

Научная статья  
УДК 691.11

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАЛИЧИЯ АЦЕТИЛЬНЫХ ГРУПП В АЦЕТИЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЕ

**Анатолий Алексеевич Прокопьев<sup>1</sup>, Регина Викторовна Салимгараева<sup>2</sup>,  
Руслан Рушанович Сафин<sup>3</sup>**

<sup>1,2,3</sup> Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, Казань, Россия

<sup>1</sup> prokopev.anatolij@mail.ru

<sup>2</sup> reginka.danilova@mail.ru

<sup>3</sup> cfaby@mail.ru

**Аннотация.** Ацетилирование древесины в ледяной уксусной кислоте проводилось с целью определения наличия ацетильных групп в обработанных образцах. Ледяная уксусная кислота является органическим веществом и одной из многих видов уксусной (этановой) кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Образцы выдерживались в ледяной уксусной кислоте в течение 6, 12, 18, 24 и 30 часов. Наличие ацетильных групп в обработанных образцах определялось по массе. По полученным результатам было выявлено, что ацетилирование является перспективным методом предобработки древесины. Модифицированная древесина может быть использована в производстве композиционных материалов с целью улучшения их физико-механических свойств.

**Ключевые слова:** древесный шпон, ледяная уксусная кислота, ацетилирование, ацетильные группы

Scientific article

## DETERMINATION OF THE PRESENCE OF ACETYL GROUPS IN ACETYLATED WOOD

**Anatoliy A. Prokopen<sup>1</sup>, Regina V. Salimgaraeva<sup>2</sup>, Ruslan R. Safin<sup>3</sup>**

<sup>1,2,3</sup> Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

<sup>1</sup> prokopev.anatolij@mail.ru

<sup>2</sup> reginka.danilova@mail.ru

<sup>3</sup> cfaby@mail.ru

**Abstract.** Acetylation of wood in glacial acetic acid was carried out to determine the presence of acetyl groups in the treated samples. Glacial acetic acid is an organic substance and one of the many types of acetic (ethanoic) acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

The samples were kept in glacial acetic acid for 6, 12, 18, 24 and 30 hours. The presence of acetyl groups in the treated samples was determined by weight. According to the results obtained, it was revealed that acetylation is a promising method of pretreatment of wood. Modified wood can be used in the production of composite materials in order to improve their physical and mechanical properties.

**Keywords:** wood veneer, glacial acetic acid, acetylation, acetyl groups

В процессе заготовки древесины возникает большое количество древесных отходов (рис. 1), пригодных для дальнейшего использования в качестве наполнителей для производства композиционных материалов [1, 2].



Рис. 1. Древесная щепа (а) и древесная мука (б), используемые в производстве древесно-полимерных композитов

В качестве одного из перспективных способов предобработки используется ацелирование древесины [3]. Этому способу предобработки древесины посвящено большое количество работ. В статье [4] приведены результаты изучения различных технологий модификации древесины - фурфурирование, термическая обработка, ацелирование и обработка смолами. Ацелирование вкупе с остальными способами показало высокую эффективность в качестве предварительного способа обработки древесины.

Авторы [5] выявили, что снижение гигроскопичности, повышение стабильности размеров и стойкости к гниению термообработанной древесины зависят от разложения значительной части гемицеллюлозы в клеточной стенке древесины. Теоретически эти гемицеллюлозы превращаются в небольшие органические молекулы, воду и летучие промежуточные продукты типа фурана, которые могут полимеризовываться в клеточной стенке. Снижение гигроскопичности и улучшенная

стабильность размеров ацетиливированной древесины зависят от этерификации доступных гемицеллюлоз в клеточной стенке, уменьшающей водородные связи с водой и возвращающей клеточной стенке ее объем в натуральном виде.

Kenji Iiyama и Adrian F. A. Wallis [6] в своей работе взяли образец механической пульпы *Pinus radiata* (RMP) и ряд модельных соединений лигнина и обрабатывали их раствором 25 мас.% ацетилбромида (AcBr) в уксусной кислоте для оценки реакций, происходящих при растворении древесины в растворе AcBr. Сделан вывод, что растворение древесины в растворе AcBr является следствием деполимеризации полисахаридов и лигнина и ацетилирования с образованием продуктов, растворимых в реакционной среде.

В статье [7] описаны опыты с необработанной и ацетиливированной химико-термомеханической целлюлозой из осины, отбеленной перекисью водорода. Ее подвергали ускоренному световому старению в различных атмосферах (аргон, окружающая среда или кислород). За фотохимическими изменениями, происходящими во время облучения, следили с помощью твердотельной УФ/видимой спектроскопии диффузного отражения. Ацетилирование явно уменьшало кинетику фотопожелтения во всех атмосферах, что приводило к значительно меньшему поглощению во всем видимом диапазоне ( $\lambda > 400$  нм). Независимо от степени ацетилирования и окружающей атмосферы облучение флуоресцентными лампами давало кажущийся максимум поглощения около 360 нм с плечом около 420 нм.

Andris Morozovs и Edgars Bukšāns в своей работе выявили, что ацетилирование снижает реакцию древесины на огонь по сравнению с необработанной древесиной [8]. При сжигании ацетиливированной древесины образуется меньше дыма, чем при сжигании натуральной древесины. В условиях более интенсивного лучистого теплового потока разница в дымообразовании между ацетиливированной и немодифицированной древесиной была менее выражена.

Hannah Ermeier, Mats Westin и Andreas Rapp выявили, что ацетилирование и фурфурирование были наиболее эффективными методами модификации для достижения высокой размерной стабильности, высокой стабильности жесткости и низкого равновесного содержания влаги. Ударная вязкость снижалась всеми методами, но в разной степени. Ацетилирование, фурфурирование и модификация метилированной меламиноформальдегидной смолой привели к небольшому увеличению прочности на изгиб [9].

Древесный шпон готовили из сосны по ГОСТ 99-2016 и сушили в печи при  $100 \pm 2$  °C до постоянной массы, после чего образцы выдерживали соответственно 6, 12, 18, 24 и 30 часов в ледяной уксусной кислоте. Пропитанные образцы высушивали в вакуумно-сушильном шкафу при 100 °C в течение 90 минут. Затем модифицированный древесный шпон

промывали дистиллированной водой для удаления побочных продуктов и непрореагировавшей ледяной уксусной кислоты.

Для выявления наличия ацетильных групп в результате ацетилирования древесного шпона нами были испытаны образцы из сосны размерами 30×30 мм.

Наличие ацетильных групп (по массе) было установлено путем высушивания образцов после ацетилирования в вакуумно-сушильном шкафу Memmert 400 с последующим взвешиванием на лабораторных весах в зависимости от продолжительности выдержки в ледяной уксусной кислоте по сравнению с массой образцов до ацетилирования (рис. 2).

Изменение массы в зависимости от продолжительности ацетилирования вычисляли по формуле

$$M = \frac{m_{n.o.} - m_{o.o.}}{m_{o.o.}} 100 \%, \quad (1)$$

где  $m_{n.o.}$  – масса древесного шпона после обработки в уксусной кислоте,  $m_{o.o.}$  – масса древесного шпона до обработки в уксусной кислоте.

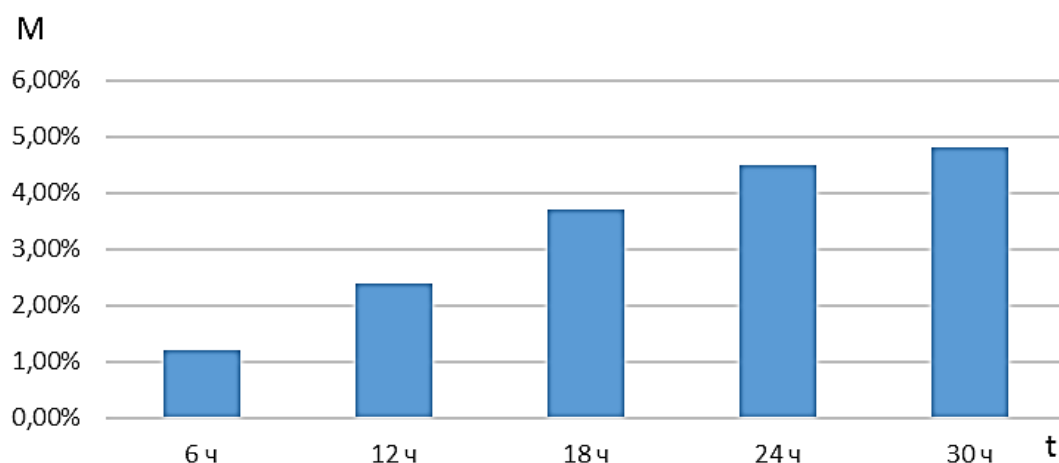


Рис. 2. Прирост массы образцов древесины в зависимости от продолжительности ацетилирования

Из графика видно, что при увеличении времени выдержки шпона в уксусной кислоте масса образца увеличивается, соответственно увеличивается количество ацетильных групп.

Ацетилирование древесины за счет наличия ацетильных групп позволяет снизить влагопоглощение, уменьшить смачиваемость, что в дальнейшем позволяет увеличить срок службы композиционных материалов, полученных с использованием модифицированного наполнителя.

Прирост массы после выдержки образцов в течение 6, 12, 18, 24 и 30 часов в ледяной уксусной кислоте составил по массе с 1,2 до 4,8 % по сравнению с контрольным образцом (за счет внедрения ацетильных групп).

#### *Список источников*

1. Савиных Т. И., Савиных М. А., Якимович С. Б. Сравнительный анализ способов заготовки древесины харвестером по критерию производительности и удельной энергоемкости // Леса России и хозяйство в них, 2021. № 4 (79). С. 69–74.

2. Влияние концентрации наполнителя на физико-механические свойства древесно-наполненных материалов / Г. А. Сабирова, Р. Р. Сафин, Р. З. Хайруллин, Н. Р. Галяветдинов, П. А. Кайнов // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии, 2020. № 3. С. 24–34.

3. Прокопьев А. А., Салимгараева Р. В., Сафин Р. Р. Обзор современных исследований в области ацетилирования древесины // Деревообрабатывающая промышленность, 2022. № 2. С. 106–114.

4. Holger Militz Stig Lande. Challenges in wood modification technology on the way to practical applications // Wood Material Science and Engineering, 2009. 4:1-2. P. 23–29.

5. Roger M. Rowell, Rebecca E. Ibach , James McSweeney & Thomas Nilsson. Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat-treated and acetylated wood // Wood Material Science & Engineering, 2009. 4:1-2. P. 14–22, DOI: 10.1080/17480270903261339.

6. Kenji Iiyama, Adrian F. A. Wallis. Dissolution of Wood with Acetyl Bromide Solutions-Reactions of Lignin Model Compounds // Journal of Wood Chemistry and Technology, 1990. 10:1. P. 39–58.

7. Photoyellowing of untreated and acetylated aspen chemithermomechanical pulp under argon, ambient, and oxygen atmospheres / Magnus Paulsson, Lucian A. Lucia, Arthur J. Ragauskas, Cang Li // Journal of Wood Chemistry and Technology, 2001. 21:4. P. 343–360.

8. Andris Morozovs, Edgars Bukšāns. Fire performance characteristics of acetylated ash (*Fraxinus excelsior* L.) wood / Wood Material Science and Engineering, 2009 4:1-2. P. 76–79.

9. Hannah Epmeier, Mats Westin, Andreas Rapp. Differently modified wood: comparison of some selected properties // Scandinavian Journal of Forest Research, 2004 19:sup 5. P. 31–37.