

УДК 66.095.11

*М.М. ЧЕМЕРИС, Н.П. МУСЬКО, Б.Н. САЛИН, О.Л. МАЛИКОВА, Н.А. ЧЕМЕРИС***НИИ древесных термопластиков при Алтайском государственном университете  
Алтайский государственный университет**

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



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



Салин Борис Николаевич родился в 1959 г., окончил в 1982 г. Алтайский государственный университет, кандидат химических наук, директор НИИ древесных термопластиков при Алтайском государственном университете. Имеет около 60 научных трудов в области химии древесины и ее основных компонентов.



Маликова Ольга Леонардовна родилась в 1958 г., окончила в 1979 г. Алтайский государственный университет, инженер кафедры органической химии Алтайского государственного университета. Имеет 10 научных публикаций в области химии древесины и ее основных компонентов.



Чемерис Надежда Андреевна родилась в 1946 г., окончила в 1970 г. Сибирский технологический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры общей, неорганической и аналитической химии Алтайского государственного университета. Имеет около 50 научных трудов в области химии древесины и ее основных компонентов.



## АЦИЛИРОВАНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ АНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Изучена реакция ацилирования лигноцеллюлозных материалов ангидридами карбоновых кислот в среде трифторуксусной кислоты; отработаны условия получения высокозамещенных ацилированных лигноцеллюлозных материалов, растворимых в органических растворителях.

The acylation reaction of lignocellulose materials by anhydrides of carboxylic acids in trifluoroacetic acid medium has been studied; the conditions of obtaining high-substituted acylated lignocellulose materials, soluble in organic solvents have been worked out.

Древесина как источник сырья применяется давно и потребление ее продолжает непрерывно расширяться. При этом проблема рационального и эффективного использования древесного сырья остается открытой. В связи с этим, в последнее время ведутся исследования, направленные на разработку принципиально новых подходов к химической переработке лигноцеллюлозных материалов, предусматривающих получение целевых продуктов непосредственно из древесины.

Одним из перспективных методов химической модификации древесины является метод ацилирования. При поверхностном ацилировании лигноцеллюлозного сырья улучшаются его эксплуатационные свойства. Ацилированные материалы приобретают стабильность по размерам при изменении влажности и устойчивость к повреждению микроорганизмами, дерево-разрушающими грибами и насекомыми [4, 6, 9].

Большой интерес представляют исследования в направлении глубокого ацилирования растительного сырья, сопровождающегося изменением морфологической структуры древесины и позволяющего получать продукты с комплексом важных для последующей переработки свойств (растворимость, термопластичность, сорбционная и адгезионная способность) [10-12]. Ацилированную древесину можно использовать для выделения эфиров целлюлозы или в качестве связующего взамен фенолформальдегидных смол.

На наш взгляд, эффективным органическим растворителем для проведения глубокой химической модификации растительного сырья является трифторуксусная кислота (ТФУК), которая разрушает структуру древесного комплекса [1], а также сочетает свойства растворителя целлюлозы [8] и ее производных со свойствами катализаторов реакции этерификации гидроксилсодержащих соединений [2, 3]. Это послужило предпосылкой для разработки методов глубокого ацилирования лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) в среде ТФУК.

Для исследований использовали измельченную древесину хвойных и лиственных пород, выдержанную в эксикаторе над хлористым кальцием в течение недели.

Навеску исходного ЛЦМ, взвешенную с точностью до 0,02 г, помещали в круглодонную колбу. Ацилирующую смесь, содержащую ангидрид карбоновой кислоты и трифторуксусную кислоту, готовили в отдельной колбе и выдерживали в термостате при температуре реакции в течение 20 мин. Навеску ЛЦМ заливали полученной ацилирующей смесью, колбу помещали в термостат и перемешивали необходимое время. Продукты ацилирования выделяли добавлением 15...20 мл осадителя при интенсивном перемешивании. Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре Шотта, отмывали от кислот водой или органическим растворителем. Фильтр с продуктами реакции сушили до постоянного веса и взвешивали.

При взаимодействии ЛЦМ с ацилирующей смесью атомы водорода гидроксильных групп компонентов древесины замещаются на ацильные остатки карбоновых кислот. При этом происходит разрыв связей между основными компонентами древесины с последующим растворением их в реакционной смеси.

Протекание реакции ацилирования древесины подтверждается данными ИК-спектроскопии и функциональным анализом. Сравнение ИК-спектров исходной и ацилированной древесины свидетельствует о том, что при ацилировании наблюдается значительное уменьшение интенсивности и нарушение симметрии полосы поглощения в области  $3600...3400\text{ см}^{-1}$ , соответствующей гидроксильным группам. Изменяется вид полосы в области валентных колебаний связи С–Н ( $3280\text{ см}^{-1}$ ). Появление новой полосы поглощения в области  $2970\text{ см}^{-1}$  связано с увеличением количества метильных групп в обработанной древесине. В спектре ацилированной древесины наблюдается сильное увеличение интенсивности полос при  $1740\text{ см}^{-1}$ ,  $1370\text{ см}^{-1}$ ,  $1220\text{ см}^{-1}$  и  $600\text{ см}^{-1}$ , что однозначно указывает на большое количество сложнэфирных групп в продукте; отсутствует полоса поглощения при  $1780\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям трифторацетильной группы и сохраняются пики при  $1600\text{ см}^{-1}$ ,  $1500\text{ см}^{-1}$  и  $1450\text{ см}^{-1}$ , характерные для ароматических соединений.

Основные закономерности реакции этерификации древесины ацилангидридами были изучены на примере процесса ацелирования. Полученные результаты представлены в табл. 1–4.

Как видно из табл. 1, максимальный выход ацилированных продуктов из древесины осины получается при расходе уксусного ангидрида ( $\text{Ac}_2\text{O}$ ) 1,50...2,15 м. ч. на 1 м. ч. ЛЦМ. Снижение расхода уксусного ангидрида до 1,20 м. ч. или увеличение свыше 2,15 м. ч. приводит к понижению выхода ацелированной древесины. Дальнейшие исследования проводили при расходе ангидрида в смеси 2,15 м. ч. на 1 м. ч. древесины.

Древесина инертна к действию органических растворителей, однако при ее ацилировании образуются продукты, которые частично или полностью растворяются в большом числе растворителей. Это объясняется тем, что замещение водорода в гидроксильных группах компонентов древесины объемными ацильными радикалами вызывает разрыв водородных связей и

ослабление межмолекулярных сил. Из всех изученных растворителей более эффективными являются хлорированные углеводороды (табл. 2). В связи с этим для оценки растворимости продуктов использовали смесь хлороформа с этанолом в соотношении 9:1. Анализ проводили по аналогии с методикой, разработанной для нитратов целлюлозы [7].

Таблица 1

**Влияние расхода уксусного ангидрида и продолжительности реакции на выход продукта ацетилирования древесины осины**

Расход $\text{Ac}_2\text{O}$ , м. ч. на 1 м. ч. ЛЦМ	Продолжительность реакции, ч	Выход продукта, %	Расход $\text{Ac}_2\text{O}$ , м. ч. на 1 м. ч. ЛЦМ	Продолжительность реакции, ч	Выход продукта, %
1,20	1	133	2,15	3	146
1,50	1	145	2,50	3	142
1,80	1	143	1,20	5	134
2,15	1	142	1,50	5	148
2,50	1	138	1,80	5	150
1,20	3	134	2,15	5	150
1,50	3	146	2,50	5	147
1,80	3	147	2,15	6	149

Примечание. Расход ТФУК-3,75 м. ч. на 1 м. ч. ЛЦМ, температура 60 °С.

Таблица 2

**Результаты исследования растворимости ацетилированной древесины осины**

Растворитель	Растворимость, %
Хлороформ – этанол (9 : 1)	92,6
Хлористый метилен – метанол (9 : 1)	92,7
Ацетон	62,4
Этанол	10,4
Диметилформамид	74,4
Бензол	5,1

Примечание. Условия ацетилирования древесины: температура 70 °С; продолжительность 3 ч; расход уксусного ангидрида 2,15 м. ч., ТФУК – 11,25 м. ч. на 1 м. ч. древесины.

Таблица 3

**Результаты исследования ацетилирования древесины различных пород**

Порода древесины	Выход продукта	Растворимость, %
Осина	134,5	90,4
Тополь	146,5	91,3
Сосна	150,0	53,0
Пихта	148,4	42,6

Примечание. Условия ацетилирования: температура реакции 70 °С, продолжительность реакции 3 ч, расход ТФУК-11,25 м. ч. на 1 м. ч. древесины.

Этерификация древесины лиственных и хвойных пород в одинаковых условиях показала, что особенности анатомического, морфологического и химического строения используемых ЛЦМ оказывают значительное влияние. Продукты ацетилирования древесины лиственных пород получают с меньшим выходом по сравнению с ацетилированной древесиной хвойных пород, но имеют более высокую растворимость (табл. 3).

Зависимость выхода и свойств ацелированной древесины от таких параметров реакции, как температура, продолжительность, содержание ТФУК в ацилирующей смеси, представлены в табл. 4.

Таблица 4

## Свойства ацелированной древесины осины

Порядковый номер опыта	Расход ТФУК, м. ч. на 1 м. ч. ЛЦМ	Температура, °С	Продолжительность, ч	Выход продукта, %	Растворимость, %	Доля связанной уксусной кислоты, %
1	3,75	70	1,00	143,0	6,0	—
2	3,75	70	2,00	145,0	8,5	—
3	3,75	70	3,00	148,5	12,0	—
4	7,50	70	1,00	148,0	15,8	—
5	7,50	70	2,00	147,0	32,1	—
6	7,50	70	3,00	144,0	64,5	—
7	11,25	70	0,25	147,5	—	56,5
8	11,25	70	0,50	150,0	59,7	56,6
9	11,25	70	1,00	144,0	79,4	57,7
10	11,25	70	2,00	134,0	89,5	59,7
11	11,25	70	3,00	134,5	90,4	58,0
12	11,25	60	0,50	146,0	—	—
13	11,25	60	1,00	148,5	52,0	56,5
14	11,25	60	2,00	146,0	60,3	—
15	11,25	60	3,00	140,0	72,8	—
16	11,25	50	1,00	146,0	32,1	54,4
17	11,25	50	3,00	154,0	42,3	55,8
18	11,25	50	5,00	155,0	58,1	56,9
19	11,25	50	7,00	148,0	—	57,4
20	11,25	30	1,00	120,0	—	—

Обработка древесины при температуре 30 °С приводит к этерификации ОН-групп ЛЦМ, расположенных в поверхностных слоях древесины. Такой материал сохраняет структуру исходной древесины, имеет низкий прирост массы и практически нерастворим (табл. 4, опыт 20). Повышение температуры с 30 до 70 °С приводит к увеличению выхода ацелированного продукта за счет протекания химических реакций с участием всех ОН-групп ЛЦМ (опыты 2, 7, 12 и 3, 9, 14). В процессе реакции происходит разрушение структуры древесного волокна, сопровождающееся растворением образующихся продуктов в ацилирующей смеси и повышением их растворимости в органических растворителях.

Описанные закономерности характерны также при увеличении продолжительности реакции и доли ТФУК в исходной смеси. Данные табл. 4 свидетельствуют о взаимозависимости всех исследуемых параметров. Температура реакции и содержание ТФУК в ацилирующей смеси изменяют время достижения максимального выхода. Например, при температуре реакции 50 °С и содержании ТФУК 11,25 м. ч. увеличение выхода продуктов наблюдается в течение 5 ч (опыты 16–19). При температуре 70 °С продолжительность реакции сокращается до 0,5 ч (опыты 7–11).



Зависимость выхода ацелированной древесины от параметров реакции этерификации носит экстремальный характер и в определенных условиях сопровождается снижением выхода продуктов (табл. 4). Причиной этому является, очевидно, деструкция легкогидролизуемых компонентов древесины до водорастворимого состояния.

При взаимодействии древесины с ацилирующими смесями, содержащими пропионовый и масляный ангидриды, также получены продукты с высоким выходом и хорошей растворимостью (табл. 5).

Таблица 5

## Ацилирование древесины осины различными ацилирующими агентами

Ацилирующий агент	Расход ангидрида, м. ч. на 1 м. ч. древесины	Выход продукта, %	Растворимость, %
Уксусный ангидрид	2,15	155,0	92,3
Пропионовый ангидрид	2,74	178,0	93,2
Масляный ангидрид	3,33	195,0	94,7

Примечание. Условия ацилирования: температура реакции 70 °С, продолжительность реакции 2 ч, расход ТФУК – 11,25 м. ч. на 1 м. ч. ЛМ.

Таким образом, в результате исследования реакции ацилирования лигноцеллюлозных материалов отработаны условия получения высокозамененных ацилированных продуктов, растворимых в органических растворителях. Состав и свойства ацилированных продуктов зависят от породы древесины, состава ацилирующей смеси и условий реакции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А.с. 1043211 СССР, МКИ Д 21 С 3/20. Способ получения целлюлозы / М.М. Чемерис, Н.П. Мельник, Б.Н. Салин. - № 3442844/29-12; Заявлено 31.03.87; Оpubл. 23.09.83, Бюл. № 35 // Открытия. Изобретения. - 1983. - № 35. - С. 80. [2]. А.с. 1525168 СССР, МКИ С 08 В 3/00. Способ получения сложных эфиров целлюлозы / М.М. Чемерис, Б.Н. Салин, Н.А. Еременко. - № 4206246/31-05; Заявлено 04.03.87; Оpubл. 30.11.89, Бюл. № 44 // Открытия. Изобретения. - 1989. - № 44. - С. 79. [3]. А.с. 1650649 СССР, МКИ С 08 В 3/16. Способ получения смешанных сложных эфиров целлюлозы / Б.Н. Салин, М.М. Чемерис, Н.А. Чемерис, Д.П. Мионов. - № 4682404/05; Заявлено 20.04.89; Оpubл. 23.05.91, Бюл. № 19 // Открытия. Изобретения. - 1991. - № 19. - С. 95. [4]. Бекере М.Р., Мицане Л.В. Применение модифицированных посредством ацелирования древесных волокон и изготовление плит с целью повышения их гидрофобности // I Конф. молодых ученых. - Рига, 1975. - С. 50-51. [5]. Лисова В.С., Резников В.М. Сульфирование древесины пиридинсульфотриоксидом в органической среде // Химия древесины. - 1983. - № 6. - С. 87-89. [6]. Мицане Л.В., Бекере М.Р. Предел прочности при статистическом изгибе плит из ацелированных древесных волокон в зависимости от начальной влажности волокон и температуры прессования // I Конф. молодых ученых. - Рига, 1975. - С. 47-49. [7]. Оболенская А.В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. - М.: Наука, 1961. - 411 с. [8]. О растворении целлюлозы в трифторуксусной кислоте / А.К. Хрипунов, К.А. Плиско, Л.А. Лайус и др. // Тез. I Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы. - Рига, 1975. - С. 183-184. [9]. Швалбе К.П. Модификация древесины путем ее ацелирования // Проблемы модификации древесины, перспективы развития ее производства и применение в народном хозяйстве: