины различной длительности эксплуатации // Строительные материалы. 2000. №9. С. 34–35.
6. Леонович А.А. Огнезащита древесины и древесных материалов. СПб., 1994. 149 с.
7. Котенева И.В. Боразотные модификаторы поверхности для защиты древесины строительных конструкций : монография. М., 2011. 191 с.
8. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. М., 1990. 312 с.
9. Корякин В.И. Термическое разложение древесины. М., 1962. 296 с.
10. Кислицын А.Н., Родионова З.М., Савиных В.И., Завьялов А.Н., Падерина Г.К. Исследование химических реагентов на пиролиз древесины // Сборник трудов ЦНИЛХИ. 1976. Вып. 25. С. 4–14.

Поступило в редакцию 5 сентября 2012 г.

После переработки 25 августа 2013 г.

*Stepina I.V.**, *Kotliarova I.A.*, *Miasoedov E.M.*, *Sidorov V.I.* THERMAL DESTRUCTION IN A NITROGEN ATMOSPHERE PINE WOOD MODIFIED BORONITROGEN COMPOUNDS

Moscow State University of Civil Engineering, Yaroslavl sh., 26, Moscow, 129337 (Russia), e-mail: sudeykina@mail.ru

Studied the thermal destruction of pine wood in a nitrogen atmosphere. As modifiers used in aqueous solutions boron-nitrogen compounds. Found that the modification of pine boron-nitrogen compounds leads to partial cross-linking (enlargement) of the fragments of carbohydrates and lignin, which will reduce the output of low-molecular compounds forming fraction of combustible volatile thermal decomposition products in a nitrogen atmosphere. Moreover, as a consequence, decreases the value of the mass loss of modified pine wood samples compared to non-modified samples. Changes in the chemical composition of the wood as a result of the modifications amine borates facilitates the process of carbonization.

Keywords: modified wood, thermal destruction, boron-nitrogen compounds, mass loss, the rate of oxidation of coke, the activation energy of thermal decomposition, carbonization.

* Corresponding author.

References

1. Koteneva I.V., Kotliarova I.A., Sidorov V.I. *Stroitel'nye materialy*, 2010, no. 6, pp. 56–60. (in Russ.).
2. Sidorov V.I., Koteneva I.V., Kotliarova I.A., Ermachkova N.A. *Vestnik MGUL. Lesnoi vestnik*, 2010, no. 1, pp. 108–110. (in Russ.).
3. Kotliarova I.A., Koteneva I.V., Miasoedov E.M., Sidorov V.I. *Vestnik MGSU*, 2010, vol. 3, no. 4, pp. 106–111. (in Russ.).
4. Koteneva I.V., Kotliarova I.A., Sidorov V.I., Kononov G.N. *Vestnik MGSU*, 2010, no. 2, pp. 198–203. (in Russ.).
5. Pokrovskaya E.N., Pishchik I.I., Smirnov N.V., Naganovskii Iu.K. *Stroitel'nye materialy*, 2000, no. 9, pp. 34–35. (in Russ.).
6. Leonovich A.A. *Ognezashchita drevesiny i drevesnykh materialov*. [Fire protection of wood and wood-based materials]. Saint Petersburg, 1994, 149 p. (in Russ.).
7. Koteneva I.V. *Borazotnye modifikatory poverkhnosti dlia zashchity drevesiny stroitel'nykh konstruksii: monografiia*. [Borazotnye surface modifiers to protect the wood constructions: Monograph]. Moscow, 2011, 191 p. (in Russ.).
8. Kislitsyn A.N. *Piroliz drevesiny: khimizm, kinetika, produkty, novye protsessy*. [The pyrolysis of wood: chemistry, kinetics, products, new processes] Moscow, 1990, 312 p. (in Russ.).
9. Koriakin V.I. *Termicheskoe razlozhenie drevesiny*. [Thermal decomposition timber]. Moscow, 1962, 296 p. (in Russ.).
10. Kislitsyn A.N., Rodionova Z.M., Savinykh V.I., Zav'yalov A.N., Paderina G.K. *Sbornik trudov TsNILKhI*, 1976, no. 25, pp. 4–14. (in Russ.).

Received September 5, 2012

Revised August 25, 2013