

УДК 678.5

АЦЕТОБУТИРАТ ЦЕЛЮЛОЗИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ ПОЛІМЕР З ВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ

Студент Кислий В.В. доцент, к.т.н. Дейкун І.М.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Анотація. Розглянуто технологію одержання, властивості та застосування похідного природного полімеру целюлози - ацетобутирату целюлози, що одержують модифікуванням целюлози ангідридами оцтової та масляної кислот.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: АЦЕТОБУТИРАТ ЦЕЛЮЛОЗИ, ОЦТОВИЙ АНГІДРИД, МАСЛЯНИЙ АНГІДРИД

CELLULOSE ACETOBUTYRATE AS A PROMISING POLYMER FROM RENEWABLE RAW MATERIALS

Student Kyslyi V.V., Associate professor, PhD Deikun I.M.

National Technical University of Ukraine

«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

Abstract: The technology of retention, properties and application of a derivative of natural cellulose polymer - cellulose acetobutyrate, obtained by modification of cellulose with anhydrides of acetic and butyric acids, are considered

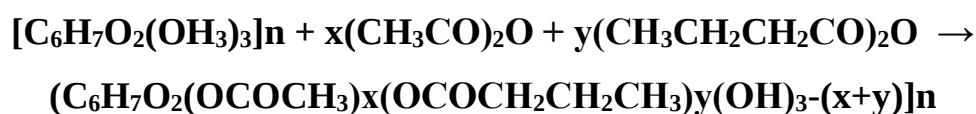
KEYWORDS: CELLULOSE ACETOBUTYRATE, ACETIC ANHYDRIDE, BUTYRIC ANHYDRIDE

Переробка відновлюваних ресурсів і біомаси на стійкі матеріали є важливим кроком до зменшення залежності від вичерпних природних ресурсів, особливо у виробництві полімерних матеріалів.

Целюлоза, як природний полімер, на сьогодні знаходить дедалі більше застосування для виробництва широкого спектру матеріалів: хімічних волокон, лаків, фарб, плівок, пластичних мас та ін. Використання целюлози для синтезу має низку переваг завдяки унікальним властивостям природної сировини, таким як стереорегулярність будови, гідрофільність, біосумісність, біорозкладність, поліфункціональність та здатності сприяти розв'язанню екологічних проблем, пов'язаних з виробництвом та використанням полімерних матеріалів.

Змішані похідні целюлози, що містять різні функціональні групи в одній макромолекулі, є перспективними матеріалами з розширеним спектром фізико-хімічних властивостей. Поєднання різних функціональних груп у макромолекулі целюлози дозволяє оптимізувати характеристики полімерів залежно від вимог використання.

Ацетобутират целюлози (АБЦ) є змішаним ефіром целюлози, який одержують естерифікацією целюлози ангідридами оцтової та масляної кислот за присутності кислотного каталізатора - сірчаної кислоти:



Технологія одержання АБЦ включає наступні стадії: активація целюлози, естерифікація целюлози, гідроліз надлишкових ангідридів, висадження і промивання, сушіння, подрібнення й пакування ацетобутирату целюлози (рис.).



Рисунок - Технологічна схема виробництва ацетобутирату целюлози

Активация целлюлози. Оптимальними умовами для активації целюлози є тривалість обробки 1,5-2 години за температури 20-40 °С; концентрація оцтової кислоти 30-30%; модуль ванни 5:1; тривалість перемішування в апараті періодичної дії 1,5-2 години. У процесі активації волокна целюлози набухають, що полегшує проникнення реагентів у її структуру.

Етерификация. Активовану целюлозу перемішують із сумішшю ангідридів оцтової та масляної кислот і сірчаною кислотою в лопатевому змішувачі періодичної дії. Співвідношення реагентів: 1:2 (ацетатного ангідриду) та 1:1 (масляного ангідриду), каталізатор – 1–2% сірчаної кислоти від маси целюлози. Під час перемішування відбувається етерифікація целюлози. Реакція має екзотермічний характер, і температура суміші підвищується до 50–60 °С. Якщо не застосовувати охолодження, температура може зрости до 70–80 °С, що призводить до часткової деструкції целюлози та зниження молекулярної маси продукту. Тому перемішування проводять протягом 3–5 годин за температури 40–60 °С, використовуючи водяну сорочку для охолодження. Під час утворення АБЦ поступово розчиняється в оцтовій кислоті. Оптимальний час етерифікації становить 3–5 годин за температури 40–60 °С, що забезпечує ступінь заміщення 200–290.

Гідроліз надлишкових ангідридів. Після етерифікації до реакційної суміші додають воду (10–15% від об'єму) для гідролізу залишкових ангідридів.

Процес проводять у тому ж реакторі за температури 40–50 °С протягом 30–60 хвилин із перемішуванням. У результаті утворюються оцтова та масляна кислоти, а реакція естерифікації припиняється.

Висадження і промивання. Після висадження АБЦ осідає у вигляді волокнистого осаду. Осад відфільтровують у центрифугі і промивають водою до нейтральної реакції промивних вод. Якщо суміш має кислотну реакцію через залишки сірчаної кислоти, її нейтралізують слабким розчином NaOH (0,1–0,5%) до $\text{pH}=7\pm0,5$.

Сушіння. Очищений АБЦ віджимають у гідравлічному пресі при надлишковому тиску 15–20 кгс/см² до вмісту води 20–30%. Потім продукт сушать у пневматичній сушарці гарячим повітрям при температурі 60–80 °С протягом 4–6 годин до вологості не більше 2–3%.

АБЦ є твердою речовиною білого або кремового кольору, без запаху, порошкоподібною, волокнистою чи гранульованою з насипною щільністю 300–600 кг/м³. Розчини АБЦ в органічних розчинниках (ацетон, етилацетат, толуол) характеризуються середньою в'язкістю, яка залежить від молекулярної маси та концентрації.

За кімнатної температури АБЦ стійкий до дії розбавлених кислот і лугів, однак при нагріванні до температури більше 100 °С з концентрованими реагентами відбувається деструкція глікозидних зв'язків. Ефективними інгібіторами термоокислювальної деструкції АБЦ є антиоксиданти - феноли. При нагріванні сухого АБЦ вище 150 °С погіршується його розчинність у органічних розчинниках через часткову деструкцію. Температура розкладу АБЦ, за якої відбувається термічний розпад із виділенням оцтової та масляної кислот, а також вуглекислого газу складає близько 200–220 °С.

АБЦ нерозчинний у воді, етанолі, висококиплячих спиртах і нейтральних розчинниках, проте добре розчиняється в органічних розчинниках середньої полярності. АБЦ має гарні плівкоутворювальні властивості. З розчинів АБЦ

утворюються прозорі, гнучкі та міцні плівки, стійкі до ультрафіолетового випромінювання та пожовтіння, які зберігають еластичність навіть за низьких температур.

АБЦ застосовується в різних галузях промисловості: у лакофарбовій промисловості як основа для високоякісних покриттів (автомобільні лаки, захисні покриття для деревини та металу), що надають блиск, стійкість до подряпин і атмосферних впливів; як компонент термопластичних композицій для підвищення гнучкості та ударної міцності; у виробництві плівок і тонких листів для пакування чи декоративних цілей; у косметичній промисловості як плівкоутворювальна добавка до лаків для нігтів завдяки швидкому висиханню та стійкості до вологи; для виготовлення клеїв і герметиків, де потрібна висока адгезія до різних поверхонь. Очищений АБЦ із низьким вмістом домішок використовується в спеціальних покриттях для електроніки та оптичних виробів.

Список літератури

1.Heinze, T., & Liebert, T. (2001). Unconventional methods in cellulose functionalization. *Progress in Polymer Science*, 26(9), 2001, p. 1689–1762. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00022-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00022-3)

2.Biocomposites of Cellulose Acetate Butyrate with Modified Hemp Cellulose Fibres [Sirisart Ouajai](#), [Robert A. Shanks](#) *Macromolecular materials and Engineering Volume 294, Issue3* 2009 P. 213-221 <https://doi.org/10.1002/mame.200800266>

3.Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., & Bohn, A. (2005). *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358–3393.

4.Барбаш В.А., Дейкун І.М. *Хімія рослинних полімерів/ Навчальний посібник*. За редакцією В.А. Барбаша. Київ: «Каравела», 2018.- 440 с.