

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ»**

---

**Э. П. Терентьева, Н. К. Удовенко, Е. А. Павлова**

# **Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров**

**Часть 1**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург  
2014**

УДК 676:634(075)

Т 350

ББК 35.77

Терентьева Э. П., Удовенко Н. К., Павлова Е. А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие/ СПбГТУРП. - СПб., 2014. Ч. 1. – 53 с.

В учебном пособии в сжатом виде изложены теоретические основы курса, что облегчает усвоение дисциплины. Основной упор сделан на изучение строения, химических и физико-химических свойств основного структурного компонента древесины – целлюлозы как природного полимера. Одновременно рассмотрены основные направления химических превращений целлюлозы, свойства и области применения соответствующих производных.

Настоящее издание предназначено для студентов III и IV курсов заочного факультета по направлению 240406 «Технология химической переработки древесины». Кроме кратких пояснений, раскрыто содержание дисциплины, включены варианты заданий по контрольной работе, приложен библиографический список и ресурсы Интернет для освоения дисциплины и выполнения контрольных работ.

Рецензенты: доцент кафедры органической химии СПбГТУРП, канд. хим. наук Курзин А. В.;  
зав. отделом производства пищевых растительных белков и биотехнологии ВНИИЖ, канд. техн. наук, доцент  
М. Л. Доморощенко.

Рекомендовано Редакционно-издательским советом в качестве учебного пособия.

© Терентьева Э.П., Удовенко Н.К.,  
Павлова Е.А., 2014

© Санкт-Петербургский  
государственный технологический  
университет растительных  
полимеров, 2014

## Введение

Значение древесины как уникального, постоянно возобновляемого источника химического сырья, непрерывно возрастает. Наиболее важной отраслью химической и химико-механической переработки древесины является производство технической целлюлозы и других волокнистых полуфабрикатов. Волокнистые полуфабрикаты целлюлозно-бумажного производства применяют для выработки бумаги и картона, а целлюлозу для химической переработки используют в производстве искусственных волокон, пленок и др.

Химия древесины – наука, изучающая структуру, состав и свойства древесной ткани, строение и взаимодействие компонентов, входящих в древесный комплекс, и превращения, происходящие с этими веществами при химической и химико-механической переработке древесного сырья.

Структурные компоненты древесины (целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы) представляют собой высокомолекулярные соединения (полимеры). По химическому строению, физической структуре и свойствам полимеры существенно отличаются от низкомолекулярных соединений. Поэтому химические превращения структурных компонентов древесины имеют свои особенности, которые трудно объяснить, не зная основ физики и химии полимеров, включая реакции получения синтетических полимеров. Кроме того, синтетические полимерные материалы широко используются при различных способах переработки древесины.

В настоящем учебном пособии рассматриваются вопросы строения, свойств, физической структуры и химического поведения основного компонента древесины – целлюлозы.

### 1. Общее понятие о полимерах

**Полимеры** – это вещества, молекулы которых построены из большого количества повторяющихся атомных группировок, соединенных между собой химическими связями (поли – много; мера – часть). Молекулу полимера, построенную из отдельных частей (звеньев), называют **макромолекулой**, а исходные соединения, из которых получают полимеры, называют **мономерами** (моно – один) или **мономерными звеньями**.

Количество мономерных звеньев ( $n$ ), входящих в одну макромолекулу полимера, называют **степенью полимеризации** и отображают формулой  $(A)_n$ ,

где  $A$  – мономерное звено;

$n$  – степень полимеризации (СП).

Степень полимеризации у полимеров колеблется от нескольких единиц до сотен, тысяч или десятков тысяч (например, у хлопка  $n$  (СП)  $\sim 20000$ ). Если степень полимеризации невелика ( $n \sim 5 \div 20$ ), то такие вещества называют **олигомерами** (олигос – немного). Зная химический состав мономерного звена и степень полимеризации, можно подсчитать молекулярную массу полимера:

$$M_{\text{полимера}} = n \cdot M_{\text{зв.}}$$

В классификации полимеров используют также наименование высокомолекулярные соединения (ВМС).

По происхождению все полимеры можно подразделить на: природные, синтетические и искусственные. **Природные** полимеры созданы природой (целлюлоза, белки, нуклеиновые кислоты, алмаз, графит, песок, глина и др.). **Синтетические** – полученные путем синтеза из мономеров реакциями полимеризации или поликонденсации (в лабораторных, а затем в промышленных условиях). **Искусственные** – это полимеры, полученные из природных путем их химической обработки (например, производные целлюлозы: метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, ацетат целлюлозы, нитрат целлюлозы и др.).

По химическому строению полимеры подразделяют на органические, элементоорганические и неорганические.

По химическому составу полимеры подразделяют на **гомополимеры** (макромолекула построена из одного типа мономерных звеньев) и **гетерополимеры** или **сополимеры** (в состав макромолекулы входят два и более разных мономерных звена).

По пространственной структуре макромолекул полимеры подразделяют на линейные, разветвленные и сетчатые.

**Линейное** строение имеет небольшое число полимеров. К ним относятся такие природные полимеры как целлюлоза и полиизопрен (натуральный каучук), и синтетические полимеры – полиметилен, полиэтилен.

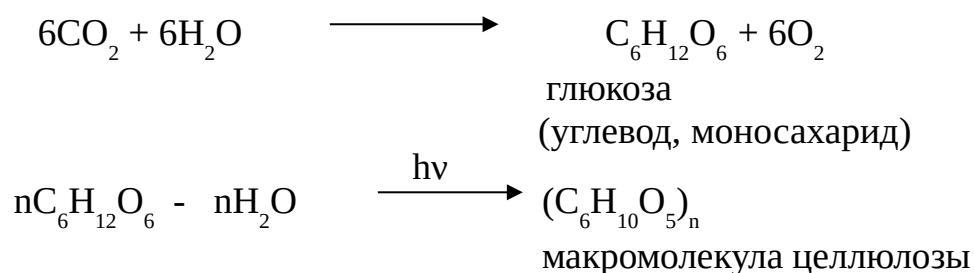
Многие полимеры имеют **разветвленное** строение, когда, наряду с основной цепью, имеются боковые ответвления, связанные с основной цепью химическими связями.

**Сетчатыми** или **сшитыми** называют полимеры, цепи которых соединены между собой химическими связями в единую сетку. Сетчатые структуры могут быть плоскими или пространственными. Если макромолекулы соединяют между собой химическими связями с образованием двухмерной сетки, то такие полимеры называют плоскими сетчатыми, например, так построен графит. Если макромолекулы соединяются в пространстве в трех направлениях регулярно, то их называют регулярными пространственно-сетчатыми полимерами. Такое строение имеет алмаз.

## 2. Химическое строение целлюлозы

Целлюлоза представляет собой наиболее распространенное органическое вещество в природе. Она является составной частью клеточной стенки всех высших, большинства низших растений (водорослей, грибов, лишайников и т.д.) и некоторых микроорганизмов.

Целлюлоза образуется в растениях в результате сложных биохимических превращений, начинающихся с реакции фотосинтеза углеводов (моносахаридов). Образовавшиеся молекулы глюкозы вступают в реакцию полимеризации (поликонденсации) и образуют макромолекулу целлюлозы:

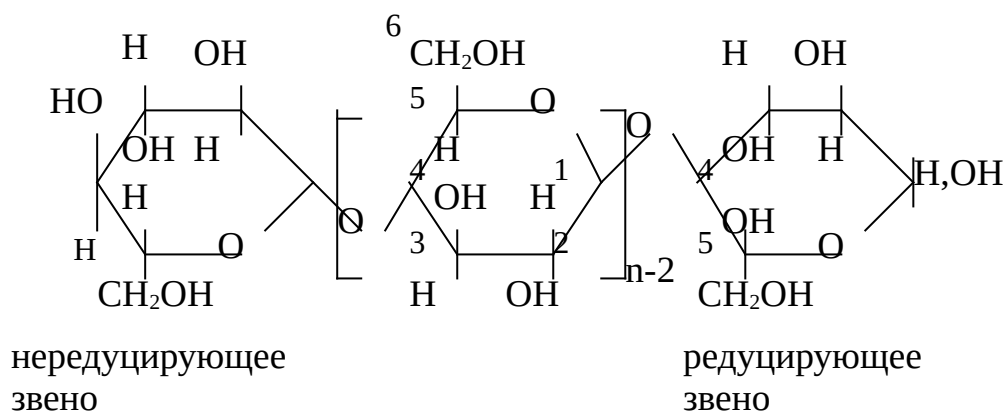


Целлюлоза является основным химическим компонентом древесины хвойных и лиственных пород, содержание ее в древесине 40 ÷ 60 %. Такие растения, как камыш, тростник содержат до 42 % целлюлозы, солома и стебли кукурузы – приблизительно 30 %, хлопчатник – 92 ÷ 93 %.

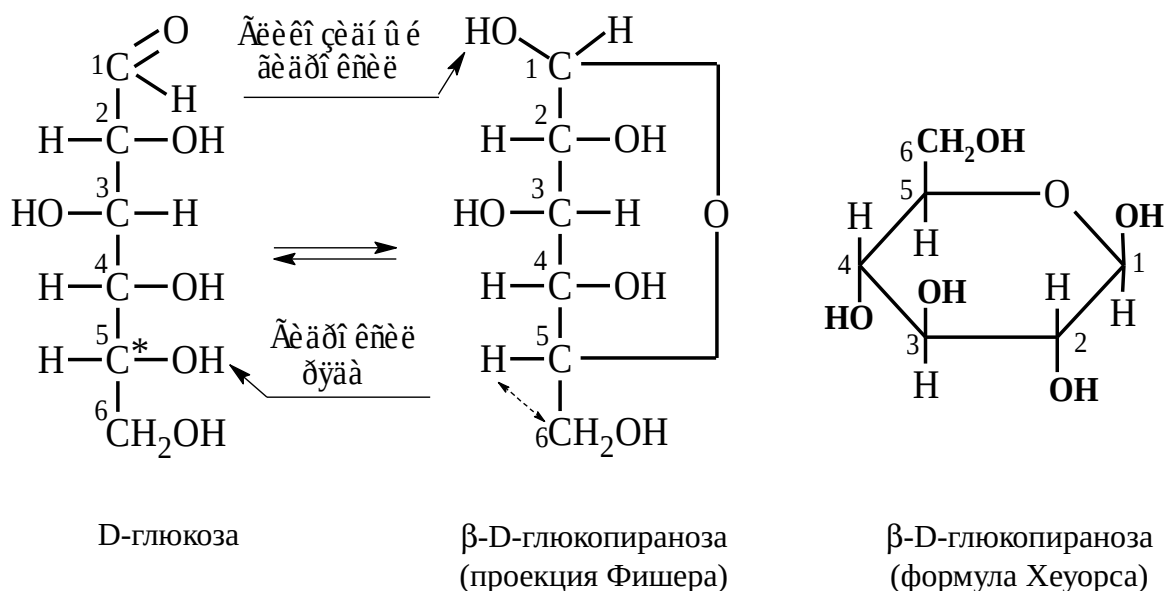
Свойства целлюлозы – физические, физико-химические и химические - зависят от химического строения и от физической структуры целлюлозы (формы макромолекул, межмолекулярного взаимодействия, надмолекулярной структуры).

Целлюлоза – это линейный гомополисахарид. Макромолекулы целлюлозы представляют собой длинные, не имеющие разветвлений цепи. Макромолекулы построены из мономерных звеньев ангидро β-D-глюкопиранозы (остатков β-D-глюкозы), соединенных гликозидными связями 1 – 4 (ангидро – потерявший воду).

Эмпирическая (брутто) формула целлюлозы  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  или  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ . Ее структурная формула имеет вид:



Существуют определенные правила построения структурных формул полисахаридов, в том числе целлюлозы. Они позволяют построить структурную формулу любого полисахарида, исходя из строения мономерного звена:

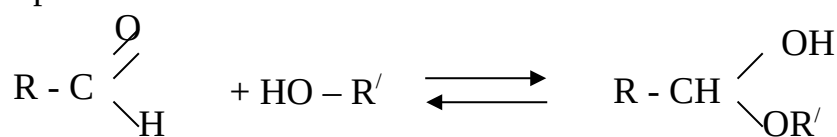


Как видно, глюкоза имеет цепную формулу и по химическому составу представляет собой альдозу (альдегидспирт или гидроксальдегид). При образовании циклической формы (полуацетала\*) к кислороду альдегидной

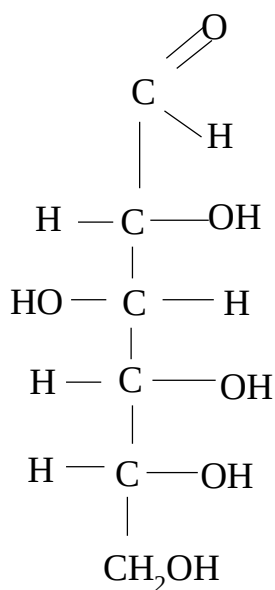
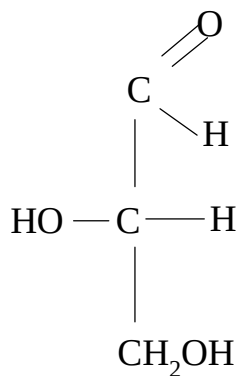
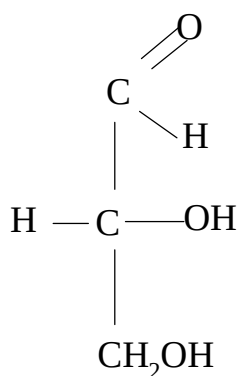
группы при первом атоме углерода ( $C_1$ ) переходит атом водорода, принадлежащий гидроксилу при 5-м атоме углерода ( $C_5 - OH$ ), с образованием **гликозидного гидроксила и пиранозного (шестичленного) цикла**.

Отнесение глюкозы, как и других моносахаридов, к D- или L-ряду зависит от расположения атома водорода и гидроксильной группы у пятого углеродного атома ( $C_5$ ). Сахара D-ряда генетически связаны с D-глицериновым альдегидом (могут быть из него получены), сахара L-ряда аналогично связаны с L-глицериновым альдегидом.

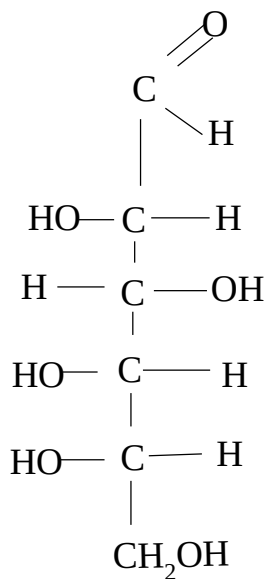
\* Полуацетали – это продукты взаимодействия альдегидов и спиртов, например:



D-  
глицериновый  
L-  
глицериновый  
альдегид  
альдегид

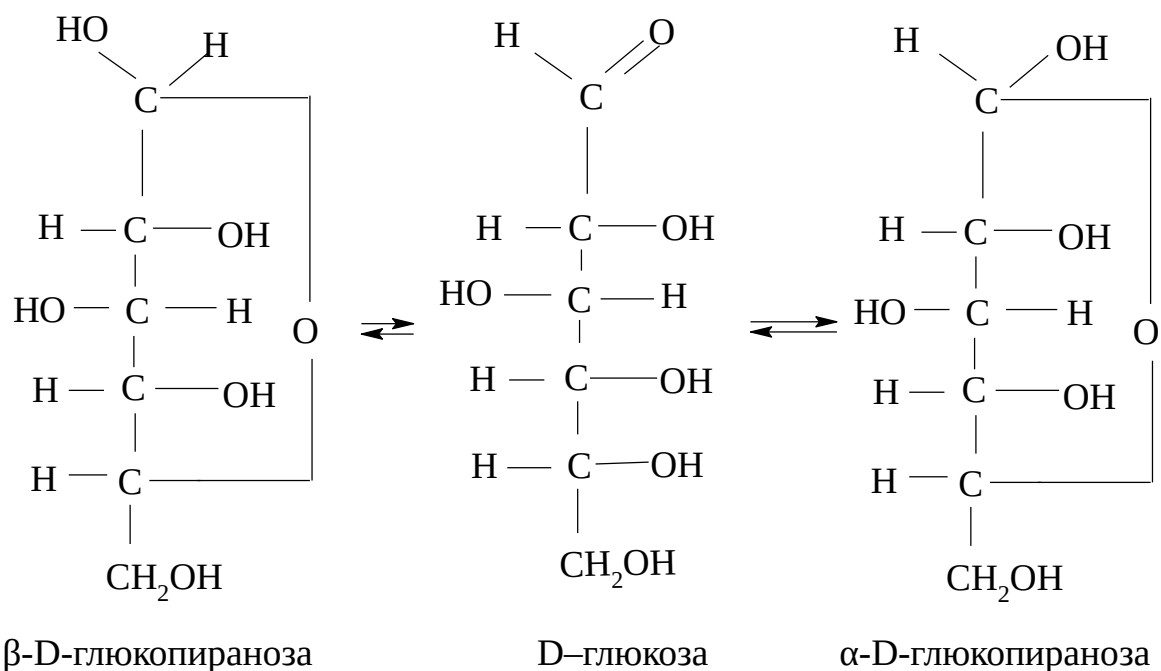


D-глюкоза



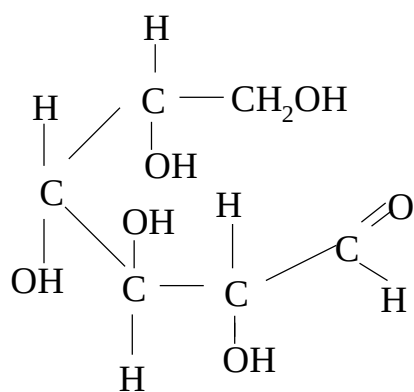
L-глюкоза

При образовании циклической полуацетальной формулы возникают  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы называемые аномерами, которые отличаются положением атома водорода и гликозидного гидроксила при первом углеродном атоме (C<sub>1</sub>). Аномеры способны переходить друг в друга с установлением подвижного равновесия. Это явление получило название **мутаротации**.



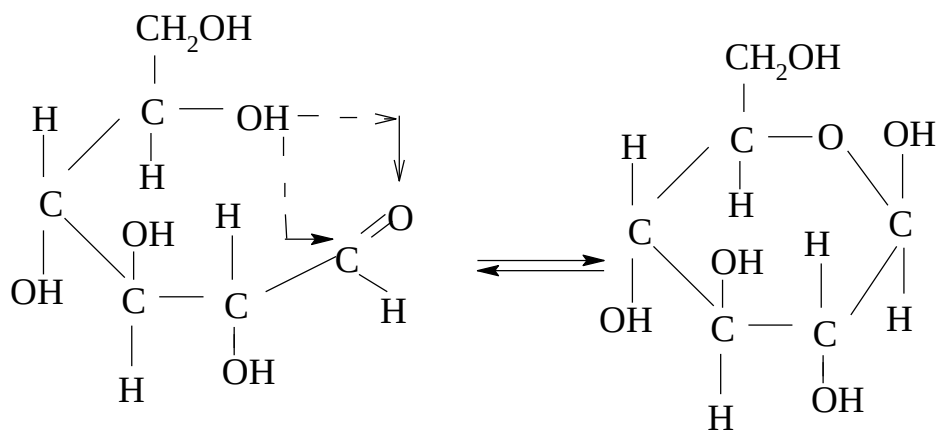
Для изображения молекулы глюкозы удобнее пользоваться перспективной **формулой Хеурса**. При переходе от проекционной формулы Фишера к перспективной формуле Хеурса следует атомы и группы, расположенные в проекционной формуле слева, писать наверху, а расположенные справа – внизу кольца (см. с.6).

Необходимо обратить внимание, что в перспективной формуле Хеурса атом водорода при пятом углеродном атоме (C<sub>5</sub>) расположен внизу кольца, хотя в проекционной формуле Фишера он находится слева. Это объясняется тем, что для образования кислородного мостика необходим поворот части молекулы глюкозы вокруг валентной оси, соединяющей четвертый и пятый углеродные атомы.

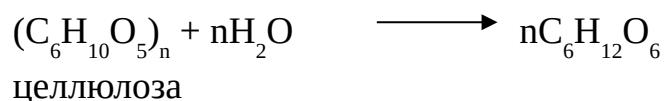


После такого поворота гидроксил у пятого углеродного атома занимает положение, благоприятное для замыкания цикла (приближается к группе H – C = O):





Структурная формула целлюлозы (представлена на с.5) является общепринятой и подтверждена химическими и физико-химическими методами исследования. В результате химических исследований было выявлено, что целлюлоза построена только из мономерных звеньев ангидро- $\beta$ -D-глюкопиранозы, остатков  $\beta$ -D-глюкозы. Это доказывается реакцией гидролиза. При полном гидролизе целлюлозы получают D-глюкозу с выходом больше 99 %, т. е. близким к теоретическому:



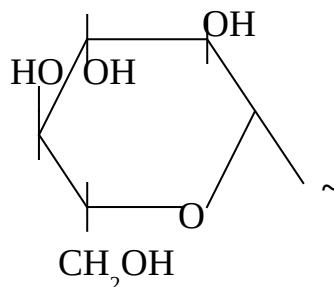
#### D-глюкоза

Было также доказано наличие трех свободных гидроксильных (ОН) групп в каждом мономерном звене. Эти гидроксильные группы находятся у 2-го, 3-го и 6-го атомов углерода, что было доказано получением 2, 3, 6 – трехзамещенных производных целлюлозы. Гидроксильные группы ОН у 2-го и 3-го атомов углерода – это вторичные гидроксильные группы, а ОН при 6-м атоме углерода – первичная гидроксильная группа.

Получение 2, 3, 6 – трехзамещенных производных согласуется с циклическим (пиранозным) строением мономерных звеньев целлюлозы, существованием внутреннего полуацетального мостика 1 — 5, и, следовательно, образованием гликозидной связи 1 — 4. Сравнительная устойчивость гликозидных связей в макромолекуле целлюлозы к гидролизу подтверждает пиранозную структуру. Известно, что пиранозиды (шестиленные циклы) более устойчивы к гидролизу, чем фуранозиды (пятиленные циклы).

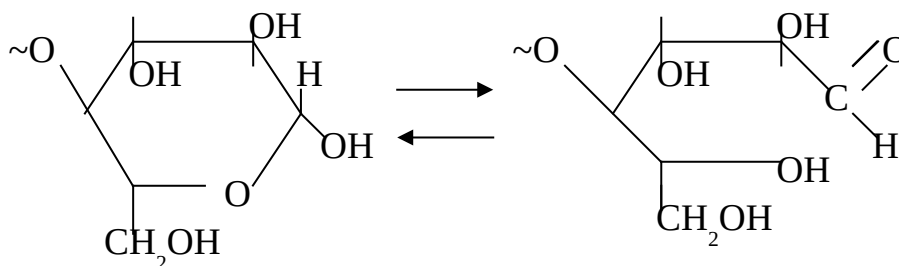
Наличие  $\beta$ -гликозидной связи в целлюлозе подтверждается тем, что она не гидролизуется ферментом мальтазой, гидролизующим  $\alpha$ -гликозидную связь, но гидролизуется ферментом эмульсином, характерным для гидролиза  $\beta$ -гликозидной связи. Это было подтверждено на примере гидролиза октаацетата целлобиозы.

В макромолекуле целлюлозы имеется два концевых звена, которые содержат в своем составе не три, а четыре гидроксильные группы (ОН). У одного концевого звена дополнительная гидроксильная группа у 4-го атома углерода. Это концевое звено называется нередуцирующим:



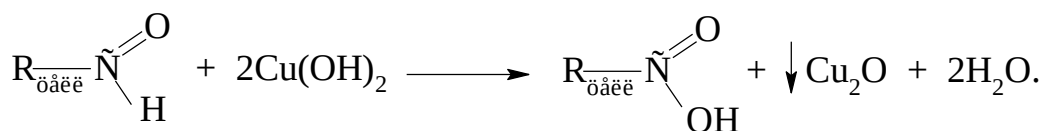
нередуцирующее звено

У другого концевого звена дополнительная гидроксильная группа находится у 1-го углеродного атома и называется гликозидным гидроксидом. Это концевое звено может существовать в открытой альдегидной форме и называется редуцирующим (восстанавливающим) концевым звеном:



редуцирующее звено

Благодаря наличию редуцирующего концевого звена, содержащего свободную альдегидную группу, целлюлоза способна восстанавливать медь из  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Cu}^+$ :



Количество восстановленной меди (медное число) служит качественной характеристикой длины цепей целлюлозы (СП).

**Медное число** – это масса меди в граммах, восстанавливаемая из двухвалентного состояния  $\text{Cu}^{2+}$  в одновалентное  $\text{Cu}^+$  100 граммами абсолютно сухой технической целлюлозы в стандартных условиях. Для беленых древесных технических целлюлоз показатели медного числа составляют 2,0 ... 3,0, а иногда и выше. Очищенная хлопковая целлюлоза имеет медное

число не более 0,17. Чем ниже значение медного числа, тем, следовательно, навеска целлюлозы, равная 100 г состоит из меньшего числа макромолекул, но, следовательно, с большей молекулярной массой или более высоким значением степени полимеризации, и наоборот.

Степень полимеризации (СП) – это главная характеристика для целлюлозы:

$$СП = MM / 162,$$

где ММ – средняя молекулярная масса целлюлозы;

162 – молекулярная масса мономерного звена  $C_6H_{10}O_5$ .

СП природной целлюлозы зависит от вида растений. Хлопковая целлюлоза имеет степень полимеризации  $15000 \div 20000$ , древесная  $5000 \div 10000$ .

В процесс выделения из древесной ткани целлюлоза подвергается деструкции (разрушению), ее СП снижается. Например, делигнификация древесины теми или иными способами снижает СП технической целлюлозы до  $1000 \div 2000$ . Целлюлоза, как и другие полимеры, представляет собой смесь макромолекул с различной степенью полимеризации, т.е. она неоднородна по молекулярной массе. Неоднородность целлюлозы по молекулярной массе называют **полидисперсностью**.

Следовательно, определяемая молекулярная масса (или степень полимеризации) для целлюлозы и для других высокомолекулярных соединений является средней величиной, а не постоянной, как у низкомолекулярных соединений.

### 3. Физическая структура целлюлозы

Под физической структурой вещества понимают устойчивое расположение атомов, звеньев, молекул, агрегатов молекул и др., которое определяется физическими (нехимическими) взаимодействиями.

Основными видами физических (нехимических) взаимодействий являются силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи.

В полимерах, в том числе и в целлюлозе, различают два типа взаимодействий:

1. Сильные химические взаимодействия между атомами в мономерных звеньях и между звеньями в макромолекуле полимера – ковалентные связи.

2. Слабые нехимические (физические) взаимодействия как между частями одной макромолекулы (внутримолекулярные), так и между разными макромолекулами (межмолекулярные).

Как известно, энергия химических (ковалентных) связей на один – два порядка выше энергии нехимических (физических) взаимодействий (межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи), однако у

полимеров при высокой степени полимеризации и большой длине макромолекул именно нехимические (внутри- и межмолекулярные) взаимодействия приобретают большое значение и оказывают решающее влияние на свойства полимеров, так как они проявляются на расстояниях в два – три раза больших, по сравнению с химическими связями. Суммарную энергию всех сил межмолекулярных взаимодействий называют **энергией когезии**, которая в полимерах оказывается значительно выше энергии химических (ковалентных) связей. Поэтому именно энергия когезии определяет физическую структуру, физические, физико-химические и химические свойства полимеров, такие как агрегатные, фазовые, релаксационные состояния,  $T_{пл}$ ,  $T_{кип}$ , плотность, вязкость растворов, растворимость и др. Когезия – сцепление частиц вещества (ионов, атомов, молекул), обусловленное межмолекулярными взаимодействиями.

### 3.1. Конформационные превращения целлюлозы

**Конформациями** называют энергетически неравноценные по внутренней энергии и устойчивости пространственные формы молекулы, переходящие друг в друга в результате внутреннего вращения вокруг простых С-С связей без их разрыва (внутреннее вращение).

Переход из одной конформации в другую в результате такого вращения называют **конформационным превращением**.

Для целлюлозы, как и для всех полимеров, возможны конформационные превращения двух видов:

1. Конформационные превращения макромолекул.
2. Конформационные превращения мономерных звеньев, у целлюлозы – глюкопиранозных.

1. Конформационные превращения макромолекул целлюлозы можно объяснить внутренним вращением глюкопиранозных звеньев вокруг гликозидных связей. Такие конформационные превращения придают макромолекулам целлюлозы гибкость, которая проявляется при нагревании, пластифицировании и, особенно, при растворении целлюлозы. В твердом состоянии макромолекулы целлюлозы имеют вытянутую форму за счет сильных внутри- и межмолекулярных взаимодействий, поэтому ее относят к жесткоцепным полимерам. В растворах макромолекулы целлюлозы образуют беспорядочно свернутые цепи – **клубки** (статистические клубки).

2. Конформационные превращения мономерных звеньев целлюлозы обусловлены тем, что плоский глюкопиранозный цикл энергетически невыгоден, так как в шестичленных циклах типа циклогексана валентные углы между атомами углерода сильно отклоняются от тетраэдрического угла  $109^{\circ}28'$ , что приводит к его неустойчивости. Поэтому глюкопиранозный цикл стремится принять более устойчивую конформацию типа кресла.

Для мономерного звена целлюлозы (глюкопиранозного цикла) характерны две основные устойчивые конформации типа **кресла** (C1 и 1C), которые могут переходить друг в друга через промежуточные формы – **полукресла** и **ванны** (рис. 1).

В конформациях кресла четыре атома глюкопиранозного цикла (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub> и O) копланарны, т. е. находятся в одной плоскости, плоскости сравнения (на рис.1 заштриховано).

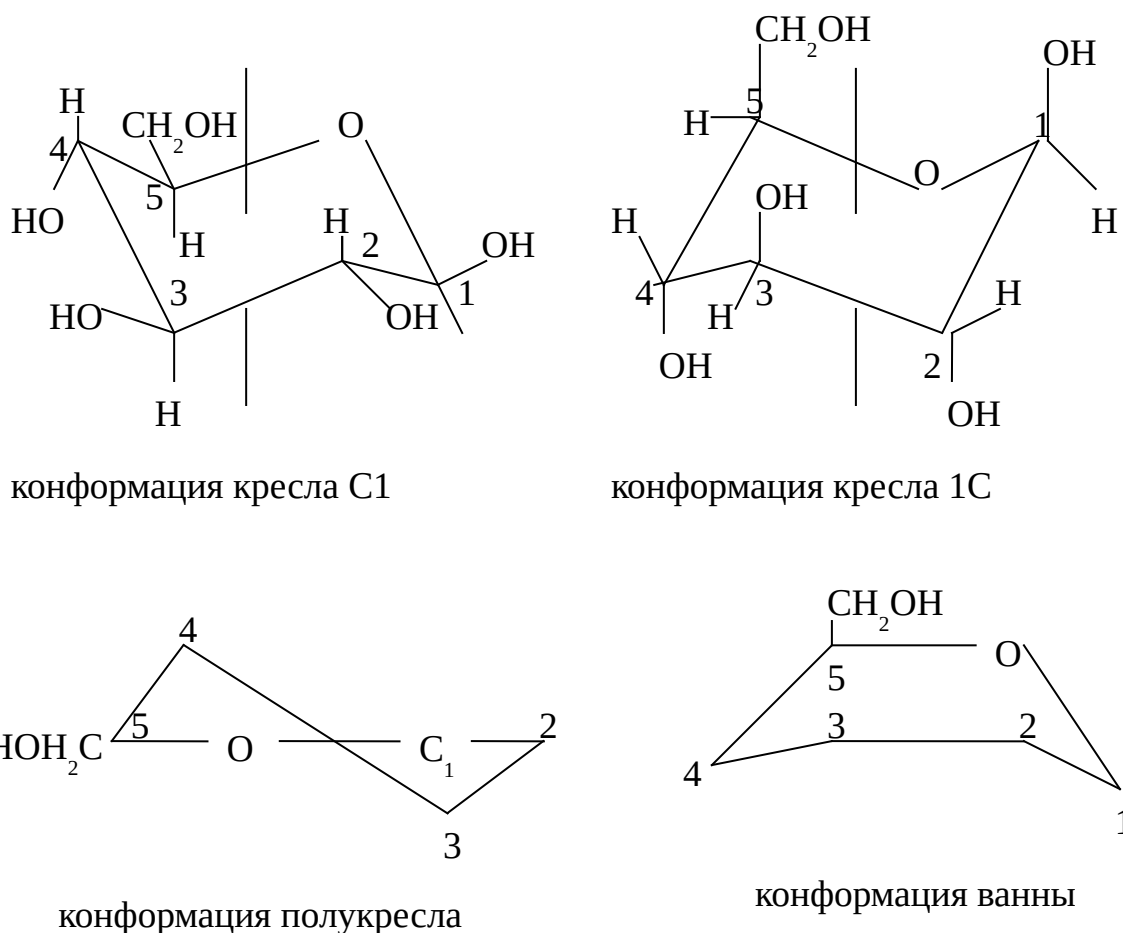


Рис.1. Конформации мономерного звена целлюлозы

Из двух конформаций кресла энергетически более устойчива конформация C1, в которой гидроксильные группы глюкопиранозного цикла располагаются примерно в плоскости сравнения (экваториальная ориентация) (см. рис. 1). А в конформации 1C гидроксильные группы располагаются перпендикулярно плоскости сравнения (аксиальная ориентация).

Экваториальные гидроксильные группы оказываются более реакционноспособными. Группы легче образуют гликозидные связи, легче этерифицируются и алкилируются, чем аксиальные. Однако в некоторых случаях, в ходе химических реакций (в реакции гидролитической или термической деструкции) возможен переход глюкопиранозных звеньев в энергетически менее выгодную, но более реакционноспособную конформацию (конформацию кресла 1C или конформацию полукресла).

### 3.2. Межмолекулярное взаимодействие в целлюлозе. Водородные связи

Для целлюлозы характерны два типа сил межмолекулярного взаимодействия:

- межмолекулярные силы с малой энергией взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса (около 4 кДж/моль или 1 ккал/моль);
- водородные связи, энергия которых составляет обычно 17 – 34 кДж/моль (4 – 8 ккал/моль), то есть водородная связь значительно сильнее.

Силы Ван-дер-Ваальса обусловлены тремя видами взаимодействий: **диполь–дипольное, поляризационное (индукционное) и дисперсионное.**

**Диполь–дипольное** характерно для полярных молекул, обладающих постоянным диполем. Энергия такого взаимодействия зависит как от расстояния между диполями, так и от их взаимной ориентации. При повышении температуры усиливается тепловое движение, нарушается ориентация и ослабляется энергия взаимодействия.

**Поляризационное (индукционное)** взаимодействие возникает между постоянным диполем полярной молекулы и индуцированным (наведенным) диполем неполярной молекулы в результате их взаимной ориентации. Энергия такого взаимодействия зависит от поляризуемости молекул.

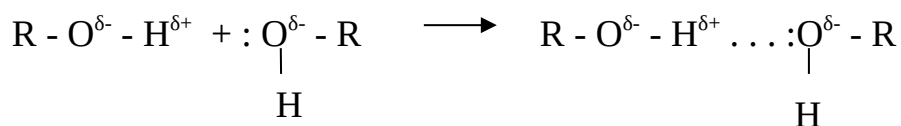
**Дисперсионное** взаимодействие обусловлено временными случайными отклонениями электронной плотности, приводящими к образованию мгновенных диполей в молекулах и, соответственно, к их взаимодействию друг с другом.

Суммарную энергию межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса можно представить как сумму вкладов всех составляющих:

$$E_{\text{сум. в-д-в}} = E_{\text{дип}} + E_{\text{пол}} + E_{\text{дис.}}$$

Силы Ван-дер-Ваальса проявляются на близких расстояниях (0,3 – 0,5 нм) и быстро ослабевают при удалении молекул друг от друга.

**Водородная связь (Н-связь)** – это связь, возникающая между двумя электроотрицательными атомами через атом водорода. Атом водорода, ковалентно связанный с электроотрицательным атомом (например, в гидроксильной группе ОН), несет на себе частичный положительный заряд и способен электростатически притягиваться другим электроотрицательным атомом с образованием водородной связи (например,  $\text{O}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+} \dots \text{O}^{\delta-}$ ). При этом атом водорода выступает в роли акцептора, а второй электроотрицательный атом (атом кислорода) – в роли донора неподеленной электронной пары, например, ОН – групп:



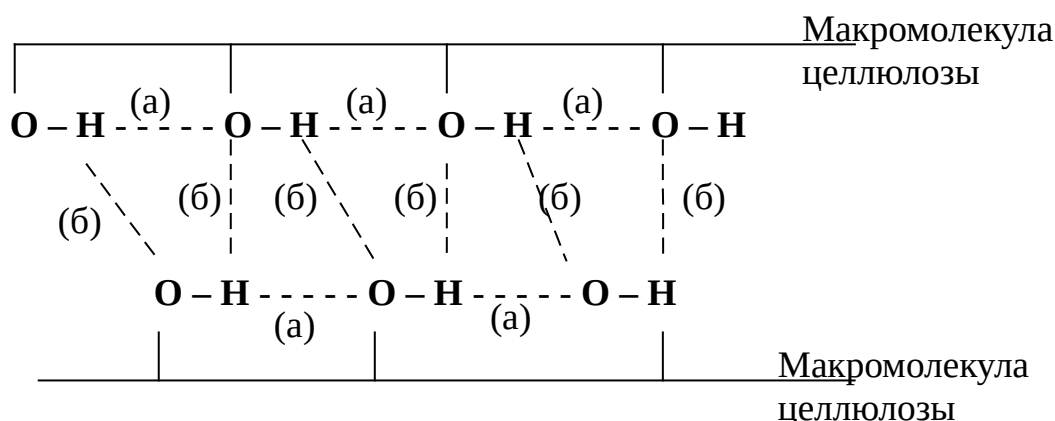
Для образования Н-связи электроотрицательные атомы должны сблизиться на расстояние около 0,25 - 0,3 нм. Чем оно меньше, тем прочнее водородная связь. По энергии водородные связи условно подразделяют на «слабые» ( $\leq 15$  кДж/моль), «средние» ( $\sim 15 \div 30$  кДж/моль), «сильные» ( $\sim 60 \div 80$  кДж/моль).

Как известно, мономерное звено целлюлозы содержит три гидроксильных группы (у  $C_2$ ,  $C_3$  и  $C_6$ ), которые образуют **водородные** связи, как внутримолекулярные, так и межмолекулярные.

**Внутримолекулярные Н-связи** образуются в пределах одной макромолекулы между соседними глюкопиранозными звеньями и придают жесткость цепям целлюлозы.

**Межмолекулярные Н-связи** образуются между соседними макромолекулами, при этом в качестве доноров электронной пары выступают атомы кислорода пиранозного цикла, гликозидной связи и ОН-групп.

Схематично водородные связи можно показать следующим образом:



а – внутримолекулярные Н-связи;

б – межмолекулярные связи

Внутримолекулярная Н-связь чаще всего образуется между ОН-группой у 3-го атома углерода ( $C_3$ ) одного звена и пиранозным кислородом соседнего звена (связь  $O_{(3)}H \dots O'_{(5)}$ ).

Межмолекулярная водородная связь чаще всего образуется между  $CH_2OH$  – группой ( $C_6$ ) одной макромолекулы и ОН-группой у третьего атома углерода ( $C_3$ ) другой макромолекулы ( $O_{(6)}H \dots O''_{(3)}$ ). Также возможна связь между  $CH_2OH$ -группой и кислородом гликозидной связи соседней макромолекулы ( $O_{(6)}H \dots O''_{(4)}$ ).

У целлюлозы, из-за очень большого числа полярных ОН-групп в макромолекулах, именно водородные связи, как межмолекулярные, так и внутримолекулярные, вносят основной вклад в межмолекулярные

взаимодействия. Силы Ван-дер-Ваальса оказывают значительно меньшее влияние.

Общая энергия межмолекулярного взаимодействия (ЭМВ) в целлюлозе определяется как сумма энергий сил Ван-дер-Ваальса ( $E_{\text{сум.В-д-В}}$ ) и энергии Н-связей ( $E_{\text{Н-связей}}$ )

$$\text{ЭМВ} = E_{\text{сум. В-д-В}} + E_{\text{Н-связей}}$$

Водородные связи в целлюлозе имеют очень важное значение. Они определяют физическую структуру целлюлозы ( форму макромолекул, фазовые и релаксационные состояния, надмолекулярную структуру) и оказывают влияние на все свойства целлюлозы – физические, физико – химические и химические.

Механические свойства технической целлюлозы и бумажного полотна также в значительной степени зависят от числа и прочности межмолекулярных водородных связей.

### 3.3. Надмолекулярная структура целлюлозы

Под надмолекулярной структурой понимают взаимное расположение в пространстве макромолекул и их способ укладки. Надмолекулярная структура непосредственно связана с фазовыми состояниями полимеров.

Как известно, для низкомолекулярных веществ существует три агрегатных состояния (газообразное, жидкое и твердое) и три фазовых (кристаллическое, аморфное и газообразное).

Полимеры имеют характерные особенности, резко отличающие их от низкомолекулярных соединений.

Из-за высокой энергии когезии они могут существовать в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком и в двух фазовых – кристаллическом и аморфном.

Фазовые состояния полимеров отличаются друг от друга порядком расположения макромолекул.

В **кристаллическом** фазовом состоянии полимера существует устойчивый дальний трехмерный порядок в расположении макромолекул, т. е. кристаллическая решетка. Кристаллическая решетка построена из элементарных ячеек и характеризуется определенными параметрами (размерами) ячейки. Основными элементами надмолекулярной структуры кристаллических полимеров являются **монокристаллы** и **фибриллы**, которые имеют дальний трехмерный порядок.

В **аморфном** фазовом состоянии наблюдается лишь ближний порядок в расположении макромолекул, но при этом возникают определенные элементы надмолекулярной структуры с довольно высокой степенью упорядоченности.



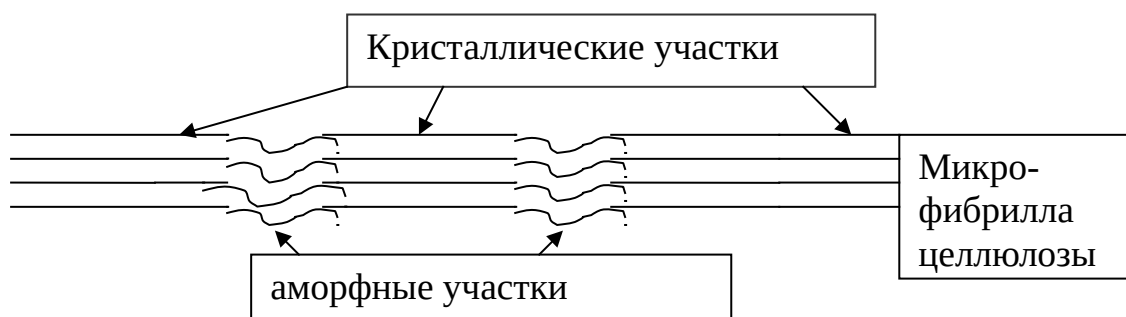
Для аморфных полимеров характерны следующие элементы надмолекулярной структуры: **глобулы** (шарообразные частицы), **пачки** (агрегаты с параллельной укладкой макромолекул), **фибриллы** (нитевидные пучки параллельно расположенных макромолекул) и др.

Основными элементами надмолекулярной структуры целлюлозы являются **микрофибриллы**. С помощью рентгеноструктурного анализа была изучена тонкая структура микрофибрилл целлюлозы и установлено, что они состоят из чередующихся кристаллических и аморфных участков. Эти участки, можно рассматривать как кристаллическую и аморфную фазы. Поверхность раздела между фазами отсутствует. Кристаллические участки постепенно переходят в аморфные, а последние – снова в кристаллические. Поскольку длина макромолекул целлюлозы (2,5 мкм и более) намного превышает длину кристаллических участков, каждая целлюлозная цепь проходит последовательно ряд кристаллических и аморфных участков. Кристаллические участки называют также кристаллитами.

**Кристаллит** – это участок микрофибриллы целлюлозы, имеющий кристаллическую решетку, дальний трехмерный порядок в расположении макромолекул и звеньев, сильное межмолекулярное взаимодействие и минимальную энергию системы.

В аморфных участках строгий трехмерный порядок отсутствует, сохраняется общая продольная направленность макромолекул и наблюдается неустойчивый ближний порядок в расположении цепей. Энергия межмолекулярного взаимодействия в аморфных участках меньше, чем в кристаллических. Они оказываются более доступными для растворителей и химических реагентов и отвечают за реакционную способность целлюлозы, а кристаллические участки – за ее прочность. Содержание кристаллической части в природной целлюлозе (степень кристалличности, СК) составляет  $65 \div 75 \%$ , а аморфной –  $25 \div 35 \%$ .

Схематично надмолекулярная структура целлюлозы представлена ниже:



### 3.4. Релаксационные состояния целлюлозы

Релаксационные состояния характерны только для полимеров и не характерны для низкомолекулярных соединений. **Релаксационное состояние** – это физическое состояние полимера, равновесное для данной температуры. При изменении температуры система выходит из равновесия и переходит в другое релаксационное (физическое) состояние, характерное для новых условий.

Это объясняется тем, что при изменении температуры изменяется энергия теплового движения, а следовательно, и подвижность атомов, звеньев, сегментов, макромолекул, элементов надмолекулярной структуры. Переходы из одного равновесного состояния в другое называют **релаксационными процессами**, и они проходят во времени. Время перехода (релаксации) может быть очень большим и оказывать существенное влияние на поведение и свойства полимеров.

Для **аморфных** полимеров характерны три релаксационных состояния: **стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее**.

В **стеклообразном** состоянии возможны только колебательные движения атомов, при этом полимер находится в твердом агрегатном состоянии.

В **высокоэластическом** состоянии возможны колебательные движения мономерных звеньев и сегментов (частей макромолекул). Появляется их взаимная подвижность, но агрегатное состояние остается твердым.

В **вязкотекучем** состоянии появляется подвижность элементов надмолекулярной структуры (глобул, фибрилл, пачек и др.) и макромолекул полимера в целом. Агрегатное состояние – жидкое.

Для **кристаллических** полимеров характерны также три релаксационных состояния: **кристаллическое, высокоэластическое и вязкотекучее**.

При повышении температуры происходят переходы полимера из одного релаксационного состояния в другое, а при охлаждении происходят переходы в обратном направлении. Для аморфных полимеров все переходы нефазовые, а для кристаллических переход из кристаллического состояния в высокоэластическое (плавление) и обратно (кристаллизация) является фазовым, т. е. на этой стадии кристаллический полимер переходит в аморфный и обратно.

Переходы полимера из одного состояния в другое, как нефазовые, так и фазовые, происходят в некоторых интервалах температур. Средние температуры этих интервалов называют **температурами перехода** ( $T_n$ ).

Температура перехода аморфного полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние (и обратно) – **температура стеклования** ( $T_c$ ) или **температура размягчения** ( $T_p$ ). Температура перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние (и обратно) – **температура**

**текучести** ( $T_T$ ). Интервал между этими температурами ( $T_c \dots T_T$ ) называют интервалом высокоэластического состояния.

В зависимости от строения аморфного полимера, его молекулярной массы и молекулярной неоднородности (полидисперсности), интервал температур высокоэластического состояния ( $T_c \dots T_T$ ) может быть довольно значительным. Чем выше молекулярная масса, тем выше температура текучести полимера ( $T_T$ ), а чем выше степень молекулярной неоднородности, тем ниже температура стеклования ( $T_c$ ), следовательно, интервал ( $T_c \dots T_T$ ) расширяется. Итак у аморфных полимеров существует две температурные характеристики –  $T_c$  и  $T_T$ .

Температуру перехода однофазного кристаллического полимера из кристаллического состояния в аморфное высокоэластическое состояние называют **температурой плавления** ( $T_{пл}$ ), а температуру перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние – **температурой текучести** ( $T_T$ ). Интервал между этими температурами для однофазного кристаллического полимера также называют интервалом высокоэластического состояния ( $T_{пл} \dots T_T$ ), который может быть довольно узким.

Температура плавления ( $T_{пл}$ ) тем выше, чем выше энергия когезии в полимере, а температура текучести ( $T_T$ ) тем ниже, чем ниже молекулярная масса полимера. При низких молекулярных массах кристаллический полимер может практически сразу переходить в вязкотекучее состояние ( $T_{пл} \approx T_T$ ). С увеличением молекулярной массы интервал ( $T_{пл} \dots T_T$ ) расширяется.

Температура обратного фазового перехода из аморфного высокоэластического релаксационного состояния в кристаллическое состояние называется **температурой кристаллизации** ( $T_{кр}$ ).

При этом необходимо понимать, что у кристаллических полимеров процессы плавления и кристаллизации происходят не при определенной температурной точке, как это имеет место для низкомолекулярных кристаллических соединений, а в некотором интервале температур. Под ( $T_{пл}$ ) и ( $T_{кр}$ ) понимают средние температуры этих интервалов, причем, как правило  $T_{пл} > T_{кр}$ .

Итак, у однофазного кристаллического полимера существуют три температурных характеристики:  $T_T$ ,  $T_{пл}$ ,  $T_{кр}$  ( $T_T \geq T_{пл} > T_{кр}$ ).

Для **аморфно-кристаллического (двухфазного) полимера** переходы из одного релаксационного состояния в другое более сложные. При нагревании аморфно-кристаллического полимера до  $T_c$  ( $T_{кр}$ ) происходит нефазовый переход аморфных (стеклообразных) областей в высокоэластическое состояние; при повышении температуры до  $T_{пл}$  происходит фазовый переход кристаллических областей в аморфное высокоэластическое состояние; при достижении  $T_T$  происходит нефазовый переход аморфного полимера в вязкотекучее состояние. При охлаждении будет происходить обратный нефазовый переход (затвердевание) полимера сначала в высокоэластическое

состояние; при достижении  $T_{кр}$  произойдет частичная кристаллизация, а при дальнейшем охлаждении до  $T_c$  осуществляется второй переход в твердом состоянии – стеклование.

Итак, у аморфно-кристаллических полимеров существуют четыре температурных характеристики:  $T_c < T_{кр} < T_{пл} < T_T$ .

Значение температур переходов и механических свойств необходимо для определения технологических параметров при переработке полимерных материалов в изделия и определения областей их использования (в качестве жесткого пластика, гибкого пластика, эластомера, волокна и т.д.).

Следует отметить, что у некоторых полимеров высокоэластическое и вязкотекучее состояния отсутствуют. Чаще всего это характерно для линейных жесткоцепных полимеров, у которых из-за очень сильного межмолекулярного взаимодействия и высокой энергии когезии при нагревании разложение полимера (термическая деструкция) происходит быстрее, чем переход его в высокоэластическое и вязкотекучее релаксационные состояния. Это, в первую очередь, относится к целлюлозе.

Как известно, целлюлоза – это аморфно-кристаллический полимер (у древесной целлюлозы содержание аморфной фазы  $25 \div 35 \%$ , кристаллической –  $65 \div 75 \%$ ).

У сухого целлюлозного волокна аморфная фаза находится в стеклообразном состоянии, а кристаллическая фаза – в кристаллическом. Экспериментально было установлено, что температура стеклования ( $T_c$ ) целлюлозы составляет около  $220^\circ\text{C}$ , а температура плавления ( $T_{пл}$ ) около  $450^\circ\text{C}$ . Эти температуры лежат значительно выше температуры термической деструкции, характерной для большинства органических соединений (температура начала разложения органических соединений составляет  $150^\circ\text{C}$  и выше). Следовательно, перевод аморфной части целлюлозы (как и кристаллической) в высокоэластическое состояние путем нагрева невозможен.

Для снижения температуры стеклования используют такой технологический прием, как пластификация. **Пластификация** – это введение в полимер совмещающихся с ним низкомолекулярных веществ. Пластификаторы легко проникают в структуру полимера и частично разрушают межмолекулярные связи, образуя свои связи с функциональными группами полимера. При этом уменьшается внутренняя энергия когезии и повышается подвижность макромолекул полимера, что способствует снижению релаксационных характеристик: либо температуры стеклования ( $T_c$ ), либо температуры текучести ( $T_T$ ).

Основными пластификаторами для волокон целлюлозы являются такие низкомолекулярные соединения, как вода, ледяная уксусная кислота, глицерин и др.

В воде температура перехода у целлюлозы из стеклообразного в высокоэластическое состояние снижается до комнатной (а иногда и ниже), поэтому аморфные участки в мокрой целлюлозе находятся в

высокоэластическом состоянии. В сухой целлюлозе при комнатной температуре все гидроксильные группы связаны водородными связями, цепи целлюлозы жесткие, т. е. она находится в стеклообразном состоянии. При пластификации целлюлозы пластификатор проникает только в аморфные области, где ослабляется межмолекулярное взаимодействие, увеличивается внутренняя поверхность целлюлозы и возникает сегментальная подвижность макромолекул. При сушке целлюлозы происходит обратный процесс – переход из высокоэластического в стеклообразное состояние.

Изменения релаксационных состояний у целлюлозы играют важную роль при производстве бумаги. В бумажной массе, в воде аморфные участки целлюлозных микрофибрилл при размоле находятся в высокоэластическом состоянии. Это способствует фибриллированию волокон, т. е. разделению на продольные элементы при меньшем их укорочении. В процессе последующего формирования бумажного полотна на сеточной части бумагоделательной машины (БДМ) микрофибриллы целлюлозы более равномерно распределяются в бумажном листе.

При последующей сушке бумажного полотна происходит процесс стеклования, и образуются более прочные межволоконные водородные связи. Как известно, прочность бумажного полотна определяется числом и силой межмолекулярных водородных связей, чем их больше и они сильнее, тем выше прочность бумажного полотна.

#### **4. Химические свойства целлюлозы**

Все химические реакции целлюлозы подразделяют на две группы: **полимераналогичные превращения** и **макромолекулярные реакции**.

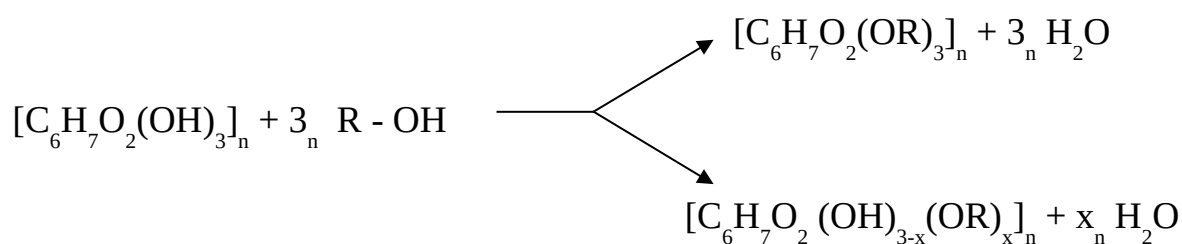
**Полимераналогичные превращения** – это химические реакции на функциональные группы мономерного звена, в результате которых изменяется химический состав целлюлозы, но не изменяется степень полимеризации (СП). Исходя из химического состава, целлюлоза – это трехатомный спирт. Для нее характерны все химические реакции, свойственные спиртам: образование простых и сложных эфиров органических и неорганических кислот, получение щелочной целлюлозы и др.

**Макромолекулярные реакции** – это реакции на макромолекулу в целом, в результате которых изменяется степень полимеризации целлюлозы, но при этом химический состав не меняется. Главные химические реакции из макромолекулярных – это реакции деструкции, т. е. реакции на гликозидную связь, приводящие к ее разрушению и, как следствие, к снижению степени полимеризации целлюлозы.

#### 4.1. Особенности химических реакций целлюлозы

Химические реакции характерные для целлюлозы, как полимера, имеют свои особенности, отличающие их от реакций низкомолекулярных соединений.

1. У целлюлозы в реакциях мономерных звеньев (реакции на гидроксильные группы) появляется новое понятие – **дробное поведение**, при котором в химическую реакцию могут вступать как все функциональные группы, так и только их часть, например:



Поэтому у производных целлюлозы появляется новая характеристика – средняя (среднестатистическая) степень химического превращения или средняя степень замещения (СЗ), обозначенная в вышеприведенном примере буквой X и показывающая число прореагировавших гидроксильных групп.

Степень замещения у целлюлозы определяет полноту химического превращения, как в обратимых, так и в необратимых реакциях, но не определяет выход продукта, как это имеет место в обратимых реакциях низкомолекулярных соединений. На выход производных целлюлозы по отношению к исходному сырью значительное влияние оказывают побочные реакции. Свойства производных целлюлозы, таких как растворимость в различных органических или неорганических растворителях определяются, в первую очередь, степенью замещения.

В зависимости от областей использования, назначения и применения, направленно получают производные целлюлозы с различной степенью замещения.

Для количественной характеристики степени замещения используют два показателя: СЗ и  $\gamma$ . Величина СЗ показывает число прореагировавших гидроксильных групп, приходящихся на одно глюкопиранозное звено, и может составлять величину от 0 до 3, но быть при этом любым дробным числом. Величина  $\gamma$  показывает число прореагировавших гидроксильных групп на 100 глюкопиранозных звеньев, т. е.  $\gamma = СЗ \cdot 100$  и находится в интервале от 0 до 300.

2. Химические реакции целлюлозы подразделяют на **гомогенные** и **гетерогенные**.

**Гомогенные реакции** (протекающие в одной фазе) у полимеров (в том числе и у целлюлозы) по кинетическим закономерностям

не отличаются от гомогенных реакций низкомолекулярных соединений. Так, реакции целлюлозы могут начинаться и заканчиваться в гомогенной среде (гидролиз целлюлозы в концентрированной серной кислоте) или начинаться в гетерогенной среде, а заканчиваться в гомогенной (гомогенное ацетилирование целлюлозы), когда исходная целлюлоза не растворима в подобранном растворителе, а продукт реакции растворим.

**Гетерогенные реакции** (протекающие в двух фазах – твердая целлюлоза реагирует с жидким реагентом), отличаются от гетерогенных реакций низкомолекулярных соединений, так как на характер их протекания влияет физическая структура целлюлозы: надмолекулярная структура, межмолекулярные взаимодействия, релаксационные состояния. Результаты гетерогенного процесса будут зависеть как от скорости химической реакции ( $V_R$ ), так и от скорости диффузии реагента вглубь целлюлозного волокна ( $V_D$ ).

Гетерогенные реакции у целлюлозы подразделяют на два типа: **топохимические** и **пермитоидные**.

**Топохимические** (поверхностные) протекают в тех случаях, когда скорость диффузии реагента меньше скорости реакции ( $V_D < V_R$ ), в результате, получают продукты с неполной степенью замещения.

В свою очередь топохимические реакции подразделяются на два типа:

- а) реакции, протекающие только в аморфных участках и на поверхности кристаллитов, при этом в химическую реакцию вступают до 25 ÷ 30 % гидроксильных групп;
- б) реакции, протекающие в аморфных участках и частично в кристаллических, при этом реагируют до 35 ÷ 50 % гидроксильных групп.

**Пермитоидные реакции** протекают в тех случаях, когда скорость диффузии реагента больше скорости реакции ( $V_D > V_R$ ). Для них характерно быстрое проникновение реагента внутрь как аморфных, так и кристаллических участков целлюлозы. В результате реакция протекает по всему объему целлюлозного волокна, т. е. для реагента оказывается доступной каждая макромолекула целлюлозы, и, следовательно, реакция идет подобно гомогенной. Такие реакции называют **квазигомогенными**, в них может прореагировать до 100 % гидроксильных групп ( $\gamma \sim 300$ ), несмотря на то, что они действительно идут на границе между двумя фазами. Большинство химических реакций, характерных для целлюлозы, протекают гетерогенно, в то же время в результате гомогенных процессов получают продукты с большей степенью замещения и более однородные.

3. Для химических реакций целлюлозы вводятся такие понятия как **реакционная способность** и **доступность**.

**Реакционная способность** – это способность макромолекул целлюлозы вступать в химические реакции с различными химическими реагентами.

**Доступность** – это возможность проникновения химических реагентов к функциональным группам мономерного звена целлюлозы или к гликозидным связям.

На доступность и на реакционную способность влияет физическая структура целлюлозы: надмолекулярная структура, энергия межмолекулярного взаимодействия (энергия когезии), релаксационное состояние аморфной части (высокоэластическое или стеклообразное), конформации макромолекул и звеньев, а также молекулярная неоднородность, т. е. неоднородность по степени полимеризации (полидисперсность).

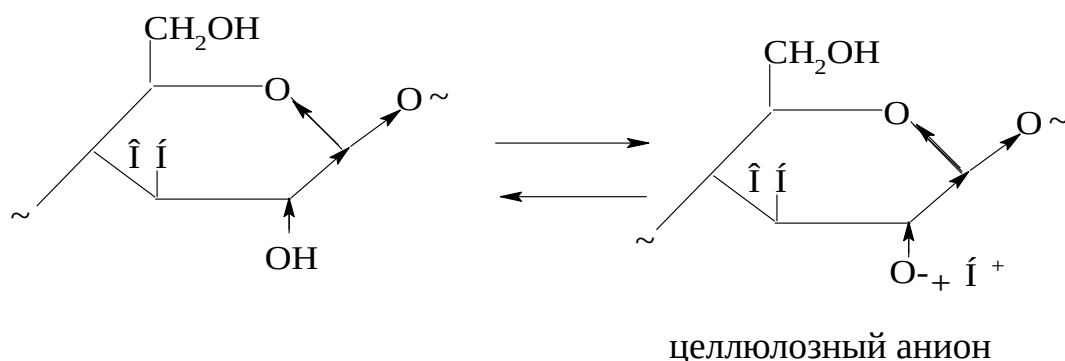
Кроме того, на доступность влияют размеры молекул химического реагента, вступающего в реакцию с целлюлозой.

Для повышения реакционной способности и доступности функциональных групп целлюлозы перед проведением химических реакций всегда проводят ее активацию. **Активация** – это обработка, приводящая к набуханию целлюлозы. В результате происходит частичный разрыв внутри- и межмолекулярных водородных связей (Н-связей), что приводит к доступности гидроксильных групп. Наиболее распространенным способом активации является набухание целлюлозы в воде. Даже небольшие количества воды разрыхляют структуру целлюлозного волокна, увеличивают его внутреннюю поверхность, переводят аморфные участки целлюлозы из стеклообразного в высокоэластическое релаксационное состояние и, тем самым, способствуют проникновению растворителей и реагентов.

Высокая реакционная способность достигается при влагосодержании целлюлозы около 18 – 20 %. Такое влагосодержание может быть достигнуто либо подсушиванием влажной целлюлозы, либо сушкой до сухого состояния с последующим увлажнением до того же влагосодержания. Большей реакционной способностью обладает первый образец, так как при сушке целлюлозы происходит уплотнение всей структуры волокна, а при последующим увлажнении вода не способна разрушить все образовавшиеся при сушке межмолекулярные водородные связи.

Как известно, в мономерном звене целлюлозы присутствует три гидроксильные группы, первичные и вторичные, которые обладают разной реакционной способностью. В кислой среде более реакционно-способными являются первичные гидроксильные группы ( $-CH_2OH$ ), благодаря их большей доступности. Они легче образуют сложные эфиры и окисляются. В щелочной среде большей реакционной способностью обладают гидроксильные группы при втором углеродном атоме  $C_2$ . Высокая кислотность гидроксила у 2-го атома углерода объясняется индукционным (индуктивным) эффектом. Индукционный эффект обусловлен перераспределением электронной плотности между кислородом гидроксильной группы при  $C_2$  и кислородами глюкопиранозного цикла и гликозидной связи. В результате чего связь между атомами кислорода и водорода в гидроксильной группе ослабляется, и образуется целлюлозный анион, как это показано ниже:





По кислотности и способности к реакциям в щелочной среде гидроксильные группы в целлюлозе располагаются в следующий ряд:  
 - OH у C<sub>2</sub> > - OH у C<sub>6</sub> > - OH - у C<sub>3</sub>.

Для увеличения скорости химических реакций применяют и обычные способы – введение катализаторов и повышение температуры.

## 4.2. Полимераналогичные превращения целлюлозы

Полимераналогичные превращения – это химические реакции на функциональные группы. В результате таких реакций получают разнообразные типы производных целлюлозы, которые условно можно разделить на три следующие группы:

1. Продукты замещения. К ним относятся, в основном, сложные и простые эфиры. Сложные эфиры получают по реакции этерификации спиртов, простые эфиры – по реакции алкилирования спиртов.
2. Продукты окисления. Продукты окисления образуются при действии на целлюлозу различных окислителей. Целлюлоза очень чувствительна к действию окислителей благодаря наличию гидроксильных групп и редуцирующих звеньев. В результате в целлюлозе появляются новые функциональные группы – карбонильные и карбоксильные. Полное окисление целлюлозы приводит к образованию диоксида углерода и воды.
3. Молекулярные (аддитивные) соединения. Молекулярные (аддитивные) соединения образуются в результате реакций целлюлозы с химическими реагентами в стехиометрических соотношениях только за счет межмолекулярного взаимодействия (в основном, водородных связей) без образования ковалентных связей. К таким соединениям относят, прежде всего, продукт взаимодействия целлюлозы с гидроксидом натрия (щелочная целлюлоза) (см. раздел 5).

### 4.2.1. Сложные эфиры целлюлозы

Сложные эфиры целлюлозы получают путем взаимодействия целлюлозы, как спирта, с различными кислотами, в качестве побочного продукта

выделяется вода. Их можно подразделить на две группы:

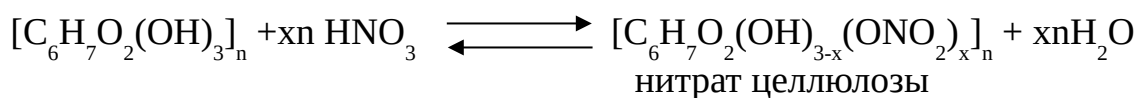
- а). сложные эфиры целлюлозы и неорганических кислот;
- б). сложные эфиры целлюлозы и органических кислот.

Сложные эфиры получают взаимодействием гидроксильных групп целлюлозы с кислотами или их ангидридами в присутствии катализаторов. При этерификации полностью или частично разрываются водородные связи между гидроксильными группами целлюлозы. Это приводит к изменению ее надмолекулярной структуры и образованию сложных эфиров с различной средней степенью замещения.

#### а). Сложные эфиры целлюлозы и неорганических кислот

Первыми сложными эфирами целлюлозы и неорганических кислот были получены нитраты целлюлозы, сложные эфиры целлюлозы и азотной кислоты, не потерявшие свое практическое значение и до настоящего времени.

Нитраты целлюлозы получают реакцией нитрования:

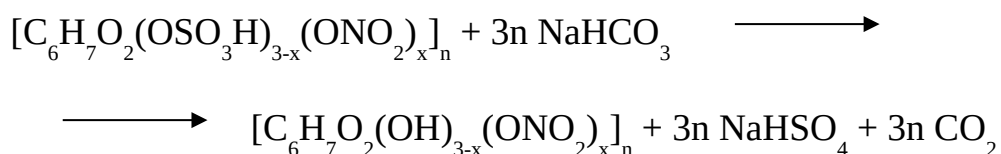


Эта реакция обратима. В процессе реакции устанавливается равновесие между целлюлозой, азотной кислотой, нитратом целлюлозы и водой. Средняя степень замещения  $x$  (СЗ) у нитрата целлюлозы может иметь любое значение от нуля до трех, но в значительной степени она зависит от массовой доли воды в реакционной смеси. Для увеличения степени замещения нитрата целлюлозы, т. е. для смещения равновесия в сторону конечного продукта, необходимо связывать выделяемую воду. Поэтому нитрованию способствует присутствие в реакционной среде водоотнимающих средств, например, серной кислоты, поскольку она легче образует гидраты, чем азотная ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и быстрее связывает выделяющуюся воду. Одновременно серная кислота выполняет роль катализатора в процессе нитрования, а также вызывает активацию целлюлозы в результате ее набухания, чем способствует получению нитратов целлюлозы с высокой степенью замещения.

Недостатком применения серной кислоты в нитрующей смеси является протекание побочных реакций: образование сложных эфиров целлюлозы и серной кислоты (сульфоэфиров) и гидролитическая деструкция, катализируемая серной кислотой и приводящая к снижению СП. В результате получают продукт следующего состава:

$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OSO}_3\text{H})_{3-x}(\text{ONO}_2)_x]_n$ . Образующиеся в качестве побочных продуктов сульфоэфиры целлюлозы очень нестойкие и делают нестабильными нитраты целлюлозы. Для повышения стабильности, необходимо проводить этап **стабилизации** полученных нитратов. Целью стабилизации является

разрушение нестойких сульфэфиров целлюлозы, для чего нитраты целлюлозы обрабатывают горячей водой или раствором гидрокарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ), в соответствии с реакцией:



В производственных условиях целлюлозу нитруют тройной смесью  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , с целью получения нитратов целлюлозы с различными степенями замещения и полимеризации, от которых зависят области применения полученных нитратов целлюлозы. Различают два основных типа нитратов целлюлозы, имеющих практическое применение – **коллоксилины** и **пироксилины**.

**Коллоксилины** различают целлулоидных, этрольных и лаковых марок. Целлулоидные и этрольные коллоксилины, ранее применяемые для производства пластических масс, на сегодняшний день потеряли свое практическое применение в силу их горючести.

Лаковые марки коллоксилинов сегодня имеют большое практическое применение. Они характеризуются степенью замещения  $\text{СЗ} = 2,0 \div 2,3$  (что соответствует содержанию азота  $11,2 \div 12,2 \% \text{N}$ ) и  $\text{СП} = 130 \div 300$ .

Нитролаки – это растворы нитратов целлюлозы в различных органических растворителях или в смеси растворителей. В качестве растворителей применяют метиловый и этиловый спирты, ацетон, этилацетат и др. Нитролаки образуют быстровысыхающие прочные бензостойкие покрытия с хорошими декоративными свойствами. На основе нитролаков изготавливают нитрокраски, нитроэмали, нитромастики, нитроклеи, которые широко применяют для отделки изделий из дерева, металла, кожи.

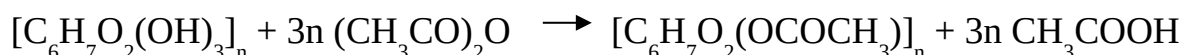
**Пироксилины** – это нитраты целлюлозы со степенью замещения  $\text{СЗ} = 2,4 \div 2,7$  ( $12,4 \div 13,7 \% \text{N}$ ) и  $\text{СП} = 1000 \div 2000$ . Пироксилины применяют для изготовления бездымных пироксилиновых порохов с температурой горения около  $2500^\circ\text{C}$ . Для получения порохов используют и коллоксилины с высокой массовой долей азота,  $11,5 - 12,2 \% \text{N}$  ( $\text{СЗ} = 2,1 \div 2,3$ ). Из них получают так называемые нитроглицериновые пороха с температурой горения около  $3500^\circ\text{C}$ , в которые в качестве пластификатора вводят нитроглицерин. Нитроцеллюлозные пороха используют в качестве твердого ракетного топлива.

#### **б). Сложные эфиры целлюлозы и органических кислот**

Наиболее распространенными и имеющими практическое применение являются **ацетаты целлюлозы** – сложные эфиры целлюлозы и уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{--COOH}$ ), а также смешанные сложные эфиры, такие как **ацетопропионаты** – сложные эфиры целлюлозы, уксусной и пропионовой кислот ( $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--COOH}$ ).

Особенности надмолекулярной структуры целлюлозы (кристаллическое строение), сильное межмолекулярное взаимодействие (высокая энергия когезии), а также то, что органические кислоты относятся к слабым кислотам, определяют невозможность получения сложных эфиров действием органических кислот. Их получают действием на целлюлозу ангидридов соответствующих кислот в присутствии кислотных катализаторов.

**Ацетаты целлюлозы** получают реакцией ацетилирования. Для ацетилирования целлюлозы применяют в качестве ацетилирующего агента уксусный ангидрид  $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$ .



Реакция ацетилирования уксусным ангидридом необратима, поэтому при исчерпывающем ацетилировании получается трехзамещенный продукт, триацетат целлюлозы ( $\text{CZ} = 3$ ,  $\gamma = 300$ ).

Для ускорения процесса ацетилирования за счет увеличения скорости диффузии уксусного ангидрида в целлюлозу её подвергают активации ледяной уксусной кислотой, при этом скорость процесса возрастает в три раза.

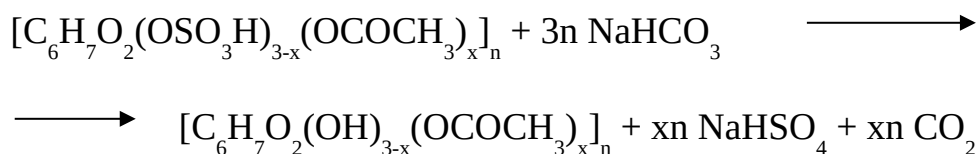
В производстве для ацетилирования используют ацетилирующие смеси, содержащие три компонента: ацетилирующий агент (уксусный ангидрид); катализатор (серная ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или хлорная ( $\text{HClO}_4$ ) кислота); растворитель или разбавитель. Различают **гомогенный** и **гетерогенный** методы ацетилирования целлюлозы.

При **гомогенном ацетилировании** в состав ацетилирующей смеси входит **растворитель ацетата целлюлозы** (ледяная уксусная кислота, дихлорметан, дихлорэтан). Процесс начинается гетерогенно, так как исходная целлюлоза не растворяется ни в ледяной уксусной кислоте, ни в хлорированных углеводородах, а заканчивается гомогенно, так как полученный ацетат целлюлозы растворяется с образованием сиропа.

При **гетерогенном ацетилировании** в состав ацетилирующей смеси входит **разбавитель** (бензол, толуол, четыреххлористый углерод), не растворяющий ни исходную целлюлозу, ни получающийся ацетат целлюлозы. Процесс начинается и заканчивается гетерогенно. Разбавители применяют для снижения температуры процесса и предотвращения термической деструкции целлюлозы, поскольку реакция ацетилирования носит экзотермический характер, т. е. протекает с выделением тепла.

Серная и хлорная кислоты, кроме каталитического действия, способствуют дополнительной активации целлюлозы, так как вызывают набухание и делают ее более доступной для уксусного ангидрида. Возможно также, что кислоты вызывают слабый поверхностный гидролиз

целлюлозного волокна и способствуют снижению степени полимеризации (СП) целлюлозы. При гомогенном ацетиловании в качестве катализатора применяют серную кислоту. При этом образуются смешанные эфиры – сульфоацетаты  $[C_6H_7O_2(OSO_3H)_{3-x}(OCOCH_3)_x]_n$ . Сульфоацетатные звенья препятствуют застудневанию образующихся сиропов. Однако сульфоацетатные звенья ухудшают показатели качества ацетилцеллюлозы, поэтому ее необходимо подвергать стабилизации. Задача стабилизации – разрушить сульфозфирные звенья. Стабилизацию проводят растворами гидрокарбоната натрия ( $NaHCO_3$ ) или горячей водой, например:



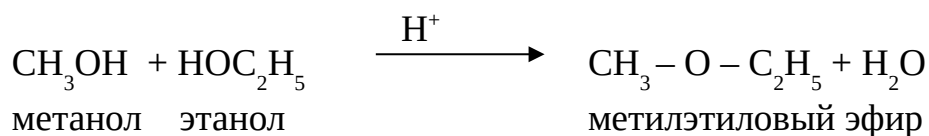
При гетерогенном ацетиловании в качестве катализатора чаще применяют хлорную кислоту. Она более активна как катализатор, не дает побочных реакций и ее расходуется значительно меньше (0,5 – 1,0 % от массы целлюлозы) по сравнению с расходом серной кислоты (1 – 10 %).

При гетерогенном ацетиловании, как правило, получают триацетат целлюлозы ( $СЗ = 3$ ,  $\gamma = 300$ ), называемый **первичным ацетатом**. При гомогенном ацетиловании всегда получают **вторичный ацетат** ( $СЗ = 2,4 \div 2,6$ ,  $\gamma = 240 \div 260$ ), называемый диацетатом целлюлозы. Степень полимеризации промышленных ацетатов, как правило, лежит в интервале от 250  $\div$  550. Растворимость ацетатов целлюлозы зависит как от степени полимеризации (СП), так и от степени замещения (СЗ). Для вторичных ацетатов в качестве растворителя используют ацетон и ацетоноводные смеси, для первичных ацетатов – метилхлорид в смесях с метиловым или этиловым спиртами.

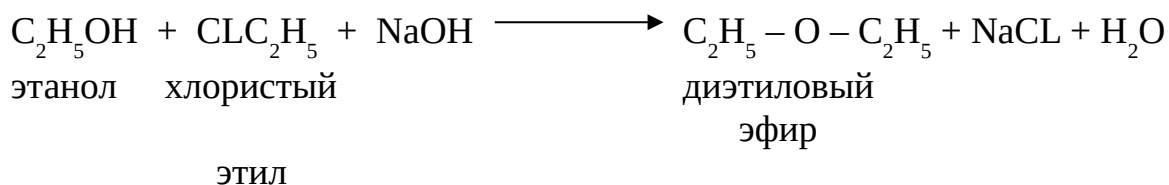
В промышленности выпускают несколько марок ацетатов целлюлозы: вторичные ацетаты для производства ацетатного волокна и негорючих лаков; частично гидролизированный триацетат и гетерогенный триацетат – для триацетатного волокна из ацетата целлюлозы (в виде трубочек), который используется в медицине для очистки крови гемодиализом и гемофильтрацией. В виде тонкой пленки ацетаты целлюлозы применяют в качестве мембран для очистки растворов и коллоидных систем методами ультрафильтрации.

#### 4.2.2. Простые эфиры целлюлозы

Простые эфиры получают реакцией алкилирования (дегидратации) в результате взаимодействия двух спиртов в кислой среде, например:



или реакцией спиртов с алкилгалогенидами в щелочной среде, например:

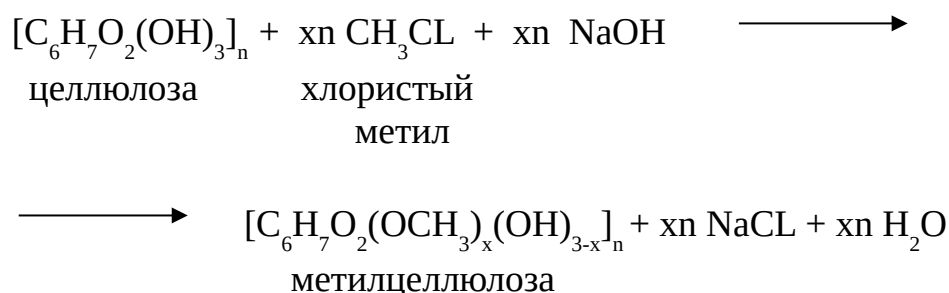


В промышленности простые эфиры целлюлозы получают только в щелочной среде, так как щелочь (NaOH) способствует активации целлюлозы, вызывая ее набухание, и одновременно участвует в химических реакциях с образованием побочных продуктов.

Методы алкилирования целлюлозы можно разделить на две группы:

- а). алкилирование с расходом гидроксида натрия (щелочи) действием алкилгалогенидов;
  - б). алкилирование без расхода гидроксида натрия с помощью реакций присоединения циклических соединений.
- а). Алкилирование с расходом гидроксида натрия (щелочи) действием алкилгалогенидов**

В промышленности применяют метод гетерогенного алкилирования целлюлозы алкилгалогенидами в присутствии избытка щелочи. Как правило, используют алкилхлориды (RCL), несмотря на большую реакционную способность алкилиодидов. Рассмотрим реакцию алкилирования на примере получения метилцеллюлозы:

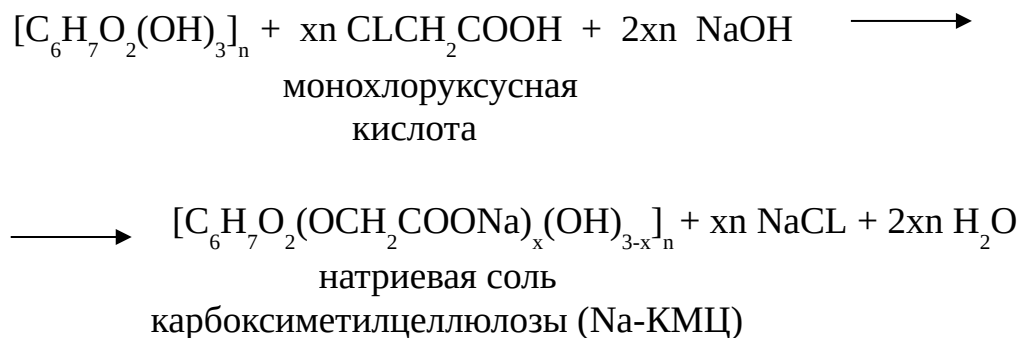


Реакция алкилирования необратима и, следовательно, степень замещения (x, СЗ) будет зависеть от избытка алкилхлорида и щелочи, а также от условий реакции. Обычно ее проводят при температуре 80 – 100 °С, то есть при температуре выше температур кипения алкилхлоридов.

Как показывает реакция, гидроксид натрия расходуется на связывание выделяющейся соляной кислоты (HCL).

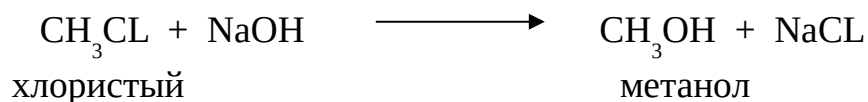
В реакции алкилирования в щелочной среде спиртовые гидроксильные группы целлюлозы по реакционной способности располагаются в следующий ряд: C<sub>2</sub> – OH > C<sub>6</sub> – OH > C<sub>3</sub> – OH.

В случае получения карбоксиметилцеллюлозы более реакционно-способным оказывается гидроксил у 6-го атома углерода, что возможно связано со стерическими (пространственными) эффектами из-за больших размеров моноклоруксусной кислоты, которую используют в качестве алкилирующего агента при получении карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ).

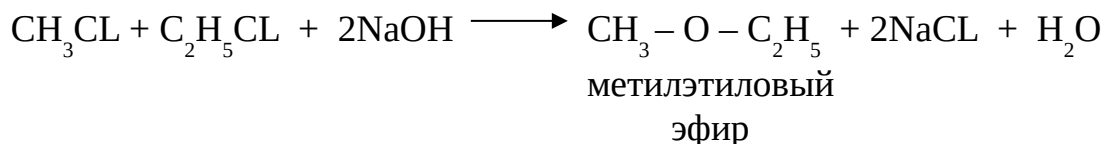
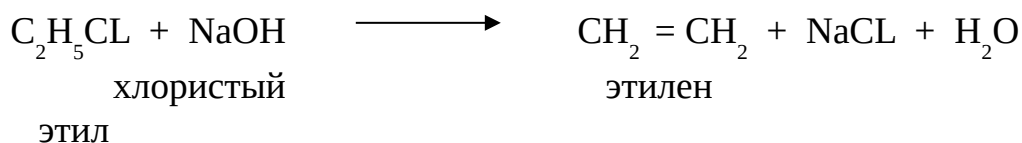


Поскольку реакция протекает в щелочной среде, то продуктом реакции всегда будет являться Na-КМЦ.

При алкилировании протекают и побочные реакции, например, взаимодействие алкилгалогенидов с гидроксидом натрия. Так, при получении метилцеллюлозы или этилцеллюлозы имеют место следующие побочные реакции:



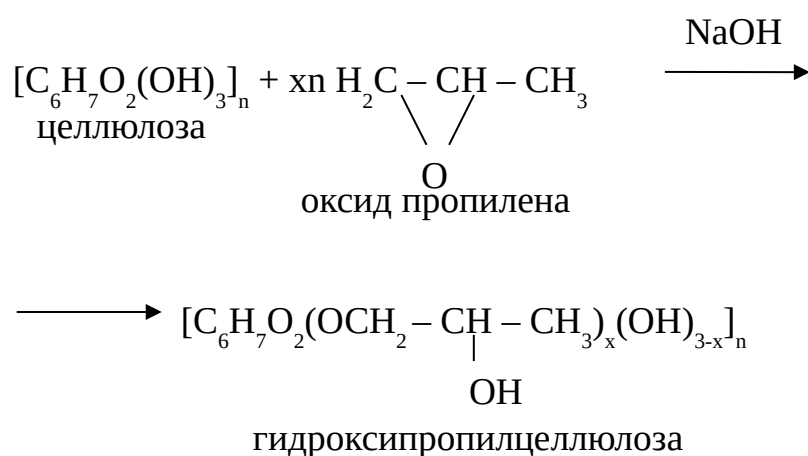
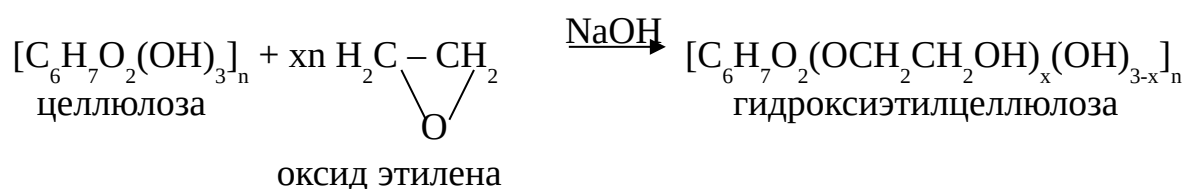
или



Это в свою очередь приводит к повышенному расходу реагентов и удорожанию процесса. Расход реагентов на побочные реакции может в несколько раз (в 3-4) превысить их расход на основную реакцию алкилирования целлюлозы.

## б). Алкилирование без расхода гидроксида натрия

При алкилировании без расхода щелочи в качестве алкилирующих агентов чаще всего используют гетероциклические соединения (оксиды, сульфиды и др.). Гидроксид натрия в этом способе необходим для активации целлюлозы и как катализатор процесса алкилирования. При использовании в качестве алкилирующих агентов оксидов (окись этилена, окись пропилена и др.) получают алкилцеллюлозы, содержащие в алкильном радикале ОН-группы, например:



### 4.2.3. Свойства и применение простых эфиров целлюлозы

Простые эфиры целлюлозы в настоящее время находят широкое применение в промышленности, так как обладают рядом достоинств: устойчивостью к действию химических реагентов, морозостойкостью, светостойкостью, термостойкостью, способностью растворяться в распространенных органических растворителях, в водных растворах щелочей, а также в воде (горячей и холодной), хорошими пленкообразующими и термопластическими свойствами.

Различают следующие виды простых эфиров целлюлозы: алкилцеллюлозы (метил -, этилцеллюлоза и др.); гидроксиалкилцеллюлозы (гидроксиэтил-, гидроксипропилцеллюлоза); карбоксиалкилцеллюлозы (карбоксиметилцеллюлоза -КМЦ, Na-КМЦ).

Свойства простых эфиров целлюлозы и области их применения зависят от степени замещения, от степени полимеризации и полидисперсности, от характера, размера и распределения введенных радикалов.

**Алкилцеллюлозы** с низкой степенью замещения ( $\gamma = 40 \div 70$ ) набухают в воде, при более высокой степени замещения ( $\gamma = 100 \div 150$ ) растворяются в холодной воде. При дальнейшем повышении степени замещения ( $\gamma > 180$ ) растворимость в воде утрачивается, но появляется способность растворяться



в полярных органических растворителях (этанол, хлороформ и др.). Максимальная растворимость в органических растворителях наблюдается при значении  $\gamma$  от 220 до 260. При более высоких степенях замещения ( $\gamma > 260$ ) алкилцеллюлозы растворяются только в некоторых неполярных растворителях (бензол). Следовательно, с увеличением степени замещения в алкилцеллюлозах утрачивается гидрофильность и возрастает гидрофобность.

**Гидроксиалкилцеллюлозы и карбоксиалкилцеллюлозы** содержат гидрофильные заместители (гидроксиалкилы и карбоксиалкилы), которые способствуют растворению в воде, поэтому растворимость в воде проявляется при более низкой степени замещения, чем у алкилцеллюлоз, и сохраняется вплоть до трехзамещенных продуктов ( $\gamma$  от 260 и выше).

Следует отметить, что водные растворы гидроксиалкилцеллюлозы и Na-КМЦ не застудневают, а растворы метил- и этилцеллюлозы при нагревании (45 – 65 °С и около 30 °С, соответственно) образуют гели (желатинирование) или хлопья (флокуляция). Однако процессы эти обратимы, и при охлаждении алкилцеллюлозы снова растворяются в воде.

Водорастворимые алкилцеллюлозы (метил-, этилцеллюлозы), гидроксиалкилцеллюлозы (гидроксиэтил-, гидроксипропилцеллюлоза), карбоксиалкилцеллюлозы (карбоксиметилцеллюлоза – КМЦ, и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, Na – КМЦ) применяют в качестве эмульгаторов, диспергаторов, пластифицирующих добавок, загустителей и стабилизаторов при производстве красок, паст, пищевых продуктов, фармацевтических и косметических средств, глинистых суспензий для бурения скважин, строительных и керамических материалов, моющих средств, а также в целлюлозно-бумажной промышленности для поверхностной проклейки бумаги и картона и т.д.

Водорастворимую КМЦ ( $\gamma < 40$ ) используют в качестве суперадсорбентов и ионообменников, например, для очистки питьевой воды, в ликеро-водочном производстве, а также для очистки различных жидкостей от примесей.

Алкилцеллюлозы с высокими степенями замещения ( $\gamma$  от 200 и выше) применяются для изготовления пластмасс, пленок и лаков.

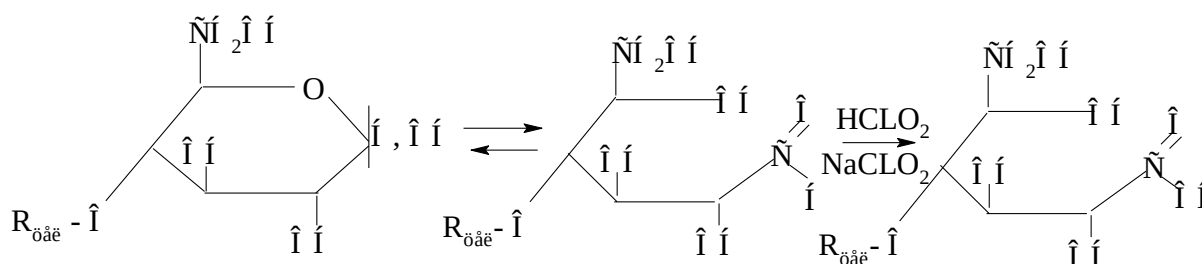
#### **4.2.4. Окисление целлюлозы**

Окисление целлюлозы относится к одному из самых распространенных типов ее химических превращений, которое проявляется уже на стадии выделения технической целлюлозы из различных растительных материалов (варка, отбелка). Целлюлоза очень чувствительна к действию окислителей, благодаря наличию гидроксильных групп и редуцирующих звеньев, которые могут легко окисляться до карбонильных (альдегидных или кетонных) и карбоксильных групп. Поэтому практически любой образец целлюлозы содержит такие группы. Иногда окисление функциональных групп используют для модифицирования целлюлозы с целью получения

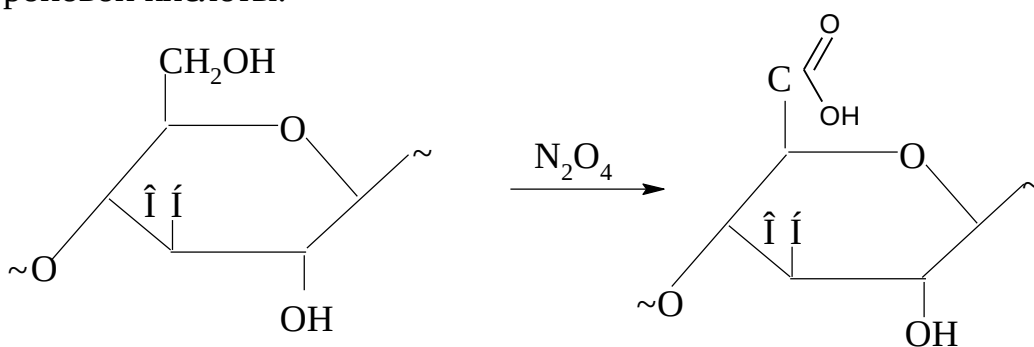
производных целлюлозы с новыми свойствами. Окисление концевых альдегидных групп редуцирующего звена способствует повышению устойчивости целлюлозы к процессам деполимеризации в щелочной среде.

Окислительные реакции функциональных групп целлюлозы протекают по разным направлениям: окисление первичных спиртовых групп у C<sub>6</sub> до альдегидных или карбоксильных, окисление вторичных спиртовых групп у C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> без разрыва глюкопиранозного цикла (кетонные группы  $\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\ | & | \\ -\text{C}- & \end{matrix}$ ) или с разрывом глюкопиранозного цикла (альдегидные  $\begin{matrix} \text{O} & & \\ | & & \\ -\text{C} & & \end{matrix}$  или карбоксильные  $\begin{matrix} \text{O} & & \\ | & & \\ -\text{C} & & \\ & & \text{H} \\ & & | \\ & & \text{OH} \end{matrix}$ ). Обычно окисление протекает одновременно по

разным направлениям, но имеется ряд окислителей, при действии которых в определенных условиях преобладает одно из направлений окисления, т. е. происходит избирательное окисление целлюлозы. Так, например, хлористая кислота HClO<sub>2</sub>, ее соли (хлориты) NaClO<sub>2</sub> и диоксид хлора ClO<sub>2</sub> окисляют в основном альдегидные группы редуцирующего звена.

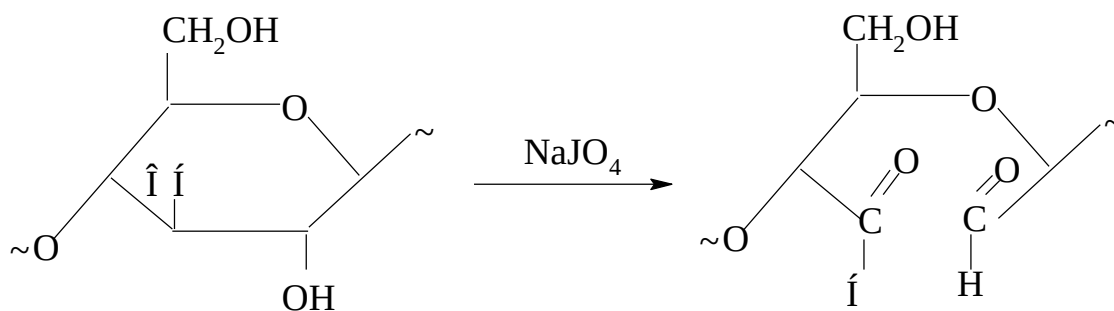


При окислении целлюлозы тетраоксидом азота N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> происходит окисление первичной спиртовой группы у C<sub>6</sub> с образованием звеньев глюкуроновой кислоты.



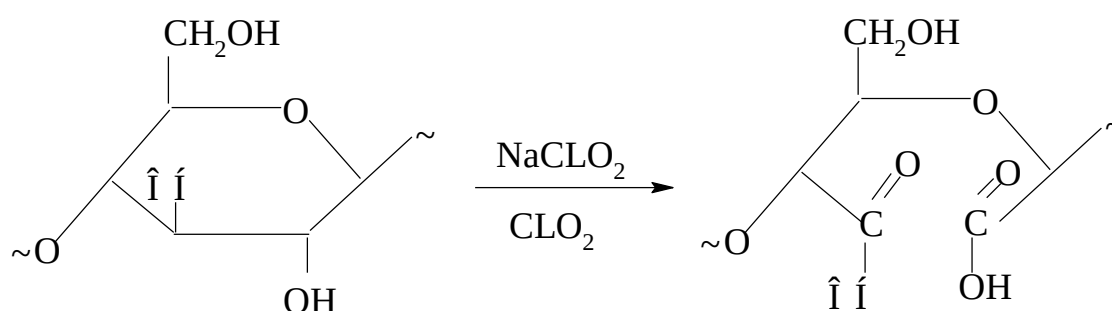
Полученный продукт называют **монокарбоксилцеллюлозой**, которую применяют в медицине в качестве кровеостанавливающего средства.

При действии на целлюлозу водных растворов йодной кислоты HIO<sub>4</sub> происходит окисление вторичных спиртовых групп с разрывом глюкопиранозного цикла и образованием **диальдегидцеллюлозы**.

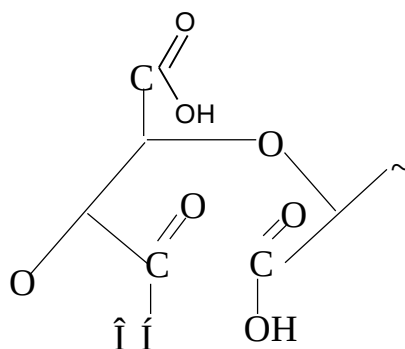


Диальдегидцеллюлоза

Диальдегидцеллюлоза при действии на нее  $\text{NaClO}_2$  или  $\text{ClO}_2$ , окисляющих альдегидные группы, превращается в **дикарбоксилцеллюлозу**.



При последовательном окислении целлюлозы  $\text{HJO}_4$ ,  $\text{NaClO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  получают **трикарбоксилцеллюлозу**.



Наличие карбоксильных групп придает целлюлозе кислый характер и катионообменные свойства. Трикарбоксилцеллюлоза может использоваться в качестве катионообменника в дистилляционных установках.

Однако, реакции окисления целлюлозы в технологических процессах, таких как варка и отбелка технической целлюлозы, в основном, нежелательные процессы, так как увеличение в макромолекуле целлюлозы числа карбонильных и карбоксильных групп приводит к изменению

химических и физико-химических свойств технических целлюлоз, что в значительной степени определяет ее дальнейшее поведение в процессах переработки. Повышенное содержание карбонильных групп способствует пожелтению целлюлозы. Повышенное содержание карбоксильных групп в целлюлозе способствует увеличению в ней массовой доли золы, что отрицательно сказывается на качестве отдельных видов бумаг, таких как электроизоляционные, а также на прочности искусственных волокон и пленок. Наличие диальдегидной группировки (C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>) или карбоксильной группы у C<sub>6</sub> резко ухудшает растворимость ацетатов и нитратов целлюлозы в органических растворителях.

Появляющиеся карбоксильные группы способствуют ускорению окислительной деструкции целлюлозы, что приводит к снижению степени полимеризации и прочности получаемых из целлюлозы изделий.

### **4.3. Макромолекулярные реакции целлюлозы. Химические реакции на гликозидную связь**

Как было указано ранее, макромолекулярные реакции целлюлозы – это реакции на макромолекулу в целом, в результате которых химический состав макромолекулы не меняется, а изменяется степень полимеризации. Чаще всего она снижается, т. е. происходит процесс деструкции макромолекулы целлюлозы по гликозидной связи под влиянием различных внешних воздействий: температуры, химических реагентов, окислителей, механического воздействия и т.д.

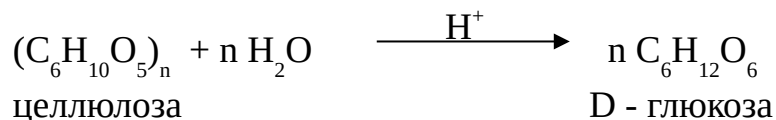
Наиболее характерным видом химической деструкции целлюлозы является гидролитическая деструкция (гидролиз), т. е. разрушение гликозидной связи под действием воды в присутствии кислотных катализаторов.

#### **4.3.1. Гидролитическая деструкция целлюлозы. Механизм реакции**

Гидролиз целлюлозы – это реакция гетеролитического разрыва гликозидных связей, протекающая по ионному механизму. Она ускоряется сильными минеральными кислотами (кислотный гидролиз) и идет как статистическая деструкция (деградация), т. е. расщепление гликозидных связей осуществляется в случайных местах макромолекулярной цепи и сопровождается быстрым снижением СП.

При кислотном гидролизе катализатором служит протон (H<sup>+</sup>). Чем больше концентрация протонов, тем быстрее идет процесс гидролиза, поэтому в качестве катализаторов применяют сильные минеральные кислоты, чаще всего серную (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) или соляную (HCL).

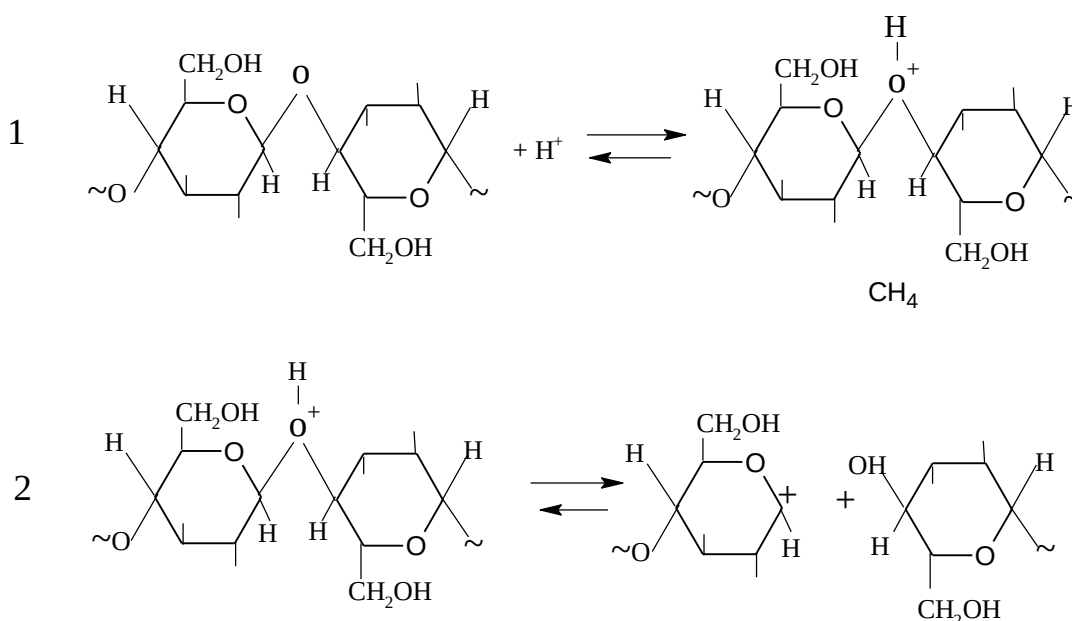
Реакцию полного гидролиза целлюлозы можно представить следующим уравнением:

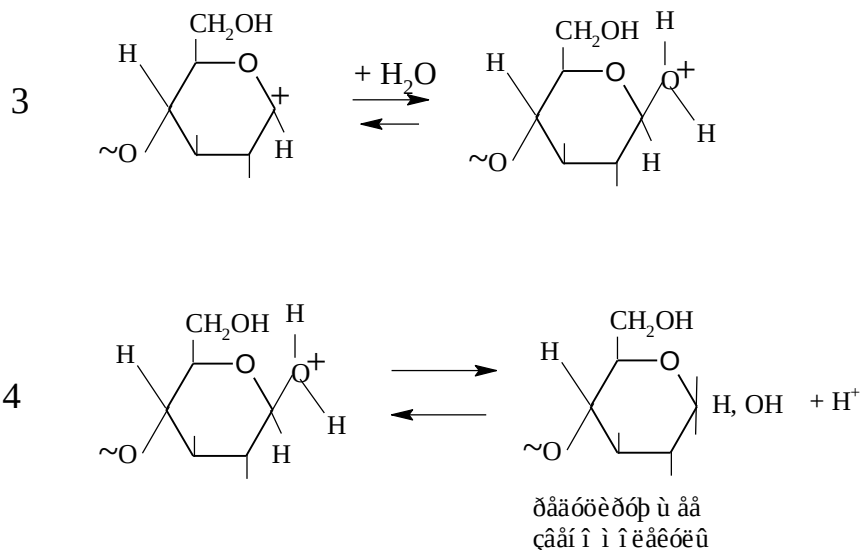


Гидролиз целлюлозы идет по четырем стадиям:

1. Протонирование гликозидной связи. На этой стадии кислород гликозидной связи выступает в роли донора неподеленной электронной пары, и после присоединения протона образуется оксониевый ион.
2. Расщепление оксониевого иона с образованием промежуточного циклического карбокатиона ( $\text{C}_1^+$ ) и редуцирующего концевго звена макромолекулы. Образующийся циклический карбокатион обладает повышенной устойчивостью за счет стабилизации резонансом, т. е. переносам части положительного заряда от углерода к атому кислорода цикла, обладающему двумя неподеленными электронными парами. В результате положительный заряд перераспределяется (делокализуется) между атомами углерода и кислорода, что в свою очередь, приводит к повышению устойчивости карбокатиона. Разрыв гликозидной связи всегда будет происходить по такому пути. При расщеплении гликозидной связи со стороны 4-го углеродного атома и образовании циклического карбокатиона ( $\text{C}_4^+$ ) возможность делокализации или стабилизации резонансом положительного заряда отсутствует из-за удаленности кислорода пиранозного цикла, что приводит к неустойчивости образовавшегося карбокатиона.
3. Присоединение воды к карбокатиону.
4. Регенерация протона и образование редуцирующего конца молекулы.

Механизм гидролитической деструкции целлюлозы показан ниже:





#### 4.3.2. Гидролиз целлюлозы разбавленными минеральными кислотами

В разбавленной кислоте (~ 2 ÷ 5 %) гидролиз целлюлозы начинается гетерогенно, то есть на поверхности раздела двух фаз: твердой целлюлозы и жидкой кислоты, и протекает в две стадии. При гидролизе на первой стадии целлюлоза утрачивает волокнистую структуру и превращается в гидроцеллюлозу. **Гидроцеллюлоза** – это смесь неизменной целлюлозы с продуктами различной степени гидролиза. Она имеет пониженную степень полимеризации, но более высокую степень кристалличности, по сравнению с исходной целлюлозой. Это связано с тем, что, в первую очередь, гидролизуется только аморфная часть целлюлозы. На этой стадии требуются довольно мягкие условия гидролиза, например, температура около 100 °С. Реакция протекает довольно быстро и останавливается.

Дальнейший гидролиз кристаллической части целлюлозы разбавленными кислотами идет очень медленно и для увеличения скорости реакции требуется повышение температуры до 160 ÷ 190 °С (вторая стадия).

Препараты гидроцеллюлозы получают с целью изучения надмолекулярной структуры целлюлозы, определения соотношения между аморфной и кристаллической частями и нахождения **предельной степени полимеризации (ПСП)**.

Численное значение показателя ПСП зависит от природы целлюлозного материала. У хлопковой целлюлозы ПСП составляет 200 ÷ 250, у технической древесной – около 150. При гидролизе до ПСП аморфная часть целлюлозы разрушается и целлюлозные микрофибриллы распадаются на отдельные кристаллиты. Такой препарат гидроцеллюлозы получил название **микрористаллической целлюлозы (МКЦ)**.

МКЦ представляет собой чистую целлюлозу с высокой степенью кристалличности (> 90 %), высокой плотностью и высокой удельной поверхностью. Она не имеет ни запаха, ни вкуса и не токсична для человека.

МКЦ применяется в качестве добавки к различным пищевым продуктам, выполняя роль наполнителя, загустителя, стабилизатора. Её используют для получения малокалорийных диетических пищевых продуктов, для производства биологически-активных добавок (БАД), а также в качестве наполнителя в фармацевтической и косметической промышленности. Например, МКЦ совместно с двуокисью кремния ( $\text{SiO}_2$ ) входят в состав активного «белого» угля, высокоэффективного сорбента, применяемого для очистки желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) при отравлениях. МКЦ используют также в производстве огнеупоров и фарфора, для изготовления лаков, эмалей, в фильтровальных установках для очистки питьевой воды и других жидкостей. Нитраты МКЦ входят в состав ракетного топлива.

Итак, основным веществом гетерогенного гидролиза на первой стадии является гидроцеллюлоза (МКЦ). При дальнейшем проведении процесса гидролиза в более жестких условиях (вторая стадия) степень полимеризации образующихся промежуточных веществ постепенно снижается, они переходят в раствор, и реакция гидролиза заканчивается в гомогенной среде. В качестве промежуточных веществ образуются целлодекстрины (СП 50 ÷ 70), олигосахариды (СП 5 ÷ 20) и целлобиоза (СП=2). Конечным продуктом процесса гидролиза разбавленными минеральными кислотами является моносахарид – глюкоза, т. е. реакция гидролиза идет до конца.

Особенностью гетерогенного процесса гидролиза, т. е. гидролиза разбавленными минеральными кислотами, является то, что скорость реакции не велика и её можно остановить на любой стадии, выделяя все образующиеся промежуточные продукты. Целлодекстрины и олигосахариды, как и МКЦ, находят широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности.

#### ***4.3.3. Гидролиз целлюлозы концентрированными минеральными кислотами***

При гидролизе концентрированными кислотами целлюлоза сначала набухает и растворяется в них, т. е. гидролиз протекает гомогенно. Обычно используют серную кислоту концентрацией 70 – 80 % или соляную кислоту концентрацией 40 – 42 %. Реакция гидролиза осуществляется при комнатной температуре (20 – 30 °С). Особенностью процесса является то, что гидролиз протекает в условиях недостатка воды и, следовательно, реакция не может дойти до конца. Это приводит к тому, что основными продуктами процесса гидролиза будут не моносахариды (глюкоза), а олигосахариды (СП = 5 ÷ 20).

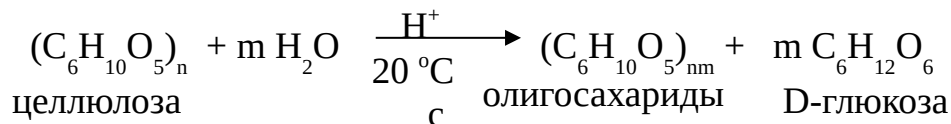
Считается, что олигосахариды в условиях недостатка воды образуются двумя способами:

- 1). в результате частичного гидролиза целлюлозы (идущего не до конца);
- 2). в результате реакции реверсии моносахаридов, образовавшихся при гидролизе. Реакция реверсии – это реакция, обратная гидролизу.

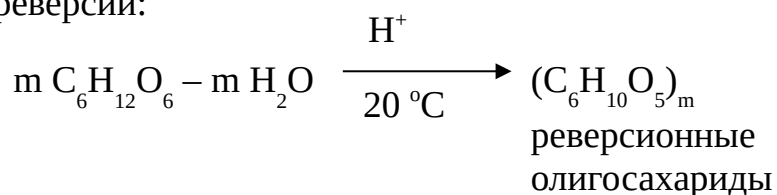
Для доведения процесса гидролиза до конца, до моносахаридов, необходимо провести дополнительный гидролиз (инверсия) путем добавления воды в реакционную смесь с последующим кипячением.

Следовательно, гидролиз целлюлозы концентрированными кислотами до моносахаридов всегда проводится в две стадии. Соответствующие реакции приведены ниже, где  $m \ll n$ :

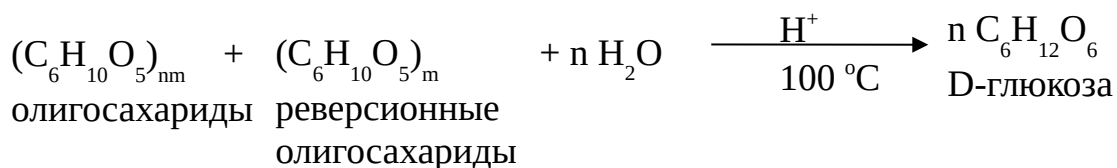
1. Частичный гидролиз:



2. Реакция реверсии:



3. Реакция инверсии:



В заключение необходимо отметить, что гидролиз целлюлозы (гидролитическая деструкция), и гетерогенный (разбавленными минеральными кислотами), и гомогенный (концентрированными разбавленными кислотами), имеет практическое применение. В частности, гетерогенный гидролиз используется в гидролизной промышленности. Гидролиз растительного сырья осуществляется 0,5 – 0,6%-м раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре  $160 \div 190\text{ }^\circ\text{C}$  с целью получения моносахаридов, из которых затем получают **этиловый спирт и белковые кормовые дрожжи**.

Этиловый спирт применяется в химической промышленности в качестве растворителя, в медицине, в производстве пластических масс, в производстве синтетического каучука, а также в качестве биотоплива (биоэтанол) и др. Белковые кормовые дрожжи применяют в сельском хозяйстве в качестве кормовой добавки.

Гомогенный гидролиз применяют при производстве пергаментной бумаги. При погружении целлюлозы на 10 – 20 с в 78%-й раствор серной кислоты при комнатной температуре происходит кратковременный поверхностный гидролиз целлюлозы. Волокна целлюлозы набухают в поперечном направлении, укорачиваются в длину и становятся прозрачными. Затем целлюлозу быстро промывают водой и сушат.



В результате поверхность получаемой бумаги покрывается плотным водонепроницаемым слоем. Этот слой уже не имеет четко выраженной волокнистой структуры и представляет собой целлюлозу, проклеенную продуктами начального гидролиза (целлодекстринами). Пергаментная бумага набухает с большим трудом и имеет высокое сопротивление разрыву.

## 5. Действие растворов щелочей на целлюлозу

При действии на целлюлозу концентрированных растворов гидроксида натрия (NaOH и других щелочей) происходит ряд изменений, которые можно подразделить на три типа: структурные (физические), физико-химические и химические.

**Структурные** изменения приводят к изменению кристаллической структуры и размеров кристаллической решетки целлюлозы. Эти изменения были установлены с помощью рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Так, было установлено, что у целлюлозы, обработанной щелочью, степень кристалличности меньше, чем у исходной.

**Физико-химические** изменения приводят к набуханию целлюлозных волокон, изменению первоначально существовавшей системы внутри- и межмолекулярных водородных связей, т. е. к изменению надмолекулярной структуры, а также к частичному растворению содержащихся в технической целлюлозе нецеллюлозных примесей и низкомолекулярных фракций.

**Химические** изменения происходят как за счет взаимодействия функциональных групп целлюлозы (-ОН) с гидроксидом натрия, которое приводит к образованию **щелочной целлюлозы**, так и за счет химических реакций, приводящих к деструкции целлюлозы (окислительная деструкция).

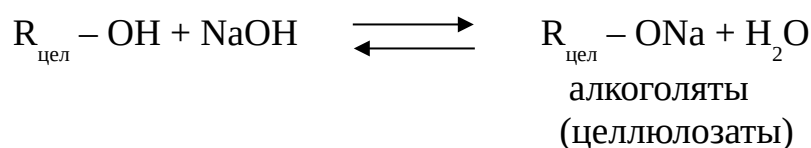
### 5.1. Щелочная целлюлоза

Щелочной целлюлозой называют продукт взаимодействия целлюлозы с растворами щелочей, в котором произошли структурные изменения, в частности, изменение кристаллической структуры исходной целлюлозы. Степень изменения кристаллической структуры зависит от концентрации щелочного раствора. В разбавленных растворах (~ 3 – 5 %) структурные изменения не происходят. Они начинаются при концентрации щелочи от 8 – 9 % и полностью завершаются при концентрации от 12 – 18 %, в зависимости от исходного сырья (хвойные или лиственные породы) и способа получения технической целлюлозы (сульфатная или сульфитная варка). На процесс образования щелочной целлюлозы влияет и температура щелочной обработки. Чем она ниже, тем меньшая концентрация щелочного раствора необходима для образования щелочной целлюлозы. Например, при температуре 20 °С концентрация щелочи, необходимая для образования

щелочной целлюлозы, составляет 16 – 18 %, при температуре 2 °С концентрация щелочи понижается до 12 %, а при понижении температуры до –10 °С щелочная целлюлоза образуется уже при действии 6,5%-го раствора гидроксида натрия.

Концентрация щелочи и температура обработки влияют и на состав щелочной целлюлозы. Большинство исследователей считают, что при обработке целлюлозы растворами NaOH с концентрацией 16 – 18 % и температуре 20 °С образуется щелочная целлюлоза состава  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$  ( $\gamma = 50$ ), а в растворах с концентрацией от 19 % и выше при той же температуре получается щелочная целлюлоза состава  $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$  ( $\gamma = 100$ ). В то же время при температуре -4 °С щелочная целлюлоза с  $\gamma = 50$  образуется уже при концентрации щелочи 7 %, а щелочная целлюлоза с  $\gamma = 100$  – при концентрации щелочи около 10 %.

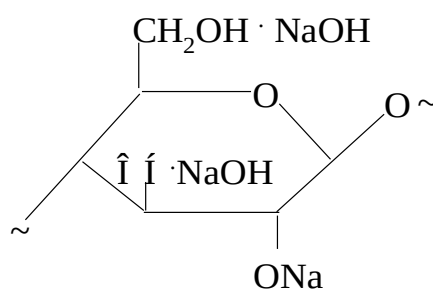
Взаимодействие целлюлозы со щелочью, по мнению большинства ученых, может происходить с образованием молекулярных (аддитивных) соединений или с образованием алкоголятов (целлюлозатов):



Образование молекулярных соединений в водных растворах щелочей между гидроксильными группами целлюлозы и гидроксид-ионами щелочи происходит за счет возникновения межмолекулярных водородных связей (физико-химический тип взаимодействия).

Образование алкоголятов в водных растворах щелочи можно объяснить повышенной кислотностью гидроксильной группы (-OH) при C<sub>2</sub>. Тогда образование алкоголятов можно рассматривать как химическое взаимодействие кислоты (целлюлоза) со щелочью с образованием соли.

Поскольку в каждом мономерном звене целлюлозы содержится 3 гидроксильных группы, то состав щелочной целлюлозы можно представить следующим образом:



Таким образом, объединяются обе теории, и можно предположить, что устанавливается подвижное равновесие между алкоголятной и молекулярной формами щелочной целлюлозы.

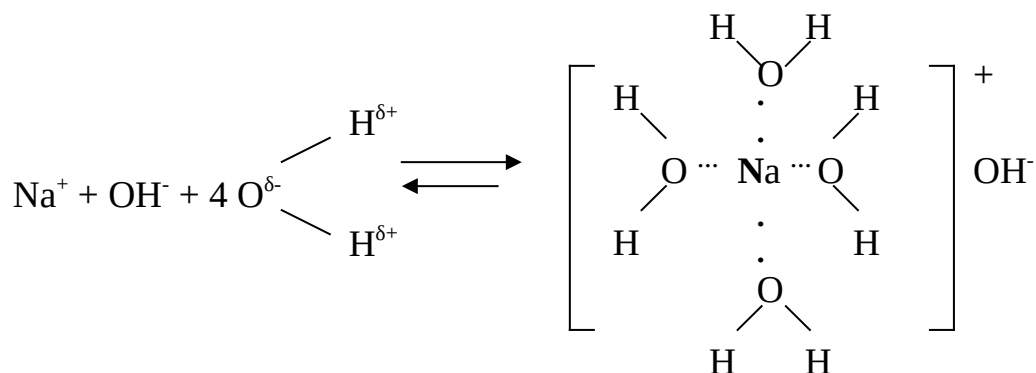
Необходимо отметить, что щелочную целлюлозу можно также представить в виде модели гидратационного комплекса. Как известно, раствор щелочи относится к электролитам, т. е. к веществам, которые проводят электрический ток. В соответствии с теорией электролитической диссоциации, все электролиты при растворении распадаются на ионы, несущие положительные (катионы  $\text{Na}^+$ ) и отрицательные (анионы  $\text{OH}^-$ ) заряды. В водных растворах щелочей происходит процесс гидратации,

процесс притяжения полярных молекул воды  $\text{O}^{\delta-}$  к  $\text{Na}^+$  за счет сил  $\text{H}^{\delta+}$  электростатического взаимодействия, при этом образуется гидратная оболочка, а затем происходит образование устойчивого гидратационного комплекса щелочной целлюлозы по схеме:

1. Электролитическая диссоциация

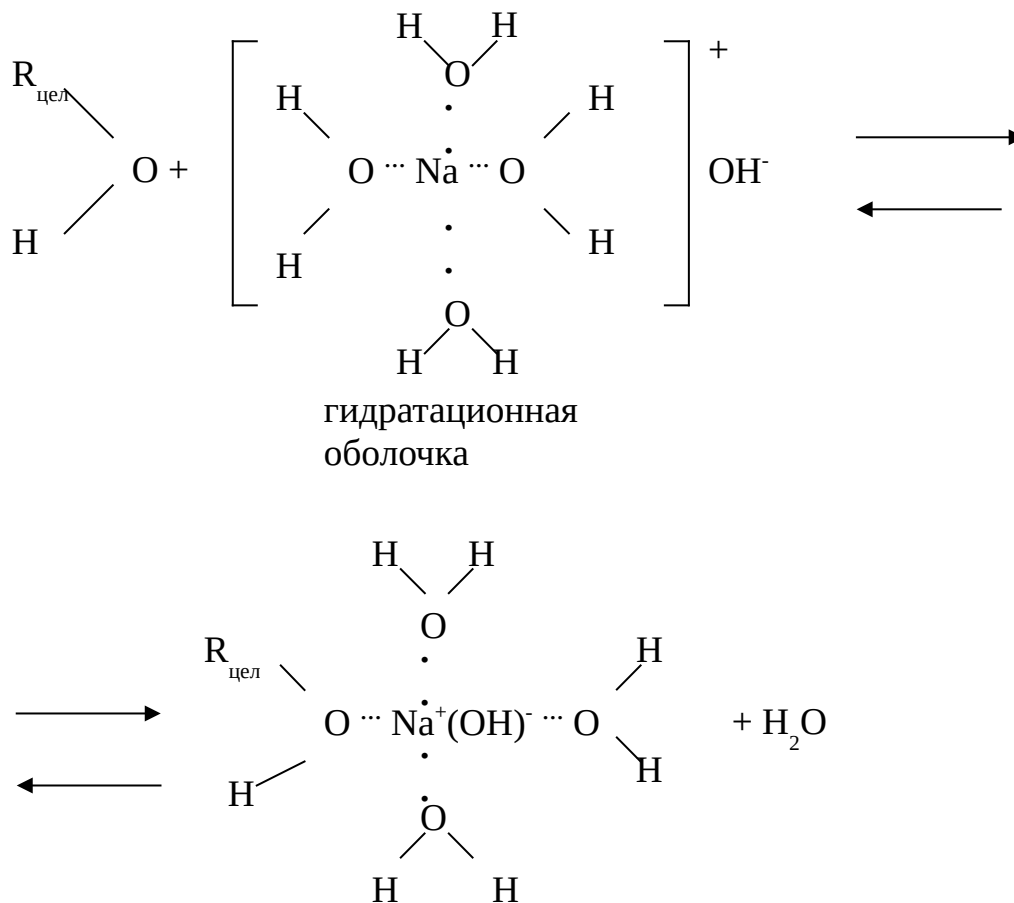


2. Образование гидратной оболочки



Число молекул воды в гидратной оболочке может быть более четырех.

3. Образование устойчивого гидратационного комплекса щелочной целлюлозы происходит за счет вытеснения гидроксильной группой целлюлозы одной молекулы воды из гидратной оболочки:



## 5.2. Набухание и растворимость технической целлюлозы в растворах щелочей

**Набухание** – это процесс проникновения молекул растворителя в полимер. Растворитель как бы растворяется в массе полимера, и полимер увеличивается в объеме.

В начальной стадии набухания происходит сольватация, т. е. окружение молекул полимера молекулами растворителя, что приводит к энергетическому взаимодействию растворителя с полимером. Как правило, процесс сольватации – это экзотермический процесс, в результате которого выделяется теплота – теплота сольватации (теплота набухания). В процессе сольватации растворитель разрывает часть межмолекулярных сил и связей в полимере и образует с ним свои связи. Это приводит к увеличению плотности сольватированного комплекса, в результате чего объем набухшего полимера всегда оказывается меньше суммы исходных объемов полимера и растворителя (эффект контракции). Дальнейшее набухание с поглощением больших количеств растворителя происходит уже без выделения тепла.

Различают ограниченное и неограниченное набухание полимеров. **Ограниченное набухание** – это процесс частичного разрушения межмолекулярных сил и связей, при этом полимер остается в исходном

агрегатном состоянии (твердом). **Неограниченное набухание** – это процесс полного разрыва межмолекулярных сил и связей, приводящий к растворению полимера и изменению его агрегатного состояния (жидкий раствор).

Как известно, в целлюлозе основным видом межмолекулярного взаимодействия являются водородные связи, разрыв которых, частичный или полный, и приводит либо к ограниченному набуханию (набухание), либо к неограниченному набуханию (растворение).

В растворах щелочей набухание целлюлозы является ограниченным, т. е. целлюлоза в них не растворяется. Для характеристики способности целлюлозы к набуханию в растворах гидроксида натрия наиболее часто используют термин **степень набухания**. Это показатель качества технической целлюлозы, характеризующий способность ее к набуханию, условно определяемый по приращению массы образцов целлюлозы в 17,5%-м растворе NaOH в процентах.

На степень набухания целлюлозы значительное влияние оказывает надмолекулярная структура. Поскольку целлюлоза относится к кристаллическим полимерам с аморфными включениями (соотношение кристаллической и аморфной частей 70 % к 30 %), то гетерогенность надмолекулярной структуры приводит к набуханию двух типов: межкристаллитному (в воде и разбавленных растворах щелочей) и внутркристаллитному (в концентрированных растворах щелочей).

**Межкристаллитное набухание** – это процесс проникновения растворителя (воды) только в аморфные участки целлюлозного волокна, расположенные между кристаллическими участками.

**Внутркристаллитное набухание** – это процесс проникновения растворителя (воды) и в аморфные, и в кристаллические участки целлюлозного волокна.

Степень набухания целлюлозы в основном зависит от концентрации щелочи и от температуры. С повышением концентрации степень набухания возрастает, а с повышением температуры степень набухания уменьшается, поскольку набухание целлюлозы в щелочи – процесс экзотермический.

Существуют различные теории, объясняющие набухание целлюлозы:

- 1). гидратационная теория;
- 2). теория осмотического набухания.

Согласно **гидратационной теории** причиной сильного набухания целлюлозы в растворах электролитов является способность целлюлозы притягивать ионы электролита с гидратной (водной) оболочкой (см. с. 43). Поверхность целлюлозы, притягивая к себе гидратированные ионы, сама обогащается водой. С точки зрения этой теории, различная степень набухания целлюлозы в растворах различных гидроокисей объясняется разной степенью гидратации их ионов. По степени гидратации, а следовательно, и по степени набухания целлюлозы катионы щелочных металлов можно расположить в следующий ряд:

45



Как видно, наибольшая степень набухания достигается в растворе щелочи LiOH, однако на практике применяют NaOH, как самую дешевую и, как следствие, распространенную щелочь.

В очень концентрированных растворах щелочей (больше 20 %) степень набухания уменьшается. Это можно объяснить нехваткой воды в растворе и понижением степени гидратации ионов щелочных металлов.

Для технических целлюлоз из хвойной древесины, как правило, максимальная степень набухания достигается при концентрации щелочи 10 – 12 %, для лиственной несколько меньше 9 – 10 %, для хлопковой – 15 %.

Согласно **теории осмотического набухания**, целлюлозу рассматривают как слабую одноосновную кислоту вследствие слабокислых свойств гидроксильной группы при втором атоме углерода (C<sub>2</sub>). Целлюлоза под воздействием раствора щелочи частично ионизируется с образованием целлюлозного аниона (см. п.4.1.). В результате образуется система, в которой целлюлоза выполняет двоякую роль. С одной стороны, поверхность целлюлозного волокна представляет собой полупроницаемую мембрану, разделяющую щелочной раствор и целлюлозу. С другой стороны, целлюлоза представляет собой анион, который не способен проникнуть через эту мембрану. В результате в системе возникает неравномерное распределение ионов, и происходит осмос, т. е. впитывание воды, которое приводит к значительному набуханию целлюлозы и к выравниванию концентрации растворов электролитов.

Набухание целлюлозных волокон имеет важное значение для повышения доступности макромолекул целлюлозы, как промежуточная стадия активации целлюлозы в производстве вискозных волокон, пленок и при получении простых эфиров целлюлозы.

Природная целлюлоза не растворяется в растворах щелочей, а только набухает. В процессе выделения технической целлюлозы из растительного сырья путем варки происходит деструкция целлюлозы с образованием низкомолекулярных фракций, способных растворяться в водных растворах щелочи.

Растворимость технической целлюлозы в щелочи зависит от нескольких факторов: степени полимеризации, температуры, концентрации щелочи и надмолекулярной структуры.

Чем ниже степень полимеризации, тем выше растворимость. С понижением температуры растворимость целлюлозы в щелочи повышается, и для полного растворения низкомолекулярных фракций требуется меньшая ее концентрация. Максимальная растворимость при обычной температуре наблюдается при концентрации щелочи для древесной целлюлозы около 10 %, для хлопковой 12 %.

Обработка технической целлюлозы растворами щелочей применяется в производстве вискозных волокон и пленок, поэтому на практике часто

определяют растворимость или устойчивость технической целлюлозы к растворяющему действию раствора NaOH соответствующей концентрации. Такой характеристикой является определение содержания различных фракций в технической целлюлозе: альфа ( $\alpha$ ) – целлюлозы; бета ( $\beta$ ) – целлюлозы и гамма ( $\gamma$ ) - целлюлозы.

**Альфа–целлюлоза** – это самая высокомолекулярная, самая прочная фракция технической целлюлозы, которая не растворяется в 17,5%-м растворе NaOH при 20 °С с последующей промывкой. Степень полимеризации альфа–целлюлозы выше 200. По химическому составу альфа–целлюлоза не является индивидуальным химическим соединением, так как в эту фракцию, кроме целлюлозы и остаточного лигнина, входят высокомолекулярные гемицеллюлозы – целлюлозаны (маннаны и ксиланы), которые, как правило, располагаются внутри кристаллических участков целлюлозы и совместно с ней ориентированы.

**Бета–целлюлоза** – фракция технической целлюлозы, которая растворяется в 17,5%-м растворе NaOH с последующей промывкой и выпадает в осадок при подкислении уксусной кислотой ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). По химическому составу бета–целлюлоза представляет собой смесь низкомолекулярной фракции целлюлозы, образовавшейся в результате ее деструкции при варке и отбелке с примесью высокомолекулярных гемицеллюлоз.

**Гамма–целлюлоза** – это фракция технической целлюлозы, которая растворяется в 17,5%-м растворе щелочи и при подкислении не выпадает в осадок, а остается в растворе. Следовательно, фракция гамма–целлюлозы – это самая низкомолекулярная фракция технической целлюлозы. По химическому составу представляет собой в основном смесь гемицеллюлоз. Следует отметить, что фракции  $\beta$ - и  $\gamma$ -целлюлозы в древесине и природной целлюлозе отсутствуют, они появляются только в процессе получения технической целлюлозы и косвенно характеризуют степень деструкции, а также позволяют судить о пригодности технической целлюлозы для тех или иных целей.

Как известно, техническая целлюлоза вырабатывается для двух основных направлений дальнейшей переработки: целлюлоза для бумаги и картона; целлюлоза для химической переработки (искусственные волокна, пленки, ткани, лаки, взрывчатые вещества и т.д.). Целлюлоза для бумаги и картона должна иметь высокий показатель механической прочности при размоле. Целлюлоза, предназначенная для химической переработки, должна иметь высокую степень чистоты (содержать мало примесей, таких как гемицеллюлозы и остаточный лигнин) и высокую степень однородности по степени полимеризации, т. е. должна иметь высокие значения содержания  $\alpha$ -целлюлозы. Например, массовая доля  $\alpha$ -целлюлозы в технической целлюлозе для получения вискозной нити, вискозных волокон и пленок должна быть в пределах 90,0 – 92,0 % , а для производства высокопрочной кордной вискозной нити или ацетатного волокна – не менее 96,0 – 97,0 %.

Значение содержания  $\alpha$ -целлюлозы в технической целлюлозе для производства бумаг или картона колеблется в основном в интервале 82,0 – 88,0 %.

## 6. Растворы целлюлозы

Растворы целлюлозы имеют важное практическое значение при получении различных изделий из них. Из растворов целлюлозы получают искусственные волокна, пленки, клеи, лаки и другие материалы. Растворы используют также и для исследовательских целей, в частности, в них определяют молекулярную массу, неоднородность по молекулярной массе (полидисперсность), физическую структуру макромолекул – форму, гибкость, надмолекулярную структуру и др.

Как известно, при растворении растворитель должен преодолеть энергию когезии полимера, т. е. энергию взаимодействия между макромолекулами. Для полного растворения должно соблюдаться основное правило – сродство растворителя к полимеру. Качественно это средство можно оценить эмпирическим правилом: «подобное растворяется в подобном». Так, полярные полимеры растворяются в полярных растворителях, неполярные – в неполярных растворителях.

Большое значение при растворении полимеров имеет энергетический фактор взаимодействия их с растворителем. Так, полярные кристаллические полимеры растворяются только в таких растворителях, энергия взаимодействия с которыми больше, чем энергия взаимодействия между цепями полимера. Растворение полимера имеет характерную особенность: процессу растворения всегда предшествует процесс набухания. Сначала молекулы растворителя проникают в межмолекулярные пространства, затем они нарушают межмолекулярные связи, раздвигают цепи полимера, изменяют его структуру и увеличивают объем. При этом растворитель энергетически взаимодействует с полимером, т. е. происходит процесс сольватации, а затем сольватированные макромолекулы отрываются от массы полимера и переходят в раствор.

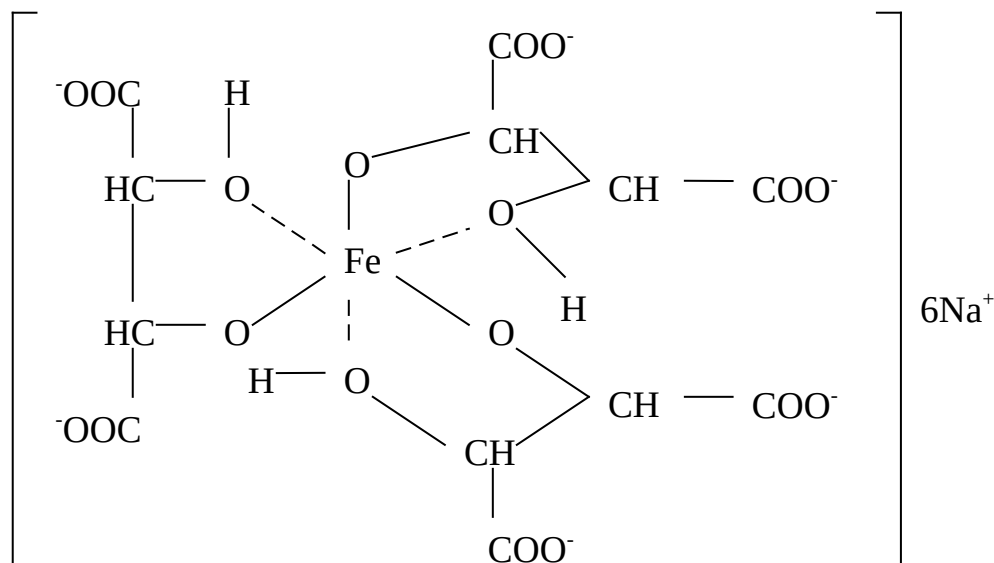
Целлюлоза, как полярный аморфно-кристаллический полимер, растворяется только в высоко полярных растворителях, причем даже вступает с ними в химическое взаимодействие.

Природная целлюлоза растворяется с трудом и в очень ограниченном числе растворителей, что объясняется сильным межмолекулярным взаимодействием (высокой энергией когезии) и высокой степенью кристалличности (около 70 %) целлюлозы. В то же время производные целлюлозы (простые и сложные эфиры) растворяются более легко и в большем числе растворителей. Это можно объяснить тем, что замещение атома водорода в гидроксильных группах целлюлозы на более объемные радикалы (  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ;  $-\text{COCH}_3$ ;  $-\text{NO}_2$  и др.) вызывает разрыв водородных



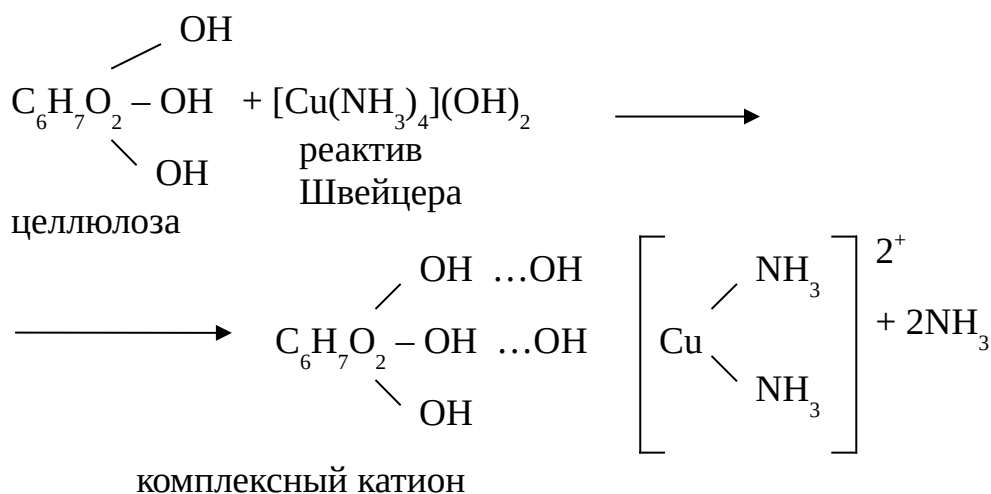
связей, ослабление межмолекулярных сил, частичное нарушение кристаллической решетки и структуры целлюлозы.

Основными растворителями, используемыми в настоящее время, служат комплексные соединения металлов, это комплексные основания: медно – аммиачный реактив (реактив Швейцера или куоксам)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ; куприэтилендиамин (куоксен)  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$ ; кадмийэтилендиамин (кадоксен)  $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3](\text{OH})_2$ , а также щелочной раствор железовиннонатриевого комплекса (ЖВНК)  $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3]\text{Na}_6$ , структурная формула которого представлена ниже:

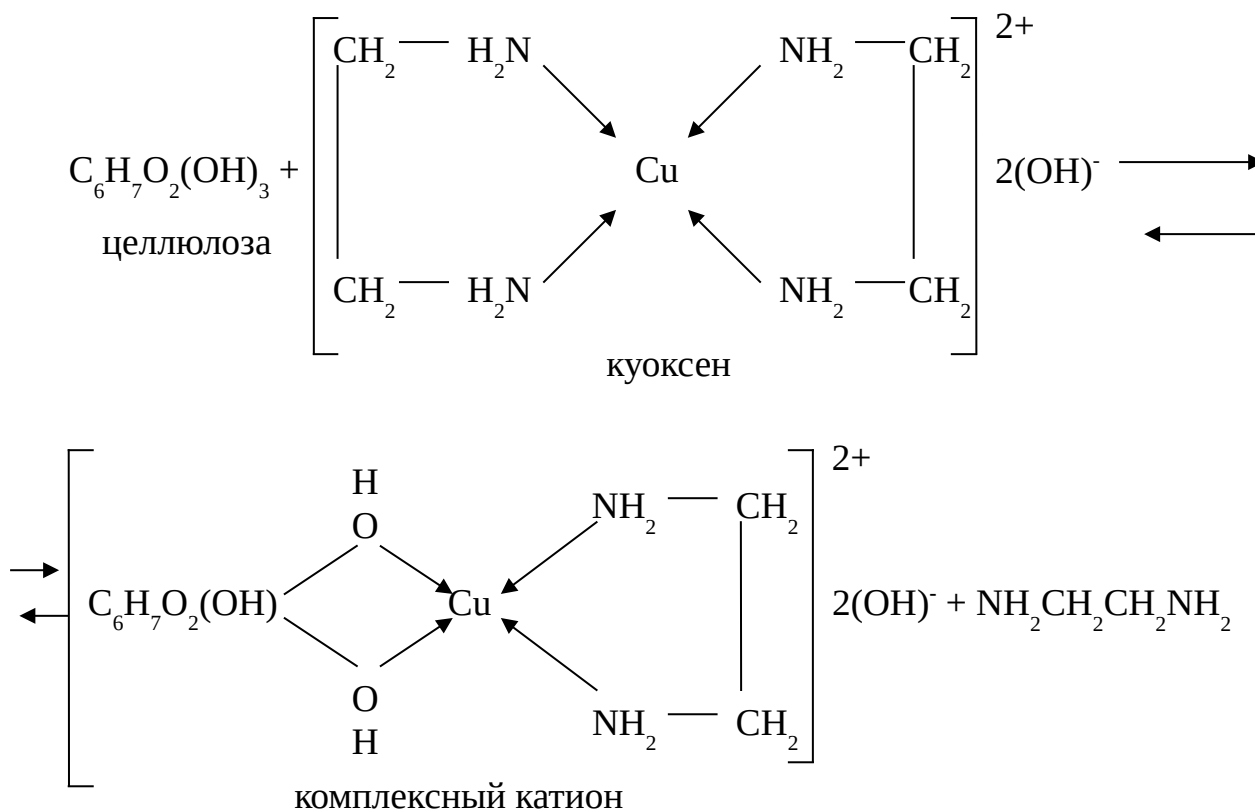


Во всех растворителях, кроме реактива Швейцера (медно – аммиачный реактив), растворы целлюлозы стабильны к окислению кислородом воздуха, т. е. целлюлоза в них не подвержена окислительной деструкции.

По мнению большинства исследователей, все комплексные растворители вступают с целлюлозой в химическое взаимодействие, в результате которого образуется комплексный катион (поликатион), в состав которого включена целлюлоза, например:



Образовавшийся катион представляет собой молекулярное соединение за счет возникновения водородных связей между гидроксильными группами целлюлозы и гидроксилами комплексного основания с частичным выделением аммиака.



Для упрощения объяснения механизма химического взаимодействия целлюлозы с растворами используется упрощенное написание формулы целлюлозы на примере одного звена  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3$ .

Помимо комплексных соединений, целлюлоза растворяется в концентрированных кислотах: серной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (62 – 78%-й); соляной  $\text{HCl}$  (40 – 42%-й); и фосфорной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (83%-й и выше).

Однако, в серной и соляной кислотах происходит интенсивный гидролиз целлюлозы, т. е. гидролитическая деструкция, в результате которой происходит значительное снижение степени полимеризации.

## 7. Контрольные вопросы

### Вариант 1.

1. Химическое строение целлюлозы.
2. Физическая структура целлюлозы. Конформационные превращения целлюлозы.

3. Сложные эфиры целлюлозы и неорганических кислот (нитраты целлюлозы).
4. Действие растворов щелочей на целлюлозу. Щелочная целлюлоза.

#### **Вариант 2.**

1. Химическое строение целлюлозы.
2. Физическая структура целлюлозы. Межмолекулярное взаимодействие в целлюлозе. Водородные связи.
3. Сложные эфиры целлюлозы и органических кислот (ацетаты целлюлозы).
4. Гидролиз целлюлозы разбавленными минеральными кислотами.

#### **Вариант 3.**

1. Химическое строение целлюлозы.
2. Физическая структура целлюлозы. Надмолекулярная структура целлюлозы.
3. Химические свойства целлюлозы. Особенности химических реакций целлюлозы.
4. Набухание и растворимость технической целлюлозы в растворах щелочей.

#### **Вариант 4.**

1. Химическое строение целлюлозы.
2. Физическая структура целлюлозы. Релаксационные состояния целлюлозы.
3. Окисление целлюлозы.
4. Растворы целлюлозы.

#### **Вариант 5.**

1. Химическое строение целлюлозы.
2. Физическая структура целлюлозы. Конформационные превращения целлюлозы.
3. Полимераналогичные превращения целлюлозы.
4. Гидролиз целлюлозы концентрированными минеральными кислотами.

#### **Вариант 6.**

1. Химическое строение целлюлозы.
2. Физическая структура целлюлозы. Межмолекулярное взаимодействие в целлюлозе. Водородные связи.
3. Простые эфиры целлюлозы.
4. Набухание и растворимость технической целлюлозы в растворах щелочей.

#### **Вариант 7.**

1. Химическое строение целлюлозы.

2. Физическая структура целлюлозы. Надмолекулярная структура целлюлозы.

3. Макромолекулярные реакции целлюлозы. Гидролитическая деструкция целлюлозы. Механизм реакции.
4. Действие растворов щелочей на целлюлозу. Щелочная целлюлоза.

#### **Вариант 8.**

1. Химическое строение целлюлозы.
2. Физическая структура целлюлозы. Релаксационные состояния целлюлозы.
3. Простые эфиры целлюлозы.
4. Гидролиз целлюлозы разбавленными минеральными кислотами.

#### **Вариант 9.**

1. Химическое строение целлюлозы.
2. Химические свойства целлюлозы. Особенности химических реакций целлюлозы.
3. Макромолекулярные реакции целлюлозы. Гидролитическая деструкция целлюлозы. Механизм реакции.

#### **Вариант 0.**

1. Химическое строение целлюлозы.
2. Сложные эфиры целлюлозы и неорганических кислот (нитраты целлюлозы).
3. Окисление целлюлозы.
4. Набухание и растворимость технической целлюлозы в растворах щелочей.

### **Библиографический список**

Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник. - 2-е изд., испр. – СПб.: Лань, 2010. – 624 с.

Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

- <http://www.fao.org/forestry>
- <http://www.tappi.org>
- <http://www.referat.ru>
- <http://www.lesprom.ru>

## Оглавление

Введение . . . . .	3
1. Общее понятие о полимерах. . . . .	3
2. Химическое строение целлюлозы. . . . .	5
3. Физическая структура целлюлозы. . . . .	11
3.1. Конформационные превращения целлюлозы. . . . .	12
3.2. Межмолекулярное взаимодействие в целлюлозе. Водородные связи. . . . .	14
3.3. Надмолекулярная структура целлюлозы. . . . .	16
3.4. Релаксационные состояния целлюлозы. . . . .	18
4. Химические свойства целлюлозы. . . . .	21
4.1. Особенности химических реакций целлюлозы. . . . .	22
4.2. Полимераналогичные превращения целлюлозы. . . . .	25
4.2.1. Сложные эфиры целлюлозы. . . . .	25
4.2.2. Простые эфиры целлюлозы. . . . .	29
4.2.3. Свойства и применение простых эфиров целлюлозы. . . . .	32
4.2.4. Окисление целлюлозы. . . . .	33
4.3. Макромолекулярные реакции целлюлозы. Химические реакции на гликозидную связь. . . . .	36
4.3.1. Гидролитическая деструкция целлюлозы. Механизм реакции. . . . .	36
4.3.2. Гидролиз целлюлозы разбавленными минеральными кислотами. . . . .	38
4.3.3. Гидролиз целлюлозы концентрированными минеральными кислотами. . . . .	39
5. Действие растворов щелочей на целлюлозу. . . . .	41
5.1. Щелочная целлюлоза. . . . .	41
5.2. Набухание и растворимость технической целлюлозы в растворах щелочей. . . . .	44
6. Растворы целлюлозы. . . . .	48
7. Контрольные вопросы. . . . .	50
Библиографический список. . . . .	52

Терентьева Эльвира Петровна  
Удовенко Нина Константиновна  
Павлова Елена Анатольевна

**ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ, ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ  
Часть 1**

**Учебное пособие**

Редактор и корректор Н.П. Новикова

Техн. редактор Л. Я. Титова

Темплан 2014 г., поз. 102

---

Подп. к печати 14.10.14

Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. 3,5 печ. л. 3,5 уч. изд. л. Тираж 100 экз.

Изд. № 102 Цена «С». Заказ

---

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического  
университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.