UNIWERSYTET PRZYRODNICZY W POZNANIU
WYDZIAŁ TECHNOLOGII DREWNA

Joanna Siuda

CHARAKTERYSTYKA ODDZIAŁYWAŃ CHEMICZNYCH TRIALKOKSYSILANÓW Z MATERIAŁEM LIGNOCELULOZOWYM NA PRZYKŁADZIE DREWNA DĘBU (*Quercus* spp.) W ZALEŻNOŚCI OD ZMIENNYCH WARUNKÓW PRZEBIEGU REAKCJI

Rozprawa doktorska
napisana pod kierunkiem
Prof. dra. hab. inż. Bartłomieja Mazeli
oraz
dra. inż. Waldemara Perdocha

Poznań 2019

STRESZCZENIE

Z punktu widzenia wykorzystania surowców lignocelulozowych, ważnym problem jest ich wysokie powinowactwo do wody. W szczególności dotyczy to celulozy, a tym samym drewna. Wśród metod zmniejszających hydrofilowy charakter takich surowców, ważną rolę odgrywa silanizacja, jako metoda modyfikacji drewna, szeroko opisana w literaturze fachowej. Jak wynika z głębszej analizy przedmiotu, nie bez znaczenia pozostaje kwestia warunków reakcji silanizacji, tj. obecność i rodzaj katalizatora, pH środowiska reakcji, czy zawartość wody w samym materiale. Szczególnym przypadkiem surowca lignocelulozowego jest drewno archeologiczne o zniszczonej strukturze anatomicznej i odmiennym względem drewna współczesnego, udziałem podstawowych składników strukturalnych ściany komórkowej. W pracy poruszono zatem dwa powiązane ze sobą wątki badawcze: naukowy i utylitarny. Ten pierwszy dotyczył samego mechanizmu reakcji silanizacji drewna ze szczególnym uwzględnieniem jego podstawowych składników strukturalnych: celulozy i ligniny. Celem była ocena skuteczności procesu silanizacji w zależności od rodzaju silanu i katalizatora. Oceny tej dokonano przy pomocy analizy chemicznej FT-IR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR, AAS produktów reakcji.

Drugi zaś wątek dotyczył możliwości wykorzystania silanizacji w konserwacji drewna archeologicznego, w kontekście jego stabilizacji wymiarowej. Wytypowany w toku analiz chemicznych optymalny wariant silanizacji, został zweryfikowany między innymi poprzez wyznaczenie współczynnika stabilizacji wymiarowej drewna. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, że najwyższą efektywność silanizacji celulozy zapewnił metylotrimetoksysilan w obecności acetyloacetonianu glinu. Lignina zaś, zgodnie z postawioną hipotezą badawczą, nie wymagała obecności katalizatora. Większa reaktywność ligniny w porównaniu z celulozą, była spowodowana między innymi obecnością grup hydroksylowych przy ugrupowaniach fenolowych, które charakteryzowały się większą kwasowością niż w celulozie. Ponadto amorficzna struktura ligniny oraz rozmiar cząsteczki MTMOS sprzyjały dyfuzji czynnika silanizującego, w głąb zniszczonej tkanki drzewnej, w której dominował udział ligniny względem celulozy. Rozbudowany „szkielet krzemoorganiczny” zastępujący zdegradowaną tkankę zapewnił tym samym uzyskanie wysokiego współczynnika stabilizacji wymiarowej.

Chemical interactions of trialkoxysilanes with lignocellulosic material (*Quercus* spp.) depending on the variable reaction conditions.

The use of lignocellulosic materials is limited by their high affinity for water. In particular, it concerns cellulose and wood. Among the methods that reduce the hydrophilic nature of such raw materials, silanization plays an important role as a method of wood modification. Silanization is widely described in the literature. The issue of the silanization reaction conditions i.e. the presence and type of catalyst, the pH of the reaction medium, and the moisture content in the material are very important and significant. A special case of lignocellulosic material is archaeological wood with damaged anatomical structure. Archeological wood is different from modern wood, involving the basic structural components of the cell wall.

The study touched on two related research topics: scientific and practical. The first one concerned the mechanism of wood silanization reaction with particular emphasis on its basic structural components: cellulose and lignin. The aim was to evaluate the efficiency of the silanization process depending on the type of silane and catalyst. This evaluation was done by chemical analysis of FT-IR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR, and AAS reaction products.

The second issue concerned the possibility of using silanization in conservation of archaeological wood in the context of its dimensional stability. According to results of chemical analyses, the optimal variant of silanization was selected and wood dimensional stabilization coefficent was determined. It was found that the highest efficiency of silanization of cellulose was provided by methyltrimethoxysilane in the presence of aluminum acetylacetonate. Lignin, according to the research hypothesis, did not require the presence of a catalyst. The greater reactivity of lignin compared to cellulose was caused, by the presence of hydroxyl groups on phenolic moieties, which were characterized by higher acidity than in cellulose. In addition, the amorphous structure of lignin and the size of the MTMOS molecule favored the diffusion of the silanizing agent, deep into the damaged wood tissue. The extensive "organosilicon skeleton" replacing degraded tissue ensured a high rate of dimensional stability.