

С.Н. Кузьменко, Н.Я. Кузьменко, О.В. Скринник

## БУТОКСИЭФИРЫ ОРТОТИТАНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ПРОПИТЫВАЮЩЕГО АГЕНТА ЦЕЛЛЮЛОЗУСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

ДВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет» г. Днепропетровск

Исследовано применение растворов бутоксиэфира ортотитановой кислоты и продуктов его частичной гидролитической конденсации в качестве гидрофобизаторов целлюлозосодержащих материалов. Показано, что за счет реакции переэтерификации реакционноспособных бутоксигрупп у атома титана гидроксильными группами компонентов древесины наблюдается не только их инактивация, но и одновременно межмолекулярная сшивка между макромолекулами компонентов древесины, приводящая к одновременному повышению гидрофобности и прочностных характеристик материала. Полученные данные дают основание рекомендовать бутоксиэфиры ортотитановой кислоты в качестве основы пропиточных растворов для целлюлозосодержащих материалов с целью повышения их водо- и влагостойкости и обеспечения более долговременной эксплуатации во влажных условиях.

**Ключевые слова:** пропитка, гидрофобизаторы, тетрабутоксититан, титаноксаны.

### *Введение*

Древесина является уникальным, относительно легко и быстро возобновляемым растительным материалом. Испокон веков деревья обеспечивали поступление кислорода в воздушную среду, который, в свою очередь, служит основой органической жизни на Земле. После спила или сруба деревьев полученная древесина использовалась человечеством в качестве строительного материала и топлива [1].

Широкое использование древесины, как для технических целей, так и для удовлетворения нужд населения, обусловлено рядом ее неоспоримых преимуществ перед другими материалами: большой удельной прочностью, низкой теплопроводностью, легкостью в обработке, красотой текстуры, экологической чистотой и безопасностью, относительной дешевизной, доступностью, быстрым воспроизводством и т.д.

Однако способность древесины адсорбировать влагу, что приводит к изменению её размеров и снижению физико-механических характеристик, низкая огнестойкость, склонность к разрушению биологическими объектами (грибами, плесенью, бактериями, насекомыми и т.д.) значительно снижают долговечность и надежность изделий из неё в процессе эксплуатации. Причем, разрушение биологическими объектами является наиболее трудно тестируемым на начальных стадиях и наиболее опасным, так как приводит к снижению несущей способности конструкций из древесины. Такой вид повреж-

дения практически всегда имеет место в условиях эксплуатации при повышенной влажности.

Поэтому продление срока эксплуатации изделий из древесины (а соответственно и снижение объемов вырубки лесных массивов) напрямую связано с приданием им гидрофобности, а работы в данном направлении являются актуальными.

Существуют разные способы повышения гидрофобности древесины [2] и принципиально они разделяются на две группы:

– способы повышения гидрофобности, основанные на физических явлениях, которые обеспечивают лишь временную гидрофобность древесины (воздействие температуры и давления, заполнение капилляров и пор расплавами или эмульсиями гидрофобных веществ, препятствующих или замедляющих проникновение влаги внутрь и т.д.);

– способы, основанные на химической инактивации гидрофильных гидроксильных групп компонентов древесины, способные обеспечивать ее постоянную гидрофобность.

Последние способы придания гидрофобности по своей сути могут быть отнесены к реакциям полимераналогичных превращений, которые подробно описаны в учебниках по полимерной химии и считаются наиболее надежными и перспективными, так как с одной стороны обеспечивают образование химических связей между гидрофобизатором и компонентами дре-

весины и одновременную инактивацию гидрофильных гидроксильных групп, а с другой – предотвращают диффузию воды вглубь структуры древесины.

В специальной литературе имеются сведения об использовании для таких целей различных типов олигомерных смол (мочевиноформальдегидных, фенолоформальдегидных, смесей аминоксиланов с воском или парафиновыми углеводородами и др.) Практически все они требуют последующей длительной температурной обработки при 100°C [3,4]. Наибольшую эффективность по приданию древесине гидрофобного эффекта показывают мономерные, олигомерные, а также полимерные кремнийорганические соединения [5–7]. Однако, высокая цена и в особенности необходимость последующей тепловой обработки накладывают существенные ограничения на использование таких соединений. Использование эфиров ортотитановой кислоты известно только в качестве катализатора в сочетании с кремнийорганическими этоксипроизводными [8].

Представляло интерес изучить возможность использования в качестве гидрофобизирующих составов бутоксиэфиров ортотитановой кислоты и более высокомолекулярных продуктов их частичной гидролитической конденсации.

Предполагалось, что за счет реакции переэтерификации бутоксигрупп у атома титана гидроксильными группами компонентов древесины последние будут инактивированы, что обеспечит придание материалам и изделиям из древесины повышенную водо- и влагостойкость, т.е. повысит гидрофобность.

Кроме того, учитывая, что титан имеет гораздо больший атомный радиус в сравнении с углеродом и даже с кремнием, то алкоксигруппы, соединенные с ним (в том числе и бутоксигруппы), будут в меньшей степени связаны внутримолекулярными водородными связями и, соответственно, согласно [9] будут обладать гораздо большей реакционной способнос-

тью в реакциях этерификации или переэтерификации, что, в свою очередь, обеспечит протекание таких реакций при пропитке древесины или целлюлозосодержащих материалов в комнатных условиях.

*Исходные соединения и методы исследования*

В качестве основы для пропиточных составов использовали:

– тетрабутоксититан  $Ti(OC_4H_9)_4$  ТУ 6-09-2738-89 (ТБТ), производства Ангарской нефтехимической компании, Россия;

– олигомерные продукты частичной гидролитической конденсации тетрабутоксититана различной структуры и молекулярной массы, синтезированные по методике [10]. Их структурные усредненные формулы рассчитывали по методике [11] исходя из определяемых экспериментально содержания бутоксильных групп и молекулярной массы.

Физико-химические константы использованных соединений приведены в табл. 1.

В качестве растворителя может быть применен любой осушенный растворитель (или смесь растворителей), который растворяет исходные олигомерные соединения и не вступает с ними или с древесиной в химическую реакцию. В данной работе в качестве растворителя использовали толуол по ГОСТ 5789-78.

В качестве образцов целлюлозосодержащих материалов использовали образцы промышленных целлюлозосодержащих материалов (ЦМ) в воздушно-сухом состоянии:

– образцы древесноволокнистой плиты (ДВП) промышленного производства («сухого» способа изготовления, марки ТС гр.Б по ГОСТ 4598-86 плотностью 800 кг/м<sup>3</sup> и толщиной 2,5 мм) размерами 30×150×2,5 мм;

– образцы трехслойной древесностружечной плиты (ДСтП) марки П-Б ГОСТ 10632-89 промышленного производства плотностью 739 кг/м<sup>3</sup>, толщиной 15 мм размерами 30×150×15 мм;

– образцы древесины породы «осина» (из-

Таблица 1

**Физико-химические константы бутоксиэфира ортотитановой кислоты и продуктов его частичной гидролитической конденсации, использованных в качестве основы пропиточных составов**

№	Усредненная суммарная формула бутоксипроизводных ортотитановой кислоты	Характеристика выделенных олигомерных продуктов				
		$n_D^{20}$	молекулярная масса, ед.	$d_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	$-OC_4H_9$ , мас.%	грамм-эквивалент по $-OC_4H_9$ , г/моль
1	$(H_9C_4O)-Ti-(OC_4H_9)_3$	1,4925	341,0	998	85,79	85,22
2	$[(H_9C_4O)-TiO_{0,563}-(OC_4H_9)_{1,875}]_{2,584}$	1,5060	690,0	1086	78,70	92,90
3	$[(H_9C_4O)-TiO_{0,731}-(OC_4H_9)_{1,538}]_{2,958}$	1,5145	725,0	1112	75,70	96,58
4	$[(H_9C_4O)-TiO_{0,957}-(OC_4H_9)_{1,086}]_{3,639}$	1,5264	785,0	1150	70,70	103,41
5	$[(H_9C_4O)-TiO_{1,109}-(OC_4H_9)_{0,782}]_{5,593}$	1,5486	1037,0	1159	66,50	109,94

готовленные из пиломатериалов и которые соответствуют требованиям ГОСТ 2695-83) плотностью 469 кг/м<sup>3</sup>, размерами 16×150×8 мм;

– образцы фанеры промышленного производства (марка ФК по ГОСТ 3916.1-96, толщиной 4 мм, плотностью 577 кг/м<sup>3</sup>, изготовленная из ольхового шпона с использованием мочевиноформальдегидной смолы марки КФ-МТ), размерами 30×1504 мм;

– образцы бумаги фильтровальной, беззоленой, марки «белая лента» по ТУ 2642-001-42624157-98 с поверхностной плотностью 79 г/м<sup>2</sup>, размерами 90,000×30,000×0,165 мм;

– образцы ткани хлопчатобумажной «бязь» с поверхностной плотностью 110 г/м<sup>2</sup>, по ГОСТ 29298-2005, размерами 150,00×30,00×0,19 мм.

Производили оценку следующих физических свойств базовых и пропитанных опытными составами исследуемых образцов (как среднеарифметическую величину из пяти параллельных испытаний):

– влажность: для цельной древесины по ГОСТ 16483.1-84; для древесностружечных плит по ГОСТ 10634-88; для деревноволокнистых плит по ГОСТ 19592-80; для фанеры по ГОСТ 9621-72; для бумаги по ГОСТ 13525.19-91; для ткани по ГОСТ 3811-72;

– плотность: для цельной древесины по ГОСТ 16483.1-84; для древесностружечных плит по ГОСТ 10634-88; для деревноволокнистых плит по ГОСТ 19592-80; для фанеры по ГОСТ 9621-72;

– поверхностная плотность: для бумаги по ГОСТ 13199-88; для ткани по ГОСТ 3811-72;

– предел прочности при статическом изгибе ( $\sigma_{изг}$ ): для цельной древесины по ГОСТ 16483.3-84; для древесностружечных плит по ГОСТ 10635-88; для деревноволокнистых плит по ГОСТ 19592-80; для фанеры по ГОСТ 9625-87;

– предел прочности на разрыв ( $\sigma_{\delta}$ ): для бумаги по ГОСТ 13525.1-79; для ткани по ГОСТ 3813-72;

– водопоглощение (W): для цельной древесины по ГОСТ 16483.20-72; для древесностружечных плит по ГОСТ 10634-78; для деревноволокнистых плит по ГОСТ 19592-80; для фанеры по ГОСТ 9621-72; для бумаги по ГОСТ 12604-77 (определение впитываемости при полном погружении); для ткани по ГОСТ 3816-81;

– разбухание по толщине (S): для цельной древесины по ГОСТ 16483.35-88; для древесностружечных плит по ГОСТ 10634-78); для деревноволокнистых плит по ГОСТ 19592-80; измерение разбухания по толщине образцов бумаги, ткани и фанеры производили аналогичным образом.

Краевой угол смачивания ( $\theta$ ) всех ЦМ из-

меряли с помощью метода «сидящей» капли согласно указаниям, изложенным в источнике [12]. Содержание адсорбированного модификатора ( $M_{мод}$ ) в образцах определяли гравиметрическим способом.

Пропитку ЦМ осуществляли в открытой ванне с исследуемым пропиточным раствором при комнатных условиях путем полного погружения образцов по следующим режимам:

– образцы, изготовленные из пористых ЦМ (таких как ДВП, ДСтП, бумага, ткань), пропитывали в течение 5 мин;

– образцы, изготовленные из плотных ЦМ (таких как цельная древесина и фанера), пропитывали на протяжении 20 мин.

После обработки пропиточным раствором, образцы выдерживали на воздухе в вытяжном шкафу на протяжении не менее 4 ч с целью удаления основного количества растворителя.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Было установлено, что в случае использования эфиров ортотитановой кислоты в качестве модификаторов ЦМ процессы, протекающие в матрице древесного материала, при нормальных условиях практически заканчиваются за 7–10 суток.

На начальном этапе производили обработку образцов ДВП 30 мас.% раствором ТБТ в толуоле и выдерживали их при комнатных условиях в течение 21 суток. Причем, через заданные промежутки времени (3 суток) производили отбор образцов и испытания, по указанным выше показателям. Полученные результаты отражены на рис. 1.

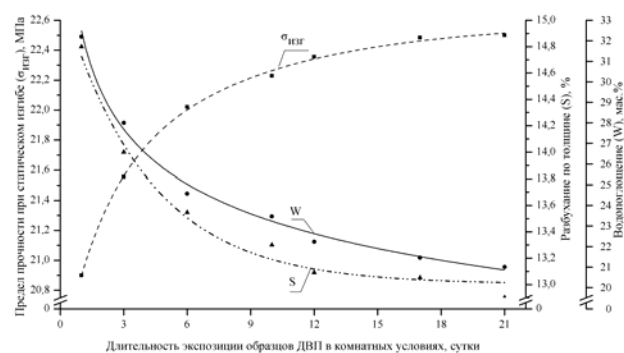
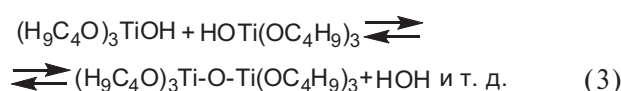
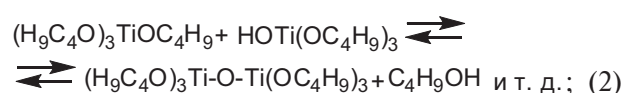
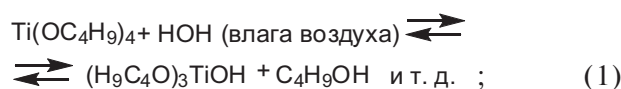


Рис. 1. Влияние длительности экспозиции образцов ДВП в комнатных условиях после пропитки 30 мас.% раствором ТБТ на их физико-механические свойства

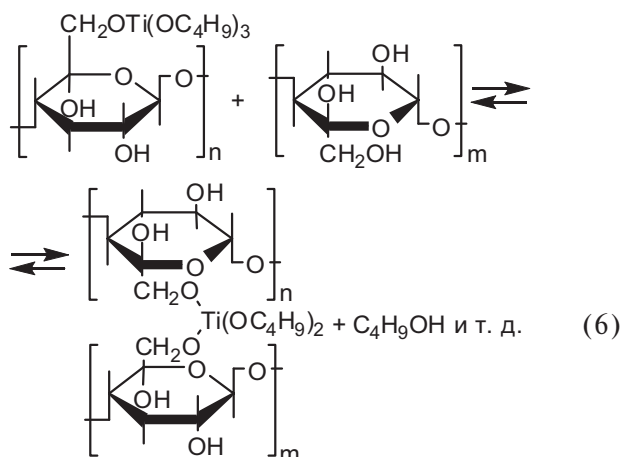
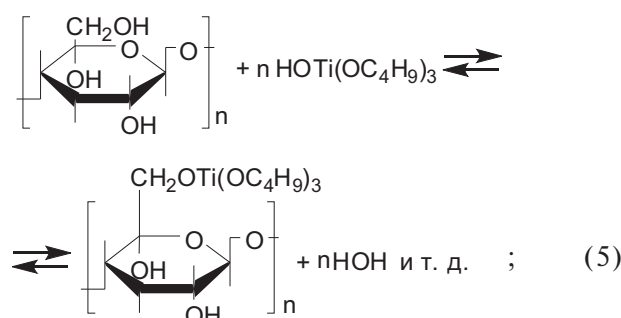
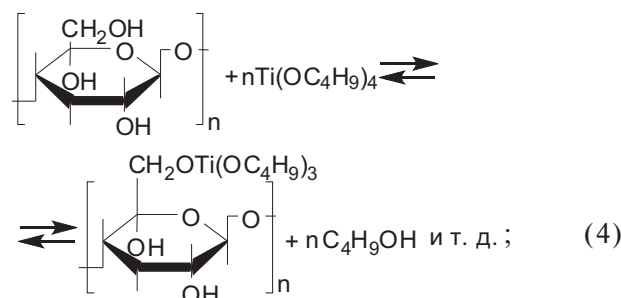
Как видно из рис. 1, основные процессы в таких образцах, влияющие на повышение физико-механических характеристик ДВП, заканчиваются в течение 12 суток. При этом сами образцы ДВП демонстрируют значительное снижение водопоглощения (на 47,2 мас.%) и разбухания по толщине (на 5,1%), а также повыше-

ние предела прочности при статическом изгибе (на 15%) в сравнении с контрольными образцами.

Достижение таких показателей обусловлено рядом химических реакций, которые протекают в пропитанном древесном материале одновременно и параллельно, и разделить которые не представляется возможным, в том числе реакции гидролиза, гидролитической конденсации и переэтерификации по схемам (1)–(3):



Результатом их является образование в порах и капиллярах ЦМ полимерного каркаса, препятствующего проникновению влаги вглубь структуры. Однако, протекание только таких реакций не смогло бы обеспечить постоянные, низкие по абсолютной величине, значения водопоглощения и разбухания по толщине. Значительный же прирост прочности модифицированных образцов ДВП, по сравнению с контрольными свидетельствует о возможности протекания, одновременно с реакциями по схемам (1)–(3), также реакций между бutoксильными группами ТБТ и гидроксильными целлюлозы (приоритетно первичными) согласно схемам (4)–(6):



Также не следует исключать позитивного влияния на повышение прочностных свойства ДВП возможности реализации между атомом титана и атомами кислорода в целлюлозных звеньях координационных связей. Такие связи, как известно, не уступают по прочности  $\sigma$ -связям и в 5–6 раз превышают прочность водородных.

Вместе с тем, проведение экспериментов в условиях комнатной температуры, весьма длительно, что существенно увеличивает время получения необходимой информации. Поэтому, не исключая дальнейшего использования разработанных составов на объектах в экономически выгодных условиях нормальных температур, дальнейшие исследования влияния изучаемых переменных факторов осуществляли на образцах, пропитанных и термообработанных при температуре 100°C в течение 6 ч (режим термообработки был выбран, опираясь на предварительно полученные экспериментальные данные).

На рис. 2 показано влияние концентрации используемого раствора ТБТ в толуоле ( $C_{\text{мод}}$ , мас.%) на  $S$ ,  $W$ ,  $\sigma_{\text{изг}}$ , а также содержание самого адсорбированного модификатора ( $M_{\text{мод}}$ , мас.%) в образцах после их термообработки на протяжении 6 ч при температуре 100°C.

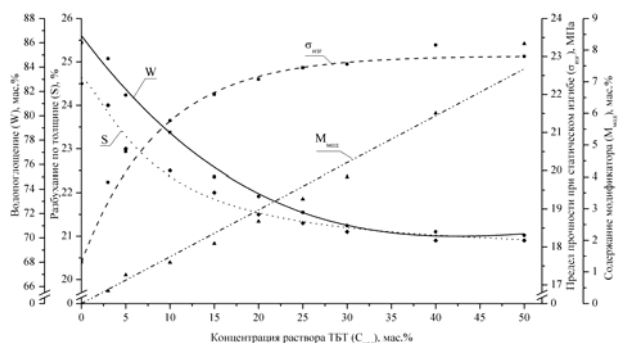
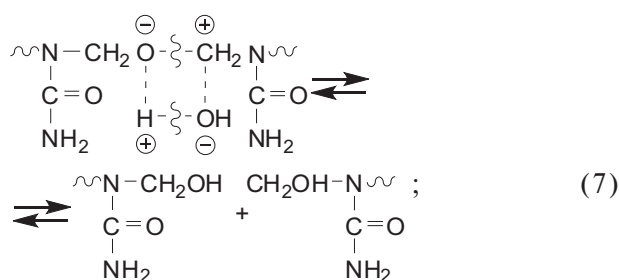


Рис. 2. Влияние концентрации использованного раствора ТБТ на физико-механические свойства пропитанных и термообработанных на протяжении 6 часов при 100°C образцов ДВП

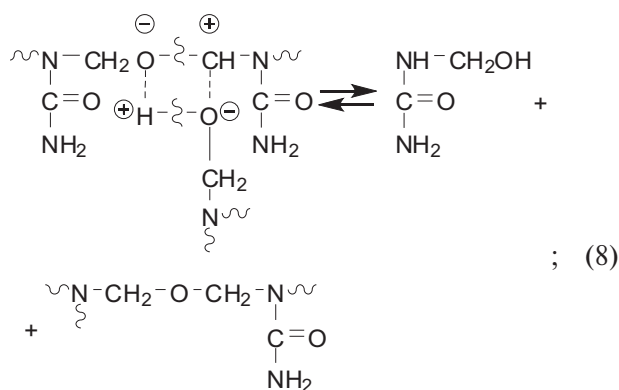


Как видно из данных экспериментов, повышение  $C_{\text{мод}}$  в пропиточном растворе приводит к линейному изменению  $M_{\text{мод}}$  и нелинейному изменению показателей  $S$ ,  $W$ ,  $\sigma_{\text{изг}}$  для образцов ДВП. Причем, значения последних трех показателей практически не изменяются при повышении  $C_{\text{мод}}$  в растворе более 30 мас.%. В связи с этим указанное значение  $C_{\text{мод}}$  принято в качестве оптимального при проведении последующих экспериментов. Следует отметить, что значения  $S$ ,  $W$ ,  $\sigma_{\text{изг}}$  контрольных образцов ДВП после термообработки несколько снижаются. Этот факт связан с низкой гидролитической стойкостью используемого в производстве ДВП по сухому методу мочевино-формальдегидного связующего, особенно в процессе длительной выдержки таких материалов при температурах выше 50°C, и обусловленный протеканием ряда реакций (по схемам (7)–(9)):

– гидролиза под влиянием адсорбированной влаги:



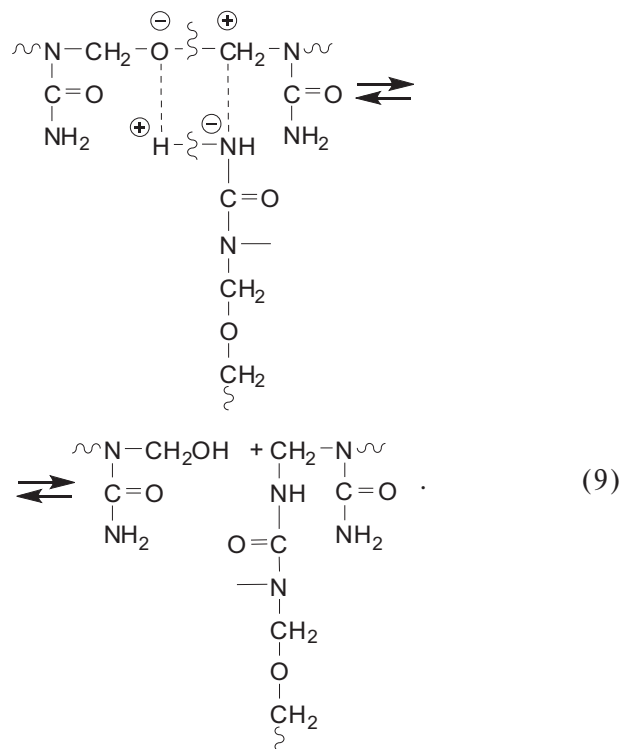
– или под влиянием концевых (или свободных) метилольных групп:



– или аминолита под влиянием свободных аминогрупп в мочевиноформальдегидной смоле (9).

В любом случае, при этом наблюдается деструкция уже сформированной пространственной полимерной структуры, что сопровождается снижением физико-механических характеристик готового изделия. Полученные свойства пропитанных образцов ЦМ (табл. 2 и 3) явля-

ются результирующими (суммарными) одновременного влияния позитивных факторов (пропитки гидрофобизатором и реакции с его участием) и негативного (деструктивные процессы в матрице связующего).



Достигаемая высокая степень структурирования используемых гидрофобизаторов (гель-фракция достигает 91–99% на примере пропитки фильтровальной бумаги – чистая целлюлоза) 30 мас.% раствором ТБТ как при выдержке в комнатных условиях, так и при отверждении в термощкафе при 100 °С в зависимости от длительности экспозиции (рис. 3) характеризует как полноту гидролитической конденсации самого гидрофобизатора, так и подтверждает участие его молекул в реакциях с –ОН группами компонентов древесины, в частности, целлюлозы.

Поскольку в цельной древесине капилляры в основном замкнутого типа, а не сквозного, как поры в искусственных древесных материалах (ДСтП, ДВП, бумага, картон, ткань и т. п.), и их размеры в сотни, тысячи раз меньше, чем в искусственных, то и процессы пропитки материалов или изделий на основе такой древесины будут существенно отличаться.

На рис. 4 показаны изменения физико-механических свойств образцов из цельной древесины (ольха) в зависимости от длительности пропитки её 30 мас.% раствором ТБТ в толуоле. Из приведенных данных следует, что оптимальным временем пропитки для данной породы следует считать 20 мин, поскольку дальнейшее увеличение времени выдержки в пропиточной

ванне уже не оказывает существенного влияния на рост таких характеристик, как  $S$ ,  $W$ ,  $\sigma_{изг}$ , а сопровождается некоторым повышением расхода ТБТ. Аналогичные закономерности характерны и для пропитки таким раствором образцов фанеры (рис. 5), наружные слои шпона в которой выступают как образцы цельной древесины.

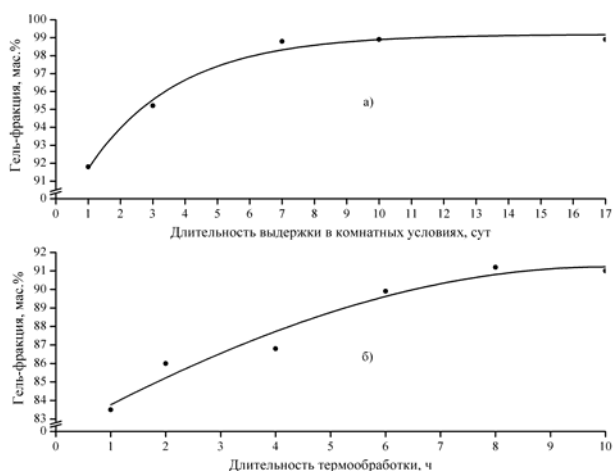


Рис. 3. Влияние длительности выдержки образцов фильтровальной бумаги, пропитанных 30 мас.% раствором ТБТ, на величину гелевой фракции: а) отверждение в комнатных условиях; б) отверждение при температуре 100°C

Данный факт, естественно будет зависеть от породы используемого образца цельной древесины (или породы древесины шпона), поскольку каждая из пород характеризуется своей структурой каркаса древесинного вещества (глубиной и размерами капилляров, количеством смоляных веществ и т.д.). Вместе с тем, он связан и с установлением динамического равновесия между давлением раствора, проникшего по капиллярам вглубь структуры материала, и давлением воздуха, закупоренного в таких капил-

лярах, который затрудняет дальнейшее продвижение раствора. Как видно из рис. 5, аналогичные закономерности наблюдаются и при пропитке образцов фанеры.

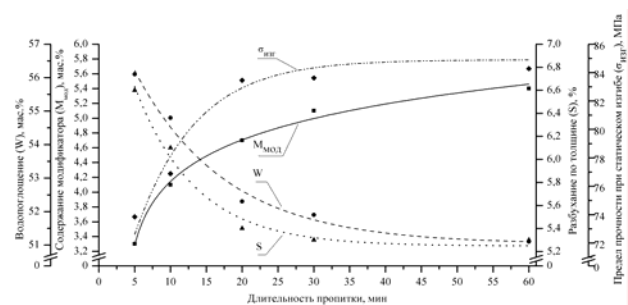


Рис. 4. Влияние длительности пропитки образцов цельной древесины (ольха) 30 мас.% раствором ТБТ и термообработанных при 100°C (6 ч) на изменение её физико-механических характеристик ( $S_{изг}$ ,  $W$ ,  $S$ ,  $M_{мод}$ )

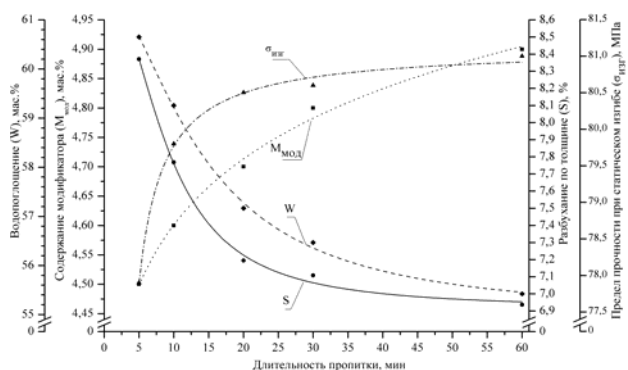


Рис. 5. Влияние длительности пропитки образцов фанеры 30 мас.% раствором ТБТ (и отвержденных при 100°C 6 ч) на изменение её физико-механических характеристик ( $S_{изг}$ ,  $W$ ,  $S$ ,  $M_{мод}$ )

Высказанный механизм характерен и при использовании в качестве основы пропиточных

Таблица 2

Физико-механические свойства контрольных и модифицированных 30 мас.% растворами ТБТ и продуктами его частичной гидролитической конденсации образцов ДВП

Условия модификации	Физико-механические свойства	Контрольные образцы	Модифицированные образцы, используемый модификатор*				
			№1	№2	№3	№4	№5
Термообработка 100°C, 6 ч	содержание модификатора в образце, мас. %	—	4,0	4,9	5,0	6,5	7,5
	водопоглощение, мас. %	86,0	71,0	48,0	42,7	31,0	32,9
	разбухание по толщине, %	23,9	21,1	20,6	20,1	18,7	18,9
	предел прочности при статическом изгибе, МПа	17,6	22,8	22,9	23,4	24,0	23,8
	краевой угол смачивания, градусы	98	104	105	107	110	110
Выдерживание в комнатных условиях на протяжении 1 суток	водопоглощение, мас. %	69,4	32,2	22,1	20,8	19,6	20,1
	разбухание по толщине, %	18,2	14,8	13,2	13,5	12,6	11,9
	предел прочности при статическом изгибе, МПа	19,5	20,9	21,3	22,9	23,8	23,5
	краевой угол смачивания, градусы	99	100	102	103	103	103

Примечание: \* – номера используемых модификаторов соответствуют номерам веществ в табл. 1.

Физико-механические свойства контрольных и модифицированных образцов ЦМ после пропитки 30 мас.% растворами ТБТ и продуктами его частичной гидролитической конденсации после термообработки в течение 6 часов при температуре 100°C

ЦМ	Физико-механические свойства	Контрольные образцы	Модифицированные образцы (используемый модификатор*)				
			№1	№2	№3	№4	№5
Фанера (марка ФК)	содержание модификатора в образце, мас.%	–	4,7	5,2	5,6	6,1	7,9
	водопоглощение, мас.%	62,1	56,1	54,8	52,1	50,2	52,0
	разбухание по толщине, %	8,8	7,5	7,0	6,9	6,5	6,7
	предел прочности при статическом изгибе, МПа	78,0	80,5	81,7	82,5	84,0	83,5
	краевой угол смачивания, градусы	84	107	109	110	112	109
Древесина (ольха)	содержание модификатора в образце, мас.%	–	4,7	6,2	6,9	7,3	7,5
	водопоглощение, мас.%	55,9	52,3	49,4	47,7	46,9	47,5
	разбухание по толщине, %	6,8	5,4	5,2	4,7	4,7	4,8
	предел прочности при статическом изгибе, МПа	81,0	83,9	84,7	94,7	97,4	97,0
	краевой угол смачивания, град.	68	95	97	99	102	100
ДСтП (марка П-Б)	содержание модификатора в образце, мас.%	–	4,4	4,8	4,9	6,3	7,1
	водопоглощение, мас.%	67,1	52,0	47,2	46,9	31,7	38,8
	разбухание по толщине, %	24,9	18,0	15,7	14,3	13,4	14,8
	предел прочности при статическом изгибе, МПа	10,0	11,2	12,1	13,4	14,0	13,8
	краевой угол смачивания, град.	99	106	106	110	110	108
Ткань бязевая	содержание модификатора в образце, мас.%	–	17,5	18,0	19,7	23,7	24,2
	водопоглощение, мас.%	166,0	102,8	95,6	86,6	84,9	85,8
	разбухание по толщине, %	31,7	18,6	17,5	17,0	17,0	18,1
	предел прочности на разрыв, МПа	30,1	35,2	35,4	36,3	37,0	36,3
	краевой угол смачивания, град.	108	113	115	119	120	118
Бумага фильтровальная	содержание модификатора в образце, мас.%	–	13,6	19,0	21,6	24,2	28,5
	водопоглощение, мас.%	239,0	97,5	95,9	88,5	86,0	88,7
	разбухание по толщине, %	15,8	12,2	11,9	11,5	8,1	11,6
	предел прочности на разрыв, МПа	22,0	24,2	25,1	24,8	27,3	26,6
	краевой угол смачивания, град.	35	98	105	112	111	104

Примечание: \* – номера используемых модификаторов соответствуют номерам веществ в табл. 1.

растворов низкомолекулярных продуктов частичной гидролитической конденсации ТБТ (соединения (2)–(5), табл. 1). Наличие в их структуре не только титаноксано-вых связей, но и возрастающее, по мере увеличения молекулярной массы, количество внутримолекулярноциклизованных и лестничных структур оказывает следующее влияние:

а) возрастает жесткость формируемого внутри капилляров неорганического титаноксанового каркаса, что приводит к усилению сил внутри и межмолекулярного взаимодействия между неорганическим каркасом и макромолекулами ЦМ. Такое влияние должно способствовать росту когезионных взаимодействий в материале и, как следствие, проявляться в повышении физико-механических характеристик;

б) с другой стороны, рост длины титаноксанового звена исходного (бутокси)титаноксана приводит к увеличению расстояния между реакционноспособными бутокси-группами в них, что одновременно увеличивает расстояние как между внутрицепными сшивками в самом неорганическом каркасе, так и снижает

вероятность взаимодействия бутоксигрупп у атома титана с –ОН группами древесинного вещества (в том числе с целлюлозой, гемицеллюлозами, лигнином и т. д.) А это, в свою очередь, приведет к снижению физико-механических характеристик пропитанных ЦМ.

Приведенные в табл. 2 и 3 свойства ЦМ, пропитанных гидрофобизаторами разной структуры, являются суммарным результатом одновременного влияния таких противоположных факторов.

Причем, влияние фактора «а» в ряду используемых в качестве основы гидрофобизаторов соединений 1–3 превалирует. Дальнейшее увеличение молекулярной массы используемого гидрофобизатора (доли внутримолекулярноциклизованных и лестничных структур в нем) при одновременном снижении содержания бутоксигрупп в молекуле, а значит и частоты сшивок гидрофобизатора с компонентами древесины, приводит к снижению когезионных взаимодействий в материале и падению физико-механических характеристик.

Как видно из рис. 1 процесс придания гид-

рофобности ЦМ при нормальных условиях «растянут» во времени. Наиболее интенсивный рост контролируемых физико-механических характеристик наблюдается в течение первых 3 суток. В связи с этим представляло интерес, получить сравнительные данные о влиянии температуры и молекулярной массы, используемых в качестве основы гидрофобизирующих составов веществ на скорость их гидролиза под действием влаги воздуха, как начальной стадии всех рассмотренных реакций, которые, в конечном случае, и позволяют модифицировать свойства ЦМ.

Кинетические кривые по потере массы, за счет улетучивания побочного продукта (бутанола) из тонкой пленки (~200 мкм), как непосредственно ТБТ при разных температурах (рис. 6), так и сравнительные данные для ТБТ, продукта № 2 и № 3 (табл. 1) при 20°C (рис. 7) свидетельствуют:

а) при повышении температуры эксперимента от 14 до 35°C скорость гидролиза на начальной стадии растет;

б) при сравнении активности гидролиза при 20°C ТБТ и продуктов № 2 и № 3 (табл. 1) наиболее активно на начальной стадии протекает гидролиз ТБТ, затем более медленно протекают процессы при использовании продукта № 2, и наконец, продукта № 3. Причем на первой стадии (впервые 30 мин), для ТБТ и продукта № 2 полученная зависимость носит прямолинейный характер, что свидетельствует о пропорциональной зависимости скорости улетучивания бутанола от длительности экспозиции. При увеличении молекулярной массы исходного (бутоксититаноксана, в сравнении с ТБТ, скорость испарения бутанола (а следовательно и скорость реакций гидролиза и переэтерификации бутосигрупп у атома титана, приводящих к выделению бутанола с поверхности пленки) снижается (рис. 7), а с повышением температуры эксперимента, наоборот, растет (рис. 6);

Далее, с увеличением времени выдержки (и собственно, с повышением молекулярной массы продуктов гидрофобизации за счет реакций конденсации, переэтерификации и т.д.) скорость улетучивания бутанола падает и, в конце концов, запределивается после превращения исходных мономера или олигомерных продуктов № 2 и № 3 в структурированный полимер. При этом, по мере роста молекулярных масс, как используемых исходных продуктов гидролитической конденсации, так и за счет влаги воздуха, а также влаги, адсорбированной самим материалом, вязкость их возрастает и оказывает негативное влияние на скорость испарения бутанола, т.е. на втором участке скорость испарения побочного продукта гидролиза и конденсации (бутанола) все в большей степени лимити-

руется скоростью его диффузии из глубины формирующейся пленки неорганического каркаса на поверхность. Повышение температуры отверждения таких продуктов несколько увеличивает подвижность растущих сегментов макромолекулы и, в некоторой степени, облегчает процесс диффузии бутанола к поверхности формируемой пленки.

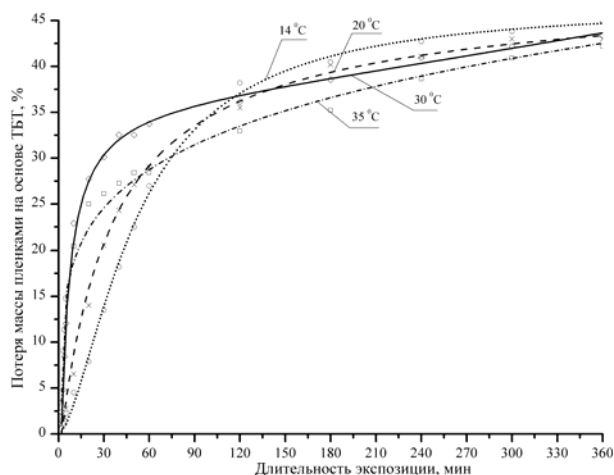


Рис. 6. Кинетика изменения массы пленки (толщиной 200 мкм) на основе ТБТ в зависимости от длительности экспозиции при разных температурах

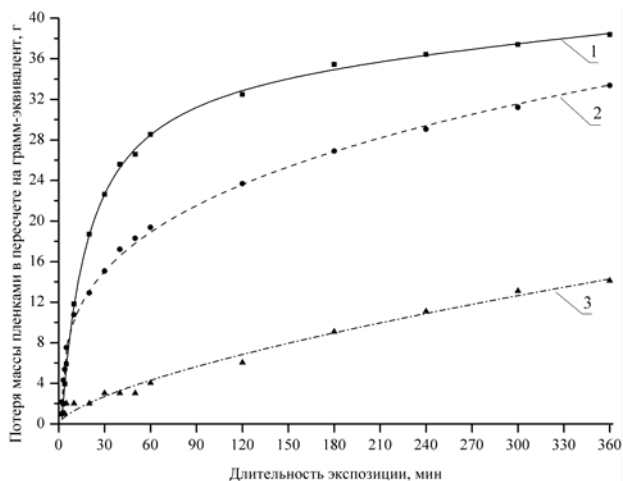


Рис. 7. Кинетика изменения массы пленок (толщина 200 мкм) на основе исходных бутоксипроизводных ортотитановой кислоты разной молекулярной массы в зависимости от длительности экспозиции при 25°C (номер кривой соответствует номеру гидрофобизатора в табл. 1)

### Выводы

Таким образом, выполненные исследования показали, что:

— алкоксиэфиры ортотитановой кислоты и продуктов их частичного гидролиза могут быть использованы в качестве основы составов для



эффективной гидрофобизации ЦМ при нормальных и повышенных температурах;

– процесс гидрофобизации ЦМ такими эфирами является сложным и многоступенчатым и протекает через цепь параллельно-последовательных реакций гидролиза, конденсации и переэтерификации, в том числе и на сам ЦМ;

– процесс гидрофобизации ЦМ такими эфирами сопровождается не только повышением гидрофобности, что выражается снижением водопоглощения и водоразбухания, но и ростом прочностных характеристик исследуемых ЦМ;

– наличие развитой производственной базы исходных соединений, простота их получения в сравнении с аналогичными кремнийорганическими, возможность осуществлять гидрофобизацию практически без затрат энергии при комнатных условиях позволяет рекомендовать составы на основе алкоксиэфиров ортотитановой кислоты для широкого внедрения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уголев Б.Н. Древесиноведение и лесное товароведение. – М.: Издательский центр «Академия», 2006. – 272 с.
2. Hill A.S.C. Wood modification. Chemical, thermal and other processes. – Chichester: John Wiley and Sons, 2006. – 239 с.
3. Шамаев В. А., Никулина Н. С., Медведев И. Н. Модифицирование древесины. – М.: Наука, 2013. – 447 с.
4. Заявка №102004036918 ЕПВ, МПК8 В27 К 3/36 Schutzmittel und Vergütung für Holz / Gottingen Militz Holger, Mai Carsten, Weigenand Oliver, Georg-August Univ. (Германия). – № 102004036918.6; Заявл. 29.07.2004; Опубл. 08.02.2007. – 42 с.
5. Заявка №1970413 ЕПВ, МПК7 С 08 L 83/04. Silicone composition and a paper treatment agent comprising the same / Yamamoto Kenji, Nakajima Tsutomu, Ogawa Masahikj; Shinetsu Chemical Co. (Япония). – № 08156836.2; Заявл. 23.01.2004; Опубл. 17.09.2008 – 20 с.
6. De Vetter L., Van den Bulcke J., Van Acker J. Impact of organosilicon treatments on the wood-water relationship of solid wood // *Holzforschung*. – 2010. – Vol.64. – № 4. – С.463-468.
7. Покровская Е.Н. Долговечность древесно-целлюлозных материалов за счет создания сэндвич структур в поверхностном слое // *Строительные материалы, оборудование, технология XXI века*. – 2009. – № 5. – С.40.
8. Пат. 6037279 США, МПК7 В 32 В 27/04. Coated textile fabrics / Brookman Lars, Lawson David William (США); Dow Corning Ltd. – № 09/038421; Заявл. 11.03.1998; Опубл. 14.03.2000. – 14 с.
9. Хананашвили Л.М. Технология элементарганических мономеров и полимеров. – М.: Химия, 1998. – 528 с.
10. Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Синтез и свойства продуктов гидролитической конденсации тетрабутокситана // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2007. – № 1. – С.67-72.
11. Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Скринник О.В. Метод расчета усредненной суммарной формулы продуктов гидролитической конденсации алкоксисоединений ортотитановой кислоты // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2013. – № 3. – С.74-77.
12. Adamson A. W., Gast P.A. Physical chemistry of surfaces. – New York: John Wiley and Sons, 1997. – 784 с.

Поступила в редакцию 23.07.2013

## TETRABUTYLE ESTERS OF ORTOTITANIC ACID AS IMPREGNATING AGENTS FOR CELLULOSE MATERIALS

S.N. Kuzmenko, N.Ya. Kuzmenko, O.V. Skrynnik  
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

*The most serious deficiency of wood is its inclination to adsorb water. To prevent this, the application of tetrabutyle ester of ortotitanic acid as well as the products of their hydrolytic condensation as water repellents has proposed in the present work. The obtained results indicate that imparting the water-repellent properties is connected with the interaction of reactive butoxy groups of tetrabutyle esters of ortotitanic acid with hydroxyl groups of the unit of cellulose-based materials (CBM). The hydrophobization process of CBM by these esters is complex and multistage. It occurs via the succession of a chain of the parallel and consecutive reactions of hydrolysis, condensation and interesterification, and interaction between CBM and ester, among others. As a result of these reactions, an appreciable increase in water-repellent properties and mechanical strength of the materials both at room and at higher temperatures. The obtained results allow us to recommend the tetrabutyle esters of ortotitanic acid compositions as water-repellent agents for wood and wood-based materials.*

**Keywords:** impregnation; water-repellent agent; tetrabutyle titanium; cellulose materials.

## REFERENCES

1. Ugolev B.N., *Drevesinovedenie i lesnoie tovarovedenie* [Wood technology and forest merchandizing]. Akademija, Moscow, 2006. 272 p. (in Russian).
2. Hill A.S.C., *Wood modification. Chemical, thermal and other processes*. John Wiley and Sons, Chichester, 2006. 239 p.
3. Shamaev V.A., Nikulina N.S., Medvedev I.N. *Modifitsirovaniye drevesiny*. [Modification of wood]. Nauka, Moscow, 2013. 447 p. (in Russian).
4. Gottingen M.H, Mai C., Weigenand O., *Retardant coating for wood*. Patent EPO, no. 102004036918, 2007.
5. Yamamoto K., Nakajima T., Ogawa M., *Silicone composition and a paper treatment agent comprising the same*. Patent EPO, no. 1970413, 2008.
6. De Vetter L., Van den Bulcke J., Van Acker J. Impact of organosilicon treatments on the wood-water relationship of solid wood. *Holzforschung*, 2010, vol. 64, no. 4, pp. 463-468.
7. Pokrovskaja E.N. Dolgovechnost' drevesno-celjuloznyh materialov za schet sozdaniya sandwich struktur v poverhnostnom sloe [Durability of lignocellulose materials as a result of sandwich structures formation in the surface layer]. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tehnologija XXI veka*, 2009, no. 5, p. 40. (in Russian).
8. Brookman L., Lawson D.W., *Coated textile fabrics*. Patent US, no. 6037279, 2000.
9. Hananashvili L.M. *Tehnologiya elementorganicheskikh monomerov i polimerov* [Technology of elementorganic monomers and polymers]. Khimiya, Moscow, 1998. 528 p. (in Russian).
10. Kuzmenko S.N., Burmistr M.V., Kuzmenko N.Ya.

Sintez i svoistva produktov gidroliticheskoi kondensatsii tetrabutoksititana [Synthesis and properties of the products of hydrolytic condensation of tetrabutoxy titanium]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2007, vol. 1, pp. 67-72. (in Russian).

11. Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V. Metod rascheta usrednennoi summarnoi formuly produktov gidroliticheskoi kondensatsii alkoksisoedinenii ortotitanovoi kisloty [Calculation's method of the average summary formula of hydrolytic condensation products of alkoxy compounds of ortotitanic acid]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 3, pp. 74-77. (in Russian).

12. Adamson A.W., Gast P.A., *Physical chemistry of surfaces*. John Wiley and Sons, New York, 1997. 784 p.