

Леса России и хозяйство в них. 2025. № 2 (93). С. 133–140.

Forests of Russia and economy in them. 2025. № 2 (93). P. 133–140.

Научная статья

УДК 691.175.2

DOI: 10.51318/FRET.2025.93.2.016

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Кристина Алексеевна Усова¹, Рустам Ринатович Авалев²,
Любим Николаевич Прытков³, Алексей Евгеньевич Шкуро⁴

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

³ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России,
Екатеринбург, Россия

¹ usovaka@m.usfeu.ru, <http://orcid.org/000-0002-6237-955X>

² rustam3673@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0002-3366-958X>

³ prytkov.l.n@mail.ru, <https://orcid.org/000-0000-2804-75174>

⁴ shkuroae@m.usfeu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4016-2269>

Аннотация. Интерес к созданию биопластиков на основе химически модифицированной целлюлозы увеличивается. Одним из перспективных направлений является использование сложных эфиров целлюлозы в качестве возобновляемого сырья для производства биоразлагаемых композиционных материалов. Один из наиболее распространенных в промышленности сложных эфиров целлюлозы – ацетат целлюлозы (АЦ). В данной статье рассматривается процесс реакции кислотного гидролиза ацетата целлюлозы. В рамках исследования был проведен кислотный гидролиз триацетата целлюлозы с целью изучения изменения химического строения продуктов реакции и их физико-химических свойств. Строение продуктов гидролиза определяли с помощью метода ИК-фурье-спектроскопии, также были определены вязкость и показатель преломления 1 %-ного раствора продуктов реакции в ацетоне. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности регулирования длины цепи ацетата целлюлозы методом его кислотного гидролиза. Для оптимизации процесса необходимо определить молекулярную массу продуктов реакции. Кроме того, вследствие протекания побочных процессов, связанных с этерификацией незамещенных гидроксильных групп с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты, наблюдалось увеличение степени ацетилирования гидролизатов по сравнению с таковым в исходном АЦ. Так как высокое содержание (степень замещения более 2,5) ацетатных групп является препятствием для действия ферментов, способных разрушать целлюлозу и ее эфиры, то повышение степени ацетилирования в процессе гидролиза представляется нежелательным. Вследствие этого в дальнейшем рекомендуется проводить реакцию гидролиза АЦ в среде ацетона.

Ключевые слова: ацетат целлюлозы, кислотный гидролиз, ИК-спектроскопия, деструкция, вязкость, показатель преломления

Для цитирования: Исследование процесса кислотного гидролиза ацетата целлюлозы / К. А. Усова, Р. Р. Авалев, Л. Н. Прытков, А. Е. Шкуро // Леса России и хозяйство в них. 2025. № 2(93). С. 133–140.

Original article

RESEARCH OF THE PROCESS OF ACID HYDROLYSIS OF CELLULOSE ACETATE

Kristina A. Usova¹, Rustam R. Avalev², Lubim N. Prytkov³, Alexey E. Shkuro⁴

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

³ Ural Institute of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Yekaterinburg, Russia

¹ usovaka@m.usfeu.ru, <http://orcid.org/000-0002-6237-955X>

² rustam3673@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0002-3366-958X>

³ prytkov.l.n@mail.ru, <https://orcid.org/000-0000-2804-75174>

⁴ shkuroae@m.usfeu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4016-2269>

Abstract. Interest in the creation of bioplastics based on chemically modified cellulose is increasing. One of the promising directions is the use of cellulose esters as a renewable raw material for the production of biodegradable composite materials. One of the most common cellulose esters in industry is cellulose acetate. This article discusses the process of acid hydrolysis reaction of cellulose acetate. As part of the research, acid hydrolysis of cellulose triacetate was carried out in order to study changes in the chemical structure of the reaction products and their physicochemical properties. The structure of the hydrolysis products was determined using IR Fourier spectroscopy; the viscosity and refractive index of a 1 % solution of the reaction products in acetone were also determined. The results of the conducted research indicate the possibility of regulating the chain length of cellulose acetate by its acid hydrolysis. To optimize the process, it is necessary to determine the molecular weight of the reaction products. In addition, due to the occurrence of side processes associated with the esterification of unsubstituted hydroxyl groups with acetic acid in the presence of sulfuric acid, an increase in the degree of acetylation of the hydrolysates was observed compared to the original CA. Since the high content (degree of substitution over 2,5) of acetate groups is an obstacle to the action of enzymes capable of destroying cellulose and its esters, an increase in the degree of acetylation in the hydrolysis process seems undesirable. As a result, it is recommended to carry out the CA hydrolysis reaction in an acetone medium in the future.

Keywords: cellulose acetate, acid hydrolysis, IR spectroscopy, destruction, viscosity, refractive index

For citation: Research of the process of acid hydrolysis of cellulose acetate / K. A. Usova, R. R. Avalev, L. N. Prytkov, A. E. Shkuro // Forests of Russia and economy in them. 2025. № 2 (93). P. 133–140.

Введение

В настоящее время активно изучаются способы получения целлюлозы из быстрорастущих растений, таких как бамбук, борщевик и тростник, а также из других видов лигноцеллюлозного сырья (Материалы..., 2020; Материалы..., 2024). Интерес к созданию биопластиков на основе химически модифицированной целлюлозы растет (Levi, Gurkovskaya, 1967). Перспективным направлением является использование сложных эфиров

целлюлозы в качестве возобновляемого сырья для производства биоразлагаемых композиционных материалов. Одним из наиболее распространенных в промышленности сложных эфиров целлюлозы является ацетат целлюлозы (рис. 1).

АЦ – это экологически чистый, биосовместимый и биоразлагаемый материал. Он применяется в производстве пластмасс (этролов), сигаретных фильтров, полупроницаемых мембран (рис. 2) и кинофотопленки. Пластмассы производят на основе

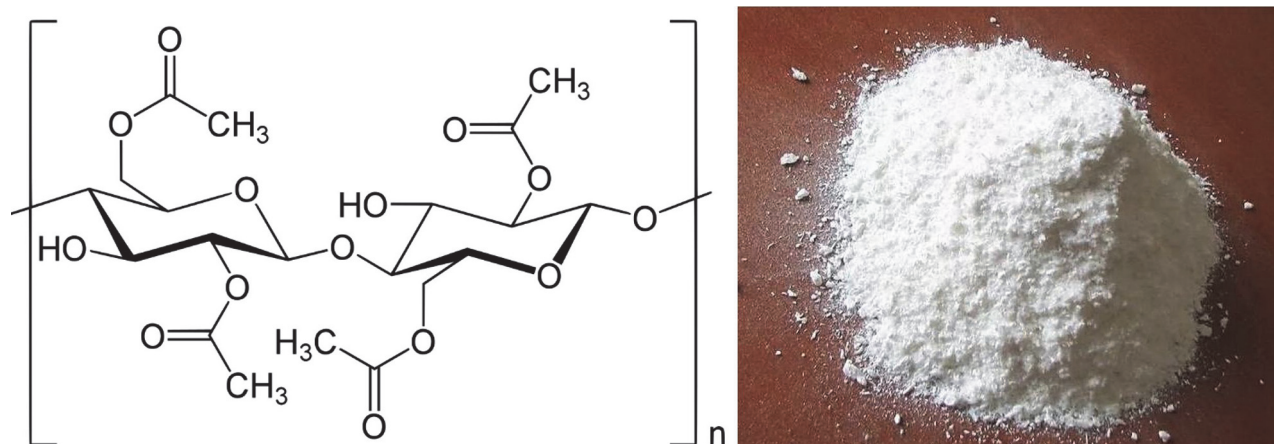


Рис. 1. Структурная формула и внешний вид ацетата целлюлозы
Fig. 1. Structural formula and appearance of cellulose acetate

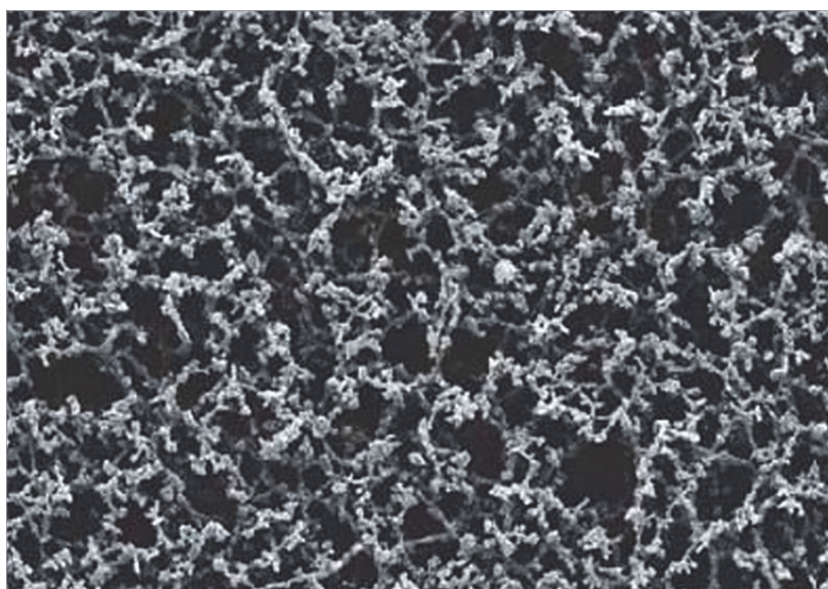


Рис. 2. Фотография СЭМ-мембраны, полученной из ацетата целлюлозы
Fig. 2. SEM-photograph of a membrane prepared from cellulose acetate

АЦ со степенью ацетилирования порядка 2,1–2,5 (Шкуро и др., 2023). Композиты из пластифицированного АЦ обычно термопластичны. В их состав входят пластификаторы, стабилизаторы, красители, наполнители и другие специальные добавки. В качестве наполнителей могут использоваться различные отходы сельского хозяйства и лесопромышленного комплекса (Шкуро и др., 2023). Например, древесная мука, используемая в качестве наполнителя, улучшает механические свойства, а измельченное сено луговых трав способствует быстрому биоразложению материала. Композиты на основе АЦ применяются в строительстве, авто-

мобильной промышленности, производстве мебели и конструкционных материалов.

Помимо того, что композиты на основе АЦ демонстрируют высокий уровень физико-механических свойств, они также обладают значительным потенциалом к разложению в естественных условиях под действием биологических факторов (Cong, 2015; Erceg et al., 2023). Скорость их разложения можно в широких пределах регулировать, изменяя компонентный состав материала и степень замещения гидроксильных групп на ацетатные в цепях целлюлозы (Ach, 1993; Glukhikh et al., 2020).

Тем не менее образцы ацетата целлюлозы и композитов на его основе демонстрируют более низкую скорость биоразложения по сравнению с аналогами, такими как полилактид. Для ускорения процесса биодegradации АЦ предлагается уменьшить его молекулярную массу путем кислотного гидролиза, который разрушает гликозидные связи в цепях целлюлозы. Регулирование длины цепи АЦ является дополнительным способом контроля скорости биоразложения материала.

В рамках исследования был проведен кислотный гидролиз АЦ с целью изучения изменения химического строения продуктов реакции и их физико-химических свойств.

Цель, объекты и методика исследований

В качестве исходного сырья для гидролиза использовали ацетат целлюлозы (АЦ) производства ОАО «Ацетат Химволокно» (ТУ 6-05-943–75). Непосредственно кислотный гидролиз АЦ проводили по следующей методике. В трехгорлую круглодонную колбу, оборудованную мешалкой, термометром и обратным холодильником, поместили 75 г ацетилцеллюлозы со степенью ацетилирования 2,41. Затем добавили 650 г ледяной уксусной кислоты и поставили колбу на водяную баню. После полного растворения ацетилцеллюлозы была взята первая проба (АЦ-1). В колбу добавили 1 мл концентрированной серной кислоты. Через 60 мин (АЦ-2), 120 мин (АЦ-3) и 180 мин (АЦ-4) после добавления кислоты были взяты еще три пробы. Гидролизат из этих проб был высажен в дистиллированной воде и оставлен на 48 ч. Затем его отфильтровывали через воронку Бюхнера до тех пор, пока универсальный индикатор не показал нейтральную реакцию. После этого продукты гидролиза были высушены до постоянной массы при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$, измельчены и отправлены на анализ.

Изучение изменений химического состава продуктов гидролиза АЦ в ходе реакции проводилось с использованием метода инфракрасной спектроскопии на лабораторном инфракрасном фурье-спектрометре марки ФСМ-2203. Этот спектрометр предназначен для проведения качествен-

ных и количественных исследований, требующих высокой разрешающей способности. Изменение физико-химических характеристик гидролизатов контролировалось путем измерения вязкости и показателя преломления их 1 %-ных растворов в ацетоне. Вязкость растворов определялась с помощью ротационного вискозиметра Гепплера, а показатель преломления – с применением лабораторного рефрактометра марки BIOBASE BK-AII.

Результаты и их обсуждение

ИК-фурье-спектры продуктов кислотного гидролиза АЦ приведены на рис. 3. Площадь пика в области 1239 см^{-1} в процессе гидролиза АЦ снижается, что свидетельствует об уменьшении количества простых эфирных связей (гликозидных) в составе гидролизатов в процессе реакции. Деструкцию цепей целлюлозы также подтверждают резкое снижение вязкости раствора АЦ в уксусной кислоте и рост растворимости конечного продукта в воде. Последнее положение обусловлено выделением большого числа низкомолекулярных водорастворимых олигосахаридов в процессе реакции. Из-за большого количества растворимых продуктов реакции кислотного гидролиза АЦ выход продукта после 3 ч гидролиза составил 64,8 мас. %.

В целом спектры образцов исходного АЦ и продуктов его кислотного гидролиза характеризуются практически одинаковыми частотами поглощения. Поэтому для анализа химических процессов, протекающих в процессе гидролиза, необходимо учитывать интенсивность (площадь) характеристических пиков (таблица).

В процессе гидролиза АЦ наблюдается снижение площади пика в области 1239 см^{-1} , что указывает на уменьшение количества простых эфирных связей (гликозидных) в составе гидролизатов. Деструкция цепей целлюлозы также подтверждается резким снижением вязкости раствора АЦ в уксусной кислоте (констатируемым по резкому увеличению частоты работы мешалки) и увеличением растворимости конечного продукта в воде. Это связано с выделением большого количества низкомолекулярных водорастворимых олигосахаридов в процессе реакции.

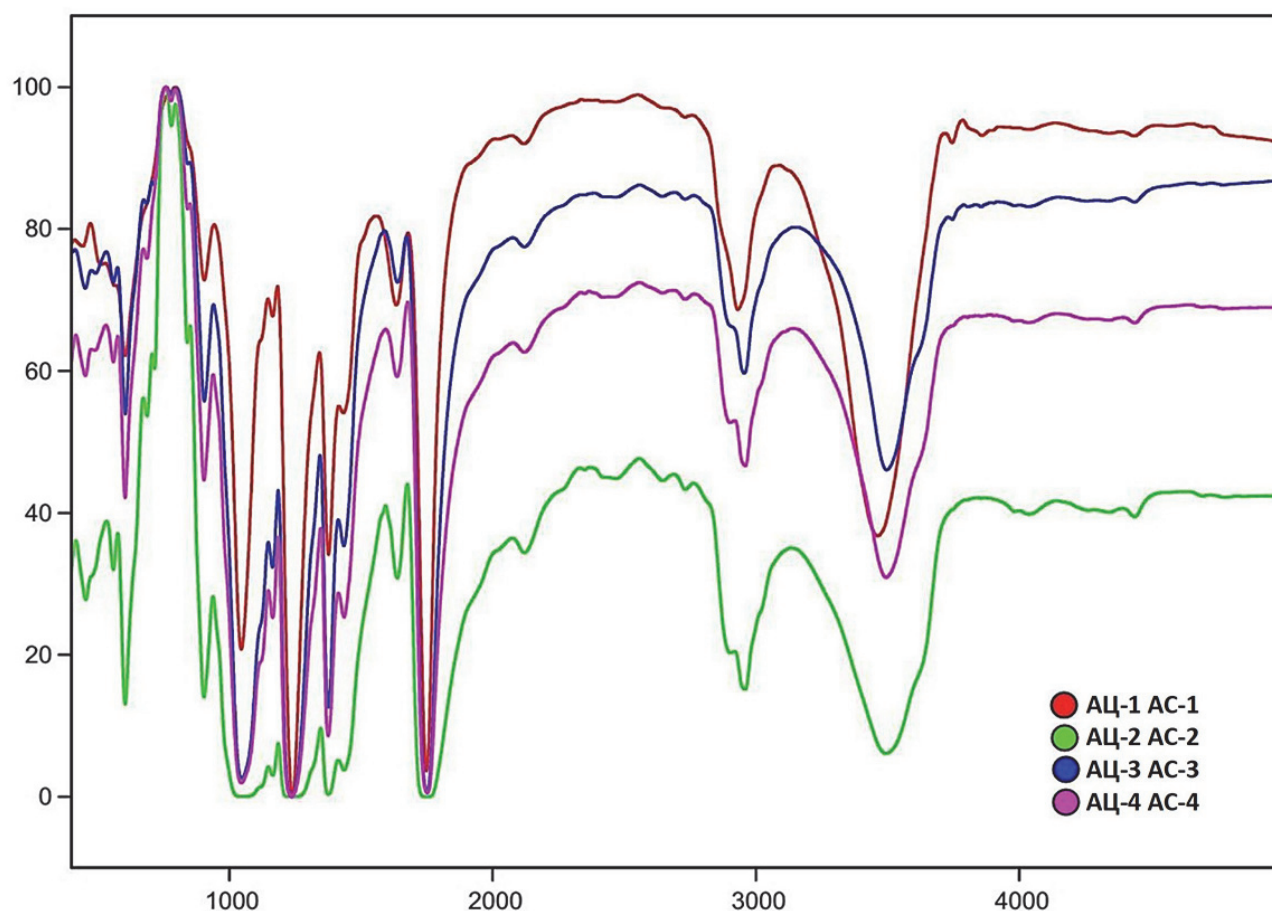


Рис. 3. ИК-спектры АЦ и продуктов его гидролиза:

АЦ-1 – проба взята после растворения ацетата; АЦ-2 – после 60 мин гидролиза;

АЦ-3 – после 120 мин, АЦ-4 – после 180 мин

Fig. 3. IR spectra of AC and its hydrolysis products:

AC-1 – sample taken after dissolution of acetate; AC-2 – after 60 minutes of hydrolysis;

AC-3 – after 120 minutes, AC-4 – after 180 minutes

Характеристические частоты поглощения и площадьсоответствующих пиков

Characteristic absorption frequencies and the area of the corresponding peaks

№	Частота максимума пика, см ⁻¹ Frequency peak height, cm ⁻¹	Интерпретация (группа/класс) Interpretation (group/class)	Относительная площадь пика для образца Relative peak area for a sample			
			АЦ-1 AC-1	АЦ-2 AC-2	АЦ-3 AC-3	АЦ-4 AC-4
1	1239	C–O–C вал. асим. (прост. эфиры) val. asym. (simple ethers)	13,6	–	12,3	11,6
2	1749	C=O вал. (сложн. эфиры) val. (complex ether)	15,1	32,6	25,9	27,8
3	2930	C–H комб. (альдегиды) comb. (aldehydes)	7,9	2,3	9,1	1,8
4	3460	O–H вал. (спирты) val. (alcohols)	41,6	41,9	24,3	28,5

В то же время, хотя количество гликозидных связей уменьшается, площадь пиков, указывающих на наличие гидроксильных групп в гидролизатах (3460 см^{-1}), также снижается. При этом площадь пиков, характерных для соединений, содержащих карбоксильные и сложноэфирные группы (1749 см^{-1}), увеличивается. Такие изменения в интенсивности поглощения в рассматриваемой области спектра могут быть вызваны реакциями этерификации незамещенных и новообразованных гидроксильных групп в процессе распада гликозидной связи с уксусной кислотой, которая

является средой для реакции гидролиза. Серная кислота в этом случае выступает в качестве катализатора реакции этерификации. Увеличение степени ацетилирования продуктов гидролиза нежелательно, поскольку при высоких степенях замещения кислотные остатки уксусной кислоты создают препятствия для ферментов, способствующих разложению АЦ. Поэтому представляется целесообразным проводить реакцию кислотного гидролиза АЦ в среде ацетона.

Вязкость 1 %-ного раствора АЦ, осажденного из реакционной смеси, в ацетоне снижается

в процессе реакции (рис. 4), что служит подтверждением уменьшения молекулярной массы АЦ в процессе гидролиза. Так, известно, что, например, при снижении степени полимеризации вторичного АЦ в 2 раза вязкость его растворов снижается в 6–10 раз (Шиповская, 2010).

Показатель преломления 1 %-ного раствора АЦ увеличивается в процессе гидролиза (рис. 5). Наиболее резкое снижение вязкости характерно для начального периода (первых 60 мин реакции). Известно, что введение ацетатных групп в состав полисахаридов приводит к увеличению их показателя преломления. Следовательно, полученные результаты также свидетельствуют о росте степени ацетилирования продуктов гидролиза по сравнению с таковой в исходном АЦ. Для дальнейшей оптимизации процесса кислотного гидролиза АЦ необходимо определить молекулярную массу продуктов реакции.

Выводы

Полученные результаты свидетельствуют о возможности регулирования длины цепи АЦ методом его кислотного гидролиза в гомогенной среде. Однако вследствие протекания побочных процессов, связанных с этерификацией незамещенных гидроксильных

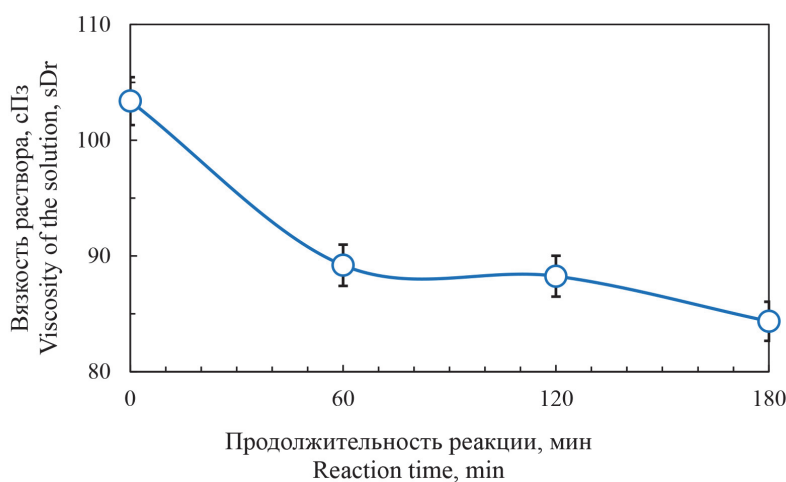


Рис. 4. Зависимость вязкости 1 %-ного раствора АЦ в ацетоне от продолжительности реакции гидролиза

Fig. 4. Dependence of viscosity of 1 % solution of AC in acetone on duration of hydrolysis reaction

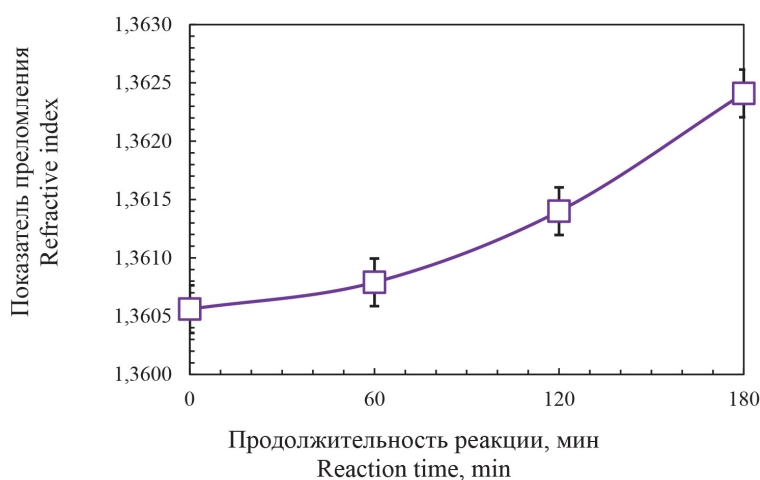


Рис. 5. Зависимость показателя преломления 1 %-ного раствора АЦ в ацетоне от продолжительности реакции гидролиза

Fig. 5. Dependence of the refractive index of 1 % solution of AC in acetone on the duration of the hydrolysis reaction

групп с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты, наблюдалось увеличение степени ацетилирования гидролизатов по сравнению с таковой в исходном АЦ. Так как высокое содержание (СЗ более 2,5) ацетатных групп является препят-

ствием для действия ферментов (целлюлаз и эстераз), то повышение степени ацетилирования в процессе гидролиза представляется нежелательным. Вследствие этого в дальнейшем рекомендуется проводить реакцию гидролиза АЦ в среде ацетона.

Список источников

- Материалы из нетрадиционных видов волокон и сопутствующие продукты: технологии получения, свойства, перспективы применения : монография / А. В. Вураско, А. В. Артемов, М. А. Агеев [и др.]. Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2024. 195 с.
- Материалы из нетрадиционных видов волокон: технологии получения, свойства, перспективы применения : монография / Е. Г. Смирнова, Е. М. Лоцманова, Н. М. Журавлева [и др.]. Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2020. 252 с.
- Шиповская А. Б. Реологические свойства растворов и расплавов волокнообразующих полимеров : учеб. пособие. Саратов : КУБиК, 2010. 37 с.
- Шкуро А. Е., Глухих В. В., Усова К. А. Получение биокмпозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы с различной степенью ацетилирования // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2023. № 4 (394). С. 155–168. DOI: 10.37482/0536-1036-2023-4-155-168
- Ach A. Biodegradable Plastics Based on Cellulose Acetate // Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry. 1993. Vol. 9, № 10. P. 733–740.
- Cong Y. B. Cellulose acetate plasticizer systems : structure, morphology, and dynamics. Lyon : Universite Claude Bernard, 2015. 199 p.
- Erceg T., Vukić N., Šovljanski D. Preparation and characterization of biodegradable cellulose acetate-based films with novel plasticizer obtained by polyethylene terephthalate glycolysis intended for active packaging // Cellulose. 2023. Vol. 30, № 9. P. 5825–5844. DOI: 10.1007/s10570-023-05240-6
- Glukhikh V. V., Shkuro A. E., Krivonogov P. S. The effect of chemical composition on the biodegradation rate and physical and mechanical properties of polymer composites with lignocellulose fillers // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. 2020. Vol. 3, № 103. P. 83–92. DOI: 10.31489/2021Ch3/83-92
- Levi I. V., Gurkovskaya L. V. Cellulose ethers // Plastic masses. 1967. Vol. 12. P. 37–39.

References

- Ach A. Biodegradable Plastics Based on Cellulose Acetate // Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry. 1993. Vol. 9, № 10. P. 733–740.
- Cong Y. B. Cellulose acetate plasticizer systems : structure, morphology, and dynamics. Lyon : Universite Claude Bernard, 2015. 199 p.
- Erceg T., Vukić N., Šovljanski D. Preparation and characterization of biodegradable cellulose acetate-based films with novel plasticizer obtained by polyethylene terephthalate glycolysis intended for active packaging // Cellulose. 2023. Vol. 30, № 9. P. 5825–5844. DOI: 10.1007/s10570-023-05240-6
- Glukhikh V. V., Shkuro A. E., Krivonogov P. S. The effect of chemical composition on the biodegradation rate and physical and mechanical properties of polymer composites with lignocellulose fillers // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. 2020. Vol. 3, № 103. P. 83–92. DOI: 10.31489/2021Ch3/83-92
- Levi I. V., Gurkovskaya L. V. Cellulose ethers // Plastic masses. 1967. Vol. 12. P. 37–39.
- Materials from non-traditional types of fibers and related products: production technologies, properties, application prospects: monograph / A. V. Vurasko, A. V. Artemov, M. A. Ageev [et al.]. Yekaterinburg : Ural State Forest Engineering University, 2024. 195 p.

Materials from non-traditional types of fibers: production technologies, properties, application prospects: monograph / E. G. Smirnova, E. M. Lotsmanova, N. M. Zhuravleva [et al.]. Yekaterinburg : Ural State Forest Engineering University, 2020. 252 p.

Shipovskaya A. B. Rheological properties of solutions and melts of fiber-forming polymers : a textbook. Saratov : KUBiK Publishing House, 2010. 37 p.

Shkuro A. E., Glukhikh V. V., Usova K. A. Obtaining biocomposites with a polymer phase of plasticized cellulose acetates with different degrees of acetylation // News of the Higher educational institutions. Forestry magazine. 2023. № 4 (394). P. 155–168. DOI: 10.37482/0536-1036-2023-4-155-168 (In Russ.)

Информация об авторах

К. А. Усова – аспирант;

Р. Р. Авалев – бакалавр;

А. Е. Шкуро – доктор технических наук, доцент;

Л. Н. Прытков – научный сотрудник.

Information about the authors

K. A. Usova – graduate student;

R. R. Avalev – student;

A. E. Shkuro – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor;

L. N. Prytkov – research fellow.

Статья поступила в редакцию 27.12.2024; принята к публикации 20.01.2025.

The article was submitted 27.12.2024; accepted for publication 20.01.2025.