

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ХЛОПКОВОГО ЛИНТА****Мамажонов Гулям Одилжонович***преподаватель Наманганского государственного университета,  
Республика Узбекистан, г. Наманган***Сафаров Тойир Турсунович***проректор Ташкентского химико-технологического института,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Мирзакулов Холтура Чориевич***проф. Ташкентского химико-технологического института,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Бекназаров Хасан Сойибназарович***д-р техн. наук, вед. науч. сотр. Ташкентского научно-исследовательского института  
химической технологии,  
Республика Узбекистан, Ташкентская область,  
Ташкентский р-н, п/о Шуро-базар***PRODUCTION AND STUDY OF A CELLULOSE ACETATE FROM A COTTON LINT****Gulyam Mamajonov***Lecturer at Namangan State University  
Republic of Uzbekistan, Namangan***Toyir Safarov***Vice-rector of the Tashkent Institute of Chemical Technology  
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Kholtura Mirzakulov***Professor of Tashkent Institute of Chemical Technology  
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Hasan Beknazarov***Dr. Tech. Sciences, Leading Researcher, Tashkent Research Institute of Chemical Technology,  
Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, Shuro-bazar post office***АННОТАЦИЯ**

В статье описывается производство ацетата целлюлозы из химически переработанного лinta. Ацетилирование проводили с использованием непереработанного лinta, время реакции составляло 48 ч, и полученный материал представлял собой диацетат целлюлозы, а для химически переработанного лinta время реакции составляло 24 часа, что приводило к триацетату целлюлозы.

**ABSTRACT**

The article shows the production of cellulose acetate from chemically processed lint. Acetylation was carried out using an unprocessed lint, the reaction time was 48 hours, and the resulting material was cellulose diacetate, and for a chemically processed lint, the reaction time was 24 hours, which led to cellulose triacetate.

**Ключевые слова:** ацетаты целлюлозы, серная кислота, диацетат целлюлозы, триацетат целлюлозы.

**Keywords:** cellulose acetates, sulfuric acid, cellulose diacetate, cellulose triacetate.

**Введение.** В настоящее время поиск альтернатив для сохранения окружающей среды и агрегирования

стоимости промышленных отходов значительно расширяется. Среди альтернатив можно выделить пере-

работку полимеров. В связи с возможностью энергетического кризиса в ближайшем будущем появились новые предложения по использованию биомассы, такой как хлопковая целлюлоза. Таким образом, необходимо исследовать новые источники для переработки целлюлозы, что увеличивает важность переработки отходов хлопкового линта. Поэтому нами начаты исследовательские работы, направленные на химическую переработку хлопкового линта, для получения ацетата целлюлозы.

Ацетат целлюлозы является одним из наиболее важных производных целлюлозы, которые могут быть получены гомогенными или гетерогенными способами. Разница между ними заключается в том, что в гетерогенном способе используется не набухающий агент, такой как толуол, с получением более кристаллического и менее биоразлагаемого материала, а тот, который получается гомогенным путем. Ацетаты целлюлозы применяются в нескольких областях, например в текстильной и сигаретной промышленности. Они также могут использоваться в форме мембран в нескольких процессах разделения, таких как диализ, гемодиализ и обратный осмос. Настоящая статья посвящена химической переработке хлопкового линта для производства лаков из диацетата целлюлозы.

**Экспериментальная часть.** Синтез ацетата целлюлозы. Хлопковый линт ацетилювали в течение 48 часов 40,00 мл ледяной уксусной кислоты, добавляли к 2 г линта, и эту смесь перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем в систему добавляли раствор, содержащий 0,3 мл  $H_2SO_4$

и 17,5 мл ледяной уксусной кислоты, и перемешивали в течение 15 минут при комнатной температуре. Эту смесь фильтровали, и линт возвращали в колбу. 40 мл ангидрида уксусной кислоты смешивали с фильтратом и затем возвращали в исходную колбу с линтом. Раствор перемешивали в течение 30 мин и оставляли стоять. Через 48 часов в реакционную среду добавляли дистиллированную воду до образования осадка. Смесь фильтровали в вакууме и промывали дистиллированной водой до нейтрального состояния материала. Полученный ацетат целлюлозы сушили в сушильном шкафу в течение 90 мин при 105 °С.

Определение степени замещения. Степень замещения (DS) материала определяли по методике [3], чтобы охарактеризовать его как ацетат целлюлозы. DS – это среднее значение ацетильных групп, которые замещают гидроксильные группы в глюкозидных единицах. DS определяли по реакции омыления следующим образом: 5,00 мл NaOH (0,25 моль/л) и 5,00 мл этанола добавляли к примерно 0,1 г ацетата целлюлозы, затем эту смесь оставляли стоять в течение 24 часов. После этого в систему добавляли 10,00 мл HCl (0,25 моль/л) и оставляли стоять в течение 30 минут. Затем смесь титровали с использованием стандартного 0,25 моль раствора NaOH, беря фенолфталеин в качестве индикатора. Этот опыт был повторен в трех экземплярах.

Для определения процентного содержания ацетильных групп использовали уравнение (1) [4]:

$$\%AG = \frac{[(V_{b_i} + V_{b_t})\mu_b - V_a \cdot \mu_a]43 \cdot 100}{m_{ca}} \quad (1)$$

где % AG – процентное содержание ацетильных групп;  $V_{b_i}$  – объем NaOH, добавленный в систему;  $V_{b_t}$  – объем NaOH, затраченный на титрование;  $\mu_b$  – концентрация NaOH;  $V_a$  – объем HCl, добавленный в систему;  $\mu_a$  – концентрация HCl; 43 – молярная масса ацетильной группы;  $m_{ca}$  – масса образца ацетата целлюлозы.

Эксперименты проводились на FTIR Perkin Elmer Spectrum 1000. Сканирования были собраны для каждого спектра с размером шага 4  $cm^{-1}$ . Для анализа порошкообразные материалы были приготовлены в виде таблеток, их смешивали с KBr в пропорции 1/100 (вес/вес).

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Эксперименты по дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились с использованием оборудования Rheometric Scientific DSC-SP. Испытания проводят при скорости нагревания 20 °С/мин в потоке азота (20  $cm^3$ /мин), от 25 до 400 °С.

**Полученные результаты и их обсуждение.** Состав и структуру синтезированных ацетилюванных продуктов изучали ИК-спектроскопическим методом. На рис. 1 показано сравнение ИК-спектров полученного линта и ацетата целлюлозы, полученного из этого материала. На рис. 1 представлена основная

особенность: наличие сильной полосы интенсивности при 1746  $cm^{-1}$ , которая связана с растяжением карбонильной группы ацетата целлюлозы, и последующее снижение интенсивности полосы на 3460  $cm^{-1}$  (ОН-растяжение). Эти изменения доказывают ацетилюванный материал и полученное производное целлюлозы.

Во время гомогенного ацетилювания из линта было отмечено, что 24 ч реакции было недостаточно для полного растворения этого материала в системе растворителей, таким образом, материал ацетилювали в течение 48 ч. Степень замещения (DS) ацетата целлюлозы составляла  $1,98 \pm 0,02$  (31,9% AG), характеризуя его как диацетат целлюлозы. Следовательно, содержание примесей непосредственно влияет на продукт реакции ацетилювания. Когда полученный линт ацетилюют, для получения диацетата целлюлозы необходимо 48 часов. Для получения целлюлозы полученный линт погружают в раствор NaOH, который способствует набуханию волокон в результате реакции мерсеризации, которая также частично удаляет примеси. Впоследствии с помощью раствора этанол/азотная кислота, функция которого заключается в удалении примесей из линта, можно предполо-

жить, что эта процедура приводит к лучшей активированной целлюлозной массе для реакции ацетилирования, поскольку набухание волокон и удаление примесей способствуют лучшему ацетилированию (уксусного ангидрида) для ОН-групп целлюлозы. По этой причине после удаления примесей можно полу-

чить триацетат целлюлозы из линта, используя половину времени, затраченного на реакцию ацетилирования из линта. Подтверждением этих фактов является соотношение между ацетатом целлюлозы неочищенным и очищенным из примесей, которое составляет 1,4.

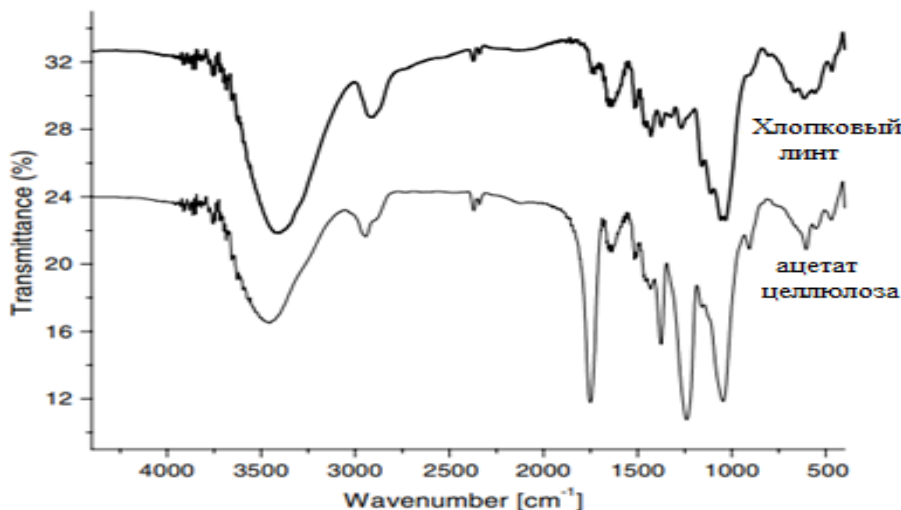


Рисунок 1. ИК-спектры полученного линта и ацетата целлюлозы

На рис. 2 показаны результаты сканирования DSC диацетата целлюлозы, полученные с помощью линта.

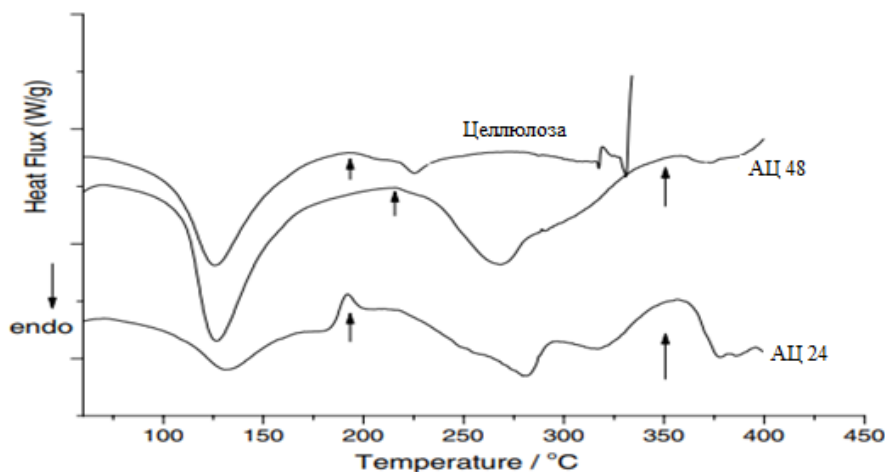


Рисунок 2. Графики DSC целлюлозы и ацетатов целлюлозы очищенного линта АЦ24 и неочищенного линта АЦ48

Графики DSC этих трех образцов представляют эндотермы около 125 °С, что может быть связано с деструкцией этих материалов. АЦ48 был изготовлен из неочищенного материала, который состоял из целлюлозы и примеси. Этот образец представляет собой экзотерму около 210 °С, что может быть связано с явлением кристаллизации; эндотерма – около 265 °С, вероятно, из-за плавления материала, а экзотерма с максимумом около 355 °С в основном должна быть

связана с деструкцией производных ацетилированной целлюлозы. Графики DSC целлюлозы и АЦ48 в основном имеют одинаковые характеристики. Основные различия связаны с расположением эндотермы и экзотермы. В данном случае следующие характеристики наблюдаются для положений максимумов: (I) экзотерма, вероятно, связанная с кристаллизацией, расположенная около 190 °С. Эта эндотерма, которая на 20 °С ниже, чем у АЦ48, означает, что присутствие небольшого количества примесей в

АЦ48 затрудняет процесс кристаллизации; и (II) эндотерма, расположенная около 280 °С, вероятно, связана с плавлением, которое смещено к более высоким температурам по сравнению с соответствующей энталпией в АЦ48. В этом случае эффект противоположен эффекту, связанному с явлением кристаллизации, то есть примеси являются в основном аморфными материалами, и, следовательно, количество кристаллизующегося материала ниже для образца АЦ48. Таким образом, с процессом плавления также происходит явление деструкции, которое обнаруживается в экспериментах TGA. Кроме того, следует подчеркнуть, что температура плавления диацетата целлюлозы обычно составляет около 230 °С. Ацетат целлюлозы АЦ24 из очищенного линта имеет в качестве основных характеристик экзотерму, расположенную около 190 °С, и эндотерму, которая может быть отнесена к плавлению материала, около 225 °С. Сдвиги эндотерм к более высоким значениям по отношению к ацетату целлюлозы могут быть объяснены остаточным содержанием примесей в АЦ24 и

АЦ48, что приведет к жестким цепям. Более высокое увеличение для АЦ24, который имеет более низкое содержание примесей, чем АЦ48, может быть объяснено лучшей упаковкой цепи из-за более высокой степени замещения (DS), достигнутого во время ацелирования, что делает возможным образование более совершенных кристаллов. Учитывая отсутствие экзотермы при 355 °С в целлюлозе, экзотерму в этой области фактически следует отнести к присутствию примесей в целлюлозных образцах.

На рис. 3 показаны графики TGA и DTG для ацетатов целлюлозы, полученных из очищенных и неочищенных образцов линта в атмосфере азота.

Можно заметить, что для обоих материалов наблюдается только одна значительная потеря веса, которая происходит между 360 и 330 °С для полученного и очищенного линта соответственно. Разница может быть связана с содержанием примесей, которое ниже для очищенного материала.

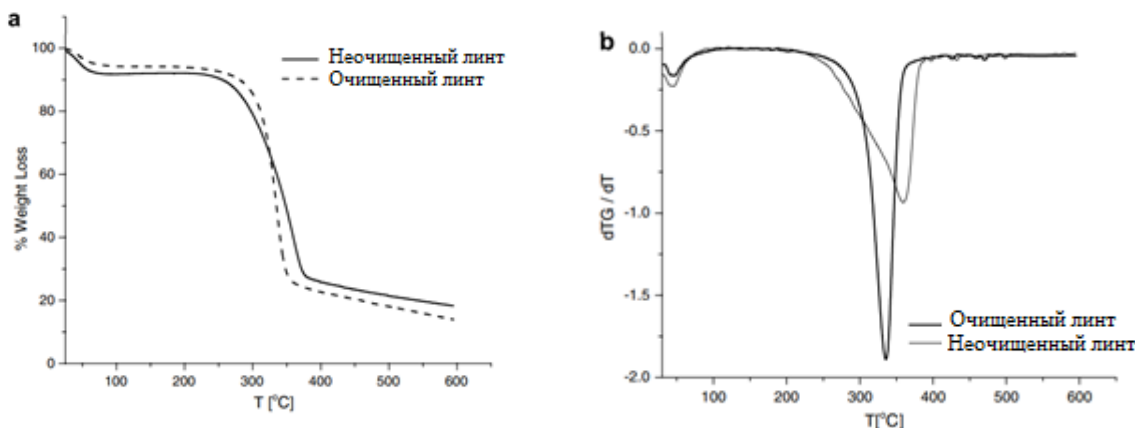


Рисунок 3. Графики TGA (a) и DTG (b) ацетата целлюлозы из очищенного АЦ24 и неочищенного АЦ48 линта в атмосфере азота

На рис. 3а можно заметить, что АЦ48 термически менее стабилен, чем ацетат целлюлозы АЦ48. Сначала происходит разложение, около 13%, около 260 °С, а затем основное разложение, около 50%,

происходящее при 345 °С. На рис. 3б можно заметить, что первая деградация материала СА48 фактически представляет собой плечо, что демонстрирует сложность этого материала с точки зрения присутствия примесей.

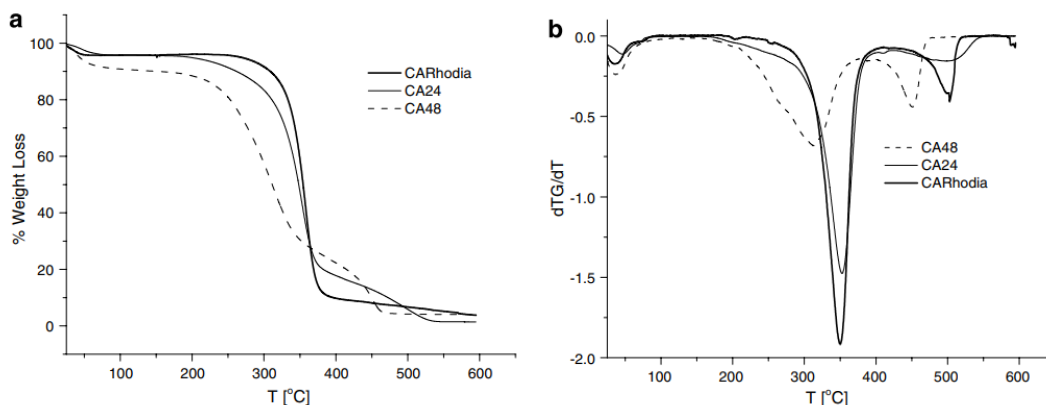


Рисунок 4. Графики TGA (a) и DTG (b) для триацетата целлюлозы, АЦ24 и АЦ48 в атмосфере кислорода

На рис. 4 представлены графики TGA и DTG для ацетатов целлюлозы АЦ48, АЦ24 и триацетата целлюлозы в атмосфере кислорода. Из рис. 4 можно видеть, что ацетат целлюлозы АЦ48 вновь демонстрирует самую низкую термостабильность со значительной потерей массы, составляющей примерно 65% при температуре около 325 °С. Эта температура на 25 °С ниже, чем температура, наблюдаемая в испытании в атмосфере азота, показанном на рис. 3. Кроме того, около 450 °С наблюдается вторая деструкция, не наблюдаемая в атмосфере азота. Это может быть связано с фрагментацией примесей межъединичных связей с выделением низкомолекулярных соединений в паровую фазу. На рис. 4 также показано, что триацетат целлюлозы обладает более высокой термостабильностью, что может быть связано с промышленным производством этого материала, не подразумевающим процессов разложения, как те, которые используются в настоящей статье, такие как повышенное время реакции целлюлозных образцов. Для ацетата целлюлозы АЦ24, который имеет термическую стабильность, аналогичную термостабильности

триацетата целлюлозы, присутствие этого более совершенного кристалла, о чем свидетельствует более высокая температура плавления (280 °С, рис. 2), среди всех исследованных образцов с помощью ДСК будет обусловлено этим явлением.

Триацетат целлюлозы и АЦ24 также представляют собой второй процесс окислительной деструкции около 500 °С. В обоих случаях это разложение может быть связано с термическим крекингом карбонильных и карбоксильных групп. Для образца АЦ24 также возможна атрибуция из-за растрескивания и деформации примесей из-за присутствия ароматических колец и метоксильных групп в этой макромолекуле.

**Заключение.** Было показано производство ацетата целлюлозы из химически переработанного линта. Когда производили ацелирование с использованием переработанного линта, время реакции составляло 48 ч и полученный материал представлял собой диацетат целлюлозы. Для химически переработанного линта время реакции составляло 24 часа, что приводило к триацетату целлюлозы.

#### Список литературы:

1. Adsul M.G., Ghule J.E., Shaikh H., Singh R., Bastawde K.B., Gokhale D.V. et al. Enzymatic hydrolysis of delignified bagasse polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*. 2005. Vol. 62. P. 6-10.
2. Castaldi A.P., Rodrigues F.G. & Assunc,ãõ R.M.N. Produç,ãõ e caracterizac,ãõ do acetato de celuloze a partir do jornal reciclado. In Livro de Resumos do XVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Qu´imica. Brazil: Vic,osa-MG. Cerqueira, D. A., Rodrigues Filho, G., & Meireles, C. S. (2007). Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydrate Polymers*. 2002. Vol. 69. P. 579-582.
3. Kelley S.S., Puleo A.C. & Paul D.R. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. *Journal of Membrane Science*. 1989. Vol. 47. P. 301-332.
4. Monteiro D.S., Rodrigues F.G., Assunc,ãõ R.M.N. & Meireles C.S. Production of cellulose diacetate films obtained from recycled newspaper's homogeneous acetylation. In Book of Abstracts, 15th World Forum on Advanced Materials/POLYCHAR 15. Brazil: Bu´zios-RJ. Moraes, R. (2007). Perspectivas 2007 – Celulose e Papel: Setor antecipa metas e sobe no ranking mundial dos produtores de celulose. Available from [http://www.quimica.com.br/revista/qd457/celulos\\_papel1.html](http://www.quimica.com.br/revista/qd457/celulos_papel1.html) (accessed 06 Apr 2007).