

УДК 661.728.82

Протопопов Андрей Валентинович, к.х.н.
Штепенко Диана Евгеньевна, студент
Гречко Ангелина Николаевна, студент
(АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Барнаул)
Andrey V. Protopopov, PhD in Chemistry
Diana E. Stepenko, student
Angelina N. Grechko, student
(AltSTU, Barnaul)

ПОЛУЧЕНИЕ АДИПИНАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

OBTAINING CELLULOSE ADIPINATES FROM ASPEN WOOD

В настоящее время получение производных целлюлозы все еще является актуальной задачей для исследователей. Один из способов модификации целлюлозы – это получение сложных эфиров целлюлозы. Нами проведены исследования по получению адипинатов целлюлозы из древесины осины. В ходе работы получены двузамещенные сложные эфиры целлюлозы. Образование сложных эфиров целлюлозы доказано с применением метода ИК-спектроскопии.

Currently, the preparation of cellulose derivatives is still an urgent task for researchers. One way to modify cellulose is to make cellulose esters. We have carried out research on obtaining cellulose adipates from aspen wood. In the course of the work, disubstituted cellulose esters were obtained. The formation of cellulose esters has been proven using IR spectroscopy.

Полимеры на биологической основе - это материалы, которые производятся из возобновляемых источников. Интерес к полимерам на биологической основе вырос в последние годы из-за экологических проблем, но они по-прежнему составляют минимальную долю от общего мирового рынка пластмасс. Однако в последнее время рынок пластмасс на биологической основе переживает период быстрого роста [1].

Целлюлоза - один из самых распространенных природных полимеров на Земле, и поэтому ее можно рассматривать как важное сырье для многих продуктов, таких как текстиль, бумага, продукты питания, косметика и биоматериалы. Древесные материалы, которые являются наиболее распространенным источником целлюлозы, имеют прочную сеть микрофибрилл, которая придает целлюлозе ее естественную прочность и

реакционную способность. Однако чистая целлюлоза не поддается прямой переработке при литье под давлением [2]. Одно из уникальных свойств целлюлозы заключается в том, что она химически адаптирована для выполнения необходимых функций, а также обладает термопластичностью. Поведение термопласта целлюлозы может быть улучшено, например, путем использования длинноцепочечной этерификации. Длинноцепочечные эфиры целлюлозы с длиной цепи жирных заместителей $\geq C6$ (гексаноат целлюлозы) представляют собой материалы на биологической основе, происходящие из возобновляемых материалов. Более того, уже имеются коммерчески доступные ацетат целлюлозы с более короткой длиной цепи (CA), пропионат ацетата целлюлозы (CAP) и бутират ацетата целлюлозы (CAB), которые можно подвергать термопластической переработке [3, 4].

В ходе проведенной работы, нами было исследовано взаимодействие древесины осины с адипиновой кислотой в среде толуола. Реакцию проводили в течении 2, 3 и 5 часов при различных температурах.

В качестве ацилирующего агента была выбрана адипиновая кислота, которая является двухосновной карбоновой кислотой. Продукты взаимодействия с данной кислотой являются перспективными материалами с сетчатой структурой или, в зависимости от степени взаимодействия, сложными эфирами с свободной ионной группой. По завершению процесса были получены продукты, плохо смачиваемые водой и хорошо взаимодействующие с толуолом. Для полученных продуктов исследовано содержание связанной карбоновой кислоты и рассчитана степень замещения в сложном эфире целлюлозы.

Таблица 1. Степень замещения в полученных продуктах ацилирования

Продолжительность синтеза, час	Температура синтеза, °C			
	30	40	50	60
2	0,35	0,42	0,45	0,74
3	0,46	0,85	1,24	1,54
5	1,02	1,46	2,06	2,82

Исследование полученных продуктов методом ИК-спектроскопии (рисунок 1) показало образование сложноэфирных связей, при этом в продукте взаимодействия наблюдается уменьшение полосы поглощения в области 3600 см^{-1} в результате уменьшения количества свободных гидроксильных групп и увеличение полосы поглощения в области 1740 см^{-1} , характерной для колебаний сложноэфирной группы, что также свидетельствует о протекающем взаимодействии.

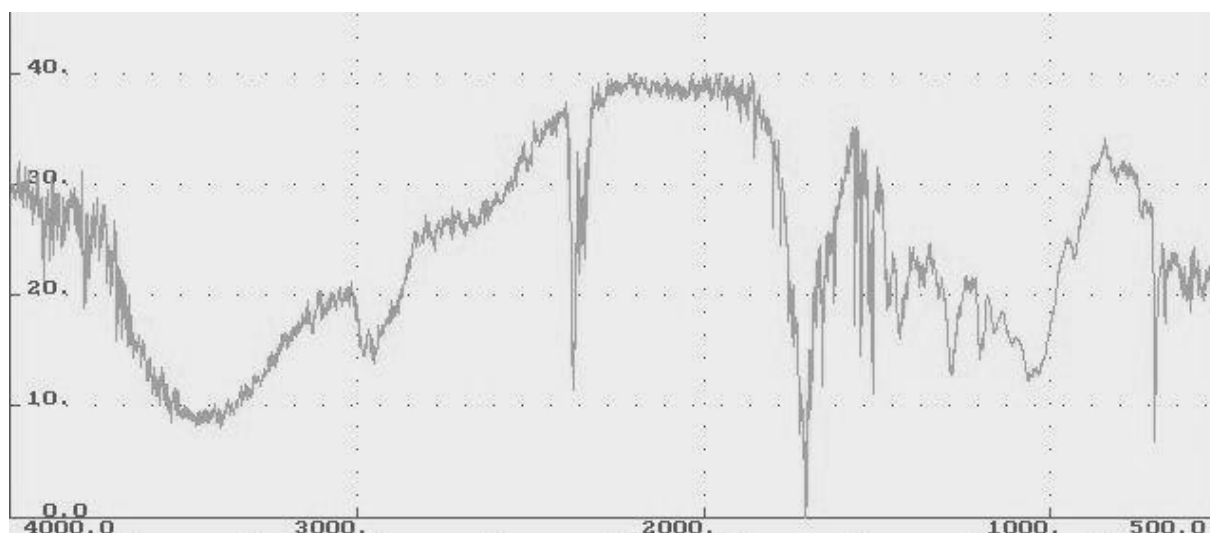


Рисунок 1 – ИК-спектр продуктов взаимодействия древесины при 5 часах и 60 °С

Для продукта взаимодействия при 3 часах и 60 °С интенсивность полосы поглощения в области 1740 см⁻¹ меньше чем в предыдущем случае, что может говорить о незначительной степени превращения продуктов.

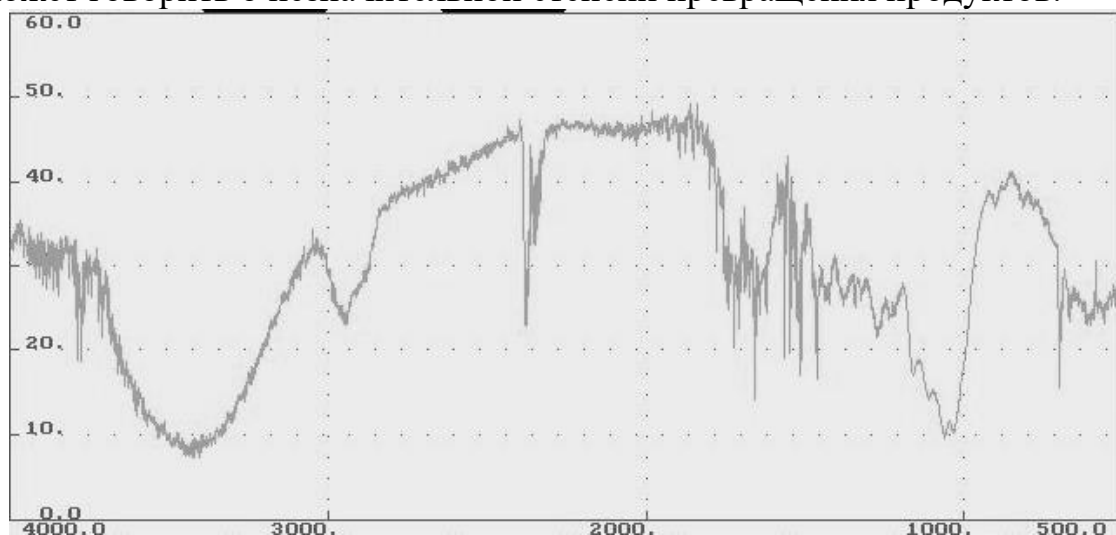


Рисунок 2 – ИК-спектр продуктов взаимодействия древесины при 3 часах и 60 °С

Полученные данные показывают возможность взаимодействия древесины с дикарбоновыми кислотами. Полученные продукты обладают термопластичностью и высокими гидрофобными свойствами.

Список литературы

- 1.Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2: reactions with fatty acids / ICVaca-Garcia, M.EBorredon // [*Bioresource Technology*, Volume 70, Issue 2, November 1999, Pages 135-142](#)

2. Babu R.P., O'Connor K., Seeram R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Prog. Biomater.* 2013;2:2–16. doi: 10.1186/2194-0517-2-8.

3. Edgar K.J., Buchanan C.M., Debenham J.S., Rundquist P.A., Seiler B.D., Shelton M.C., Tindall D. Advances in cellulose ester performance and application. *Prog. Polym. Sci.* 2001;26:1605–1688. doi: 10.1016/S0079-6700(01)00027-2.

4. Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W. *Comprehensive Cellulose Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Weinheim, Germany: 1998.