



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 661.728.82

М.М. Чемерис, Н.П. Мусько, В.В. Коньшин, В.Г. Шабалин

Чемерис Михаил Матвеевич родился в 1945 г., окончил в 1968 г. Томский политехнический институт, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии производства пластмасс и эластомеров Алтайского государственного технического университета. Имеет около 80 научных публикаций в области химии древесины и ее основных компонентов.



Мусько Нина Павловна родилась в 1956 г., окончила в 1979 г. Алтайский государственный университет, научный сотрудник НИИ древесных термопластиков при Алтайском государственном техническом университете. Имеет около 30 научных трудов в области химии древесины и ее основных компонентов.



Коньшин Вадим Владимирович родился в 1975 г., окончил в 1997 г. Алтайский государственный университет, аспирант кафедры технологии производства пластмасс и эластомеров Алтайского государственного технического университета. Имеет 2 печатные работы в области ацилирования лигноцеллюлозных материалов.



Шабалин Владимир Григорьевич родился в 1974 г., окончил в 1997 г. Алтайский государственный университет, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс и эластомеров Алтайского государственного технического университета. Имеет 10 публикаций в области химии древесины и ее основных компонентов.

**АЦИЛИРОВАНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕ-**

РИАЛОВ В СРЕДЕ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Путем обработки древесины лиственных и хвойных пород ацилирующей смесью, состоящей из уксусного ангидрида, алифатической карбоновой кислоты и трифторуксусной кислоты, получены ацилированные производные древесного комплекса.

ацилирование, трифторуксусная кислота, карбоновая кислота, древесина, растворимость.

Ранее было показано, что ацилирующий агент, состоящий из уксусного ангидрида, карбоновой кислоты и трифторуксусной кислоты, позволяет получать сложные смешанные эфиры целлюлозы, содержащие остатки уксусной и другой алифатической карбоновой кислоты с высокой степенью замещения по карбоновым кислотам и степенью полимеризации 300 ... 500. Установлено, что реакция ацилирования протекает через стадию образования активных ацилирующих агентов, ацетил- и ацилтрифторацетатов. При этом трифторацетилирования целлюлозы не происходит [2, 3].

Известно, что введение в молекулу целлюлозы двух различных ацильных групп, одна из которых ацетильная, приводит к повышению растворимости и эластичности полимеров по сравнению с ацетатами целлюлозы, так как появляется эффект внутренней пластификации материала за счет присутствия более длинных боковых цепей [1]. Очевидно, что для придания аналогичных свойств продуктам ацилирования древесины, они также должны, кроме ацетильных, содержать ацильные группы карбоновых кислот.

Представлялось интересным использовать условия получения смешанных эфиров целлюлозы для одновременного введения различных ацильных групп в древесину с целью придания ей термопластичных свойств, а также показать влияние состава ацилирующей смеси, природы лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) и параметров процесса на протекание реакции и свойства получаемых продуктов.

В опытах использовали воздушно-сухую измельченную древесину лиственных и хвойных пород (фракция 0,40 ... 0,75 мм). Ацилирование проводили реакционной смесью, содержащей эквимолярные количества уксусного ангидрида и карбоновой кислоты в среде трифторуксусной кислоты (ТФУК). Уксусный ангидрид брали из расчета 2,15 м.ч. на 1,00 м.ч. ЛЦМ. Опилки помещали в круглодонную колбу, заливали ацилирующей смесью и выдерживали в термостате при перемешивании необходимое время. По окончании реакции продукт осаждали водой и высушивали. Содержание связанных карбоновых кислот в продуктах модификации древесины определяли газохроматографическим методом.

Как было показано ранее [4], физико-химические свойства плитных материалов, в которых в качестве связующих веществ использовали ацилированную древесину, находятся в достаточно четкой корреляции с раство-

римостью последней в органических растворителях. Ацилированная древесина приобретает растворимость вследствие разрушения надмолекулярной структуры древесного комплекса при замене атомов водорода гидроксильных групп на ацильные остатки карбоновых кислот.

Растворимость ацилированной древесины исследовали следующим образом: 0,5 г продукта заливали 75 мл растворителя (обычно используемого для изучения растворимости сложных эфиров целлюлозы), 1,5 ч встряхивали, 0,5 ч отстаивали и фильтровали на фильтре Шотта (пор. 100). Фильтр доводили до постоянной массы и взвешивали. Растворимость (в процентах) определяли по формуле

$$X = \frac{m - (m_1 - m_2)}{m} 100,$$

где m – масса навески ацилированной древесины;

m_1 – масса фильтра с остатком после растворения;

m_2 – масса пустого фильтра.

Проведенные исследования свидетельствуют о зависимости выхода и свойств продуктов реакции этерификации древесины от природы кислоты, входящей в состав реакционной смеси (табл. 1).

Как видно из табл. 1, количество ацетилирующихся и ацилирующихся гидроксильных групп древесины в приведенных условиях возрастает при использовании в реакционной смеси карбоновой кислоты с более длинным алкильным радикалом.

В табл. 2 представлены результаты исследования влияния природы используемых лигноцеллюлозных материалов на процесс ацилирования.

Обращает на себя внимание, что выход модифицированной хвойной древесины выше, чем лиственной, однако растворимость ее меньше, чем у модифицированной древесины лиственных пород. Это можно объяснить

Таблица 1

Результаты ацилирования древесины осины смесью, содержащей уксусный ангидрид, карбоновую кислоту и трифторуксусную кислоту*

Карбоновая кислота	Прирост массы ацилированной древесины, %	Растворимость в ацетоне, %	Содержание связанных кислот, %		Количество ОН-групп, % прореагировавших с кислотой		Суммарное
			уксусной	карбоновой	уксусной	карбоновой	
Пропионовая	44,0	90,7	34,9	23,1	17,1	9,1	26,2
Масляная	48,0	90,7	33,0	28,0	17,1	9,8	26,9
Валериановая	60,5	90,8	32,2	31,9	17,9	10,4	28,3
Капроновая	68,0	90,7	31,1	36,8	18,8	11,5	30,3

* Продолжительность реакции 3 ч; температура 70 °С; на 1,00 м.ч. древесины приходится 11, 25 м.ч. ТФУК; количество гидроксильных групп, вступивших в реакцию ацетилирования и ацилирования, рассчитано по содержанию связанных карбоновых кислот.

Таблица 2

Зависимость выхода и растворимости продуктов реакции от природы ЛЦМ*

Порода древесины	Прирост массы ацилированной древесины, %	Растворимость в ацетоне, %
Тополь	65,0	88,5
Береза	62,0	89,0
Осина	60,5	90,8
Сосна	69,0	43,8
Пихта	69,0	43,8

* Время реакции 3 ч; температура 70 °С; состав ацилирующей смеси на 1,00 м.ч. ЛЦМ: 11,25 м.ч. ТФУК, 1,95 м.ч. валериановой кислоты, 2,15 м.ч. уксусного ангидрида.

тем, что лигнин хвойных пород изначально более конденсирован по сравнению с лигнином лиственной древесины.

Независимо от породы древесины увеличение продолжительности ацилирования, температуры реакции и количества ТФУК в реакционной смеси приводит к продуктам, обладающим лучшей растворимостью (табл. 3).

Для получения ацилированной древесины, растворимой в органических растворителях, наряду с введением в ее состав ацильных остатков необходимо разрушить надмолекулярную структуру древесного комплекса. Это наглядно можно проследить по данным, представленным в табл. 3 (опыты 6, 7). Как видно, содержание связанных кислот в образцах достаточно высокое и остается практически без изменения при увеличении содержания ТФУК с 7,50 до 11,25 м.ч. При этом растворимость повышается на 30 %. Кроме того, увеличение температуры реакции до 90 °С и продолжительности взаимодействия древесины с этерифицирующей смесью до 3 ... 5 ч не приводит к получению продуктов с высокой растворимостью при низком содержании ТФУК в реакционной смеси. При недостатке растворителя в смеси морфологическая структура древесного комплекса не разрушается, реакция протекает гетерогенно и образующиеся продукты имеют низкую растворимость в органических растворителях.

Интересен факт снижения выхода продукта реакции, а также количества прореагировавших гидроксильных групп при достижении определенного предела основных параметров реакции (количество растворителя, температура, продолжительность реакции). Это объясняется поведением в процессе реакции гемицеллюлоз, являющихся одним из основных компонентов древесины. Гемицеллюлозы в отличие от целлюлозы лабильны в кислых средах и подвергаются деструкции вследствие гидролиза и ацидолиза. При высаживании продуктов модификации древесины в воду ацилированные гемицеллюлозы остаются в растворе и теряются.

Таблица 3

Результаты этерификации древесины осины (опыты 1–23) и сосны (24–35)*

Поряд- ковый номер опыта	Содер- жание ТФУК, м.ч./ 1м.ч. ЛЦМ	Темпе- ратура реак- ции, °С	Продол- житель- ность реакции, ч	При- рост массы, %	Раство- римость в ацето- не, %	Содержание связанных кислот, %		Количество ОН-групп, прореагировавших с кислотой		сум- марное
						уксус- ной	карбо- новой	уксус- ной	карбо- новой	
1	3,75	50	3,00	31,7	6,8	21,1	13,6	8,1	3,1	11,2
2	7,50	50	3,00	44,2	10,7	28,3	23,6	13,2	6,4	19,6
3	11,25	50	3,00	72,9	32,7	27,5	27,8	13,5	8,0	21,5
4	15,00	50	3,00	67,6	38,0	25,2	23,2	11,7	7,1	18,8
5	3,75	70	3,00	34,0	10,0	27,7	17,2	11,8	4,9	16,7
6	7,50	70	3,00	62,8	62,0	33,4	28,7	17,6	8,9	26,5
7	11,25	70	3,00	60,5	90,8	32,2	31,9	17,9	10,4	28,3
8	15,00	70	3,00	59,5	93,7	28,0	36,2	15,8	12,0	27,8
9	3,75	90	3,00	56,0	58,2	33,3	22,4	16,2	6,4	22,6
10	7,50	90	3,00	50,0	92,8	28,4	31,5	14,9	9,7	24,6
11	11,25	50	1,00	57,3	12,5	25,2	26,2	11,8	7,2	19,0
12	11,25	50	3,00	72,9	32,7	27,5	27,8	13,5	8,0	21,5
13	11,25	50	5,00	68,5	39,6	26,9	29,5	13,4	8,7	22,1
14	11,25	50	7,00	66,9	53,9	26,8	29,5	13,3	8,7	22,0
15	11,25	70	0,50	55,4	31,8	31,7	32,4	17,1	9,8	26,9
16	11,25	70	1,00	70,5	66,8	32,2	32,1	18,0	10,7	28,7
17	11,25	70	2,00	59,0	88,3	31,9	31,9	17,8	10,5	28,3
18	11,25	70	3,00	60,5	90,8	32,2	31,9	17,9	10,4	28,3
19	11,25	70	5,00	59,8	93,9	31,7	33,5	17,9	11,1	29,0
20	11,25	90	0,25	59,5	90,0	26,3	32,1	13,5	9,7	23,2
21	11,25	90	0,50	64,0	92,1	27,8	32,0	14,6	9,9	24,5
22	11,25	90	1,00	62,5	92,7	27,8	33,4	14,9	10,5	25,4
23	11,25	90	2,00	48,5	93,6	26,7	34,7	14,0	10,7	24,7
24	3,75	90	0,50	58,5	16,0	28,0	19,8	13,0	5,2	18,2
25	3,75	90	1,00	68,4	23,6	30,5	26,6	15,3	7,9	23,2
26	3,75	90	2,00	67,5	40,0	29,4	24,7	14,1	7,1	21,1
27	11,25	90	0,25	69,0	38,5	26,7	30,8	13,5	9,2	22,7
28	11,25	90	0,50	72,0	61,0	27,0	31,5	13,8	9,6	23,4
29	11,25	90	1,00	75,0	62,0	26,5	32,2	13,7	9,8	23,5
30	11,25	90	2,00	66,5	69,0	26,6	31,9	13,7	9,7	23,4
31	11,25	90	3,00	66,0	70,8	25,7	31,7	13,0	9,5	22,5
32	15,00	90	0,25	76,0	53,0	26,0	34,4	13,8	10,7	24,5
33	15,00	90	0,50	72,5	58,0	25,8	34,3	13,6	10,7	24,3
34	15,00	90	1,00	70,5	68,2	23,8	34,2	12,3	10,4	22,7

* Состав реакционной смеси на 1 м. ч. древесины: 2,15 м. ч. уксусного ангидрида, 1,95 м. ч. валериановой кислоты.

Это наглядно видно при сравнении результатов ацилирования древесины осины и сосны (табл. 3). Ацилирование сосны, имеющей меньшее содержание гемицеллюлоз по сравнению с осиной, при прочих равных условиях всегда дает больший выход продуктов реакции.

Таблица 4

Результаты ацетилирования предгидролизованной древесины осины

Содержание ТФУК, м.ч./1м.ч. ЛЦМ	Температура, °С	Продолжительность реакции, ч	Прирост массы, %	Растворимость в смеси хлороформ-спирт (9:1), %
11,25	60	3	54,0	91,5
11,25	70	3	57,0	92,6
11,25	70	2	55,0	92,3
11,25	70	1	53,0	89,5
7,50	70	3	50,0	90,7
15,00	70	3	58,0	93,3

Результаты, полученные для древесины осины, из которой предгидролизом были удалены гемицеллюлозы, подтверждают сделанный вывод. Из представленных в табл. 4 данных видно, что при ацетилировании предгидролизованной древесины экстремального изменения выхода продуктов реакции не наблюдается.

Таким образом, ацилирующая смесь, состоящая из уксусного ангидрида и карбоновой кислоты в среде ТФУК, применима для одновременного введения различных ацильных групп в древесину. Показана возможность получения продуктов ацилирования древесины с высоким содержанием связанных кислот, растворимых в органических растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Роговин З.А.* Химия целлюлозы. – М.: Химия, 1972. – 520 с.
2. *Салин Б.Н., Чемерис М.М., Маликова О.Л.* Трифторуксусная кислота как растворитель для синтеза сложных эфиров целлюлозы. 3. Синтез смешанных сложных эфиров целлюлозы // Химия древесины. – 1991. – № 4. – С. 20–21.
3. Синтез и исследование смешанных эфиров целлюлозы с высшими карбоновыми кислотами в среде трифторуксусной кислоты / В.В. Коньшин, М.М. Чемерис, Н.П. Мусько и др. // Лесн. журн. – 2000. – № 5-6. – С. 165–171. – (Изв. высш. учеб. заведений).
4. *Чемерис М.М., Салин Б.Н., Мусько Н.П.* Композиционные строительные материалы на основе термопластичных полимерных связующих веществ. 1. Композиционный материал с древесным наполнителем // Строительство. – 1994. – № 12. – С. 80–82. – (Изв. высш. учеб. заведений).

Алтайский государственный
технический университет
Поступила 17.05.01

M.M. Chemeris, N.P. Musko, V.V. Konshin, V.G. Shabalin

Acidation of Lignocellulose Materials in Trifluoroacetic Acid Medium

The acidated derivatives of wood complex are obtained by treating softwood and hardwood with acidation mixture consisting of acetyloxide, aliphatic carboxylic acid and trifluoroacetic acid.