СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ. ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 691

DOI: 10.22227/2305-5502.2018.2.5

ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ АНТИСЕПТИРОВАНИИ ДРЕВЕСИНЫ МОНОЭТАНОЛАМИН($N \rightarrow B$)-ТРИГИДРОКСИБОРАТОМ

И.А. Котлярова, И.В. Степина¹

*Брянский государственный технический университет (БГТУ),
241035, г. Брянск, бул. 50 лет Октября, д. 7;*

*¹Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(НИУ МГСУ), 129337 г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26*

Предмет исследования: исследование зависимости между изменением надмолекулярной структуры целлюлозы в результате модифицирования моноэтанолламин($N \rightarrow B$)-тригидроксиборатом и биостойкостью модифицированной древесины сосны.

Цель: исследование влияния вторичной кристаллизации целлюлозы под воздействием моноэтанолламин($N \rightarrow B$)-тригидроксиборатана на биостойкость модифицированной древесины сосны.

Материалы и методы: использовали образцы воздушно-сухой целлюлозы, размер частиц 1×1 мм, и образцы древесины сосны размером $50 \times 50 \times 10$ мм, последний вдоль волокон.

В качестве модификатора использовали водные растворы — моноэтанолламин($N \rightarrow B$)-тригидроксибората МБ различной концентрации (10, 30, 50 % масс.).

Образцы целлюлозы модифицировали методом погружения в растворы модификаторов. Модифицирование проводили при комнатной температуре в течение трех часов, избыток модификаторов удаляли путем экстракции дистиллированной водой. Модифицированные образцы высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Образцы древесины сосны модифицировали методом кистевого нанесения модификатора на поверхность.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре марки Scientific модели ARL X'TRA Thermo фирмы ThermoElectron SA (Швейцария) с использованием излучения $\lambda[\text{CuK}\alpha]=1,5418$ Å и Ni-фильтра с вращающимся образцом.

Испытания образцов древесины на стойкость к воздействию плесневых и дереворазрушающих грибов проводились в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН по методике стандарта ГОСТ 9.048-89.

Результаты: установлено, что модифицирование целлюлозы моноэтанолламин($N \rightarrow B$)-тригидроксиборатом приводит к изменению ее надмолекулярной структуры — увеличению степени кристалличности за счет вторичной кристаллизации. Увеличение степени кристалличности целлюлозы приводит к повышению биорезистентности модифицированной древесины и усиливает антисептическое действие моноэтанолламин($N \rightarrow B$)-тригидроксибората.

Выводы: высокая эффективность моноэтанолламин($N \rightarrow B$)-тригидроксибората в качестве антисептика обусловлена его влиянием на надмолекулярную структуру целлюлозы и токсическим действием в отношении плесневых и дереворазрушающих грибов. Оптимальная концентрация модификатора — 50%-ный водный раствор, расход — $150 \dots 200$ г/м². Применение антисептиков, увеличивающих степень кристалличности целлюлозы в результате химического модифицирования, — один из возможных путей повышения биостойкости древесины при ее поверхностной обработке.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: древесина, целлюлоза, антисептирование, кристаллическая структура, надмолекулярная структура, степень кристалличности, биостойкость, модифицирование, рентгеноструктурный анализ, аминбораты

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Котлярова И.А., Степина И.В. Изменение надмолекулярной структуры целлюлозы при антисептировании древесины моноэтанолламин($N \rightarrow B$)-тригидроксиборатом // Строительство: наука и образование. 2018. Т. 8. Вып. 2 (28). Ст. 5. Режим доступа: <http://nso-journal.ru>. DOI: 10.22227/2305-5502.2018.2.5

CHANGE IN THE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF CELLULOSE IN THE PROCESS OF ANTISEPTIZATION OF WOOD WITH MONO-ETHANOLAMINE(N→B)-TRIHIDROXYBORATE

I.A. Kotlyarova, I.V. Stepina¹

Bryansk State Technological University (BSTU), 7 50 let Otyabrya blvd, Bryansk, 241035, Russian Federation;

¹Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU),

26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation

Subject of research: research of the relation between the change in the supramolecular structure of cellulose as a result of modifying by mono-ethanolamine(N→B)-trihydroxyborate and the bioproofness of the modified pine wood.

Objective: the research of influence of secondary crystallization of cellulose when subjected to mono-ethanolamine(N→B)-trihydroxyborate on the bioproofness of the modified pine wood.

Materials and methods: samples of air-dry cellulose with the size of particles of 1 × 1 mm and samples of pine wood with the size of 50 × 50 × 10 mm, the latter is parallel to the grain, were used.

As a modifier the aqueous solutions of mono-ethanolamine(N→B)-trihydroxyborate (MB) of various concentrations (10, 30, 50 % of mass fraction) were used.

The samples of cellulose were modified by the method of immersion into solutions of modifiers. The modifying was conducted at the room temperature during three hours, the excess of modifiers was removed through extraction by distilled water. The modified samples were dried at the room temperature to the constant weight. The samples of pine wood were modified by the method of modifier brushing on the wood surface.

X-ray diffraction analysis was conducted with the application of the diffractometer of Scientific brand, ARL X'TRA Termo model, produced by TermoElectron SA (Switzerland), using the radiation of $\lambda[\text{CuK}\alpha] = 1.5418 \text{ \AA}$ and a rotating-sample Ni-filter. The wood samples tests concerning the resistance to the impact of mold and wood-destroying fungi were conducted in the laboratory of tropical technologies of A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution (IEE RAS) pursuant to methods of GOST Standard 9.048-89.

Results: it was determined that the modifying of cellulose by mono-ethanolamine(N→B)-trihydroxyborate leads to the change in its supramolecular structure: the increase of crystallinity degree due to the secondary crystallization. The increase of cellulose crystallinity degree results in the improvement of bioresistance of the modified wood and intensifies the antiseptic action of mono-ethanolamine(N→B)-trihydroxyborate.

Conclusion: high efficacy of mono-ethanolamine(N→B)-trihydroxyborate as an antiseptic is conditioned by its impact on the supramolecular structure of cellulose and the toxic effect on mold and wood-destroying fungi. The most suitable concentration of the modifier is a 50 % aqueous solution with consumption of 150...200 g/m². The application of antiseptics, increasing the cellulose crystallinity degree as a result of chemical modifying is one of the possibilities to improve bioproofness of the wood in the process of its surface treatment.

KEY WORDS: wood, cellulose, antiseptization, crystal structure, supramolecular structure, crystallinity degree, bioproofness, modifying, X-ray diffraction analysis, aminoborates

FOR CITATION: Kotlyarova I.A., Stepina I.V. Izmenenie nadmolekulyarnoy struktury tsellyulozy pri antiseptirovani drevesiny monoetanolin(N→B)-trigidroksiboratom [Change in the supramolecular structure of cellulose in the process of antiseptization of wood with mono-ethanolamine(N→B)-trihydroxyborate]. Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie [Construction: Science and Education]. 2018, vol. 8, issue 2 (28), paper 5. Available at: <http://nso-journal.ru>. (In Russian). DOI: 10.22227/2305-5502.2018.2.5

ВВЕДЕНИЕ

Биокоррозия — это разрушение строительных материалов (в том числе древесины) под воздействием биотических факторов окружающей среды. К наиболее агрессивным агентам биокоррозии относятся грибы и бактерии, которые разрушают строительные материалы механическим путем и за счет растворения их продуктами метаболизма. В результате снижаются прочностные характеристики строительных материалов, сокращается срок их эксплуатации, уменьшается межремонтный период, ухудшаются декоративные свойства. Интенсивность биологических разрушений возрастает в условиях

избыточного увлажнения, экологического загрязнения окружающей среды, невыполнения норм при строительстве и эксплуатации зданий, и сооружений. С учетом значительного ущерба и темпов биокоррозии необходимость биозащиты строительных материалов не вызывает сомнений.

На современном этапе биозащита ведется по нескольким направлениям, среди них — создание биостойких материалов, разработка эффективных антисептиков, контроль влажности строительных материалов путем обеспечения их вентиляции или покрытия лакокрасочными материалами. Наиболее технологически простой, недорогой и эффективный способ биозащиты строительных материалов — ан-

тисептирование. Антисептики подавляют и предотвращают развитие микроорганизмов за счет токсического действия.

Анализ литературных данных и полученных результатов собственных исследований свидетельствует, что биостойкость древесины, обработанной антисептиками, химически взаимодействующими с компонентами древесины при условии «мягкого» модифицирования, выше чем биостойкость древесины, обработанной антисептиками, химически инертными к древесному субстрату. Это позволило предположить, что наряду с токсичностью существует дополнительный фактор, препятствующий биокоррозии модифицированной древесины. Данной проблеме посвящено наше исследование.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В последние годы интерес многих исследователей сосредоточен на проблеме защиты древесины от биокоррозии [1–7] и поиска новых эффективных антисептиков. В качестве антисептиков применяется широкий спектр веществ. Наиболее эффективными из них являются элементарноорганические модификаторы (фосфорорганические, боразотные соединения), позволяющие при поверхностной обработке древесины и невысокой плотности прививки обеспечить долговечность деревянным конструкциям и сооружениям на длительный срок [4, 7].

Как известно, свойства любого материала определяются его строением. Химическое модифицирование меняет структуру целлюлозы [8, 9]. Если модифицирование происходит в мягких условиях, взаимодействие «модификатор — макромолекула целлюлозы» носит характер полимераналогичного превращения, способного привести к вторичной кристаллизации целлюлозы и упорядочиванию ее структуры. В противном случае происходит деструкция целлюлозы, и создаются благоприятные условия для биокоррозии. В связи с этим изучение изменения надмолекулярной структуры целлюлозы при взаимодействии с антисептиком является необходимым условием прогнозирования эффективности применяемых антисептиков.

Каждое звено целлюлозы содержит три гидроксильные функциональные группы: один первичный и два вторичных гидроксила. Звенья макромолекул целлюлозы, соединяясь водородными связями гидроксильных групп, образуют первичные элементы надмолекулярной структуры этого полимера — элементарные нановолокна [10], изучению деталей их структурной организации уделялось и уделяется пристальное внимание [11–17]. Наши исследования посвящены изучению корреляции между изменением надмолекулярной структуры целлюлозы (наиболее уязвимого в плане биокоррозии компонента лигно-углеводного комплекса древесины) в процессе модифицирования ее амин-боратами

и биостойкостью образцов модифицированной древесины сосны.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования использовали образцы воздушно-сухой целлюлозы с размером частиц 1×1 мм и образцы древесины сосны размером $50 \times 50 \times 10$ мм (10 мм — вдоль волокон).

В качестве модификатора использовали водные растворы моноэтаноламин(N→В)-тригидроксидом (МБ) различной концентрации (массовая доля 10, 30, 50 %).

Образцы целлюлозы модифицировали методом погружения в растворы модификаторов. Модифицирование проводили при комнатной температуре в течение трех часов, избыток модификаторов удаляли путем экстракции дистиллированной водой. Модифицированные образцы высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Образцы древесины сосны модифицировали методом кистевого нанесения модификатора на поверхность.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре марки Scientific модели ARL X'TRA Termo фирмы TermoElectron SA (Швейцария) с использованием излучения $\lambda[\text{CuK}\alpha] = 1,5418 \text{ \AA}$ и Ni-фильтра с вращающимся образцом.

Испытания образцов древесины на стойкость к воздействию плесневых и дереворазрушающих грибов проводились в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН по стандартной методике (ГОСТ 9.048-89¹).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изменения, произошедшие в структуре целлюлозы в результате ее модифицирования растворами амин-боратов различной концентрации, оценивали по значению степени кристалличности и изменению межплоскостных расстояний в кристаллической решетке целлюлозы (рис.).

Согласно полученным экспериментальным данным, при модифицировании древесины МБ надмолекулярная структура целлюлозной матрицы изменяется незначительно. Изменения затрагивают в первую очередь плоскость 10-1 в элементарной ячейке целлюлозы, так как размытые и наложенные друг на друга пики 101 и 10-1 на рентгенограмме немодифицированной целлюлозы, превращаются в четко различимые рефлексы на рентгенограммах модифицированных образцов. В плоскости 10-1 наблюдается наибольшее удаление целлюлозных цепей друг от друга и, следовательно, наименьшая сила водородных связей [8].

¹ ГОСТ 9.048-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов

Рентгенограммы: а — немодифицированной целлюлозы; б, в, г — целлюлозы, модифицированной 10%-ным, 30%-ным и 50%-ным раствором МБ соответственно

Межплоскостное расстояние d_{002} у образцов модифицированной целлюлозы меньше, чем у немодифицированной. Это указывает на химическое взаимодействие молекул модификаторов с гидроксильными группами у атомов C^6 и C^2 глюкопиранозного кольца соседних цепей целлюлозы [18]. При этом d_{002} у образца целлюлозы, модифицированной 50%-ным раствором модификатора, меньше, чем у образцов, модифицированных растворами амин-боратов с более низкой концентрацией. Вероятно, это связано с большей плотностью прививки модификатора у образца (целлюлоза и 50 % МБ) (табл. 1).

Межплоскостное расстояние $d_{34,4}$ несколько увеличивается у всех образцов модифицированной

целлюлозы по сравнению с немодифицированным образцом. Это указывает на взаимодействие молекул модификатора с аморфными областями макромолекул целлюлозы. Вероятно, избыток воды в растворах с концентрациями модификатора 30 и 10 % приводит к набуханию целлюлозы, которая представляет собой линейную полимерную цепь, содержащую соединенные хвост в хвост остатки глюкозы [19, 20]. Множество регулярно расположенных в каждой цепи гидроксильных групп за счет образования водородных связей между соседними макромолекулами создает полукристаллическую структуру, которая называется микрофибриллой. При набухании водородные связи рвутся, микрофи-

бриллы разупорядчиваются, степень кристалличности целлюлозы уменьшается (см. табл. 1). Однако в нашем случае изменения настолько незначительны, что мы можем с уверенностью утверждать, что модифицирование целлюлозы с помощью МБ носит «мягкий» характер, кристаллическая структура целлюлозы не разрушается.

Результаты оценки биостойкости древесины сосны приведены в табл. 2.

Учитывая, что не существует линейной зависимости между концентрацией модификатора и биостойкостью модифицированной древесины, мы предположили, что токсичность МБ не является единственным фактором, объясняющим высокий

уровень антисептического действия модификатора. Вторым фактором выступает химическое взаимодействие молекул модификатора со стерически доступными гидроксильными группами аморфных областей целлюлозы. Доступные гидроксильные группы — потенциальные места ферментативных атак биодеструкторов. Кристаллические области целлюлозы менее подвержены воздействию со стороны микроорганизмов.

Данные табл. 1 и 2 указывают на то, что концентрация модификатора, содержание свободной воды в нем, играет немаловажную роль в формировании надмолекулярной структуры целлюлозы при антисептировании древесного композита. Как

Табл. 1. Экспериментальные данные, полученные методом РСА

	Образец целлюлозы			
	Немодифицированная целлюлоза	Целлюлоза с 50 % МБ	Целлюлоза с 30 % МБ	Целлюлоза с 10 % МБ
Пик 101	На рентгенограмме происходит наложение пиков 101 и 10-1, $2\theta = 15,8807$, $d = 5,5760 \text{ \AA}$	$2\theta = 15,3582$, $d = 5,764 \text{ \AA}$	$2\theta = 15,0180$, $d = 5,894 \text{ \AA}$	$2\theta = 15,4260$, $d = 5,7393 \text{ \AA}$
Пик 10-1		$2\theta = 16,8671$, $d = 5,2521 \text{ \AA}$	$2\theta = 16,6467$, $d = 5,321 \text{ \AA}$	$2\theta = 16,4006$, $d = 5,400 \text{ \AA}$
Пик 002	$2\theta = 22,3779$, $d = 3,9696 \text{ \AA}$	$2\theta = 22,4398$, $d = 3,9588 \text{ \AA}$	$2\theta = 22,5389$, $d = 3,942 \text{ \AA}$	$2\theta = 22,4808$, $d = 3,952 \text{ \AA}$
Пик $2\theta \sim 34,4^\circ$	$2\theta = 34,5680$, $d = 2,5926 \text{ \AA}$	$2\theta = 34,3462$, $d = 2,6088 \text{ \AA}$	$2\theta = 34,3174$, $d = 2,687 \text{ \AA}$	$2\theta = 33,7759$, $d = 2,650 \text{ \AA}$
СК, %	47,65	50,11	45,01	44,97

Табл. 2. Результаты оценки биостойкости древесины в условиях умеренного климата по ГОСТу 9.048-89 (лабораторные испытания)

Концентрация модификатора МБ, %	Внешний вид после испытаний	Балл по ГОСТ 9.048-89	Биостойкость, %
10	Разрастание мицелия по поверхности	3	50
30	Поверхностное развитие мицелия	2	70
50	Визуально и под микроскоп чистые	0	100
Контроль (немодифицированная древесина)	80–85 % поверхности заросло грибами	5	0

известно, свободные межмолекулярные пространства в кристаллической целлюлозе являются причиной того, что молекулы воды способны проникать из одного слоя в следующий. Однако этого не происходит по причине полярности молекул целлюлозы. Несмотря на то, что атомы в макромолекуле целлюлозы электронейтральны, неподеленные электронные пары атома кислорода благодаря своей несимметричности обеспечивают ему высокую электроотрицательность. При смещении электронной плотности атома водорода кислород образованием отрицательного заряда компенсирует свою электроотрицательность лишь частично, атом водорода при этом в связи О–Н несет на себе частично положительный заряд. Таким образом, создается сетка, являющаяся барьером для молекул воды. Поэтому в кристаллической целлюлозе отсутствуют несвязанные молекулы воды. Гидроксильные группы макромолекул целлюлозы и молекул воды имеют одну природу, что позволяет им легко образовывать межмолекулярные водородные связи в одном слое (002) и между соседними слоями (002–002') [8, 18]. Значения электроотрицательностей групп –ОН молекул целлюлозы и воды совпадают. По этой причине молекулы воды способны внедряться в межмолекулярную водородную связь и замыкать ее на себе. Таким образом, проникновение молекул воды в кристалл целлюлозы происходит путем перемещения их из одной водородной связи в другую. Удержание молекул воды в этих связях возможно за счет электроотрицательности кислорода. Меха-

низм взаимодействия микрокристаллита целлюлозы с влагой определяется тем, что молекулы воды удерживаются в его водородных связях гидроксильных групп глюкопиранозных звеньев и имеют возможность перемещаться между ними с одного слоя в соседний [19, 20]. При внедрении молекулы воды в водородную связь расстояние между макромолекулами увеличивается, что приводит к разбуханию кристаллической структуры целлюлозы на 12 %.

Соотношение МБ и воды, равное 1:1, по массе в составе модификатора является оптимальным. При таком соотношении компонентов достигается синергический эффект антисептирования, заключающийся в достижении 100%-ной биостойкости древесины (см. табл. 2) за счет токсического действия модификатора и повышения степени кристалличности целлюлозы (см. табл. 1).

ВЫВОДЫ

Высокая эффективность МБ в качестве антисептика обусловлена его влиянием на надмолекулярную структуру целлюлозы и токсическим действием в отношении плесневых и дереворазрушающих грибов. Оптимальный тип модификатора — это 50%-ный водный раствор, расход — 150...200 г/м². Применение антисептиков, увеличивающих степень кристалличности целлюлозы в результате химического модифицирования, — один из возможных путей повышения биостойкости древесины при ее поверхностной обработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bigelow J.J., Clausen C.C., Lebow S.T. Field evaluation of timber preservation treatments for highway applications. Final report. IA: Iowa State University Center for Transportation Research and Education, 2007. 79 p.
2. Schultz T.P., Nicholas D.D., Preston A.F. Wood protection trends in North America // ACS Symposium Series. 2014. Vol. 1158. Pp. 351–361.
3. Lebow S., Anthony R.W. Guide for use of wood preservatives in historic structures. General Technical Report FPL-GTR-217. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture Forest Service, Forest Products Laboratory, 2012. P. 59.
4. Lebow S., Lebow P., Halverson S. 2010. Penetration of boron from topically applied borate solutions // Forest Products Journal. 2010. 60 (1). Pp. 13–22.
5. Скороходов В.Д., Шестакова С.И. Защита неметаллических строительных материалов от биокоррозии. М.: Высш. шк., 2004. 204 с.
6. Соломатов В.И., Ерофеев В.Т., Смирнов В.Ф. и др. Биологическое сопротивление материалов. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. 196 с.
7. Покровская Е.Н. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины: сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементоорганических соединений. М.: Изд-во АСВ, 2009. 100 с. (Библиотека научных разработок и проектов МГСУ)
8. Д. Фенгель, Г. Вегенер Древесина (химия, ультраструктура, реакции): пер. с англ. М.: Лесная пром-сть, 1988. 512 с.
9. Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов. М.: МГУЛ, 1999. 247 с.
10. Iozlovich M.Y. Models of supramolecular structure and properties of cellulose // Polymer Science Series A. 2016. Vol. 58. Issue 6. Pp. 925–943.
11. Aldaeus F., Larsson K., Stevanic-Srndovic J. et al. The supramolecular structure of cellulose-rich wood pulps can be a determinative factor for enzymatic hydrolysis // Cellulose. 2015. Vol. 22. Iss. 6. Pp. 3991–4002.
12. Agger J.W., Isaksen T., Várnai A. et al. Discovery of LPMO activity on hemicelluloses shows the importance of oxidative processes in plant cell wall degradation // Proc. of the National Academy of Sciences of the USA. 2014. 111. Pp. 6287–6292.
13. Arantes V., Gourlay K., Saddler J.S. The enzymatic hydrolysis of pretreated pulp fibers predominantly involves “peeling/erosion” modes of action // Biotechnology & Biofuels. 2014. 7. Pp. 87. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-7-87>
14. Chauve M., Barre L., Tapin-Lingua S. et al. Evolution and impact of cellulose architecture during enzymatic hydrolysis by fungal cellulases // Advances in Bioscience & Biotechnology. 2012. 4. Pp. 1095–1109.
15. Ibbett R., Gaddipati S., Hill S., Tucker G. Structural reorganisation of cellulose fibrils in hydrothermally deconstructed lignocellulosic biomass and relationships with enzyme digestibility // Biotechnology & Biofuels. 2013. 6. Pp. 33. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-33>
16. Peciulyte A., Karlström K., Larsson P.T., Olsson L. Impact of the supramolecular structure of cellulose on the efficiency of enzymatic hydrolysis // Biotechnology & Biofuels. 2015. 8. Pp. 56. <https://doi.org/10.1186/s13068-015-0236-9>
17. Larsson P.T., Svensson A., Wågberg L. A new, robust method for measuring average fibre wall pore sizes in cellulose I rich plant fibre walls // Cellulose. 2013. 20. Pp. 623–631. doi:10.1007/s10570-012-9850-x
18. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. Определение степени кристалличности целлюлозы рентгенографическими методами // Химия древесины. 1987. № 5. С. 72–80.
19. Врублевская В.И., Матусевич В.О., Кузнецова В.В. Обоснование механизма взаимодействия компонентов древесины с влагой // Лесной журнал. 2017. № 3. С. 152–163.
20. Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С. Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. 216 с.

Поступила в редакцию 2 ноября 2017 г.

Принята в доработанном виде 27 февраля 2018 г.

Одобрена для публикации 30 мая 2018 г.

ОБ АВТОРАХ: Котлярова Ирина Александровна — кандидат технических наук, доцент кафедры машиностроения и материаловедения, Брянский государственный технический университет (БГТУ), 241035, г. Брянск, бул. 50 лет Октября, д. 7, ikotlyarova@list.ru;

Степина Ирина Васильевна — кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительных материалов и материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, StepinaIV@mgsu.ru.

INTRODUCTION

Biocorrosion is the destruction of constructional materials (including wood) under the influence of biotic factors of the environment. The most aggressive biocorrosion agents include fungi and bacteria, which destroy the constructional materials mechanically and by means of their solution by metabolic products. As a result, strength properties of constructional materials are worsened, their service life is reduced, the inter-repair period is shortened, decorative properties are worsened. The intensity of biodeterioration increases in conditions of excessive moistening, ecological pollution of the environment, non-compliance with standards in the process of construction and operation of buildings and structures. With due consideration of significant damage and rates of biocorrosion the necessity of bioprotection of constructional materials is beyond question.

At the present-day stage the bioprotection is focused in several areas, namely: creation of bioresistant materials, development of effective antiseptics, monitoring of the moisture content of constructional materials through its ventilation or covering with paints and lacquers. The most technologically simple, cheap and effective method of bioprotection of constructional materials is antiseptization. Antiseptics inhibit and avert the growth of microorganism due to the toxic effect.

The analysis of literature data and obtained results of the research attests to the fact that the bioproofness of wood treated with antiseptics, chemically interacting with wood components in conditions of “mild” modifying, is higher than the bioproofness of the wood treated with antiseptics, chemically inert to the wood substrate. It allows assuming that alongside with the toxicity there is an additional factor preventing the modified wood from biocorrosion. Our research is focused on this issue.

LITERATURE REVIEW

Over the past years the attention of many researchers has been focused on the problem of protection of the wood from biocorrosion [1–7] and the search for new effective antiseptics. A wide range of substances is used as antiseptics. The most effective of them are organoelemental modifiers (organophosphorous, boron and nitric compounds), that ensure the durability of wooden structures and constructions [4, 7] through surface treatment of wood and relatively low density of inoculation.

It is well-known that the properties of each material are determined by its structure. The chemical modifying changes the structure of cellulose [8, 9]. If the modifying takes place in mild conditions, the “modifier — cellulose macromolecule” interaction is characterized as the polymer-analogous transformation, able to

result in the secondary crystallization of cellulose and the arrangement of its structure. Otherwise the destruction of cellulose occurs and the favorable conditions for biocorrosion are created. In relation to this, the study of the change in the supramolecular structure of cellulose when subject to interaction with an antiseptic is the indispensable condition of forecasting the efficacy of antiseptics used.

Each cellulose unit contains three hydroxyl functional groups: one primary hydroxyl and two secondary ones. The cellulose macromolecule units, bound by hydrogen bonds of hydroxyl groups, form the primary elements of supramolecular structure of this polymer — elemental nanofibrils [10], the detailed study of the structural arrangement of which has been given close attention [11–17]. Our research is focused on the study of correlation between the change in supramolecular structure of cellulose (the most vulnerable in terms of biocorrosion component of lignin carbohydrate complex of wood) in the process of its modifying with aminoborates and the bioproofness of samples of modified pine wood.

MATERIALS AND METHODS

Samples of air-dry cellulose with the size of particles of 1×1 mm and samples of pine wood with the size of 50 × 50 × 10 mm (10 mm is parallel to the grain) were used as objects of research.

As a modifier the aqueous solutions of monoethanolamine(N→B)-trihydroxyborate (MB) of various concentrations (10, 30, 50 % of mass fraction) were used.

The samples of cellulose were modified by the method of immersion into solutions of modifiers. The modifying was conducted at the room temperature during three hours, the excess of modifiers was removed through extraction by distilled water. The modified samples were dried at the room temperature to the constant weight. The samples of pine wood were modified by the method of modifier brushing on the wood surface.

X-ray diffraction analysis was conducted with the application of the diffractometer of Scientific brand, ARL X'TRA Termo model, produced by TermoElectron SA (Switzerland), using the radiation of $\lambda[\text{CuK}\alpha] = 1.5418 \text{ \AA}$ and a rotating-sample Ni-filter.

The wood samples tests concerning the resistance to the impact of mold and wood-destroying fungi were conducted in the laboratory of tropical technologies of A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution (IEE RAS) pursuant to standard methods (GOST 9.048-89²).

² GOST 9.048-89. Unified system of corrosion and ageing protection. Engineering products. Methods of laboratory testing of resistance to the impact of mold fungi

RESULTS OF RESEARCH

Changes that occurred in the cellulose structure as a result of its modifying by solutions of aminoborates of various concentrations were assessed according to the value of crystallinity degree and the change in interplanar spacings in the crystalline lattice of cellulose (Figure).

According to the obtained experimental findings, in the process of modifying the wood with MB the supramolecular structure of the cellulose matrix is changed insignificantly. In the first turn, the changes affect plane 10-1 in the unit cell of cellulose, as the tailing and overlapping of peaks 101 and 10-1 in the X-ray pattern of the unmodified cellulose are transformed into

clearly visible reflexes on X-ray patterns of modified samples. In plane 10-1 it is possible to observe the longest distance between the cellulose chains and, consequently, hydrogen bonds of the least strength [8].

The interplanar spacing d_{002} in samples of modified cellulose is smaller compared to the unmodified cellulose. It points to the chemical interaction of modifier molecules with hydroxyl groups of atoms of C⁶ and C² glucopyranose ring of adjacent cellulose chains [18]. At the same time, the spacing d_{002} in cellulose sample, modified by the 50 % solution of the modifier, is smaller compared to samples, modified by solutions of aminoborates with lower concentration. Probably, it is related to greater density of the modifier inoculation in the sample (cellulose and the 50 % MB) (Table 1).

X-ray patterns: a — unmodified cellulose; b, c, d — cellulose modified by 10, 30 and 50 % solution of MB correspondingly

The interplanar spacing $d_{34.4}$ slightly increases in all samples of modified cellulose compared to the unmodified sample. It points to the interaction of the modifier molecules with amorphous regions of cellulose macromolecules. Apparently, the excess of water in solutions with modifier concentrations of 30 and 10 % leads to the expansion of cellulose, which is a linear polymeric chain, containing glucose moieties connected by tails [19, 20]. A large number of hydroxyl groups, regularly interspaced in each chain, due to the formation of hydrogen bonds between the adjacent macromolecules, creates the semi-crystalline structure named microfibrille. In the process of expansion hydrogen bonds are broken, microfibrilles are disturbed, the crystallinity degree of cellulose reduces (see Table 1). However, in our case the changes are so insignificant that we can

definitely affirm that the modifying of cellulose with the use of MB is characterized as “mild”, the crystalline structure of cellulose isn’t destroyed.

The results of assessment of bioproofness of the pine wood are given in Table 2.

Taking into account the fact that there is no linear relation between the concentration of the modifier and the bioproofness of the modified wood, we assume that the toxicity of MB isn’t the only factor to explain the high level of antiseptic action of the modifier. The second factor is represented by chemical interaction of the modifier molecules and sterically available hydroxyl groups of amorphous regions of cellulose. Available hydroxyl groups are potential areas of enzymatic attacks of biodegraders. Crystalline regions of cellulose are less subjected to the impact of microorganisms.

Table 1. Experimental findings, obtained by X-ray diffraction analysis

	Cellulose sample			
	Unmodified cellulose	Cellulose with 50 % MB	Cellulose with 30 % MB	Cellulose with 10 % MB
Peak 101	The overlapping of peaks 101 and 10-1 is observed in the X-ray pattern, $2\theta = 15.8807$, $d = 5.5760$ Å	$2\theta = 15.3582$, $d = 5.764$ Å	$2\theta = 15.0180$, $d = 5.894$ Å	$2\theta = 15.4260$, $d = 5.7393$ Å
Peak 10-1		$2\theta = 16.8671$, $d = 5.2521$ Å	$2\theta = 16.6467$, $d = 5.321$ Å	$2\theta = 16.4006$, $d = 5.400$ Å
Peak 002	$2\theta = 22.3779$, $d = 3.9696$ Å	$2\theta = 22.4398$, $d = 3.9588$ Å	$2\theta = 22.5389$, $d = 3.942$ Å	$2\theta = 22.4808$, $d = 3.952$ Å
Peak $2\theta \sim 34.4^\circ$	$2\theta = 34.5680$, $d = 2.5926$ Å	$2\theta = 34.3462$, $d = 2.6088$ Å	$2\theta = 34.3174$, $d = 2.687$ Å	$2\theta = 33.7759$, $d = 2.650$ Å
Median concentration, %	47.65	50.11	45.01	44.97

Table 2. Results of the assessment of bioproofness of wood in conditions of moderate climate pursuant to GOST 9.048-89 (laboratory tests)

Concentration of modifier of MB, %	Appearance after tests	Points pursuant to GOST 9.048-89	Bioproofness, %
10	Mycelium growth on the surface	3	50
30	Superficial development of mycelium	2	70
50	Visually clean and clean through the microscope	0	100
Control (unmodified wood)	80–85 % of surface is overgrown with fungi	5	0

The data of Tables 1 and 2 point to the fact that the concentration of modifier, content of free water in it, is important for the formation of supramolecular structure of cellulose in the process of antiseptization of the wood composite. It is well-known that blank intermolecular spaces in the crystalline cellulose are the cause of the ability of water molecules to penetrate from one layer to the following. However, this doesn't happen because of the polarity of cellulose molecules. Despite the fact that atoms in a cellulose macromolecule are electrically neutral, lone electron pairs of an oxygen atom due to its asymmetry ensure its high electronegativity. When the electron density of the hydrogen atom is shifted, oxygen, through the formation of a negative charge, only partially compensates its electronegativity, while the hydrogen atom in the O–H bond bears a partially positive charge. Thus, a net is created serving as a barrier for water molecules. Due to this, there are no unbound water molecules in the crystalline cellulose. Hydroxyl groups of cellulose macromolecules and water molecules are of the same nature, which makes it possible to easily form intermolecular hydrogen bonds in one layer (002) and between the adjacent layers (002–002') [8, 18]. The values of electronegativity of –OH groups of molecules of cellulose and water coincide. For this reason, the water molecules can penetrate the intermolecular hydrogen bond and connect it to themselves. Thus, the water molecules penetrate the cellulose crystal through its shift from one hydrogen bond to another. Retaining of water molecules in these bonds is

possible due to the oxygen electronegativity. The mechanism of interaction of a cellulose microcrystallite with moisture is determined by the fact that water molecules are retained in its hydrogen bonds of hydroxyl groups of glucopyranose units and have an opportunity to shift between them from one layer to the adjacent one [19, 20]. When a water molecule penetrates the hydrogen bond, the distance between macromolecules increases that leads to the expansion of the crystalline structure of cellulose by 12 %.

The ratio of MB and water, equal to 1:1, is the best possible option in terms of mass in the composition of the modifier. With such a ratio of components the synergetic effect of the antiseptization is achieved that involves reaching a 100 % bioproofness of wood (see Table 2) due to the toxic effect of the modifier and the increase of cellulose crystallinity degree (see Table 1).

CONCLUSION

The high efficacy of MB as an antiseptic is conditioned by its impact on the supramolecular structure of cellulose and the toxic effect on mold and wood-destroying fungi. The most suitable type of the modifier is the 50 % aqueous solution with consumption of 150...200 g/m². The application of antiseptics, increasing the cellulose crystallinity degree as a result of chemical modifying is one of the possibilities to improve bioproofness of the wood in the process of its surface treatment.

REFERENCES

1. Bigelow J.J., Clausen C.C., Lebow S.T. *Field evaluation of timber preservation treatments for highway applications. Final report*. Ames, IA: Iowa State University Center for Transportation Research and Education, 2007. 79 p.
2. Schultz T.P., Nicholas D.D., Preston A.F. Wood protection trends in North America. *ACS Symposium Series*. 2014, vol. 1158, pp. 351–361.
3. Lebow S., Anthony R.W. *Guide for use of wood preservatives in historic structures. General Technical Report FPL-GTR-217*. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture Forest Service, Forest Products Laboratory, 2012. P. 59.
4. Lebow S., Lebow P., Halverson S. 2010. Penetration of boron from topically applied borate solutions. *Forest Products Journal*. 2010, 60 (1), pp. 13–22.
5. Skorokhodov V.D., Shestakova S.I. *Zashchita nemetallicheskikh stroitel'nykh materialov ot biokorrozii* [Protection of nonmetallic building materials from biocorrosion]. Moscow, Vysshay shkola Publ., 2004. 204 p.
6. Solomatov V.I., Erofeev V.T., Smirnov V.F. et al. *Biologicheskoe soprotivlenie materialov* [Biological resistance of materials]. Saransk, Mordovia university, 2001. 196 p. (In Russian)
7. Pokrovskaya E.N. *Khimiko-fizicheskie osnovy uvelicheniya dolgovechnosti drevesiny : Sokhraneniye pamyatnikov derevyannogo zodchestva s pomoshch'yu elementoorganicheskikh soedineniy*. [Chemical and physical basis for increasing the longevity of wood : Preservation of monuments of wooden architecture with the help of organoelement compounds]. Moscow, ASV Publ., 2009. 100 p. (Biblioteka nauchnykh razrabotok i proektov MGSU [Library of the MGSU Scientific Developments and Projects]) (In Russian)
8. Fengel D., Wegener G. *Wood — chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin and New York, Walter de Gruyter, 1984. 613 p.
9. Kononov G.N. *Khimiya drevesiny i ee osnovnykh komponentov* [Chemistry of wood and its main components.]. Moscow, MGUL, 1999. 247 p. (In Russian)
10. Ioelovich M.Y. Models of supramolecular structure and properties of cellulose. *Polymer Science Series A*. 2016, vol. 58, issue 6, pp. 925–943.
11. Aldaeus Fredrik, Larsson Karolina, Stevanic-Srn-dovic J., et al. The supramolecular structure of cellulose-rich wood pulps can be a determinative factor for enzymatic hydrolysability. *Cellulose*. 2015, vol. 22, iss. 6, pp. 3991–4002.
12. Agger J.W., Isaksen T., Várnai A. et al. Discovery of LPMO activity on hemicelluloses shows the importance of oxidative processes in plant cell wall degradation. *Proc. of the National Academy of Sciences of the USA*. 2014, 111, pp. 6287–6292.
13. Arantes V., Gourelay K., Saddler J.S. The enzymatic hydrolysis of pretreated pulp fibers predominantly involves “peeling/erosion” modes of action. *Biotechnology & Biofuels*. 2014, 7, pp. 87. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-7-87>
14. Chauve M., Barre L., Tapin-Lingua S. et al. Evolution and impact of cellulose architecture during enzymatic hydrolysis by fungal cellulases. *Advances in Bioscience & Biotechnology*. 2012, 4, pp. 1095–1109.
15. Ibbett R., Gaddipati S., Hill S., Tucker G. Structural reorganisation of cellulose fibrils in hydrothermally deconstructed lignocellulosic biomass and relationships with enzyme digestability. *Biotechnology & Biofuels*. 2013, 6, pp. 33. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-33>
16. Peculyte A., Karlström K., Larsson P.T., Olsson L. Impact of the supramolecular structure of cellulose on the efficiency of enzymatic hydrolysis. *Biotechnology & Biofuels*. 2015, 8, pp. 56. <https://doi.org/10.1186/s13068-015-0236-9>
17. Larsson P.T., Svensson A., Wågberg L. A new, robust method for measuring average fibre wall pore sizes in cellulose I rich plant fibre walls. *Cellulose*. 2013, 20, pp. 623–631. doi:10.1007/s10570-012-9850-x
18. Ioelovich M.Ya., Veveris G.P. Opređenje stepeni kristallichnosti tsellyulozy rentgenograficheskimi metodami [Determination of the degree of crystallinity of cellulose by X-ray diffraction methods]. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of wood]. 1987, no. 5, pp. 72–80. (In Russian)
19. Vrublevskaya V.I., Matusevich V.O., Kuznetsova V.V. Obosnovanie mekhanizma vzaimodeystviya komponentov drevesiny s vlagoy [Substantiation of the mechanism of interaction of wood components with moisture]. *Lesnoy zhurnal* [Forestry Journal]. 2017, no. 3, pp. 152–163. (In Russian)
20. Kolosovskaya E.A., Loskutov S.R., Chudinov B.S. *Fizicheskie osnovy vzaimodeystviya drevesiny s vodoy* [Physical basis of interaction of wood with water]. Novosibirsk, Nauka Publ., Siberian departement, 1989. 216 p. (In Russian)

Received November 2, 2017.

Adopted in revised form February 27, 2018.

Approved for publication May 30, 2018.

ABOUT THE AUTHORS: **Kotlyarova Irina Aleksandrovna** — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Engineering and Materials Science, **Bryansk State Technological University (BSTU)**, 7 50 let Otyabrya blvd, Bryansk, 241035, Russian Federation; ikotlyarova@list.ru;

Stepina Irina Vasil'evna — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Construction Materials and Materials Science, **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; StepinaIV@mgsu.ru.