

Материалы Всесоюз. науч.-техн. конф., Гродно, 1979. - Минск, 1979. - С. 188-189. [10]. Nakagami T., Amimoto H., Yokota T. Esterification of wood with unsaturated carboxylic acids. 1. Preparation of several woodesters by the TFAA method // Bull. Kyoto Univ. Forests. - 1974. - № 46. - P. 217-224. [11]. Pat. 3554775 USA. Production of cellulose esters / D. Abson, R.P. Taylor. [12]. Shiraishi N. и др. Thermal softening and melting of esterified wood prepared in an N_2O_4 - DMF cellulose solvent medium // J. Appl. Polymer Sci. - 1979. - Vol. 24. - N 12. - P.2361-2368.

Поступила 26 сентября 1996 г.

УДК 661.728.82

*М. М. ЧЕМЕРИС, Н. П. МУСЬКО, О. Л. МАЛИКОВА,
Н. А. ЧЕМЕРИС, Д. В. БАБУШКИН*

НИИ древесных термопластиков при Алтайском государственном университете
Алтайский государственный университет

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ АЦИЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Отработаны условия получения сложных эфиров целлюлозы из ацилированной древесины. Изучены закономерности изменения выхода и свойств полученных продуктов от условий ацилирования древесины и выделения эфиров целлюлозы.

The conditions of producing cellulose esters from acylated wood have been worked out. The regularities of changing the yield and properties of the products obtained depending on the conditions of wood acylation and release of cellulose esters have been studied.

Среди множества полимерных материалов, нашедших в настоящее время промышленное применение, целлюлоза и ее производные занимают особое место. Это объясняется их неограниченной сырьевой базой и ценными свойствами изделий, вырабатываемых из целлюлозы и ее производных.

В настоящее время при производстве эфиров целлюлозы используют целлюлозу, предварительно выделенную из древесины, или хлопковое волокно. Разработка и реализация на практике методов получения эфиров целлюлозы непосредственно из древесины позволит избавиться от сложных технологических операций, связанных с производством целлюлозы.

Попытки осуществления процесса прямого выделения эфиров целлюлозы из древесины предпринимались уже давно, но только в последние годы появились работы американских и японских ученых, показывающие возможность получения сложных эфиров целлюлозы из древесины с количественным выходом [1,2]. По их данным при прямом ацетилировании древесины уменьшается расход энергии, меньше загрязняется окружающая

среда, а также увеличивается на 10 % выход ацетата целлюлозы, который может быть использован в производстве трикотажных изделий, фильтров для сигарет и пленок для упаковки.

В предыдущем исследовании (см. с. 83 – 89) было показано, что при глубоком ацилировании лигноцеллюлозных материалов получают продукты с высоким содержанием связанных кислот, растворимые в органических растворителях.

С учетом различной растворимости ацилированных компонентов древесины в органических растворителях были отработаны условия их разделения.

Для выделения эфиров целлюлозы использовали предгидролизованную древесину, ацилированную по методике, изложенной выше (см. с. 83 – 89).

Навеску измельченной ацилированной древесины (0,5 г) помещали в коническую плоскодонную колбу с притертой пробкой. В колбу заливали 75 мл растворителя (хлороформ – спирт в соотношении 9 : 1) и содержимое колбы непрерывно перемешивали в течение 1,5 ч. После отстаивания в течение 0,5 ч содержимое отфильтровывали на стеклянном фильтре Шотта (пор. 100). Фильтрат помещали в круглодонную колбу и избыток растворителя отгоняли. Полученный вязкий раствор по каплям высаживали в этиловый спирт (50 мл), выпавший осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре Шотта (пор. 100), промывали этиловым спиртом (10 мл) и сушили на воздухе.

Продукт, нерастворимый в этиловом спирте, представляет собой волокнистый материал и может быть идентифицирован как ацетат целлюлозы. ИК-спектр полученного продукта содержит интенсивные полосы в области 1740 см^{-1} , 1370 см^{-1} , 1220 см^{-1} , 600 см^{-1} , характерные для С=О - групп сложных эфиров. Практически отсутствует поглощение в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, соответствующей поглощению гидроксильных групп, включенных в водородную связь. Незначительные колебания в области 1450 см^{-1} , 1500 см^{-1} , 1600 см^{-1} свидетельствуют о наличии остаточного лигнина.

В ИК-спектре продукта, выделенного из раствора этилового спирта, присутствуют интенсивные полосы в области $1450\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, характерные для ароматических соединений, также наблюдается полоса средней интенсивности в области $3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, отвечающая колебаниям ОН-групп, и полоса средней интенсивности в области 1740 см^{-1} , свойственная колебаниям карбонильных групп.

При выделении сложных эфиров целлюлозы из модифицированной древесины их выход и основные характеристики существенным образом будут зависеть от условий ацилирования. Для получения эфиров целлюлозы с высокой степенью замещения необходимо провести исчерпывающее ацилирование древесины с разрушением ее морфологической структуры и приданием ей растворимости в органических растворителях.

На эти показатели оказывают влияние такие факторы, как температура, продолжительность процесса ацетилирования древесины, состав ацилирующей смеси, порода древесины. С повышением температуры и времени

реакции ацетилирования древесины выход ацетата целлюлозы (АЦ) повышается (табл. 1), так как при этом увеличивается глубина протекания реакции ацетилирования, о чем свидетельствует увеличение содержания связанной уксусной кислоты и, соответственно, степени замещения АЦ (табл. 1).

Как видно из представленных данных, условия проведения процесса ацилирования оказывают существенное влияние на степень полимеризации выделенных АЦ. С увеличением температуры и продолжительности реакции усиливаются процессы деструкции полимерных цепей, приводящие к уменьшению их молекулярных масс.

Аналогичные закономерности изменения выхода и свойств АЦ наблюдаются при увеличении содержания трифторуксусной кислоты (ТФУК) в ацилирующей смеси (табл. 1).

Ацетаты целлюлозы с высокой степенью замещения получаются как из древесины осины, так и сосны. Однако при выделении эфиров целлюлозы из ацилированной древесины сосны наблюдается более полное, чем из древесины осины, разделение основных компонентов модифицированной древесины. Об этом свидетельствует меньшее содержание лигнина в АЦ, составляющее соответственно 1,5 и 2,4...2,7 %.

Порода древесины сказывается на значениях степени полимеризации эфиров целлюлозы (табл. 1). Степень полимеризации АЦ из модифицированной древесины сосны ниже, чем из осины. Очевидно, причиной этого являются различия в степени полимеризации целлюлозы в исходной древесине. Степень полимеризации целлюлозы в древесине осины выше, чем в древесине сосны.

Разработанную методику использовали для получения пропионатов и бутиратов целлюлозы.

В ИК-спектрах данных эфиров по сравнению с АЦ наблюдается увеличение интенсивности и изменение формы полос в области $2900...3000 \text{ см}^{-1}$, что связано с увеличением числа метиленовых групп в эфирах целлюлозы.

Увеличение длины вводимого ацильного радикала закономерно повышает выход эфиров целлюлозы (табл. 2), одновременно приводит (табл. 3) к повышению удельной вязкости растворов исследуемых полимеров.

С ростом молекулярной массы ангидридов карбоновых кислот, используемых при ацилировании древесины, уменьшается скорость этерификации, что связано с менее благоприятными стерическими условиями. При этом наблюдается уменьшение степени замещения эфиров целлюлозы. Для достижения предельной степени замещения эфиров целлюлозы необходимо увеличивать продолжительность этерификации древесины.

Во всех полученных эфирах целлюлозы присутствует остаточный лигнин. В связи с этим проводилось их отбеливание раствором KMnO_4 . На основании анализа ИК-спектров отбеленных эфиров целлюлозы можно сказать, что в процессе отбеливания полностью удаляются производные лигнина. Продукты приобретают ярко белый цвет, при этом не происходит изменения

Таблица 1

Влияние условий ацетилирования древесины сосны на выход и свойства ацетатов целлюлозы

Порядковый номер опыта	Условия ацетилирования			Выход ацетилированной древесины, %	Растворимость ацетилированной древесины, %	Выход АЦ, % к исходной древесине	Свойства АЦ			
	Температура, °С	Продолжительность, ч	Расход ТФУК, м.ч. на 1 м. ч. древесины				Связанная уксусная кислота, %	Степень замещения	Степень полимеризации	Остаточный лигнин, % от АЦ
1	60	3	11,25	54,0	91,5	10,1	58,1	2,79	395	2,7
2	70	1	11,25	35,0	89,5	06,6	58,3	2,80	395	2,4
3	70	2	11,25	55,0	92,3	14,5	60,6	2,91	296	2,6
4	70	2	11,25	42,0	92,5	19,0	60,2	2,89	321	2,7
5	70	3	11,25	57,0	92,6	17,0	62,1	2,98	251	2,7
6	70	3	11,25	58,0	93,3	19,0	62,3	2,99	205	2,7
7	70	3	7,50	50,0	90,7	91,2	59,0	2,83	321	2,7
8	70	3	11,25	56,0	64,6	88,2	88,2	2,99	205	1,5

Примечания. 1. Расход уксусного ангидрида – 2,15 м. ч. на 1 м. ч. древесины. 2. Опыт 8 проведен с предгидролизованной древесиной сосны.

степени замещения. Значения степени полимеризации АЦ снижаются с 296 до 251, что, однако, выше степени полимеризации промышленного триацетата целлюлозы (ТАЦ).

Таблица 2

**Выделение целлюлозы из древесины осины,
модифицированной различными ацилирующими агентами**

Ацилирующий агент (ангидрид)	Выход ацилированной древесины, %	Растворимость ацилированной древесины, %	Выход эфиров целлюлозы, % к исх. древесине
Уксусный	155,0	92,3	114,5
Пропионовый	178,0	93,2	132,5
Масляный	195,0	94,7	147,8

Таблица 3

Свойства эфиров целлюлозы, выделенных из ацилированной древесины осины

Показатели	Значения показателей для эфиров		
	Ацетат	Пропионат	Бутират
Содержание: связанной кислоты, %	60,6	63,0	64,4
остаточного лигнина, % от эфира целлюлозы	2,6	2,8	2,8
Степень замещения	2,91	2,81	2,72
Удельная вязкость, Па·с	0,52	0,56	0,62

Полученные АЦ использовали для изготовления пленок. Пленки отливали из раствора АЦ в смеси метилхлорид–метанол (9 : 1, вес. %). Концентрация полимера в растворе 10 %. Для определения прочности и относительного удлинения при разрыве использовали образцы размером 100×10 мм. Скорость растяжения 24 мм/мин. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Физико-механические свойства пленок, изготовленных
из ацетата целлюлозы, выделенного из предгидролизованной древесины**

Порядковый номер опыта	Условия модификации древесины			Показатели			
	Температура, °С	Продолжительность, ч	Предварительная обработка древесины	Удельная вязкость, Па·с	Степень полимеризации	Предел прочности при разрыве, кг/мм ²	Относительное удлинение при разрыве, %
1	70	1	Предгидролиз	0,70	430	10,4	12
2	70	2	Предгидролиз	0,52	330	9,2	9
3		2	–	0,54	248	9,5	10
4	70	2	Предгидролиз	0,46	–	8,9	7
5	Промышленный ТАЦ			0,37	–	8,6	6

Примечание. В опыте 4 использована пленка из отбеленного АЦ.