

УДК 661.728.82:542

*А.Д. Ивахнов, К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец*

Архангельский государственный технический университет

Ивахнов Артем Дмитриевич родился в 1985 г., окончил в 2007 г. Поморский государственный университет, аспирант кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет 10 научных работ в области развития принципов «зеленой» химии в переработке растительной биомассы, сверхкритических флюидных технологий.  
E-mail: ivahnov-tema@yandex.ru



Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, директор Института экологических проблем Севера УрО РАН, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета, заслуженный деятель науки РФ, чл.-корр. РИА, академик МАНЭБ и РАИН, действительный член Международной академии лесных наук. Имеет около 450 научных работ в области развития фундаментальных принципов «зеленой» химии и разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.  
E-mail: bogolitsyn@agtu.ru



Скребец Татьяна Эдуардовна родилась в 1955 г., окончила в 1978 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 90 научных работ в области химии древесины и ее компонентов.  
E-mail: t.skrebets@agtu.ru



### **ПОЛУЧЕНИЕ ВТОРИЧНОГО АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРЯМЫМ АЦЕТИЛИРОВАНИЕМ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА\***

Показана возможность получения диацетата целлюлозы прямым ацетилизацией сульфатной и сульфитной целлюлозы уксусным ангидридом. Процесс ацетилирования характеризуется пониженным расходом уксусного ангидрида, отсутствием катализаторов, традиционных растворителя и разбавителя.

*Ключевые слова:* сверхкритические среды, целлюлоза, ацетилизирование, диацетат целлюлозы, уксусный ангидрид.

В последние годы среди производных целлюлозы все большее значение приобретает ацетилцеллюлоза. Негорючая ацетатная киноплёнка полностью вытеснила огнеопасную нитроцеллюлозную, увеличивается выпуск ацетатного этрола, ацетатных и триацетатных волокон. Ацетатное волокно, по сравнению с вискозным, имеет ряд несомненных преимуществ: улучшенный внешний вид (приближающийся к натуральному шелку), меньшая потеря прочности при намочении, лучшая эластичность, стойкость к дейст-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-12310-ОФИ\_М.

вию света и микроорганизмов. Изделия из ацетилцеллюлозного волокна практически не мнутся [1, 4].

Ацетилцеллюлозу в промышленности получают путем обработки активированной (действием уксусной кислотой) целлюлозы ацетилирующими смесями, состоящими из ацетилирующего агента, катализатора и растворителя или антирастворителя. Независимо от технологии на первой стадии процесса получают триацетат целлюлозы (содержание связанной уксусной кислоты около 62,5 %). Вторичный ацетат получают за счет частичного омыления триацетата до содержания связанной уксусной кислоты на уровне 54,0...56,0 %.

Технологически различают ацетилирование целлюлозы в гомогенных и гетерогенных условиях. При проведении гомогенного ацетилирования используют такие растворители, как уксусная кислота или метиленхлорид, в которых не растворима целлюлоза, но хорошо растворимы триацетаты. Гетерогенное ацетилирование осуществляют в среде бензола, не являющегося растворителем целлюлозы и триацетата. При этом на 1 т целлюлозы расходуется 650 т уксусного ангидрида, 210 т уксусной кислоты, 545 т бензола и 0,02 т хлорной кислоты (катализатор) [1].

Устранение токсичных растворителей и снижение расхода ацетилирующего реагента – актуальные проблемы данного производства. Весьма перспективно прямое получение вторичного ацетата целлюлозы.

Использование общего подхода к описанию структуры лигноуглеводной матрицы и ее компонентов позволяет рассматривать применение СКФ-технологий (СКФ – сверхкритические флюиды) как перспективный метод переработки растительного сырья [2, 3, 6–8].

Таблица 1

Характеристика используемых образцов целлюлозы

Показатель	Значения показателя для целлюлозы	
	сульфатной	сульфитной
8* содержание α-целлюлозы, % от абс. сухой целлюлозы (а.с.ц.)	92,3±0,2	95,6±0,3
Степень делигнификации, ед. Каппа	0,5±0,1	0,2 ±0,1
Медное число	1,40	1,25
Степень полимеризации	1500	1250
Влажность, %	6,0±0,5	6,2 ±0,5

Цель данной работы – изучение возможности получения вторичного ацетата целлюлозы в среде сверхкритического диоксида углерода при отсутствии катализаторов и пониженном расходе уксусного ангидрида.

В качестве объекта исследования использовали сульфатную целлюлозу промышленной выработки, отбеленную в лабораторных условиях с применением перманганата калия, и сульфитную целлюлозу для химической переработки промышленной выработки Котласского ЦБК. Характеристики образцов целлюлозы приведены в табл. 1.

ИК-спектры исходных сульфатной и сульфитной целлюлозы записаны с использованием ИК-Фурье спектрометра IR Prestige-21 и представлены на рис. 1. Спектры имеют типичный для образцов целлюлозы вид, в области длин волн  $\lambda = 3000 \dots 3600 \text{ см}^{-1}$  отмечена широкая полоса колебаний связи О-Н, а в области  $800 \dots 1100 \text{ см}^{-1}$  – сложный пик, соответствующий колебаниям связи С-ОН.

Показатели качества определены по стандартным методикам.

Навеску абс. сухой целлюлозы массой 1 г помещали в автоклав вместимостью 10 мл (гидромодуль 10) и вводили 3 мл уксусного ангидрида. Автоклав заполняли диоксидом углерода при давлении 74 атм, прогревали его в течение 10 мин при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , после чего поднимали давление до 200 атм. Автоклав термостатировали при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 120 мин. После сброса давления массу вымывали на воронку Бюхнера и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды.

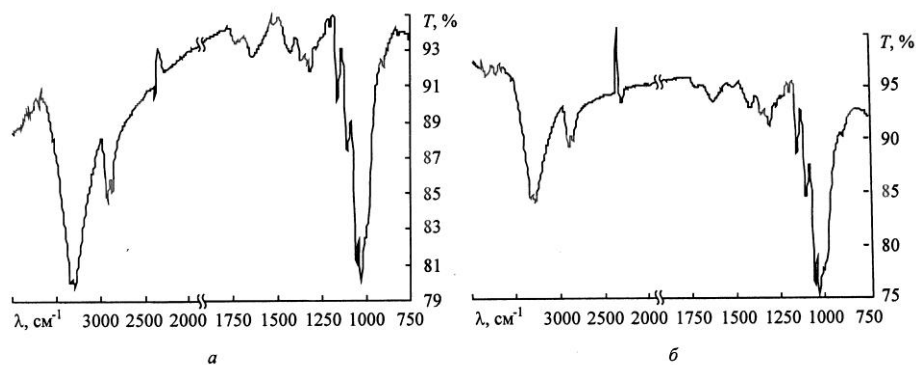


Рис. 1. ИК-спектры сульфатной (а) и сульфитной (б) целлюлозы

а 2

#### 1. РЕЗУЛЬТАТЫ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ $\text{CO}_2$

Показатель	Значение показателя для целлюлозы	
	сульфатной	сульфитной
Расход уксусного ангидрида, % об. от а.с.ц.	300 (600)	300 (600)
Выход препарата, % от исходной а.с.ц.	$210,3 \pm 0,2$	$223,2 \pm 0,3$
Содержание связанной уксусной кислоты, %	$53,4 \pm 0,3$	$55,2 \pm 0,3$
Непроацетилировавшийся остаток, % от исходной а.с.ц.	$2,0 \pm 0,1$	0

Примечание. В скобках приведены данные для реализуемого в промышленности процесса.

Массу от пяти обработок усредняли и промывали ацетоном на воронке со стеклянным фильтром до прекращения растворения образца. Остаток на фильтре промывали метилхлоридом и после просушивания взвешивали для определения доли неацетилированной целлюлозы. Ацетоновый экстракт упаривали приблизительно до 30...40 мл и выливали в чашку Пет-

ри для испарения ацетона. В полученном ацетате в трех параллельных опытах определяли содержание связанной уксусной кислоты по стандартной методике [5].

Использование сверхкритического диоксида углерода позволило получить равномерно ацелированный продукт как из сульфатной, так и из сульфитной целлюлозы. Ацетоновые растворы ацетатов целлюлозы после высыхания образовали классические матовые пленки. Препарат из сульфатной целлюлозы имел более темную (бежевую) окраску, что связано с особенностями исходного сырья, а из сульфитной целлюлозы характеризовался высокой однородностью и белизной. Показатели качества полученных образцов и результаты проведения процесса приведены в табл. 2.

Анализируя данные, представленные в табл. 2, можно отметить факт соответствия выхода диацетата целлюлозы, полученного по предлагаемому нами способу, классическому способу. Небольшие отличия в содержании связанной уксусной кислоты могут быть объяснены несколько различной реакционной способностью сульфатной и сульфитной целлюлозы. Вероятно, различная реакционная способность препаратов послужила причиной неполного ацелирования сульфатной целлюлозы, что проявилось в наличии нерастворимого в ацетоне остатка, который не растворился в метилхлориде. Это позволяет отнести его к целлюлозе, а не к ее триацетату.

Наличие в составе макромолекул ацетильных групп подтверждается данными ИК-спектроскопии ацетатов сульфатной и сульфитной целлюлозы (рис. 2).

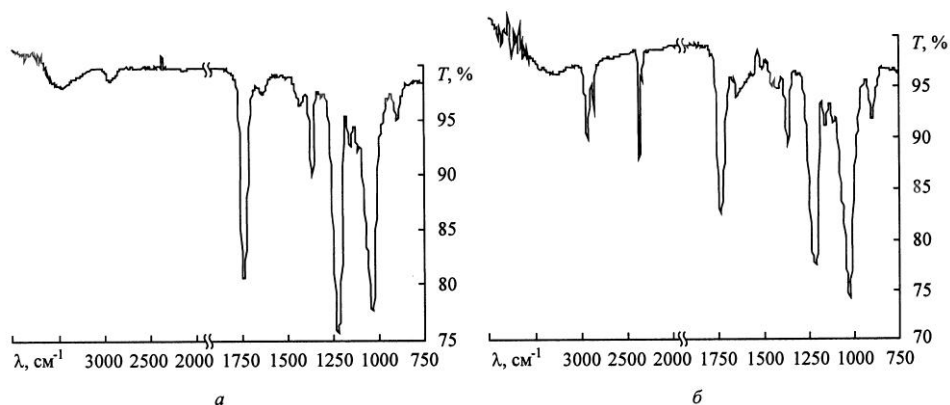


Рис. 2. ИК-спектры продуктов ацелирования сульфатной (а) и сульфитной (б) целлюлозы

В спектрах продуктов реакции (рис. 2), типичных для сложных вторичных эфиров целлюлозы и уксусной кислоты, появляется сильная полоса поглощения при  $\lambda = 1750 \text{ см}^{-1}$ , характерная для эфиров уксусной кислоты и отсутствующая в спектрах исходных препаратов (см. рис. 1). Одновремен-

ное ослабление поглощения при  $\lambda = 3000 \dots 3800 \text{ см}^{-1}$  указывает на уменьшение содержания свободных гидроксильных групп. Таким образом, метод ИК-спектроскопии подтверждает данные химического анализа об образовании сложного эфира целлюлозы и уксусной кислоты.

#### Выводы

1. Наши исследования показали перспективность проведения ацетилирования целлюлозы в среде сверхкритического диоксида углерода, что позволяет осуществлять процесс без кислотного катализатора и при пониженном расходе ацетилирующего агента.
2. Получаемые препараты соответствуют диацетатам целлюлозы.
3. Результаты исследований можно использовать для создания способа получения ацетата целлюлозы с применением СКФ-технологий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Азаров, В.И.* Химия древесины и синтетических полимеров [Текст] / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. *Боголицын, К.Г.* Перспективы применения сверхкритических флюидных технологий в химии растительного сырья [Текст] / К.Г. Боголицын // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2007. – Т.2, № 1. – С. 16–27.
3. *Ивахнов, А.Д.* Окислительная делигнификация древесины в среде сверхкритического углекислого газа. 1. Обработка еловой древесины с использованием пероксида водорода [Текст] / А.Д. Ивахнов, К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2008. – Т. 3, № 4. – С. 45–51.
4. *Костров, Ю.А.* Производство ацетилцеллюлозного волокна [Текст] / Ю.А. Костров. – М.: Высш. шк., 1966. – 71 с.
5. Практические работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] / А.В. Оболенская [и др.]. – М.: Лесн. пром-сть, 1965. – 410 с.
6. Физическая химия лигнина [Текст] / К.Г. Боголицын [и др.] // Архангельск: АГТУ, 2009. – 489 с.
7. Pat. U.S. 5,009,746. Method for removing stickiest from secondary fibers using supercritical CO<sub>2</sub> solvent extraction [Text] / S.U. Hossain, C.A. Blaney. – 1991.
8. Pat. U.S. 5,512,231. Processing cellulose acetate formed articles using supercritical fluid [Text] / M.C. Thies, N.E. Anidobe, G.A. Serad. – 1996.

Поступила 26.10.09

*A.D. Ivakhnov, K.G. Bogolitsyn, T.E. Skrebets*  
Arkhangelsk State Technical University

#### Getting Secondary Cellulose Acetate by Direct Acetylation in Medium of Supercritical Carbon Dioxide

The possibility of producing cellulose diacetate by direct acetylation of sulfate and sulfite pulp with acetic anhydride is demonstrated. The acetylation process is characterized by the low consumption of acetic anhydride, absence of catalysts, traditional solvent and diluting agents.

Keywords: supercritical media, cellulose, acetylation, diacetate of cellulose, acetic anhydride.

---