

Научная статья
УДК 691.175

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СВОЙСТВА НЕПОЛНЕННОГО АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Кристина Алексеевна Усова¹, Павел Сергеевич Захаров², Алексей
Евгеньевич Шкуро³, Виктор Владимирович Глухих⁴**

^{1,2,3,4} Уральский государственный лесотехнический университет,
Екатеринбург, Россия

¹ usovaka@m.usfeu.ru

² zaharovps@m.usfeu.ru

³ shkuroae@m.usfeu.ru

⁴ gluhihvv@m.usfeu.ru

Аннотация. Описан способ получения материалов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы с различной степенью их ацетилирования и исследованы их физико-механические свойства.

Ключевые слова: полимерный материал, ацетат целлюлозы, степень ацетилирования, свойства

Scientific article

INFLUENCE OF THE DEGREE OF CELLULOSE ACETYLATION ON THE PROPERTIES OF UNFILLED CELLULOSE ACETATE

Kristina A. Usova, Pavel S. Zaharov, Alexey Ye. Shkuro, Victor V. Gluhih

^{1,2,3,4} Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia

¹ usovaka@m.usfeu.ru

² zaharovps@m.usfeu.ru

³ shkuroae@m.usfeu.ru

⁴ gluhihvv@m.usfeu.ru

Abstract. In this work materials with the polymer phase of plasticized cellulose acetates with different degrees of acetylation have been obtained and their physical and mechanical properties investigated.

Keywords: polymer material, cellulose acetate, degree of acetylation, properties

Создание биоразлагаемых высокомолекулярных соединений является одним из приоритетных направлений научных исследований во всем мире.

Перспективными материалами для создания биоразлагаемых композиций являются ацетаты целлюлозы. В настоящее время ацетат целлюлозы признан наиболее крупнотоннажным сложным эфиром целлюлозы [1].

Ацетат целлюлозы (АЦ) представляет собой полусинтетический полимер, полученный путем этерификации уксусной кислоты с целлюлозой, в результате чего происходит замещение ацетильных групп на некоторые гидроксильные группы целлюлозы. Свойства АЦ определяются главным образом содержанием связанной уксусной кислоты и степенью полимеризации [2]. Известно, что с повышением степени ацетилирования целлюлозы снижается гидрофильность и биоразлагаемость АЦ [3].

С использованием АЦ получают пластические массы, в частности, этролы. Этролы (эфирцеллюлозные пластики) представляют собой термопластичные пластмассы, получаемые на основе различных эфиров целлюлозы с добавлением пластификаторов, стабилизаторов, красителей, наполнителей и некоторых добавок. Такие изделия обладают высокой механической прочностью и хорошим внешним видом.

Целью данной работы являлось получение и исследование влияния степени ацетилирования целлюлозы на свойства материалов на основе пластифицированного ацетата целлюлозы.

В качестве основного сырья для приготовления пластифицированного ацетата целлюлозы был использован триацетат целлюлозы со степенью ацетилирования 2,41 (на основе хлопковой целлюлозы; ТУ 6-05-943-75). В качестве пластификаторов использовались трибутиловый эфир фосфорной кислоты (трибутилфосфат, ТБФ; ТУ 18-09-8783-87) и триацетат глицерина (триацетин; ТУ 2435-070-00203521-2001).

Образцы целлюлозы с различной степенью ацетилирования были получены щелочным гидролизом триацетата целлюлозы. Содержание связанной уксусной кислоты и степень ацетилирования определялись с помощью реакции омыления АЦ. Приготовление этролов осуществлялось путем смешения порошкообразного ацетата целлюлозы с жидкими триацетином и трибутилфосфатом и перемешиванием в мельнице Stegler LM-500. Смешение компонентов этролов проводилось на валковой машине (ГОСТ 14333) при температуре 150–160 °С. Полученные после вальцевания листы охлаждались до комнатной температуры, а затем подвергались грануляции. Методом горячего прессования при температуре 180 °С и давлении 10 МПа изготавливались образцы в форме дисков диаметром 90 мм.

Для оценки влияния степени ацетилирования целлюлозы на свойства пластифицированного АЦ (далее – ПКМ) были получены лабораторные образцы с различными рецептурами, приведенными в табл. 1.

Для полученных образцов пластифицированного АЦ определялись следующие свойства (Y_i): плотность, твердость по Бринеллю, водопоглощение за 30 суток и биоразложение по потере массы после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток. Экспериментально-

статистические зависимости свойств этролов от степени ацетилирования целлюлозы (Z), полученные с применением метода регрессионного анализа при доверительной вероятности 0,95, приведены в табл. 2.

Таблица 1

Рецептуры пластифицированных ацетатов целлюлозы

Номер образца	Степень ацетилирования целлюлозы (Z)	Содержание компонентов, мас. %		
		Ацетат целлюлозы	Триацетин	Трибутилфосфат
1	2,41	62	30	8
2	2,29			
3	2,19			
4	2,07			
5	1,81			

Таблица 2

Экспериментально-статистические зависимости свойств этролов от степени ацетилирования целлюлозы (Z)

Свойство	Регрессионная зависимость Y_i	Статистические параметры уравнения регрессии Y_i для доверительной вероятности 0,95		
		Значение F	Коэффициент детерминации R^2	Стандартная ошибка
Плотность, кг/м ³ (Y_1)	$Y_1 = 1110,95 \cdot Z - 256,19 \cdot Z^2$	0,000	1,00	28 кг/м ³
Твердость по Бринеллю, МПа (Y_2)	$Y_2 = 18,44 \cdot Z + 0,36 \cdot Z^2$	0,006	0,99	5,2 МПа
Водопоглощение за 30 суток, мас. % (Y_3)	$Y_3 = 9,04 \cdot Z - 3,42 \cdot Z^2$	0,035	0,95	1,1 мас. %
Потеря массы после выдержки в грунте в течение 120 суток, % (Y_4)	$Y_4 = 17,99 \cdot Z - 6,02 \cdot Z^2$	0,202	0,92	4,1 %

С увеличением степени замещения гидроксильных групп на ацетатные в составе полимерной фазы наблюдается незначительное влияние степени ацетилирования целлюлозы на плотность материала.

Для показателя твердости образцов этролов характерен рост с увеличением степени ацетилирования целлюлозы (рис. 1). Наибольшее

значение показателя твердости (50,9 МПа) наблюдается у образца, полученного на основе пластифицированного АЦ со степенью ацетилирования 2,41.

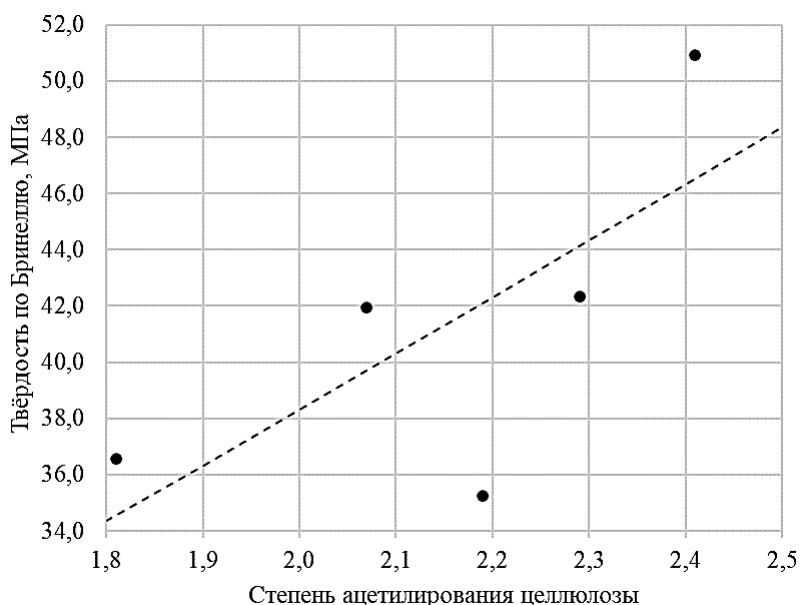


Рис. 1. График зависимости твердости этролов от степени ацетилирования целлюлозы

Показатель водопоглощения за 30 суток образцов этролов снижается с увеличением степени замещения гидроксильных групп в составе АЦ, так как ацетат целлюлозы с низкой степенью замещения является более гидрофильным материалом, а этролы, полученные на его основе, обладают значительно меньшей плотностью (рис. 2). Наибольшее значение водопоглощения (5,9 %) наблюдается у образца, полученного на основе пластифицированного АЦ со степенью ацетилирования 1,81.

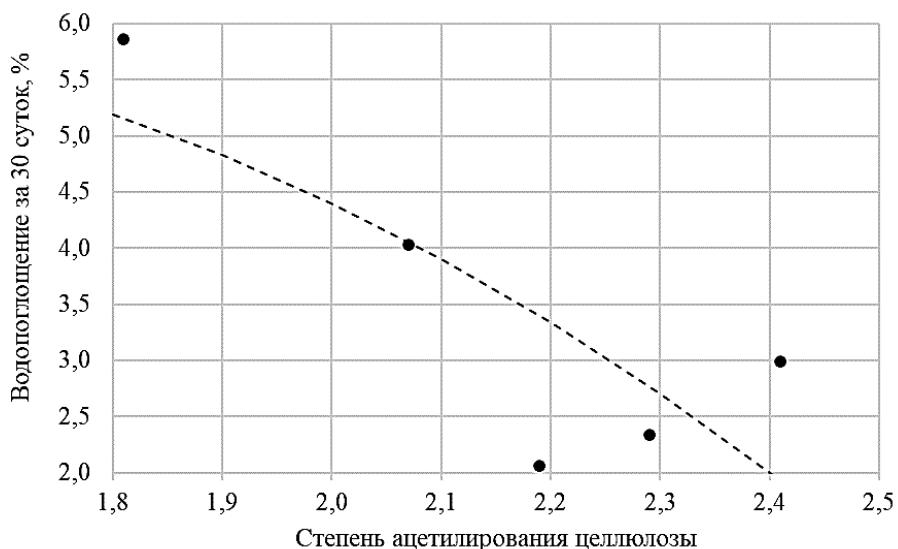


Рис. 2. График зависимости водопоглощения этролов за 30 суток от степени ацетилирования целлюлозы

Высокое водопоглощение, как правило, является индикатором способности материала к биоразложению, что подтверждается графиком потери массы образцами пластифицированного АЦ после выдержки в активированном грунте в течение 120 суток (рис. 3). С увеличением степени ацетилирования целлюлозы способность образцов этролов к биоразложению снижается. Наименьшую потерю массы за 120 суток (5,5 %) демонстрирует образец этрола со степенью ацетилирования целлюлозы 2,41.

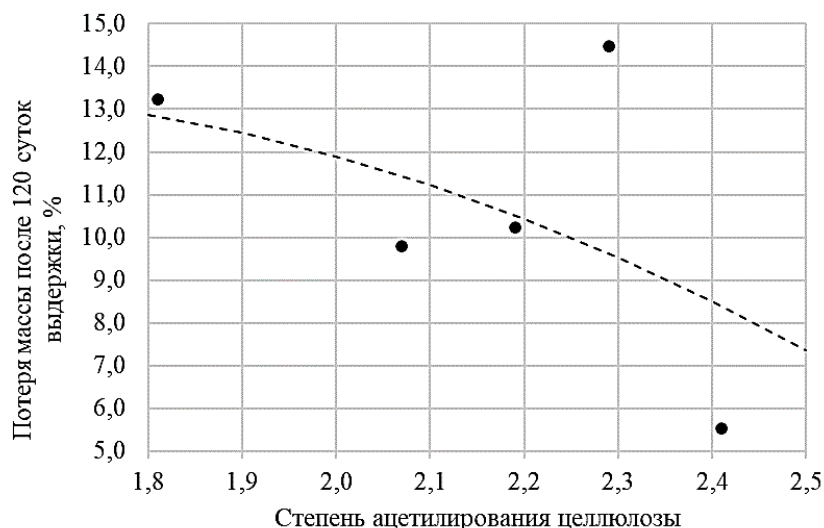


Рис. 3. График зависимости потери массы ПКМ после выдержки в грунте в течение 120 суток от степени ацетилирования

В настоящей работе показана возможность получения полимерных материалов на основе пластифицированного ацетата целлюлозы. Увеличение степени ацетилирования целлюлозы в составе этрола приводит к повышению показателей плотности и твердости, при этом наблюдается снижение водопоглощения и биоразложения композитов.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что щелочной гидролиз триацетата целлюлозы является эффективным способом повышения скорости биоразложения пластифицированного ацетата целлюлозы, и этот метод может быть использован при получении пластиков с заданной степенью биоразложения.

Список источников

1. Захаров П. С., Шкуро А. Е., Кривоногов П. С. Исследование свойств наполненных ацетилцеллюлозных этролов // Вестник технологического университета, 2020. Том 23, № 2. С. 50–53.
2. Катаев В. М., Попов В. А., Сажин Б. И. Справочник по пластическим массам (в двух томах). Москва: Химия, 1975. 568 с.
3. R. R. M. de Freitas, A. M. Senna, V. R. Botaro Influence of degree of substitution on thermal dynamic mechanical and physicochemical properties of cellulose acetate // Industrial Crops & Products, 2017. Vol. 109. P. 452–458.