

УДК 662.73

АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ТОРФА МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2019 г. М. В. Ефанов^{1,*}, В. В. Коньшин^{1,**}, И. В. Ананьина^{1,***}, М. П. Сартаков^{1,****}

¹ ООО «МИП «Югра-Биотехнологии», 628011 Ханты-Мансийск, Россия

*e-mail: efanov_1973@mail.ru

**e-mail: v-konshin@mail.ru

***e-mail: i_ananina@mail.ru

****e-mail: mpsmps@bk.ru

Поступила в редакцию 21.03.2019 г.

После доработки 08.04.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Изучено влияние условий ацетилирования торфа уксусным ангидридом механохимическим способом на содержание связанных ацетильных групп и растворимость полученных продуктов в ацетоне. Получены высокозамещенные продукты этерификации, содержащие до 17.8% связанных ацетильных групп, растворимые в ацетоне до 60%.

Ключевые слова: ацетилирование, торф, уксусный ангидрид, механохимическая обработка

DOI: 10.1134/S0023117719050049

Торф — уникальный природный композит, источник гуминовых веществ и сырье для промышленности и сельского хозяйства [1], но как композиционный материал, имеющий высокую гидрофильность. Известно, что процесс ацетилирования целлюлозосодержащих материалов используется для получения термопластичных сложных эфиров для применения в качестве экологически чистых биостойких и гидрофобных связующих для плитных материалов [2–6]. Торф и древесина имеют общее сходство в химическом составе и одну биологическую природу. Торф, в отличие от древесины, содержит кроме целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз еще и гуминовые вещества, которые легко лабильны и высокореакционноспособны, особенно в щелочной среде. Изучение процесса этерификации торфа также имеет определенный научно-практический интерес для понимания реакционной способности ОН-групп гуминовых веществ в реакции О-этерификации непосредственно в составе природного биокомпозита торфа.

Существует способ ацетилирования торфа после механохимической активации в присутствии гидроксида натрия, имеющий некоторые недостатки: двухстадийность процесса, использование катализатора (NaOH), высокий расход ацетилирующего реагента (до 7–10 моль), длительность процесса до 8 ч, повышенная температура осуществления процесса (80–120°C).

Авторами статьи разработан одностадийный механохимический способ получения ацетилиро-

ванных связующих из торфа при этерификации уксусным ангидридом. Применение интенсивной механохимической обработки торфа на мельнице *VML-6* позволяет исключить использование катализатора, снизить расход ацетилирующего реагента от 1–7 до 1–3 моль/моль ОН-групп торфа, сократить продолжительность процесса от 2–8 ч до 30–60 мин, а температуру — от 80–120°C до 50°C, т.е. интенсифицировать процесс [7].

Цель настоящей работы — изучение этерификации торфа уксусным ангидридом без катализатора в условиях механохимической активации для интенсификации процесса и расширения сырьевой базы для получения связующих для плитных композиционных материалов.

В качестве исходного сырья использовали низинный торф. Химический анализ исходного торфа проводили по методикам, описанным в [8]. Степень разложения торфа, определяемая по ГОСТ 10650-2013, составила 30%. Влажность определяли гравиметрически после высушивания в сушильном шкафу при $100 \pm 5^\circ\text{C}$, зольность — сжиганием в муфеле при 600°C , битумы — экстракцией спиртобензольной смесью (1:2), лигнин — сернокислотным методом по Комарову, целлюлозу — по Кюршнеру, гуминовые кислоты — экстракцией щелочным раствором пирофосфата натрия; сумму гемицеллюлозы фульвокислотрасчитывали по разности (табл. 1). Гидроксильные группы определяли методом ацетилирования по Верлею [9]. Содержание общих ОН-групп в исходном торфе составило 13.6%.

Таблица 1. Химический состав исходного торфа*

Показатель	Содержание, % на <i>daf</i>
Зольность (A^d)	9.70
Выход битумов	16.63
Лигнин	21.50
Гуминовые кислоты	32.89
Целлюлоза	9.38
Гемицеллюлозы + фульвокислоты (по разности)	9.92

* Влага (W^a) исходного торфа 8.0%.

В термостатируемый реактор мельницы *VML-6* загружали навеску воздушно-сухого торфа массой 10.0 г, добавляли уксусный ангидрид в количестве 1–3 моль на 1 моль ОН-групп торфа и подвергали интенсивной механохимической обработке в течение 30–60 мин при температуре 50°C в реакторе мельницы (термостатирование). Полученные продукты выгружали из мельницы, промывали водой до нейтральной среды и сушили в эксикаторе до постоянной массы.

Растворимость продуктов ацетилирования торфа определяли в ацетоне, а содержание связанных ацетильных групп — после омыления спиртовым раствором щелочи с последующим обратным кондуктометрическим титрованием образующейся уксусной кислоты [10]. ИК-спектры исходного торфа и продуктов его ацетилирования получали на спектрометре *SpecordIR-82 "SpectrumOne"* в матрице из KBr.

Степень превращения, т.е. количество этерифицированных ОН-групп торфа ($C_{\text{ОН(АЦ)}}$), рассчитывали по уравнению (1) согласно [3]:

$$C_{\text{ОН(АЦ)}} = \frac{17C/43}{1 - 42C/4300}, \% \quad (1)$$

где C — содержание ацетильных групп, %; 17 — молярная масса ОН-групп; 43 — молярная масса ацетильных групп.

Изучено влияние продолжительности ацетилирования торфа механохимическим методом на свойства полученных продуктов (табл. 2). Увеличение продолжительности механохимического синтеза от 30 до 60 мин при 50°C приводит к закономерному увеличению содержания связанных ацетильных групп в продуктах ацетилирования торфа от 10 до 17.8% при одновременном увеличении растворимости продуктов в ацетоне, что согласуется с литературными данными процесса этерификации древесины [2, 5]. Степень превращения ОН-групп торфа изменяется при этом от 40 до 71% (табл. 2).

Изучено влияние мольного соотношения ОН : Ac_2O на свойства продуктов ацетилирования торфа (табл. 3). При увеличении мольного соотношения ОН : Ac_2O от 1 : 0.5 до 1 : 3 происходит закономерное увеличение содержания связанных ацетильных группы и растворимости полученных ацетилированных производных в ацетоне. Степень превращения ОН-групп торфа при этом повышается от 42 до 71% (табл. 3).

Для подтверждения данных химического анализа ацетилированных производных торфа были получены ИК-спектры исходного торфа и продукта его ацетилирования с максимальной степенью замещения (табл. 2, образец 4), содержащий 17.8% связанных ацетильных групп.

В ИК-спектре этерифицированного торфа наблюдаются полосы в области 3600–3200 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям незамещенных ОН-групп, интенсивные полосы в области 1725, 1370, 1240, 600 cm^{-1} , соответствующие колебаниям сложноэфирных группировок, а также полосы в области 2920–2850 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям CH_3 -группы в алифатическом остатке уксусной кислоты. Полосы в области 1600, 1515, 1450 cm^{-1} , характерные для ароматических колец фенилпропановых структурных единиц лигнина и гуминовых веществ, присутствуют в спектрах, однако их интенсивность незначительна. Следовательно, спектральные данные подтверждают связывание ацетильных групп тор-

Таблица 2. Влияние продолжительности (t , мин) ацетилирования торфа уксусным ангидридом в условиях интенсивного механического измельчения на свойства полученных продуктов*

Образец	t , мин	Содержание ацетильных групп, % на <i>daf</i>	Растворимость в ацетоне, %	Степень превращения ОН-групп, %
Исходный торф	—	—	5	—
1	30	10.0	20	40
2	40	12.5	35	50
3	50	14.2	48	56
4	60	17.8	60	71

* Масса торфа — 10.0 г, мольное соотношение ОН : Ac_2O = 1 : 3, температура ацетилирования — 50°C.

Таблица 3. Влияние мольного соотношения $\text{ОН} : \text{As}_2\text{O}$ при ацетиловании торфа в условиях интенсивного механического измельчения на свойства полученных продуктов*

Образец	Мольное соотношение $\text{ОН} : \text{As}_2\text{O}$	Содержание ацетильных групп, % на <i>daf</i>	Растворимость в ацетоне, %	Степень превращения ОН -групп, %
Исходный торф	—	—	5	—
4	1 : 3	17.8	60	71
5	1 : 2	15.2	47	61
6	1 : 1	11.7	30	47
7	1 : 0.5	10.5	20	42

* Масса торфа — 10.0 г, температура ацетилирования — 50°C, продолжительность ацетилирования — 60 мин.

фом, а также высокую степень замещения его ОН -групп.

Таким образом, получены новые ацетилированные производные торфа, растворимые в ацетоне, которые могут быть рекомендованы для исследования в качестве термопластичных связующих для плитных композиционных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ получения связующих из торфа путем его ацетилирования уксусным ангидридом в условиях механохимической обработки при температуре 50°C. Получены этерифицированные продукты, содержащие до 17.8% гидрофобных ацетильных групп, растворимые в ацетоне до 60%.

2. Изучено влияние условий ацетилирования на содержание связанных ацетильных групп и растворимость полученных продуктов ацетилирования торфа механохимическим способом. Показано, что максимальное содержание связанных ацетильных групп в торфе достигается при механохимическом ацетилировании в течение 60 мин при температуре 50°C и мольном соотношении $\text{ОН} : \text{As}_2\text{O}$, равном 1 : 3.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Ханты-Мансийского автономного округа — Югры (проект № 18-43-860001_p_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумова Г.В. Торф в биотехнологии. Минск: Наука и техника, 1987. 158 с.
2. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И. // Росс. хим. журн. 2004. Т. 48. № 3. С. 108.
3. Чемерис М.М. Ацилирование древесины в среде трифторуксусной кислоты. Автореф. дисс. ... д.х.н. Красноярск: СибГТУ, 1999. 40 с.
4. Ефанов М.В. // Химия природных соединений, 2001. № 5. С. 410.
5. Базарнова Н.Г., Кузьмина Н.В. // Пластические массы. 1998. № 8. С. 34.
6. Ефанов М.В., Овчинников П.В. Способ этерификации торфа. Пат. 2451690 РФ. // Б.И. 2012. № 18. С. 92.
7. Ефанов М.В. Способ получения связующих из торфа. Пат. 2614671 РФ // Б.И. 2017. № 10. С. 56.
8. Методические указания по анализу торфа. Л.: ВНИИТП, 1973. 87 с.
9. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 288 с.
10. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984. 286 с.