

УДК 661.728

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МОНОЭТАНОЛАМИН(N→В)ФЕНИЛБОРАТОМ ПО ДАННЫМ РФЭС

© *И.В. Степина\**, *В.И. Сидоров*, *О.А. Кляченкова*

*Московский государственный строительный университет (Национальный исследовательский университет), Ярославское ш., 26, Москва, 129337 (Россия), e-mail: sudeykina@mail.ru, olchik805@mail.ru*

Методом РФЭС изучена поверхность целлюлозы, модифицированной разбавленным водным раствором моноэтанолламина(N→В)фенилбората. После длительной экстракции в составе модифицированных образцов обнаружены четырехкоординированные атомы бора и азота. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что при модификации поверхности целлюлозы моноэтанолламин(N→В)фенилборатом происходит образование гидролитически устойчивых связей между молекулами модификатора и подложки. Стабильность полученного соединения обусловлена координационным числом атома бора, равным четырем. В этом случае нуклеофильная атака молекулами воды невозможна, в связи с чем гидролиз не протекает. Предложена вероятная схема взаимодействия модификатора с поверхностью подложки.

*Ключевые слова:* модификация, модификатор, подложка, поверхность, бор, азот, целлюлоза, древесина, РФЭС, координационное число, боразотные соединения.

### **Введение**

Поверхность древесно-целлюлозных материалов, имеющих капиллярно-пористую структуру, содержит молекулы, характеризующиеся наличием спиртовых гидроксильных групп и обладает гидрофильным характером. В процессе эксплуатации во влажных условиях, при погружении в воду такие материалы активно впитывают капельно-жидкую влагу и очень быстро достигают значений влажности, при которых начинаются процессы биокоррозии. Для древесины сосны, наиболее часто используемой при возведении строительных конструкций, пороговым значением, после которого начинаются процессы биодеструкции, является величина влажности, равная 20%. В связи с этим изменение химического состава поверхности древесно-целлюлозных материалов (ДЦМ) за счет модификации соответствующими продуктами является основным методом защиты ДЦМ от биокоррозии. При решении этой задачи первостепенное значение имеет вопрос выбора модификатора.

В соответствии с требованиями экологии модификатор должен быть водорастворимым и при низкой концентрации обеспечивать высокую степень защиты. Это основные принципы так называемого мягкого модифицирования [1], которое позволяет максимально сохранить уникальные природные свойства древесины. Для обеспечения долговечного защитного действия модификатор должен иметь функциональные группы, способные вступать в химическое взаимодействие со спиртовыми гидроксильными группами целлюлозы и об-

разовывать гидролитически устойчивые связи с поверхностью подложки. В опубликованных ранее работах [2–4] приводится подробное обоснование использования боразотных соединений для обеспечения биостойкости древесины сосны строительных конструкций.

---

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

*Сидоров Вячеслав Иванович* – доктор химических наук, профессор кафедры общей химии, e-mail: visida@mail.ru

*Кляченкова Ольга Александровна* – аспирант, e-mail: olchik805@mail.ru

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

### Экспериментальная часть

В отличие от цитированных выше работ мы впервые использовали для модификации поверхности целлюлозы моноэтаноламин(N→B)фенилборат, заменив в процессе синтеза борную кислоту фенилборной. При этом значительно снизилась растворимость модификатора, в связи с чем мы использовали 10%-ный водный раствор моноэтаноламин(N→B)фенилбората (состав 1). Введение фенильного радикала в состав модификатора, должно, по нашему мнению, усилить фунгицидные свойства последнего.

В качестве подложки использовали измельченную сульфатную целлюлозу. Модифицирование проводили при комнатной температуре путем погружения подложки в избыток модификатора при постоянном помешивании в течение 3 ч. После чего целлюлозу сутки выдерживали на воздухе, затем избыток модификатора удаляли с поверхности длительной экстракцией водой, и далее образцы высушивали на воздухе до постоянной массы.

Исследование поверхности модифицированной целлюлозы проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического  $AlK_{\alpha}$  излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. Спектры регистрировали при энергии пропускания, равной 160 эВ для обзорного спектра и 20 эВ для спектров отдельных линий.

Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий – с шагом 0,05 эВ. Размер анализируемой области составлял около  $300 \times 700$  мкм<sup>2</sup>. Образцы закреплялись на держателе с помощью двухсторонней адгезионной ленты и исследовались при комнатной температуре при остаточном давлении в камере спектрометра не превышающем  $10^{-8}$  Торр. Проведенная предварительно калибровка шкалы энергии спектрометра отвечала следующим значениям пиков стандартов (очищенных ионным распылением поверхностей металлов): Au 4f5/2 – 83,96 эВ, Cu 2p3/2 – 932,62 эВ, Ag 3d5/2 – 368,21 эВ. Для устранения эффекта зарядки образцов съемка спектров проводилась с использованием нейтрализатора. Полученные спектры калибровались по энергии связи низкоэнергетической компоненты в спектре 1s электронов углерода, энергия связи которой была принята равной 284,8 эВ. Вычитание фона неупругих потерь энергии электронов проводилось по методу Ширли [5]. Расчет концентраций элементов проводился с учетом функции пропускания спектрометра и коэффициентов элементной чувствительности фирмы Kratos.

### Обсуждение результатов

В обзорном спектре исследованного образца (рис. 1) наблюдаются линии углерода, кислорода, азота и бора. Спектры отдельных линий элементов приведены на рисунках 2–5. Эти спектры были разложены на компоненты, отвечающие различным типам связи элементов. Параметры разложения и концентрации элементов приведены в таблице. В опубликованной ранее работе [4] проводилось исследование поверхности целлюлозы, модифицированной 50%-ными водными растворами моно- и диэтаноламин(N→B)боратами, методом РФЭС. Несмотря на то, что в нашем случае концентрация применяемого модификатора была значительно ниже, чем в цитированной работе и составляла всего 10%, нам удалось достигнуть значительно более высокого содержания атомов бора и азота в составе модифицированной подложки (табл.). Это говорит о наибольшей эффективности нового модификатора поверхности целлюлозы.

Концентрации элементов на поверхности образца, энергии связи компонент спектров, соответствующие им типы связей и концентрации элементов с данным типом связи

РФЭС спектр	Концентрация элемента*, ат. %	Энергия связи компоненты, эВ	Тип связи	Концентрация элемента для данного типа связи*, ат. %
O 1s	33,00	531,1	ОН	0,60
		533,0	С–О–С, ОН–С,	33,00
N 1s	0,70	399,5	N–С,H	0,20
		400,8	N→B	0,40
		402,2	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NR <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,10
C 1s	63,00	284,8	С–С,H	18,00
		286,7	С–О	37,20
		288,1	О–С–О	8,40
B 1s	1,70	191,6	[BO <sub>4</sub> ] <sup>-5</sup>	1,60
		192,8	[BO <sub>3</sub> ] <sup>-3</sup>	0,17

\* Погрешность измерения составляет 5% от представленной величины.

Наблюдаемый спектр C 1s-электронов для исследуемого образца (рис. 2) в сравнении со спектрами, приведенными в [6], более близок к соответствующему спектру этилцеллюлозы, чем к спектру целлюлозы. Это проявляется в наличии достаточно интенсивной компоненты, отвечающей атомам углерода с C–CN связями. В то же время эта компонента может быть также обусловлена присутствием молекул модификатора на поверхности целлюлозы.

Спектр кислорода (рис. 3) наблюдается в виде симметричной линии с небольшим плечом в области меньших энергий связи. Спектр был разложен на две компоненты, одна из которых соответствует связям кислорода с углеродом (O–C), а энергия связи другой компоненты (531,1 эВ) является типичной для OH-группы [6]. Вероятно, это связано с привитием молекул модификатора, содержащего спиртовые группы.

В спектре 1s-электронов азота (рис. 4) можно выделить три компоненты. Компонента с энергией связи 399,5 эВ характерна для азота, входящего в состав различных CNH групп (нитрильных, пиридиновых и др.) [6]. Компонента с энергией связи 402,2 эВ может быть отнесена к ионам типа  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NR}_4^+$ . Однозначно интерпретировать происхождение компоненты азота с энергией связи 400,8 эВ довольно сложно. Возможно, что она обусловлена азотом в NCO группах или связана с координацией атомов бора с неподеленной электронной парой атомов азота.

Спектр бора (рис. 5) наблюдается в основном в виде симметричной линии с энергией связи 191,6 эВ с небольшим плечом с энергией связи 192,8 эВ. Энергия связи слабоинтенсивной компоненты близка к энергии связи окисленного трехкоординированного бора в оксидах, гидроксидах боратов. Появление компоненты с энергией связи 191,6 эВ может быть связано с появлением четырехкоординированного бора, что приводит к переносу дополнительного отрицательного заряда на атом бора и уменьшению энергии связи линии бора. Сравнение концентраций азота и бора в образце (табл.), показывает, что дополнительная координация атомов бора не может происходить только на атомах азота, так как концентрация азота в образце заметно меньше, чем концентрация бора. Поэтому образование четырехкоординированных атомов бора, вероятно, протекает и с участием атомов кислорода целлюлозы.

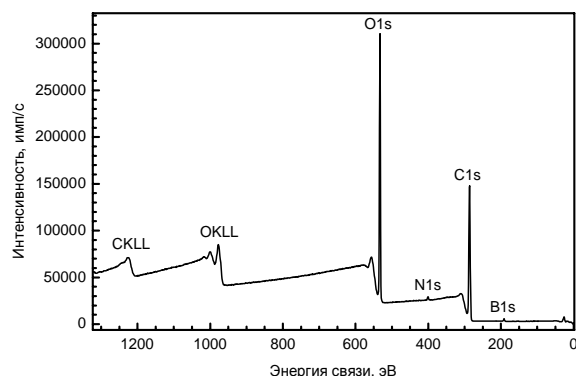


Рис. 1. Обзорный РФЭС-спектр исследованного образца

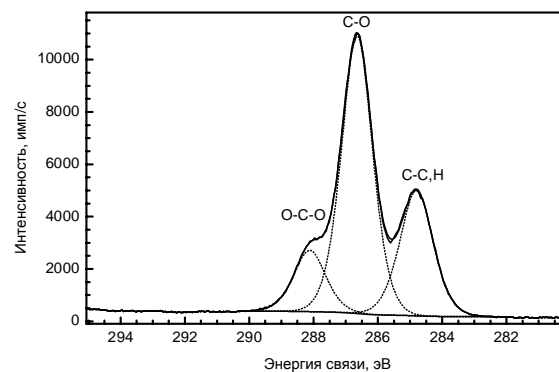


Рис. 2. РФЭС-спектр C 1s-электронов исследованного образца

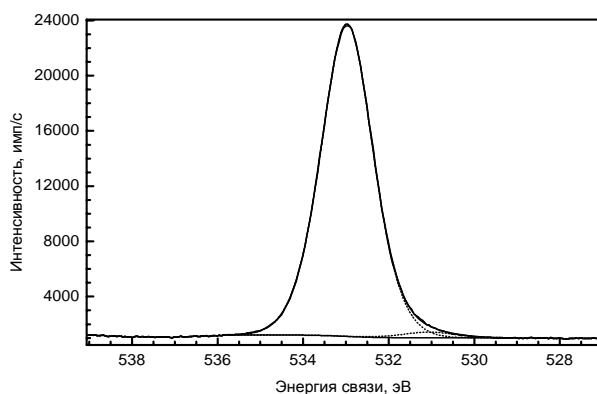


Рис. 3. РФЭС-спектр O 1s-электронов исследованного образца

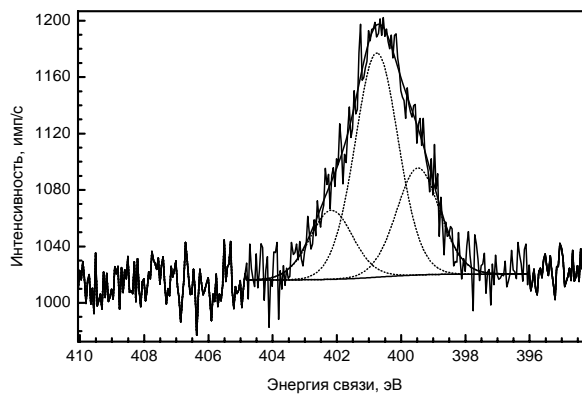


Рис. 4. РФЭС-спектр N 1s-электронов исследованного образца

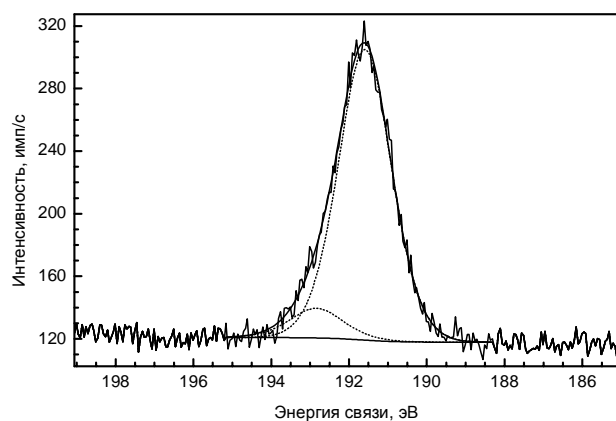
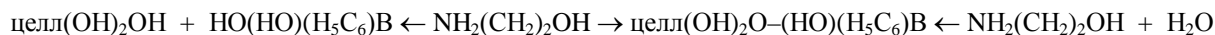


Рис. 5. РФЭС спектр В 1s-электронов исследованного образца

### Выводы

На основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что при модификации поверхности целлюлозы моноэтаноламин(N→B)-фенилборатом происходит образование гидролитически устойчивых связей между молекулами модификатора и подложки. Вероятный характер взаимодействия можно представить в виде схемы



Стабильность полученного соединения обусловлена координационным числом атома бора, равным четырем. В этом случае нуклеофильная атака молекулами воды невозможна, в связи с чем гидролиз не протекает. При модификации по схеме I поверхность целлюлозы, хотя и не приобретает гидрофобный характер, однако насыщается молекулами, содержащими боразотные соединения, которые обладают свойствами антисептиков и антипиренов.

### Список литературы

1. Покровская Е.Н. Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементарорганических соединений. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины : монография. М., 2009. 136 с.
2. Котенева И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И. Комплексная защита древесины составами на основе боразотных соединений // Строительные материалы. 2010. № 6. С. 56–58.
3. 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.
4. Котенева И.В. Боразотные модификаторы поверхности для защиты древесины строительных конструкций : монография. М., 2011. 191 с.
5. Shpak A.P., Korduban A.M., Medvedskij M.M., Kandyba V.O. XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO<sub>3</sub>-x nanoparticles // J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2007. Vol. 156–158. Pp. 172–175.
6. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA 300 database. Chichester: John Wiley & Sons, 1992.

Поступило в редакцию 18 октября 2013 г.

После переработки 24 января 2014 г.

*Stepina I.V.\**, *Sidorov V.I.*, *Klyachenkova O.A.* SURFACE MODIFICATION OF CELLULOSE MONOETHANOLAMINE(N → B)FENILBORAT ACCORDING XPS

*National Research University Moscow State University of Civil Engineering (MGSU), Yaroslavl sh., 26, Moscow, 129337 (Russia)*

XPS surface studied cellulose modified with dilute aqueous monoethanolamine(N → B)fenilborat. After a lengthy extraction composed of four- modified samples detected boron and nitrogen. Based on the experimental data revealed that the surface modification of cellulose with monoethanolamine (N → B)fenilborat is formed hydrolytically stable bonds between the molecules and the substrate modifier. Stability of the resulting compound is due to the coordination number of boron atoms to four. In this case, the nucleophilic attack of water molecules are not in connection, the hydrolysis does not occur. A probable scheme of interaction with the substrate surface modifier.

*Keywords:* modification, modifier, substrate, surface, Boron, Nitrogen, cellulose, wood, XPS, coordination number, boron-nitrogen compounds.

### References

1. Pokrovskaja E.N. *Sokhranenie pamjatnikov derevjannogo zodchestva s pomoshh'ju jelementorganicheskikh soedinenij. Himiko-fizicheskie osnovy uvelichenija dolgovechnosti drevesiny.* [Preservation of monuments of wooden architecture by means of Organoelement Compounds. Chemical-physical foundations increased durability of wood]. Moscow, 2009, 136 p. (in Russ.).
2. Koteneva I.V., Kotljarova I.A., Sidorov V.I. *Stroitel'nye materialy*, 2010, no. 6, pp. 56-58. (in Russ.).
3. Koteneva I.V., Kotljarova I.A., Sidorov V.I., Kononov G.N. *Vestnik MGSU*, 2010, no. 2, pp. 198-203. (in Russ.).
4. Koteneva I.V. *Borazotnye modifikatory poverhnosti dlja zashhity drevesiny stroitel'nyh konstrukcij.* [Boron-nitrogen surface modifiers for the protection of wood constructions]. Moscow, 2011, 191 p.
5. Shpak A.P., Korduban A.M., Medvedskij M.M., Kandyba V.O. *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2007, vol. 156-158, pp. 172-175.
6. Beamson G., Briggs D. *High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA 300 database.* Chichester: John Wiley & Sons, 1992

*Received October 18, 2013*

*Revised January 24, 2014*

---

\* Corresponding author.

