

Celuloza i jej pochodne – zastosowanie w przemyśle

Ł. Szymański *, B. Grabowska, K. Kaczmarska, Ż. Kurlęto

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza w Krakowie, Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych,
Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Krakow, Poland

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: lsz@agh.edu.pl

Otrzymano 20.11.2015; zaakceptowano do druku 29.12.2015

Streszczenie

Tworzywa sztuczne zwane popularnie „plastikami” zawierają jako kluczowy składnik syntetyczne polimery. Proste procesy przetwórcze polimerów syntetycznych oraz ich niskie koszty produkcji spowodowały, że skutecznie podbiły one globalne rynki. Ze względu na obserwowany w ostatnich latach wzrost produkcji i zwiększający się zakres potencjalnych obszarów zastosowań polimerów, powstaje i narasta problem, w momencie, gdy stają się one odpadami. Zazwyczaj odpady polimerowe stanowią trwałe ciała obce, które przez wiele, a czasem setki lat zalegają w środowisku. Alternatywą pozwalającą na rozwiązanie problemów z odpadami pochodzenia organicznego w aspekcie ochrony środowiska bez wątplenia są polimery biodegradowalne, w tym głównie biopolimery. Zaliczyć można do nich m.in. celulozę, która jest przedstawicielem grupy polimerów naturalnych obficie występujących w biosferze. Jedną z najważniejszych właściwości celulozy jest brak rozpuszczalności w wodzie, co niestety ogranicza jej zastosowanie w przemyśle. W związku z czym przeprowadzane są zabiegi modyfikacji celulozy mające na celu poprawę jej właściwości fizykochemicznych. Niniejsza praca stanowi przegląd metod otrzymywania pochodnych celulozy oraz ich potencjalnych obszarów zastosowań w przemyśle.

Słowa kluczowe: tworzywa sztuczne, biopolimery, biodegradacja, celuloza, pochodne celulozy

1. Wprowadzenie

Materiały sztuczne zwane popularnie „plastikami” w przeciągu ostatnich kilkudziesięciu lat szturmem podbiły globalne rynki. Proste procesy przetwórcze polimerów syntetycznych oraz niskie ceny produktów, które podnoszą jakość i komfort życia przyczyniły się do tego, że jesteśmy otoczeni produktami codziennego użytku z tworzyw sztucznych. Materiały polimerowe z racji ich różnorodności cechują się szeroką gamą właściwości fizykochemicznych, dzięki którym znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu [1]. Obecnie obserwuje się niezwykle duży wzrost produkcji polimerów, co przyczyniło się do powstania i narastania problemu związanego z ich zagospodarowaniem w momencie, gdy stają się one odpadami [2]. Rozwiązaniem tego problemu może być racjonalne

gospodarowanie odpadami, w tym wprowadzenie w cykl produkcyjny recyklingu materiałowego. Pozwala on na wielokrotne wykorzystywanie tego samego materiału. Jednak nie można z niego korzystać w nieskończoność, co jest równoważne z tym, że w końcu powstaje odpad, który wymaga ostatecznej utylizacji lub też przeznaczony jest do składowania [3]. Główną alternatywą pozwalającą na rozwiązanie problemów związanych z obecnością w środowisku trwałych odpadów pochodzących z tworzyw sztucznych jest wprowadzanie do technologii polimerów biodegradowalnych.

W przemyśle odlewniczym również istnieje problem z recyklingiem materiałowym. Niniejszy artykuł stanowi syntetyczny przegląd literaturowy dotyczący budowy i właściwości wybranych polimerów naturalnych (biopolimery), które to mogłyby stać się przedmiotem badań pod kątem zastosowania ich w technologii odlewniczej.

2. Degradacja polimerów

Polimery zarówno podczas przeprowadzania procesów przetwórczych, użytkowania jak i składowania narażone są na oddziaływanie czynników fizycznych, chemicznych oraz biologicznych. Na skutek oddziaływania tych czynników mamy do czynienia z degradacją chemiczną oraz fizyczną polimerów [2, 4-6]. Degradacją nazywa się częściowy rozkład polimeru nie na produkty małocząsteczkowe, lecz na fragmenty o dużych, ale mniejszych od wyjściowego polimeru masach cząsteczkowych. W zależności od rodzaju oddziaływującego czynnika wyróżnia się degradację: fotochemiczną, radiacyjną, ultradźwiękową, mechaniczną, termiczną oraz biodegradację [7]. Najbardziej cenione są polimery otrzymywane z odnawialnych surowców wśród których można wyróżnić polimery ulegające biodegradacji. Według wielu źródeł literaturowych w przyszłości mogą one pomóc w rozwiązaniu problemów surowcowych, jak i związanych ze składowaniem odpadów [1, 2, 8].

3. Polimery biodegradowalne

Polimery biodegradowalne stanowią pożywienie dla mikroorganizmów, a ich biologiczny rozkład odbywa się pod wpływem mikroorganizmów, które dzięki posiadanym enzymom mogą je rozkładać.

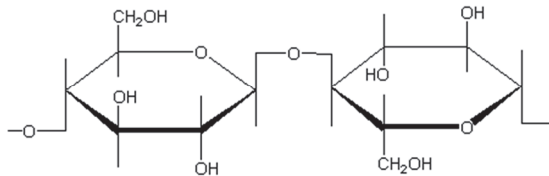
W zależności od warunków panujących w trakcie ich rozkładu polimery w etapie końcowym, w warunkach tlenowych przetwarzane są na wodę, dwutlenek węgla i biomasę. Natomiast w warunkach beztlenowych rozkładają się na metan, wodę i biomasę [9].

Jedną z najliczniejszych grup polimerów ulegających biodegradacji są polimery naturalne, tzw. biopolimery, które stanowią kluczowy komponent istot żywych. Najczęściej spotykane w przyrodzie biopolimery to polisacharydy (wielocukry) oraz polipeptydy (białka).

4. Polisacharydy – celuloza

Polisacharydy (wielocukry) należą do poliacetali, w których reszty cukrowe połączone są wiązaniami glikozydowymi. Zalicza się do nich: celulozę, skrobię, chitynę, alginiany agary oraz dekstran.

Celuloza, zwana też błonnikiem, jest jednym z najszerzej występujących w przyrodzie polimerów. Wytwarzana na drodze fotosyntezy stanowi podstawowy składnik roślin. Jest polimerem liniowym złożonym z reszt glukopiranozy (rys. 1), w którym mery są połączone wiązaniami 1,4-β-glikozydowymi [10, 11].



Rys.1. Struktura celulozy

Każdy z pierścieni heterocyklicznych występujących w celulozie zawiera: jedną pierwszorzędową grupę hydroksylową (-CH₂OH) oraz dwie drugorzędowe grupy hydroksylowe (-OH).

Celuloza stanowi ciało stałe o strukturze włóknistej bez smaku i zapachu. Jest praktycznie nierozpuszczalna w zimnej, jak i gorącej wodzie oraz w rozpuszczalnikach organicznych, co stanowi poważne ograniczenie w jej aplikacjach. Dlatego też przeprowadza się modyfikacje celulozy mające na celu otrzymanie rozpuszczalnych w wodzie jej pochodnych. Modyfikacje chemiczne celulozy wykonuje się na drodze:

- estryfikacji grup alkoholowych bezwodnikiem octowym, w wyniku czego otrzymuje się acetylocelulozę;
- eteryfikacji grup alkoholowych przez reakcje alkaliceleulozy z chlorkami alkilowymi, w wyniku czego otrzymuje się etery celulozy [12].

Średnia masa cząsteczkowa celulozy podczas otrzymywania pochodnych z reguły ulega zmniejszeniu. Reakcje przebiegają przede wszystkim w obszarach bezpostaciowych lub na powierzchni włókien (reakcja topochemiczna). Efektem tych zabiegów jest uzyskanie substancji o nowych właściwościach i budowie strukturalnej [10].

5. Modyfikaty celulozy

Spośród modyfikatów celulozy znaczenie praktyczne mają jej estry w postaci azotanów oraz pochodnych kwasu octowego. Pozostałe takie jak ksantogeniany oraz karbaminiany celulozy nie cieszą się tak dużą popularnością. [10]. Jednak w praktyce mają znaczenie głównie etery celulozy. W dalszej części publikacji przeprowadzono charakterystykę wybranych modyfikatów celulozy z uwzględnieniem ich zastosowania.

5.1. Nitroceluloza

Nitroceluloza jako przedstawiciel azotanów celulozy powstaje w środowisku mieszaniny nitrującej (kwas azotowy i siarkowy). Otrzymane produkty modyfikacji zalewa się dużą ilością wody, po czym przeprowadza się stabilizację w celu usunięcia resztek kwasów i rozłożenie nietrwałych domieszek w wodzie zakwaszonej, obojętnej i zalkalizowanej. Przeprowadzany jest również proces ogrzewania przestrzeni reakcyjnej powyżej temperatury 100 °C pod zwiększonym ciśnieniem. Efektem wykonania szeregu wyżej wymienionych operacji jest zmniejszenie masy cząsteczkowej co umożliwia zastosowanie nitrocelulozy do produkcji lakierów. Nitroceluloza o zwiększonej zawartości azotu stosowana jest do wyrobu prochów strzelniczych [10].

5.2. Acetyloceluloza

Acetyloceluloza jako przedstawiciel octanów celulozy otrzymywana jest poprzez estryfikację celulozy bezwodnikiem octowym w procesie roztworowym (homogeniczny) lub z zachowaniem struktury włóknistej (heterogeniczny). Początkowym etapem w obu procesach jest obróbka celulozy kwasem octowym, który powoduje pęcznienie oraz ułatwia reakcję z czynnikiem acetylującym. Trójoctany celulozy otrzymywane są głównie w procesie heterogenicznym. Acetylację bezwodnikiem octowym przeprowadza się w kwasie octowym w obecności

katalizatora oraz obojętnego rozpuszczalnika organicznego, w którym octany są nierozpuszczalne i nie wchodzą w reakcje z bezwodnikiem octowym. Acetylocelulozę stosuje się głównie do produkcji folii elektroizolacyjnych czy jedwabiu sztucznego [10].

5.3. Etery celulozy

Najbardziej rozpowszechnionymi pochodnymi celulozy są jednak jej etery, które znalazły zastosowanie jako włókna, w produkcji klejów, lakierów oraz zagęszczaczy. Etery celulozy są składnikami wielu tworzyw sztucznych, w tym produktów foliowych [13].

Etery celulozy w porównaniu do jej estrów stanowią znacznie liczniejszą grupę związków zalicza się do nich: metylocelulozę (MC), etylocelulozę (EC), hydroksyetylocelulozę (HEC), hydroksypropylocelulozę (HPC), karboksymetylocelulozę (CMC), oraz mieszaniny eterów takich jak: hydroksypropylometylocelulozę (HPMC) czy hydroksyetylometylocelulozę (HEMC) [14].

• Metyloceluloza

Metyloceluloza (MC) to produkt eteryfikacji celulozy w postaci proszku o barwie od białej do szarobiałej. Otrzymywana w reakcji alkalicelulozy z chlorkiem metylu bądź dimetylu pod zwiększonym ciśnieniem. Alkaliceluloza jako produkt wyjściowy eteryfikacji otrzymywana jest w wyniku przesycania celulozy wodnym roztworem wodorotlenku sodu, którego nadmiar w dalszej produkcji jest usuwany. Zabieg ten ma na celu zmniejszenie masy cząsteczkowej biopolimeru oraz zniszczenie struktury krystalicznej, która stanowi barierę dla czynnika alkilującego oraz powodowałaby nierównomierność alkilowania. Metyloceluloza jest rozpuszczalna w wodzie, jak też w rozpuszczalnikach organicznych w związku z czym znalazła zastosowanie jako zagęstnik i koloid ochronny. Dodatkowo posiada bardzo dobre właściwości mechaniczne i elektryczne [14].

• Etyloceluloza

Etyloceluloza (EC) otrzymywana jest w podobny sposób jak metyloceluloza, jednak jej właściwości nie są identyczne ze względu na różny stopień zetyfikowania. EC to bezbarwna, bezwonna oraz trudnopalna substancja stała. Etyloceluloza jest rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych (alkoholach oraz wielopierścieniowych węglowodorach aromatycznych), ale nie rozpuszcza się w wodzie. Miesza się dobrze z wieloma zmiękczaciami, olejami i woskami dzięki czemu można ją plastyfikować. Jako tworzywo termoplastyczne stosowana jest między innymi do wyrobu zdzieralnych powłok ochronnych na przedmioty metalowe. [14].

• Hydroksyetyloceluloza

Hydroksyetylocelulozę (HEC) otrzymuje się w wyniku działania tlenu etylenu na alkalicelulozę. Eter hydroksyetylowy celulozy to substancja włóknista otrzymywana w dwóch odmianach. Pierwsza z nich o stopniu podstawienia równym 0,2 rozpuszczalna jest w alkaliach, druga o stopniu podstawienia 1,4 -1,5 - w wodzie. HEC otrzymywana jest w wyniku wprowadzenia aktywowanej amoniakiem celulozy do wodnego roztworu wodorotlenku sodu, który odpowiada za jej pęcznienie. Kolejno następuje proces odgazowania oraz mieszania z odpowiednią ilością III-rzędowego butanolu (procesy zachodzą

w obecności azotu) oraz wprowadzenie tlenu etylenu. Całość zobojętnia się kwasem octowym. Po operacji suszenia otrzymuje się produkt rozpuszczalny w wodzie. Hydroksyetylocelulozę stosuje się jako składnik koloidów ochronnych przy polimeryzacji emulsyjnej octanu winylu oraz w galwanotechnice [10].

• Hydroksypropyloceluloza

Hydroksypropyloceluloza (HPC) otrzymywana jest podobnie jak HEC, tj. powstaje w wyniku przyłączenia tlenu propylenu do grup -OH w celulozie. Jednak wchodzi znacznie trudniej w reakcję z wodą, co jest bezpośrednio związane z obecnością w jej strukturze grupy metylowej (-CH₃, w bocznym łańcuchu). Jest rozpuszczalna w zimnej wodzie oraz rozpuszczalnikach organicznych. W podwyższonych temperaturach wykazuje ona bardzo dobre właściwości plastyczne, przy czym twardnieje po ochłodzeniu. Stosowana jest głównie jako zagęstnik wodnych oraz organicznych roztworów, jako koloid ochronny oraz dodatek do produktów spożywczych [10].

• Karboksymetyloceluloza

Produkcja karboksymetylocelulozy (CMC) jest znacznie prostsza od syntezy innych eterów celulozy. Fakt ten wynika z dwóch powodów. Pierwszy związany jest z możliwością prowadzenia syntezy pod ciśnieniem atmosferycznym, a drugi z łatwej dostępności i efektywności działania odczynników eteryfikujących w postaci kwasu chlorooctowego i chlorooctanu sodu.

CMC o ogólnym wzorze $[C_6H_{(10-x)}(OCH_2COOH)_x]_n$ to nietoksyczna, biała lub lekko kremowa kłaczkowata substancja, pozbawiona smaku, zapachu, rozpuszczalna w gorącej jak i zimnej wodzie oraz absorbująca światło [14]. Otrzymywana w reakcji alkalicelulozy z chlorooctanem sodu. Wykazuje odczyn zasadowy wobec czego wskazane jest przeprowadzenie jej zobojętnienia kwasami organicznymi. Produktami ubocznymi procesu modyfikacji są chlorek sodu oraz toksyczny glikolan, które usuwa się poprzez płukanie metanolem lub etanolem [15].

Karboksymetyloceluloza w postaci soli sodowej stosowana jest najczęściej jako środek pomocniczy, pełniący funkcję koloidu ochronnego, zagęstnika, stabilizatora emulsji i zawiesin, plastyfikatora oraz czynnika wiążącego i błonotwórczego. Znalazła zastosowanie w przemyśle: spożywczym (składnik wyrobów spożywczych), kosmetycznym (wypełniacz w kosmetyce estetycznej oraz zagęstnik w kremach, papierniczym (wypełniacz w procesach zaklejania papierów), tekstylnym (składnik klejonek włókienniczych), chemicznym (dodatek do środków piorących, spoiwo do farb) oraz farmaceutycznym (zagęstnik w lekach).

Szeroki obszar zastosowań przyczynił się do tego, że jest to najbardziej rozpowszechniony eter celulozy, który stanowi blisko 47% całego rynku jej pochodnych [10,16,17]. Jak donoszą nieliczne dane literaturowe CMC znalazła również zastosowanie w technologii odlewniczej jako spoiwo oraz jako dodatek do mas formierskich [18].

4. Podsumowanie

Celuloza jest to biopolimer obficie występujący w środowisku. Wytwarzana w naturze w miliardach ton na drodze fotosyntezy stanowi podstawowy składnik roślin. Prowadzone badania mające na celu modyfikacje jej naturalnych właściwości dają możliwość opracowania metod pozwalających na wytwarzanie jej pochodnych.

Modyfikaty celulozowe posiadają szereg korzystnych właściwości dzięki czemu znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Jako biopolimery oraz materiały biodegradowalne wpisują się idealnie w obecne trendy panujące na rynkach światowych. Nie oddziałują negatywnie na organizm człowieka oraz środowisko. Prowadzone analizy statystyczne wskazują jednoznacznie, że jej znaczenie w życiu codziennym ludzi oraz w przemyśle z roku na rok będzie coraz większe. W ramach własnych prac badawczych również rozpoczęto działania w kierunku otrzymania modyfikatów celulozy zdalnych do zastosowania w technologii odlewniczej.

Literatura

- [1] Chanda, M., Roy Salil, K. (2008): Industrial Polymers, Specialty Polymers and Their Applications. Boca Raton CRC Press Taylor&Francis Group.
- [2] Mucha, M.: (2002). *Polimery a ekologia*, Łódź. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej
- [3] Spracjar, M., Horvat, P., Krzan, A. (2012, sierpień). Biopolimery i biotworzywa. Data pobrania Listopad 13, 2005, z http://www.plastice.org/fileadmin/files/Polish_WEB.pdf.
- [4] Janowska, G., Przygocki, W., Włochowicz, A. (2007). *Palność polimerów i materiałów polimerowych*. Warszawa. WNT.
- [5] Przygocki, W., Włochowicz, A. (2001). *Fizyka Polimerów*. Warszawa. PWN.
- [6] Grabowska, B., Bulwan, M., Zapotoczny, S., Grabowski, G. (2012). Biodegradation of new polymer foundry binders composition of poly(acrylic acid)/dextrin. *Polimery*. 58(7–8), 529–534.
- [7] Grabowska, B. (2010). Biodegradacja tworzyw polimerowych. *Archives Foundry of Engineering*. 10, 57-60.
- [8] Penczek, S., Pretula, J., Lewiński, P. (2013). Polimery z odnawialnych surowców, polimery biodegradowalne. *Polimery*. 58(11-12), 833-958.
- [9] Grabowska, B. (2008). Biopolimers – structure, properties and applicability in the foundry industry. *Archives of Foundry Engineering*. 8, 51-54.
- [10] Florijańczyk, Z., Penczek, S. (1995). *Chemia Polimerów, tom III*. Warszawa. Oficyna Politechniki Warszawskiej
- [11] Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T. (2005). *Natural fibers, biopolimers and biocomposites*. Bacon Raton. Taylor & Francis Group, USA.
- [12] Rabek, J.F. (2008). *Współczesna wiedza o polimerach*. Warszawa. PWN.
- [13] Szczygielska, A., Kijeński, J. (2005, listopad). *Modyfikowane etery celulozy – cenne surowce w nowoczesnych zastosowaniach*. Data pobrania Listopad 13, 2015, z <http://chemical.pl/artykuly/chemical-review/6456/modyfikowane-etery-celulozy-8211-cenne-surowce-w-nowoczesnych-zastosowaniach.html>.
- [14] Myasoedova, V. (1999). Physical Chemistry of Non-Aqueous Solutions of Celullose and its Derivatives. *Wiley Series in Solution Chemistry*. 5, 54.
- [15] Leszczyński, S. (2000). *Prze. Chem. w Świecie*. 2, 3.
- [16] Szczygielka, A., Rudnik, E., Polaczek, J., (2002). Etery celulozy. Metody otrzymywania, zastosowanie oraz sytuacja rynkowa. *Przemysł chemiczny*. 81(11), 704-707.
- [17] Leszczyński, S. (1998). *Przem. Chem. w Świecie*. 16, 5.
- [18] Lewandowski, L. (1997). *Tworzywa na formy odlewnicze*. Kraków. Wydawnictwo Akapit.

Cellulose and its Derivatives - Applications in Industry

Abstract

Plastics commonly known as "plastics" contain synthetic polymers as an essential component. Simple processing operations of synthetic polymers and their low production costs meant that they have conquered the global markets. Due to the observed growth of the production in recent years and increasing the range of potential fields of the polymers application, the growing problem when they become waste is noticeable. Typically, waste polymers are durable foreign body, which for many, sometimes even for hundreds of years, remain in the environment.

The alternative for overcoming the problems of organic waste in terms of environmental protection are undoubtedly biodegradable polymers, mainly biopolymers. The example is cellulose, which is a representative of big the group of natural polymers in the biosphere. One of the most important properties of cellulose is the lack of solubility in water, which considerably limits its application in the industry. Accordingly, the modifications of cellulose can be conducted - to improve its physicochemical properties. This paper provides an overview of methods for the preparation of cellulose derivatives and their potential areas of application in industry.