

Научная статья  
УДК 691.11

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЗМА ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Анатолий Алексеевич Прокопьев<sup>1</sup>, Регина Викторовна Салимгараева<sup>2</sup>

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

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

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

**Аннотация.** Чтобы обеспечить экологичную защиту древесины и несложный процесс переработки модифицированной древесины, необходимо внести изменения в структуру древесины с помощью метода, который не чужд природе, чтобы предотвратить нарушение биологических циклов. Таким методом является ацетилирование древесины. Процесс ацетилирования древесины можно разделить на две стадии: диффузия ледяной уксусной кислоты в древесине и химическая реакция между ледяной уксусной кислотой и древесиной. Химическая реакция в древесине была исследована путем математического моделирования процесса ацетилирования с помощью уравнения Ерофеева – Колмогорова. Была вычислена константа скорости реакции, а также энергия активации реакции в образцах березы (уравнение Аррениуса).

**Ключевые слова:** ацетилирование, ледяная уксусная кислота, древесина, уравнение Ерофеева – Колмогорова, уравнение Аррениуса

**Для цитирования:** Прокопьев А. А., Салимгараева Р. В. Математическое описание химизма процесса ацетилирования древесины // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века. 2023. С. 50–57.

Scientific article

## MATHEMATICAL DESCRIPTION OF THE CHEMISTRY OF THE WOOD ACETYLATION PROCESS

Anatoly A. Prokopiev<sup>1</sup>, Regina V. Salimgaraeva<sup>2</sup>

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

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

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

**Abstract.** In order to ensure eco-friendly protection of wood and a simple process of processing modified wood, it is necessary to make changes to the structure

of wood using a method that is not alien to nature in order to prevent disruption of biological cycles. This method is the acetylation of wood. The process of acetylation of wood can be divided into two stages: diffusion of glacial acetic acid in wood and chemical reaction between glacial acetic acid and wood. The chemical reaction in wood was investigated by mathematical modeling of the acetylation process using the Yerofeyev – Kolmogorov equation. The reaction rate constant was calculated, as well as the activation energy of the reaction in birch samples (Arrhenius equation).

**Keywords:** acetylation, glacial acetic acid, wood, Yerofeyev – Kolmogorov equation, Arrhenius equation

**For citation:** Prokopiev A.A., Salimgaraeva R.V. Mathematical description of the chemistry of the wood acetylation process // Woodworking: technologies, equipment, management of the XXI century. 2023. P. 50–57.

В связи с повышением экологической осведомленности в последние годы исследования по классической консервации древесины с помощью опасных химикатов для пропитки были смещены в сторону более экологически чистых методов химической модификации с помощью органических молекул/полимеров. Процессы химической модификации основаны на замене или блокировке гидроксильных групп древесины обычно гидрофобными молекулами, что улучшает размерную стабильность, водоотталкивающие свойства и биологическую стойкость древесины [1].

Химическая модификация древесины для придания стабильности размеров и повышения долговечности является давно зарекомендовавшей себя областью исследований. Несмотря на то, что этот вопрос является предметом многочисленных публикаций, кинетике процесса модификации уделяется очень мало внимания. Древесина является сложным субстратом для проведения таких исследований из-за ее гетерогенной структуры и потому, что полимерные ОН-группы клеточной стенки проявляют различную реакционную способность из-за их химического строения [2–8].

Сложный состав и структура древесины не позволяют определять скорость реакции и константы массообмена глубоко внутри древесины. Такая информация необходима для успешного внедрения процесса ацетилирования древесины в производство как цельной древесины, так и древесно-полимерных композиционных материалов.

Ацетилирование заключается во введении ацетильных групп в состав химических компонентов древесины. В качестве ацетилирующих агентов для модифицирования древесины применяют уксусный ангидрид, кетен, уксусную кислоту и др. При ацетилировании древесины увеличивается ее объем, поскольку гидроксильные группы заменяются более крупными ацетильными [9].

В качестве реагента используется ледяная уксусная кислота. Ледяная уксусная кислота является органическим веществом и одной из многих видов уксусной (этановой) кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Исследованию вопросов математического описания химических процессов при пропитке древесины и последующей сушке посвящено большое количество работ отечественных и зарубежных авторов [10–13].

### Методы и материалы

Предметом настоящего исследования является математическая модель процесса ацетилирования березы ледяной уксусной кислотой.

В связи с малоизученностью процесса обработки древесины ледяной уксусной кислотой представлялось интересным исследовать кинетику ацетилирования.

Для исследования был использован шпон березы (размерами 30x30 мм), предварительно высушенный в вакуумно-сушильном шкафу Memmert 400 в течение 3 ч при температуре  $105 \pm 2$  °С. Далее образцы погружали в ледяную уксусную кислоту (ГОСТ 61–75, конц. 99 %), выдерживали в течение 24, 48 и 72 ч, после чего повторно сушили в печи с целью удаления остаточных продуктов реакции. Об эффективности ацетилирования судили по содержанию связанной уксусной кислоты в продуктах реакции. Содержание ацетильных групп в ацетилированной древесине определяли по массе обработанных образцов.

Реакция ацетилирования древесины протекает в стандартных условиях (при атмосферном давлении и комнатной температуре  $T = 20$  °С). Обработку кинетических данных проводили по уравнению Ерофеева – Колмогорова [14]:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln \tau + \ln K, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – степень превращения гидроксильных групп;

$n$  – эмпирический коэффициент, учитывающий число элементарных стадий при превращении зародыша в активно растущее ядро и число направлений, в которых растут ядра;

$\tau$  – время реакции, ч;

$K$  – константа скорости реакции.

Так как  $n < 1$ , это означает, что реакция ацетилирования лимитируется диффузией.

Степень превращения определяется как

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2}, \quad (2)$$

где  $P_1$  – содержание связанной ледяной уксусной кислоты в момент времени  $\tau$ , полученное из опыта;

$P_2$  – теоретически рассчитанное максимальное содержание связанной ледяной уксусной кислоты исходя из среднего содержания ОН-групп в компонентах древесины (при условии, что все гидроксильные группы будут проацетилированы).

Предварительные расчеты показали, что для березы  $P_2 = 57 \%$ .  
Результаты исследований представлены в таблице.

#### Результаты ацетилирования шпона березы в ледяной уксусной кислоте

Температура, °С	Продолжительность, ч	Содержание связанной ледяной уксусной кислоты, %	Степень превращения	$\ln [-\ln (1 - \alpha)]$	Константа скорости реакции, ч <sup>-1</sup>
20	24	5,4	0,10	-2,25	0,0011
	48	10,8	0,19	-1,56	
	72	16,0	0,28	-1,11	

В существующих условиях реакции наблюдалась линейная зависимость между  $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$  и  $\ln \tau$  (коэффициент корреляции составил 0,989–0,996).

По вычисленному значению константы скорости реакции оценивалась энергия активации процесса ацетилирования березового шпона ледяной уксусной кислотой с применением уравнения Аррениуса:

$$\ln K = \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где  $E_a$  – энергия активации, Дж/моль;

$R$  – молярная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К));

$T$  – температура, при которой протекает реакция, К;

$K$  – константа скорости реакции.

Энергия активации для березы составила 2,679 Дж/моль.

По полученным результатам можно сделать вывод, что имеется линейная зависимость значений степени превращения от содержания связанной ледяной уксусной кислоты в древесине (рисунок).

На третьи сутки степень превращения достигает 0,28. С целью интенсификации процесса ацетилирования можно применять выдержку при повышенной температуре [15].

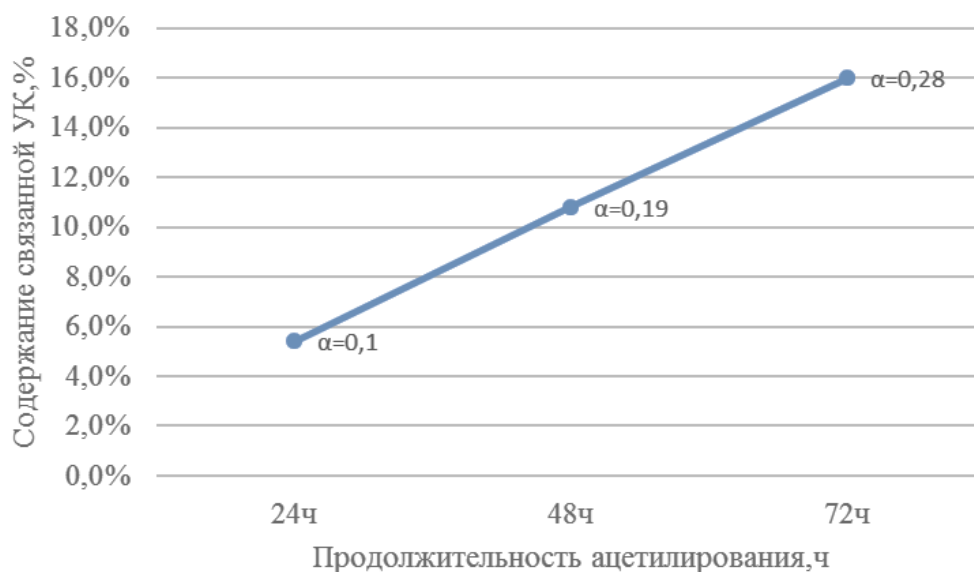


График зависимости содержания связанной ледяной уксусной кислоты от продолжительности ацетилирования и степени превращения

Таким образом, изучение кинетики ацетилирования древесины березы ледяной уксусной кислотой показывает, что замещение ОН-групп на ацетильные максимально происходит в течение 72 ч. Полученное по уравнению значение энергии активации свидетельствует о диффузионно-лимитируемом процессе реакции ацетилирования.

В ходе реализации математического описания процесса ацетилирования древесины березы путем выдержки в ледяной уксусной кислоте была доказана эффективность данного способа обработки древесного материала. Данное описание не ограничено конкретной породой древесины и может быть применено для любых сортов древесины. Было установлено, что полученные в результате математического описания химизма процесса ацетилирования данные об энергии активации и константе скорости реакции говорят о возможности рассмотрения данного способа в качестве метода предобработки как самих древесных материалов, так и наполнителей из древесины в производстве композиционных материалов. Перспективным направлением дальнейших исследований является определение наиболее подходящей температуры протекания реакции, позволяющей сократить продолжительность процесса ацетилирования древесины.

### Список источников

1. Mahmut Ali Ermeydan, Merve Cambazoğlua, Eylem D. Tomaka. A methodological approach to  $\epsilon$ -caprolactone modification of wood, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, Volume 42, 2022. Issue 4. <https://doi.org/10.1080/02773813.2022.2085747>.

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

3. A. Āboltniš, A. Morozovs. Modelling for Wood Modification. International Scientific Colloquium Modelling for Saving Resources Riga, May 17–18, 2001, 66–71.

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. Прокопьев А. А., Салимгараева Р. В., Сафин Р. Р. Снижение смачиваемости древесины путем ацетилирования // *Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века : труды XVII Междунар. евразийского симпозиума*. Екатеринбург, 2022. С. 60–65.

6. Сафин Р. Р., Салимгараева Р. В., Прокопьев А. А. Исследование гигроскопичности ацетилированного древесного шпона // *Новые материалы и перспективные технологии лесопромышленного комплекса : матер. Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых и студентов*. Воронеж, 2022. С. 86–91.

7. Прокопьев А. А., Саерова К. В., Сафин Р. Р. Древесина как наполнитель для композиционных материалов, способы ее предварительной обработки // *Актуальные проблемы лесного комплекса*. 2022. № 62. С. 321–324.

8. Саерова К. В., Мухаметзянова Г. Н., Прокопьев А. А. Изменение краевого угла смачивания древесины бука в зависимости от времени и способа обработки // *Актуальные проблемы лесного комплекса*. 2022. № 62. С. 328–331.

9. Huyen Thanh Vo , Chang Soo Kim , Byoung Sung Ahn , Hoon Sik Kim & Hyunjoon Lee (2011) Study on Dissolution and Regeneration of Poplar Wood in Imidazolium Based Ionic Liquids, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 31:2, 89–102.

10. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины осины ароматическими карбоновыми кислотами / А. В. Протопопов, В. В. Коньшин, Н. А. Чемерис, М. М. Чемерис // *Журнал общей химии*. 2011. Т. 81. Вып. 7. С. 1191–1194.

11. Ацетилирование сульфатного лигнина и древесины осины системой «уксусная кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин, В. Ю. Зонова, А. С. Рогова, О. Н. Тимакова, М. М. Чемерис // *Природные соединения и продукты питания. Ползуновский вестник*. 2013. № 1. С. 20–203.

12. M. Nabhani, A. Laghdar, and Y. Fortin (2010) Simulation of High-Temperature Drying of Wood // *Drying Technology*, 28: 1142–1147, 2010. P. 1142–1149.

13. S. Pang (2007) Mathematical Modeling of Kiln Drying of Softwood Timber: Model Development, Validation, and Practical Application, *Drying Technology: An International Journal*, 25:3, 421-431, DOI: 10.1080/07373930601183751.

14. Шабалин В. Г., Чемерис М. М., Коньшин В. В. // Некоторые кинетические закономерности ацетилирования древесины уксусной кислотой в присутствии тионилхлорида в среде ТФУК // ИВУЗ. Лесной журнал. 2004. № 1. С. 82–86.

15. Anil Kumar Sethy, Peter Vinden, Grigori Torgovnikov, Holger Militz, Carsten Mai, Lars Kloeser & Simon Przewloka (2012) Catalytic Acetylation of *Pinus radiata* (D. Don) with Limited Supply of Acetic Anhydride Using Conventional and Microwave Heating, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 32:1, 1–11. DOI: 10.1080/02773813.2011.573121.

### References

1. Mahmut Ali Ermeydan, Merve Cambazoğlua, Eylem D. Tomaka. A methodological approach to  $\epsilon$ -caprolactone modification of wood, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, Volume 42, 2022. Issue 4. <https://doi.org/10.1080/02773813.2022.2085747>.

2. Prokopiev A. A., Salimgaraeva, R. V., Safin R. R. Review of modern research in the field of acetylation // *Woodworking industry*. 2022. No. 2. Pp. 106–114. (in Russ.)

3. A. Aboltniš, A. Morozovs. Modeling for Wood Modification. International Scientific Colloquium Modeling for Saving Resources Riga, May 17-18, 2001. P. 66–71.

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. Prokopiev A. A., Salimgaraeva R. V., Safin R. R. Reducing the wettability of wood by acetylation // *Woodworking: technologies, equipment, management of the XXI century. Proceedings of the XVII International Eurasian Symposium*. Yekaterinburg, 2022. P. 60–65. (in Russ.)

6. Safin R. R., Salimgaraeva R. V., Prokopiev A. A. Study of the hygroscopicity of acetylated wood veneer / New materials and advanced technologies of the timber industry. materials of the All-Russian scientific-practical conference of young scientists and students. Voronezh, 2022. P. 86–91. (in Russ.)

7. Prokopiev A. A., Saerova K. V., Safin R. R. Wood as a filler for composite materials, methods of its pretreatment // *Actual problems of the forest complex*. 2022. No. 62. P. 321–324. (in Russ.)

8. Saerova K. V., Mukhametzyanova G. N., Prokopiev A. A. Changes in the wetting angle of beech wood depending on the time and method of processing // Actual problems of the forest complex. 2022. No. 62. Pp. 328–331. (in Russ.)
9. Huyen Thanh Vo , Chang Soo Kim , Byoung Sung Ahn , Hoon Sik Kim & Hyunjoo Lee (2011) Study on Dissolution and Regeneration of Pop-lar Wood in ImidazoliumBased Ionic Liquids, Journal of Wood Chemistry and Technology, 31:2, Pp 89–102.
10. Study of the kinetic regularities of the acylation reaction of aspen wood with aromatic carboxylic acids // A. V. Protopopov, V. V. Konshin, N. A. Chemeris, M. M. Chemeris / Journal of General Chemistry. 2011. V. 81. Issue. 7. Pp. 1191–1194. (in Russ.)
11. Acetylation of sulfate lignin and aspen wood by the system "acetic acid – thionyl chloride – trifluoroacetic acid" / D. D. Efryushin, V. V. Konshin, V. Yu. Zonova, A. S. Rogova, O. N. Timakova, M. M. Chemeris // Natural compounds and foodstuffs. Polzunovskiy Bulletin 2013, No. 1. P. 200–203. (in Russ.)
12. M. Nabhani, A. Laghdir, and Y. Fortin (2010) Simulation of High-Temperature Drying of Wood / Drying Technology, 28: 1142–1147, 2010. P. 1142–1149.
13. S. Pang (2007) Mathematical Modeling of Kiln Drying of Softwood Timber: Model Development, Validation, and Practical Application, Drying Technology: An International Journal, 25:3. P. 421–431. DOI: 10.1080/07373930601183751.
14. Shabalin V. G., Chemeris M. M., Konshin V. V. // Some kinetic patterns of wood acetylation with acetic acid in the presence of thionyl chloride in TFA medium // IVUZ. Forest Journal. 2004. No. 1. P. 82–86. (in Russ.)
15. Anil Kumar Sethy, Peter Vinden, Grigori Torgovnikov, Holger Militz, Carsten Mai, Lars Kloeser & Simon Przewloka (2012) Catalytic Acetylation of Pinus radiata (D. Don) with Limited Supply of Acetic Anhydride Using Conventional and Microwave Heating, Journal of Wood Chemistry and Technology, 32:1, 1–11. DOI: 10.1080/02773813.2011.573121.