На правах рукописи



Прокопьев Анатолий Алексеевич

ПРЕДОБРАБОТКА ДРЕВЕСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ АЦЕТИЛИРОВАНИЕМ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель:	доктор технических наук, доцент **Хасаншин Руслан Ромелевич**
Официальные оппоненты:	**Титунин Андрей Александрович**, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Костромской государственный университет», заведующий кафедрой лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств; **Абдрахманова Ляйля Абдулловна**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций.
Ведущая организация:	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова», г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится «21» декабря 2026 года в 11 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.312.10, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета А-330.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, кабинет А-330, Ученый совет.

В отзыве указывается фамилия, имя, отчество лица, предоставившего отзыв, его почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность с указанием структурного подразделения (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней), специальность по защите диссертации, дата визирования отзыва, печать организации.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=599786.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 года

Ученый секретарь
диссертационного совета  Екатерина Игоревна
Байгильдеева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время доля древесно-полимерных композитов (ДПК) демонстрирует стремительный рост на отечественном рынке. Согласно актуальным прогнозам аналитических агентств, к концу 2026 года объем рынка ДПК в России достигнет 47 млрд рублей. Дальнейшему расширению рынка способствуют растущий спрос на экологичные строительные материалы, развитие производства террасных досок и фасадных панелей, а также активное внедрение ДПК в автомобильной промышленности.

Древесина, используемая в качестве наполнителя, является возобновляемой, имеет широкий спектр применения, легко поддается обработке и относится к экономичному, доступному сырью. Однако древесина не лишена недостатков, для устранения которых используются различные методы предварительной обработки. Одним из наиболее перспективных направлений улучшения физико-механических свойств древесины является ацетилирование, заключающееся во введении ацетильных групп в состав химических компонентов материала. В качестве реагентов применяют преимущественно уксусный ангидрид. Однако его применение затруднено по ряду причин, в частности, оборот данного вещества строго ограничен и контролируется государством, а также его стоимость за единицу продукции настолько высока, что использование уксусного ангидрида в качестве реагента для предварительной обработки в производстве композиционных материалов не имеет экономической целесообразности.

В связи с этим актуальными являются исследования процессов ацетилирования древесины ледяной уксусной кислотой и разработка соответствующей технологии производства композиционных материалов, обеспечивающей улучшение их физико-механических и эксплуатационных характеристик.

Исследование проводилось в рамках хозяйственного договора № 9-23 от 31.01.2023 г. «Предобработка древесного наполнителя ацетилированием в производстве композиционных материалов» в рамках конкурса «ТехноСтарт», а также при соответствующей финансовой поддержке в рамках договора № 1098ГССС15-L/88711 от 09.09.2023 г. «Древесно-полимерные композиты на основе ацетилированного наполнителя» конкурса «Студенческий Стартап».

Степень разработанности темы. Вопросу создания композитов с древесным наполнителем и изучению их характеристик уделено внимание в работах Р.Р. Хасаншина, Л.А. Абдрахмановой, А.Е. Шкуро, M. Gindl, B. Lesar, M. Paulsson, V. Vek и др. Различным способам предварительной обработки древесины как наполнителя в производстве композиционных материалов посвящены работы А.А. Титунина, Р.Р. Сафина, Р.В. Салимгараевой, A. Ashori, H. Emperier, M. Khalifa, R. Kumar, L. Marsich и др. Изучением способов ацетилирования органических наполнителей, применяемых в композиционных материалах, занимались Д.Д. Ефрюшин, А.В. Протопопов, В.Г. Шабалин, F. Fodor, Y. Hasegawa, G. Alfredsen, R.M. Rowell, M. Inoue, J. Joeressen и др.

Цель и задачи исследования. Цель исследования заключается в разработке и научном обосновании технологии ацетилирования древесного наполнителя, которая позволит получать композиты с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Анализ современного состояния различных способов ацетилирования древесного наполнителя в производстве композиционных материалов, в том числе в зависимости от вида ацетилирующего агента.
2. Разработка математической модели процесса ацетилирования древесины ледяной уксусной кислотой.

3. Определение констант скорости химической реакции для решения математической модели процесса ацетилирования древесины.

4. Математическое моделирование и экспериментальные исследования процесса ацетилирования древесины с целью определения наиболее рационального режима обработки.

5. Исследование прочностных свойств фанеры на основе ацетилированной древесины.

6. Исследование физико-механических, эксплуатационных и реологических свойств древесно-полимерных композитов на основе ацетилированного древесного наполнителя.

7. Выполнение опытно-промышленной проверки результатов исследований и обоснование экономической целесообразности производства композитов с ацетилированным наполнителем.

Предмет и объект исследования. Предметом исследования является технология ацетилирования древесного наполнителя при производстве композиционных материалов, в том числе ДПК на основе полимерных вяжущих. Объектами исследования являются: шпон березы, ясеня, ольхи и сосны; древесная мука березы; композиты, получаемые из древесного шпона (фанера); ДПК на основе полиэтилена высокого давления и ацетилированного наполнителя.

Научная новизна результатов работы. В работе предложены научно-обоснованные технические и технологические решения по ацетилированию древесного сырья, используемого в производстве композиционных материалов:

1. Впервые ацетилирование ледяной уксусной кислотой предложено как метод предобработки древесного сырья в производстве композиционных материалов, экспериментально подтверждена зависимость между температурой, продолжительностью обработки и степенью ацетилирования древесного сырья.

2. Разработано математическое описание процесса ацетилирования древесины в ледяной уксусной кислоте, позволяющее определить продолжительность стадии пропитки, удаления продуктов реакции и избытков кислоты, а так же определить рациональные режимные параметры исследуемого процесса в зависимости от требуемой степени ацетилирования, отличающееся тем, что в его основу положено совместное решение системы дифференциальных уравнений сопряженного тепло- и массопереноса и кинетики химической реакции первого порядка, для которых впервые экспериментально определены физико-химические коэффициенты.

3. Впервые проведен сравнительный анализ свойств различных отечественных пород древесины с целью определения породы, наиболее подходящей для ацетилирования.

4. Впервые установлено влияние ацетилированного древесного наполнителя на физико-механические свойства (плотность, прочность при растяжении и изгибе, прочность по клеевому шву, ударная вязкость, адгезионные характеристики), эксплуатационные (водопоглощение, теплостойкость, морозостойкость, истираемость, стойкость пигментоокрашенных композитов к УФ-воздействию) и реологические (показатель текучести расплава) характеристики таких композиционных материалов, как фанера и ДПК.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в определении коэффициентов для решения математической модели процесса ацетилирования древесины: определены константы скорости химической реакции для различных температур ацетилирования, а также коэффициент зависимости образования ацетильных групп в целлюлозе от прироста массы. Адекватность

математической модели доказана экспериментально.

Практическая ценность работы заключается в создании наиболее универсальной по эксплуатационным свойствам рецептуры композита: установлено, что ацетилирование при 80 °С продолжительностью 4 часа позволяет увеличить степень наполнения полимера до 40 мас.% без ухудшения реологических параметров литья под давлением при производстве изделий из древесно-наполненных композитов; при этом водопоглощение композита снижается в 2,05 раза, морозостойкость увеличивается на 7 %, а сопротивление истираемости возрастает на 32 %. Предложенная технология производства ДПК внедрена на ООО «Синтездрев» (г. Альметьевск).

Методология и методы исследования. Методологическую основу исследования составляют теоретические и экспериментальные данные о механизме протекания реакции ацетилирования в среде ледяной уксусной кислоты при определенной температуре и продолжительности. В работе применяли методы математического и физического моделирования. Теоретической базой служили труды, посвященные свойствам древесины как наполнителя композиционных материалов и влиянию способов предварительной обработки наполнителя на эксплуатационные характеристики композита, а также исследованиям его физико-механических свойств. Эмпирическую основу работы составили результаты изучения физических и механических характеристик объекта исследования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Технология предварительной обработки древесного сырья ацетилированием в производстве композиционных материалов, обеспечивающая целевую степень ацетилирования древесного наполнителя.

2. Математическая модель ацетилирования древесного сырья, позволяющая рассчитывать режимы обработки под требуемую степень модификации материала.

3. Результаты исследования свойств ацетилированной древесины различных отечественных пород.

4. Результаты исследования прочностных характеристик фанеры на основе ацетилированной древесины.

5. Результаты исследования физико-механических, реологических и эксплуатационных свойств ДПК на основе ацетилированного древесного наполнителя.

6. Технологические рекомендации по промышленному использованию полученного композита на основе ацетилированного наполнителя и полиэтилена высокого давления.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Основные результаты диссертационной работы соответствуют п. 3 «Теория и методы воздействия техники и технологий на лесную среду в процессе лесовыращивания, заготовки и переработки древесного сырья» и п. 4 «Технология и продукция в производстве: лесохозяйственном, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах» из паспорта специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались:

- на международных научно-технических конференциях: «Лесной комплекс: состояние и перспективы развития» (Брянск, 2022-2025 гг.), «Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века» (Екатеринбург, 2022-2023 гг.), International Scientific Conference «Fundamental and Applied Scientific Research in the Development of Agriculture in the Far East» (AFE-2022) (Ташкент, 2023 г.), International Scientific Siberian Transport

Forum - TransSiberia 2023 (Новосибирск, 2023 г.), «Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса» (Екатеринбург, 2023 г.), «Современные энергосберегающие тепловые и массообменные технологии (сушка, тепловые и массообменные процессы) СЭТМТ - 2023» (Москва, 2023 г.), «Лес-2026» (Брянск, 2026 г.);

- на всероссийских конференциях: «Новые материалы и перспективные технологии лесопромышленного комплекса» (Воронеж, 2022 г.), «Транспорт и логистика: актуальные вопросы, проектные решения и инновационные достижения» (Красноярск, 2023 г.), «Лесоэксплуатация и комплексное использование древесины» (Красноярск, 2023 г.);
- на научных сессиях по технологическим процессам ФГБОУ ВО «КНИТУ» (Казань, 2022-2024 гг.).

Результаты исследований отмечены дипломом победителя научно-исследовательских проектов аспирантов ФГБОУ ВО «КНИТУ» «ТехноСтарт» (2022 г.), дипломом победителя в конкурсе «Студенческий Стартап» (2023 г.).

Личное участие автора заключается в выборе темы, формировании ключевых идей диссертации, постановке и решении теоретических, экспериментальных и прикладных задач. Благодаря организационно-техническому планированию были получены достоверные результаты, обобщенные в научных публикациях и докладах. В совместных работах автору принадлежат основные научные идеи.

Достоверность результатов исследования подтверждается методологическим анализом теоретических представлений о химических процессах, лежащих в основе ацетилирования древесных материалов, а так же согласованностью теоретических и экспериментальных результатов исследований; использованием аттестованных методов анализа и поверенного оборудования.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 18 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных изданиях из Перечня ВАК Минобрнауки России, 3 статьи в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus, 1 патент на изобретение (патент Российской Федерации № 2835017), 9 работ в прочих изданиях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста, включает 67 рисунков и 13 таблиц. Список литературы включает 150 наименований цитируемых работ, из них 97 источников на иностранных языках.

Благодарности. Выражается благодарность за консультационную помощь д.т.н., профессору, заведующему кафедрой «Архитектура и дизайн изделий из древесины» ФГБОУ ВО «КНИТУ» Сафину Руслану Рушановичу.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость, дана общая характеристика работы.

В первой главе приведен анализ современного состояния вопроса применения древесины в композиционных материалах. На основе аналитического обзора зарубежной и отечественной литературы изучено и проанализировано влияние ацетилирования на свойства как самой древесины, так и композиционных материалов на ее основе.

Во второй главе представлена разработанная математическая модель процесса ацетилирования древесины ледяной уксусной кислотой, позволяющая определить рациональные режимы данного процесса.

Математическая модель включает слеюдующие стадии процесса: 1) пропитка

древесного сырья ледяной уксусной кислотой; 2) ацетилирование древесного сырья с образованием ацетильных групп в структуре древесины; 3) вакуумно-конвективная сушка для удаления продуктов реакции и остатков ацетилирующего агента.

Для случая полного погружения образца скорость продвижения раствора в капилляре описывается соотношением:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{\alpha^* \cdot k \cdot R \cdot T_м \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\tau}}, \tag{1}$$

где α^* – это величина, которая определяется следующим образом:

$$\alpha^* = \frac{2\sigma_ж \cdot \cos\theta}{r_{кап} \cdot P + 2\sigma_ж \cdot \cos\theta}. \tag{2}$$

Величина, характеризующая смачивание пористой структуры древесного материала:

$$\cos\theta = 1 - \varphi_m \sqrt{\frac{1}{3(1 - C_{пов})\left(\frac{1}{h^2}\sqrt{\frac{2\sigma_ж}{\rho_ж g}} - \frac{1}{2}\right)}}. \tag{3}$$

Поверхностная пористость древесины связана с характеристиками структуры следующей зависимостью:

$$C_{пов} = 146(1 - 0{,}649\rho_{с.м}) - \frac{100}{\rho_{д.в}}. \tag{4}$$

Температурная зависимость константы скорости реакции будет иметь вид:

$$k = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}. \tag{5}$$

Уравнение для определения содержания ацетильных групп в целлюлозе:

$$\frac{dC_{ацет(цел)}}{d\tau} = k \cdot C_{ацет(цел)}. \tag{6}$$

Выражение для определения плотности древесины в процессе ацетилирования:

$$\rho_{расч} = \rho_{породы} \frac{dC_{ацет(цел)}}{d\tau}. \tag{7}$$

Для описания изменения во времени полей влажности и температуры по толщине материала воспользуемся уравнениями, предложенными в следующей форме:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = a_m\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right) + a_m\delta\left(\frac{\partial^2 T_м}{\partial x^2}\right); \tag{8}$$

$$\frac{\partial T_м}{\partial \tau} = a_m\left(\frac{\partial^2 T_м}{\partial x^2}\right). \tag{9}$$

Тогда граничные условия для решения дифференциальных уравнений (8) и (9) могут быть записаны в следующем виде:

$$j_{пов} - \beta \cdot (\rho_{рав} - \rho_п) = 0. \tag{10}$$

$$T_м(\tau; 0) = T_{нагр}. \tag{11}$$

Граничные условия для решения дифференциальных уравнений (8) и (9) на стадии понижения давления (вакуумирования) представим в виде выражений:

$$U_{пов} = a\left(\frac{p_п}{p_{нас}}\right)^n; \tag{12}$$

$$-\lambda \cdot \left.\frac{\partial T_м}{\partial x}\right|_{x=0} = j_{пов} \cdot r + T_{м.пов} \cdot c_п \cdot j_{пов} + \alpha \cdot (T_{м.пов} - T). \tag{13}$$

Тогда общее давление и температура в камере описываются дифференциальными уравнениями изменения давления и температуры пара, представленными в виде:

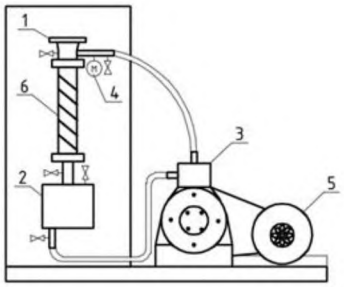
$$\frac{dP}{d\tau} = \frac{F_м \cdot R \cdot T}{V_{св} \cdot \omega} \cdot j_{пов} - P_m \cdot \left(\frac{Q_{с.п}}{V_{св}} - \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{d\tau}\right); \tag{14}$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \left[\frac{(\alpha F_м (T_{м.пов} - T) + c_п F_м j_п T_{пов} + K\Delta t F_н)R}{P\mu c_п V_{св}} - \frac{Q_{с.п}}{V_{св}}\right]T. \tag{15}$$

Для определения констант скорости химических реакций были проведены исследования кинетики ацеилирования в среде ледяной уксусной кислоты на установке для ацетилирования (рис. 1).



а)



б)

Рисунок 1 – Установка для ацетилирования: а) общий вид установки; б) схема установки: 1 – камера ацетилятора; 2 – сливной бак; 3 – вакуумный насос; 4 – манометр; 5 – электродвигатель; 6 – кабель для резистивного нагрева

Экспериментальная установка работает следующим образом. Древесину загружают в рабочую камеру ацетилятора 1 и с помощью системы вакуумирования 3 и 4 создают разрежение. Давление в камере можно контролировать с помощью манометра 4. Затем подают ацетилирующую смесь и включают систему наружного обогрева 6. Нагревание стальной камеры трубного типа происходит за счет резистивного нагрева.

Кинетика изменения константы скорости химической реакции от температуры ацетилирования в течение 4 часов, а так же результаты расчета представлены в таблице 1 и на рисунке 2а.

Таблица 1 – Расчет константы скорости химической реакции

Температура (Т, °С)	**Прирост массы (Δm_t,%)**	**Константа скорости реакции (k, $ч^{-1}$)**
60	6,5	0,0752
70	10,8	0,1410
80	16,0	0,2554

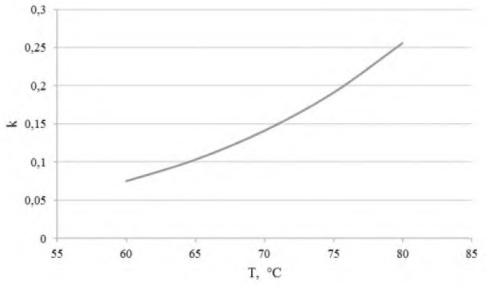
Далее за основу принимается уравнение Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (16)$$

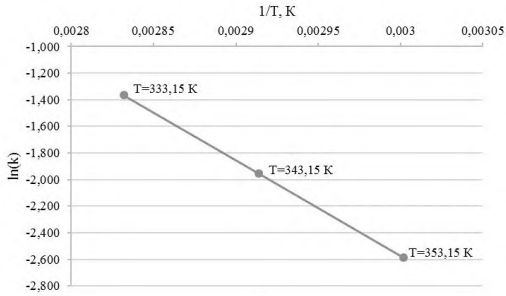
Необходимо определить параметры данного уравнения, а именно энергию активации E_a и предэкспоненциальный множитель А. Зная температуру обработки (в Кельвинах), а так же константу скорости реакции, можно рассчитать значения для построения линейной регрессии в координатах ln(k) от 1/T, на основе чего построен график (рис. 2б).

Для вычисления энергии активации использован метод наименьших квадратов для двух точек (60 °С и 80 °С). После расчетов энергия активации составила E_a=59930 Дж/моль, а предэкспоненциальный множитель составил $A=1{,}87 \cdot 10^8$ $ч^{-1}$. Полученные параметры позволяют рассчитать константу скорости реакции для любых температур обработки.

Для проверки математической модели на адекватность взят результат математического моделирования при температуре 80 °С, так как именно при данной температуре достигается целевой уровень ацетилирования в 16 % за кратчайшее время обработки. Полученные значения представлены на рисунке 3. В результате проверки сравнение расчетных значений с экспериментальными показало расхождение в пределах 8,5 %. Прирост массы в 16 % является целевым, так как такое количество ацетильных групп



а)



б)

Рисунок 2 – Зависимость константы скорости химической реакции от температуры обработки (а); линейная регрессия в координатах ln(k) от 1/T (б)

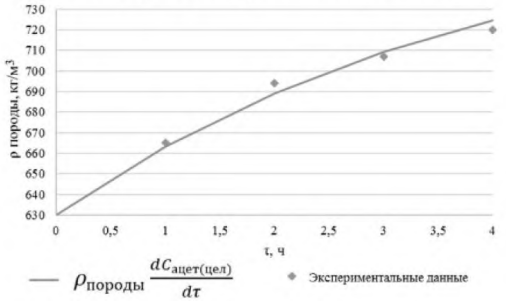


Рисунок 3 – Изменение плотности ацетилированной древесины при температуре 80°С в зависимости от продолжительности обработки

не вызывают деструкции кристаллических доменов целлюлозы и сохраняют механическую целостность микрофибриллярного каркаса. Композит на основе такого наполнителя сохраняет прочностные характеристики при одновременном улучшении эксплуатационных свойств.

<u>В третьей главе</u> описаны исследования древесины березы, сосны, ясеня и ольхи, прошедших ацетилирование с целью выявления наиболее подходящей породы древесины для данного способа модификации. Образцы шпона предварительно сушили до постоянной массы в вакуумно-сушильном шкафу Memmert 400 при 105 °С. Пропитку осуществляли ледяной уксусной кислотой при 60, 70 и 80 °С, выдерживая образцы в течение 4 часов.

Содержание ацетильных групп определяли по двум показателям: по изменению массы, которую устанавливали путем высушивания модифицированных образцов с последующим взвешиванием на лабораторных весах в сравнении с контрольными образцами, а так же фиксировали объемные изменения после сушки, замеряя толщину образцов с помощью электронного микрометра как ацетилированных, так и контрольных образцов различных пород древесины. С увеличением температуры обработки содержание ацетильных групп возрастает у всех представленных пород древесины, при этом для березы результаты оказались наиболее значимыми. Это может объясняться тем, что древесина березы обладает более высокой реакционной способностью благодаря диффузно-пористому строению, однородной структуре и высокой доступности целлюлоз, чьи гидроксильные группы легко вступают в реакцию с ледяной уксусной кислотой.

Содержание ацетильных групп определяли по двум показателям: по изменению

массы, которую устанавливали путем высушивания модифицированных образцов с последующим взвешиванием на лабораторных весах в сравнении с контрольными образцами, а так же фиксировали объемные изменения после сушки, замеряя толщину образцов с помощью электронного микрометра как ацетилированных, так и контрольных образцов различных пород древесины. С увеличением температуры обработки содержание ацетильных групп возрастает у всех представленных пород древесины, при этом для березы результаты оказались наиболее значимыми. Это может объясняться тем, что древесина березы обладает более высокой реакционной способностью благодаря диффузно-пористому строению, однородной структуре и высокой доступности целлюлоз, чьи гидроксильные группы легко вступают в реакцию с ледяной уксусной кислотой.

Выявлено, что с повышением температуры обработки наблюдается так же увеличение значений угла смачивания. Наименьшее значение зафиксировано у шпона березы. Последнее свидетельствует о высокой эффективности ацетилирования древесины березы и открывает возможность получения древесины с наилучшими гидрофобными характеристиками.

Образцы шпона четырех пород с различной степенью ацетилирования испытывались на влагопоглощение путем выдержки в эксикаторе в течение 28 суток с периодическим взвешиванием на лабораторных весах. В качестве влажной среды выступала дистиллированная вода. Выявлено, что с повышением температуры обработки шпона влагопоглощение образцов закономерно снижается. Наилучшие результаты при этом были зафиксированы для шпона березы, ввиду того что в процессе ацетилирования в полимерах древесины происходит замещение ацетильными группами, которые лишают молекулы воды возможности образовывать водородные связи.

Так как среди рассмотренных пород древесины наилучшие показатели после ацетилирования у березы, для спектрографических исследований была подготовлена березовая древесная мука. Наличие ацетильных групп в модифицированной муке устанавливали методом ИК-Фурье спектроскопии, используя спектрометр ФСМ1202. Для сравнительного анализа использовали два образца березовой древесной муки: необработанный (контрольный) и ацетилированный ледяной уксусной кислотой при температуре 80 °С в течение 4 часов. ИК-спектры образцов представлены на рисунке 5.

Сравнение полученных графиков позволяет заключить, что наличие ацетильных групп в модфицированной муке надежно фиксируется по характерным различиям спектров в интервале от 1500 до 2000 см$^{-1}$.

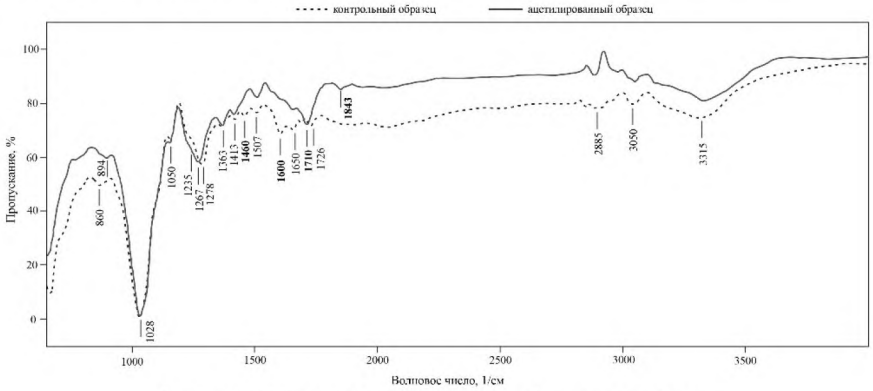


Рисунок 4 – Инфракрасные спектры образцов древесной муки березы

В ИК-спектрах обоих образцов присутствуют полосы поглощения, характерные для определенных групп целлюлозы и лигнина лиственных пород. Валентные колебания связей C=O сложноэфирных групп локализованы в интервале 1710-1740 $см^{-1}$. Контрольному образцу здесь соответствует полоса поглощения при 1726 $см^{-1}$. Широкая полоса поглощения с максимумом в районе 3315 $см^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями фенольных гидроксильных групп, участвующих в межмолекулярных водородных связях, а их деформационные колебания регистрируются при 1363 $см^{-1}$, что указывает на замещение гидроксильных групп.

У контрольного образца выделяется полоса поглощением около 1600 $см^{-1}$, которая относится к валентным колебаниям связи C=O паразамещенных фенолов G-колец лигнина, содержащих одну группу -OCH_3. В этом же диапазоне способны проявляться аналогичные колебания S-колец с двумя -OCH_3 группами. Можно предположить, что в ацетилированном образце указанная полоса маскируется широкой полосой поглощения с основным максимумом при 1710 $см^{-1}$.

В результате ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что ацетилирование древесной муки березы ледяной уксусной кислотой не затрагивает основную структуру лигнина, на что указывают интенсивные полосы поглощения углеводных групп, присутствующие с спектрах как контрольного, так и ацетилированного образцов. Вместе с тем, зафиксировано преобразование части функциональных групп целлюлозы, приводящее к образованию сложноэфирных групп.

В четвертой главе представлены результаты исследований композитных материалов, а именно образцов фанеры из ацетилированного шпона березы, а так же ДПК на основе ПВД и ацетилированной древесной муки.

Для изготовления образцов клееной фанеры был использован ацетилированный и необработанный шпон березы. Так же использовали древесную муку березы марки 180 по ГОСТ 16361-87, традиционно применяемую в производстве композитов и строительных материалов с полимерным связующим. Ацетилирование муки проводили в среде ледяной уксусной кислоты при 80 °C в течение 4 ч, после чего ее доводили до постоянной массы сушкой в вакуумно-сушильном шкафу Memmert 400 при 105 °C. Подготовленный таким образом наполнитель применяли для получения композиционных материалов. Контрольные образцы изготавливали на основе необработанной муки, предварительно высушенной до постоянной массы.

Результаты испытаний показали, что ацетилирование не оказывает негативного влияния на прочность при изгибе образцов фанеры. Небольшое улучшение прочности на сдвиг по клеевому шву можно объяснить снижением гигроскопичности шпона, что предотвращает гидролитическую деградацию клеевого шва, а также предварительным объемным расширением клеточной стенки, которое минимизирует внутренние напряжения набухания при нанесении клея и горячем прессовании.

Для исследований прочностных, физико-механических и эсплуатационных характеристик были получены по 5 образцов композитного материала с различным процентным содержанием ПВД/ДМ, мас.%: 80/20, 70/30; 60/40; 50/50; 40/60. Данная серия композитов изготавливалась из ацетилированной и немодифицированной древесной муки.

Проведенные исследования на определение плотности и твердости композитного материала показали, что данные параметры увеличиваются с повышением содержания наполнителя.

Испытания на предел прочности композитного материала при растяжении показали, что увеличение доли наполнителя закономерно приводит к снижению

прочности при растяжении, поскольку когезионная прочность полимерной матрицы превышает уровень адгезии на границе раздела фаз с древесиной, а испытания на прочность при изгибе продемонстрировали, что данный показатель зависит от прочности полимерной матрицы на сдвиг, на которую химическая модификация древесной муки практически не влияет.

Результаты экспериментальных исследований на определение водоголощения композитов на 28-е сутки представлены на рисунке 5.

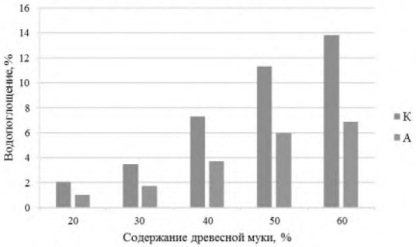


Рисунок 5 – Влияние концентрации и предварительной обработки для контрольных (К) и ацетилированных (А) составов ДПК на водопоглощение на 28-е сутки

Химическое замещение гидрофильных гидроксильных групп древесины на гидрофобные ацетильные устраняет основные центры сорбции воды. Так же улучшенная адгезия обеспечивает плотное облегание древесных частиц полимерной матрицей, ликвидируя микропустоты и капиллярные каналы на границе раздела фаз, через которые обычно проникает влага. Объемные ацетильные группы создают пространственный барьер, физически блокируя доступ молекул воды к любым оставшимся активным участкам наполнителя.

Результаты экспериментальных исследований на определение морозостойкости представлены на рисунке 6а.

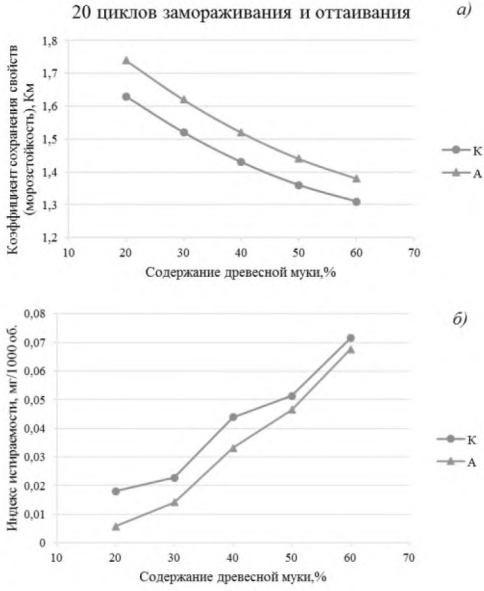


Рисунок 6– Влияние содержания обработанного древесного наполнителя на морозостойкость (а); индекс истираемости (б)

Морозостойкость образцов ДПК с ацетилированным наполнителем заметно выше, чем у контрольных образцов. Причина, по-видимому, в том, что при ацетилировании гидроксильные группы наполнителя заменяются ацетильными, что затрудняет проникновение воды в структуру материала.

Результаты испытаний по определеню индекса истираемости представлены на рисунке 6б. Ацетилирование создает прочную химическую связь, делает структуру композита монолитной и повышает твердость поверхности. В связи с этим абразиву требуется больше времени на послойное срезание самого композита.

Также были проведены исследования по определению ударной вязкости и температуры размягчения композита.

По полученным данным можно

сделать вывод, что ацетилированние древесной муки березы улучшает физико-механические и эксплуатационные характеристики композитов.

В пятой главе представлены результаты промышленной апробации способа получения полимерных композиционных материалов с предварительно ацетилированным наполнителем. Задача снижения себестоимости продукции и повышения физико-механических показателей композитов решалась путем применения полиэтилена высокого давления в качестве матричного полимера для древесно-наполненных композитов. Значительная плотность ПВД обеспечивает изделиям на его основе жесткость, механическую прочность, твердость и устойчивость к химическим воздействиям. Совокупность данных свойств делает ПВД перспективной матрицей для получения древесно-полимерных композитов, пригодных в том числе для эксплуатации в атмосферных условиях. Ввиду относительно низкой температуры переработки ПВД позволяет производить древеснонаполненные композиты методами экструзии и литья под давлением.

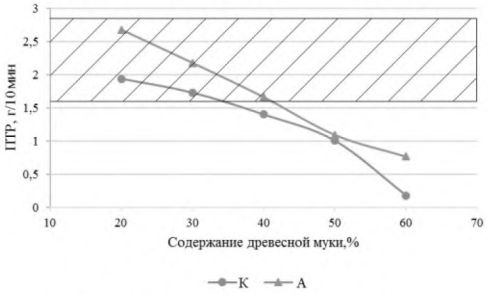


Рисунок 7 – Определение значений предельной текучести расплава

Показатель текучести расплава (ПТР) (рис. 7) является ключевой характеристикой термопластов. ПТР обратно пропорционален вязкости: высокий показатель означает низкую вязкость и отличную текучесть, что идеально для литья под давлением сложных тонкостенных изделий, тогда как низкий ПТР указывает на высокую вязкость и прочность расплава, что является предпочтительным для метода экструзии.

Установлено, что образцы с ацетилированной древесной мукой характеризуются более высокими значениями предела текучести расплава. Для исходного ПВД марки 10803-020 показатель ПТР лежит в пределах от 1,6 до 2,8 г/10 мин. По рисунку 7 видно, что три состава композита с ацетилированной мукой входят в данный промежуток, в то время как для немодифицированной муки подходящими являются только два состава. Наибольшие различия между составами с ацетилированным и необработанным наполнителем зафиксированы при 20 %-м и 60 %-м содержании древесной муки, тогда как при 50 %-м наполнении разница оказалась минимальной. Таким образом, наиболее универсальным составом является ДПК с содержанием ацетилированной древесной муки до 40 мас. %. Так же были исследованы адгезионные свойства поверхности композиционного материала и определены значения коэффициента относительной яркости у композитов с пигментами в дозировке 1 мас.%. после 10-ти суток УФ-обработки. Для оценки экономической эффективности в качестве композиционного материала на основе ацетилированной древесины рассмотрен древесно-полимерный композит в виде напольной доски. Сравнение проводилось с аналогичной продукцией отечественного и зарубежного производства, где в качестве наполнителя применялась немодифицированная древесная мука березы. По разработанной технологии стоимость полученного ДПК составила 347 руб. за кг, тогда как стоимость отечественного аналога составляет 350 руб. за кг, зарубежного аналога − 381 руб. за кг.

В приложении представлены: акт внедрения, патент и дипломы победителя

конкурсов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ современных исследований, посвященных технологии ацетилирования древесины. Сравнительный анализ существующих способов ацетилирования выявил, что применение ледяной уксусной кислоты в качестве ацетилирующего агента изучено недостаточно, и ее применение является перспективным и экономически оправданным методом модификации древесного наполнителя.

2. Разработана математическая модель процесса ацетилирования древесины ледяной уксусной кислотой, учитывающая влияние температуры и продолжительности обработки на изменение степени модификации материала.

3. В результате исследования процесса ацетилирования были получены константы скорости химической реакции для разных температур обработки древесины березы: 0,0752 $ч^{-1}$ для температуры 60 °С; 0,1410 $ч^{-1}$ для температуры 70 °С; 0,2554 $ч^{-1}$ для температуры 80 °С.

4. В результате математического моделирования и экспериментальных исследований разработан технологический режим ацетилирования древесины, позволяющий достичь целевую степень ацетилирования в 16 % при температуре обработки 80 °С и продолжительностью 4 ч. В результате ацетилирования четырех пород древесины, а именно березы, сосны, ясеня и ольхи, были определены значения влагопоглощения, угла смачивания, подтверждено наличие ацетильных групп в древесине после обработки. Установлено, что наиболее подходящей для ацетилирования является древесина березы.

5. Исследованы прочностные характеристики фанеры на основе ацетилированной березы. Результаты показали, что использование шпона модифицированной березы не оказывает негативного влияния на прочность клеевого шва и прочность на изгиб образцов фанеры.

6. В результате исследования физико-механических, эксплуатационных и реологических свойств композиционных материалов на основе ПВД и модифицированной древесной муки было определено, что предварительное ацетилирование дает возможность довести содержание наполнителя до 40 мас.%, не нарушая технологических режимов литья под давлением при изготовлении изделий из древесно-наполненных композитов. По сравнению с контрольным составом, водопоглощение данного композита на 28-е сутки становится в 2,05 раза ниже, показатель истираемости ниже на 32 %, показатель морозостойкости повышается на 7 %. При этом показатель прочности на растяжение увеличился на 14 %, а испытания на прочность при изгибе показали сопоставимые значения.

7. Определены сферы применения ДПК на основе ацетилированного наполнителя. Разработана технология изготовления древесно-полимерных композитов для использования в строительной отрасли, в частности, для применения в условиях воздействия окружающей среды. Добавление 1 мас.% органических пигментов обеспечивает получение композиций разнообразной цветовой гаммы, при этом материал демонстрирует сохраняемость цвета при УФ-излучении. В результате технико-экономического анализа себестоимость 1 кг композита составила 347 руб./кг, что сопоставимо со стоимостью отечественного аналога и на 8 % дешевле зарубежного аналога, представленных на отечественном рынке.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования. Дальнейшее развитие темы заключается в исследовании влияния каталитических добавок на кинетику процесса ацетилирования древесины в среде ледяной уксусной кислоты.

Основные обозначения: ДМ – древесная мука; $\cos\theta$ – величина, характеризующая

смачивание пористой структуры древесного материала; $С_{пов}$ – поверхностная пористость древесины; e – число Эйлера; τ – время реакции, ч; k – константа скорости реакции, $ч^{-1}$; $Е_а$ – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; A – предэкспоненциальный множитель, $ч^{-1}$; T – температура, при которой протекает реакция, К; $С_{ацет(цел)}$ – содержание ацетильных групп в целлюлозе; $\rho_{расч}$ – расчетная плотность ацетилированной древесины, $кг/м^3$; $\rho_{породы}$ – исходная плотность древесины конкретной породы, $кг/м^3$; U – влагосодержание материала, %; a_m – коэффициент массопроводности, $м^2/ч$; x – координата по толщине образца, м; δ - коэффициент термовлагопроводности, 1/К; $Т_м$ – температура материала, К; $a_т$ – коэффициент температуропроводности, $м^2/ч$; $j_{пов}$ – поток влаги с поверхности материала, $кг/(м^2 \cdot ч)$; β – коэффициент массоотдачи, м/ч; $U_{пов}$ – равновесное влагосодержание на поверхности материала, %; λ – коэффициент теплопроводности материала, Вт/(м·К); r – удельная теплота парообразования, Дж/кг; α – коэффициент теплоотдачи, $Вт/(м^2 \cdot К)$.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендуемых ВАК Минобрнауки России:

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

2. Прокопьев, А.А. Исследование свойств ацетилированной древесины / А.А. Прокопьев, Р.В. Салимгараева, Р.Р. Сафин // Деревообрабатывающая промышленность. – 2023. – №1. – С. 86-91.

3. Прокопьев, А.А. Исследование свойств древесно-полимерных композитов на основе ацетилированного древесного наполнителя / А.А. Прокопьев, Р.В. Салимгараева, Р.Р. Сафин // Системы. Методы. Технологии. – 2023. – № 2 (58). – С. 99-106.

4. Прокопьев, А.А. Эксплуатационные характеристики древесно-полимерных композитов на основе ацетилированного древесного наполнителя / А.А. Прокопьев, Н.Р. Галяветдинов, Р.Р. Сафин // Лесной журнал. – 2024. – № 4 (400). – С. 147-158.

5. Прокопьев, А.А. Фотостабильность пигментированных полимерных композитов с ацетилированным древесным наполнителем / А.А. Прокопьев, Р.Р. Хасаншин, Н.Р. Галяветдинов// Деревообрабатывающая промышленность. – 2026. – №2. – С. 43-49.

Статьи в научных изданиях, сборниках научных трудов и материалов конференций, индексируемых базой данных Scopus:

6. Safin, R.R. Preacetylation of wood filler in composite materials production // R.R. Safin, A.A. Prokopiev, R.V. Salimgaraeva / Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – V. 2373. – P. 22065.

7. Efremov, D. Chemical modification of wood veneer by acetylation and furfurylation to determine strength properties // D. Efremov, K. Saerova, A. Prokopiev, R. Safin, A. Shageeva / E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 402. – P. 14022.

8. Prokopiev, A. Solid wood processing with acetic acid when creating elements of automotive interior // A. Prokopiev, R. Salimgaraeva, R. Safin / E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 371. – P. 04024.

Патент:

9. Пат. № 2835017 Российская Федерация, МПК C08L 23/06, C08L 97/02. Способ получения древесно-полимерного композиционного материала / А.А. Прокопьев, Р.Р. Сафин, Р.В. Салимгараева, Н.Р. Галяветдинов; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – № 2024122328: заявл. 06.08.2024: опубл. 20.02.2025.

Труды в прочих изданиях:

10. Прокопьев, А.А. Древесина как наполнитель для композиционных материалов,

способы ее предварительной обработки / А.А. Прокопьев, К.В. Саерова, Р.Р. Сафин // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2022. – № 62. – С. 321-324.

11. Прокопьев, А.А. Исследование гигроскопичности ацетилированного древесного шпона / Р.Р. Сафин, Р.В. Салимгараева, А.А. Прокопьев // Новые материалы и перспективные технологии лесопромышленного комплекса: Материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и студентов, Воронеж, 25 мая 2022 года. – Воронеж: Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, 2022. – С. 86-91.

12. Прокопьев, А.А. Снижение смачиваемости древесины путем ацетилирования / А.А. Прокопьев, Р.В. Салимгараева, Р.Р. Сафин // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века: Труды XVII Международного Евразийского симпозиума, Екатеринбург, 13–16 сентября 2022 года. – Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2022. – С. 60-65.

13. Прокопьев, А.А. Обзор композитных материалов на основе полимера и обработанного древесного наполнителя для автомобилестроения / А.А. Прокопьев, Р.Р. Сафин, А.В. Егорова // Транспорт и логистика: актуальные вопросы, проектные решения и инновационные достижения: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, Красноярск, 21 октября 2022 года. – Красноярск: Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 2023. – С. 55-61.

14. Прокопьев, А.А. Определение биостойкости ацетилированной древесины / А.А. Прокопьев, Р.В. Салимгараева // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2023. – № 63. – С. 363-365.

15. Прокопьев, А.А. Определение эффективности ацетилирования березового шпона / А.А. Прокопьев, Р.Р. Сафин, Р.В. Салимгараева // Лесоэксплуатация и комплексное использование древесины: Сборник статей Всероссийской научно-практической конференции, Красноярск, 24 марта 2023 года. – Красноярск: Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 2023. – С. 54-59.

16. Прокопьев, А.А. Математическое описание химизма процесса ацетилирования древесины / А.А. Прокопьев, Р.В. Салимгараева // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века: Труды XVIII Международного евразийского симпозиума, Екатеринбург, 20–22 сентября 2023 года. – Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2023. – С. 50-57.

17. Прокопьев, А.А. Оценка технологичности и качества окрашивания полимерного композита с модифицированным древесным наполнителем / А.А. Прокопьев, Р.Р. Хасаншин, С.Р. Волков // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2025. – № 68. – С. 297-299.

18. Прокопьев. А.А. Сравнительный анализ метода ацетилирования с другими способами модификации древесины / А.А. Прокопьев, Р.Р. Хасаншин, П.А. Сергеев // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2026. – № 69. – С. 319-322.

Заказ № Тираж 100 экз.
Офсетная лаборатория КНИТУ, 420015, Казань, К. Маркса, д.68