

## РАСТВОРИТЕЛИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ

И.И.Ачилов<sup>1</sup>, С.Ф.Самандарова<sup>2</sup>, Д.З.Каримова<sup>3</sup>, М.М.Балтаева<sup>4</sup>

1. магистрант, Ургенчский государственный университет, г. Ургенч, Узбекистан.

2. докторант, Ургенчский государственный университет, г. Ургенч, Узбекистан.

3. студент, Ургенчский государственный университет, г. Ургенч, Узбекистан.

4. доцент, Ургенчский государственный университет, г. Ургенч, Узбекистан.

**Аннотация.** В работе представлен обзор литературных данных по изучению структуры и растворимости целлюлозы. Сегодняшней день можно считать установленным, что в нативной целлюлозе сосуществуют 2 фазы: I $\alpha$ , которая имеет моноклинную ячейку с одним целлобиозным фрагментом, и I $\beta$ , на моноклинную ячейку которой приходится 2 целлобиозных фрагмента. Установлено существование еще четырех полиморфных модификаций: целлюлозы Ц III-1, Ц III-2, Ц IV-1, Ц IV-2. Поэтому растворимость целлюлозы и её производных является очень актуальной проблемой. При этом очень важное место занимает правильный подбор растворителей. В статье приведены результаты растворимости целлюлозы.

Сегодняшней день можно считать установленным, что в нативной целлюлозе сосуществуют 2 фазы: I $\alpha$ , которая имеет моноклинную ячейку с одним целлобиозным фрагментом, и I $\beta$ , на моноклинную ячейку которой приходится 2 целлобиозных фрагмента. Установлено существование еще четырех полиморфных модификаций: целлюлозы Ц III-1, Ц III-2, Ц IV-1, Ц IV-2. Поэтому растворимость целлюлозы и её производных является очень актуальной проблемой. При этом очень важное место занимает правильный подбор растворителей. Целлюлоза растворима в сравнительно ограниченном числе растворителей:

1. в щелочи:

При действии растворов щелочей на целлюлозу может происходить не только ограниченное, но частично и неограниченное набухание, т.е. растворение целлюлозы в щелочи.

Растворимость целлюлозы в щелочи зависит от степени полимеризации целлюлозы. С уменьшением степени полимеризации растворимость в щелочи повышается. На растворимость целлюлозы оказывает влияние также характер целлюлозного материала, его доступность (плотность упаковки и морфологическая структура).

Максимальная растворимость хлопковой целлюлозы при обычной температуре наблюдается при концентрации щелочи около 12%, древесной целлюлозы – около 10%.

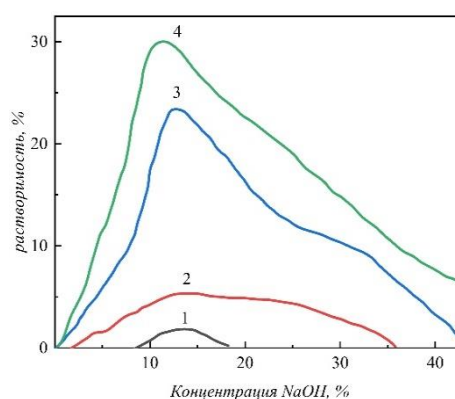


Рис. 1. Растворимость в водных растворах NaOH различных целлюлоз: 1 – хлопковой; 2 – перебеленной хлопковой; 3 – сульфитной; 4 – регенерированной

С понижением температуры растворимость целлюлозы в щелочи повышается и требуется меньшая ее концентрация. Понижая температуру щелочного раствора, можно осуществить фракционирование целлюлозы. Особенно повышается растворимость целлюлозы после ее замораживания в щелочи.

Растворимость целлюлозы зависит от природы щелочи. Растворяющая способность LiOH несколько выше, чем NaOH, KOH, наоборот, ниже. Значительно повышают растворимость целлюлозы в щелочи некоторые добавки, например цинкат натрия, гидроксид бериллия.

Растворение целлюлозы в щелочи применяют для производства

искусственного волокна.

При характеристике качества древесной целлюлозы, в частности целлюлозы для производства искусственного волокна, определяют устойчивость целлюлозы к растворяющему действию щелочей. Процесс мерсеризации при производстве вискозного волокна сопровождается растворением низкомолекулярных фракций целлюлозы и сопутствующих ей гемицеллюлоз. В зависимости от содержания этих компонентов в технической целлюлозе меняется выход вискозного волокна.

Показателем, определяющим пригодность целлюлозы для производства вискозного волокна, является содержание  $\alpha$ -целлюлозы.  $\alpha$ -целлюлозой условно называют часть целлюлозы, не растворимую 17,5%-ной NaOH при 20°C. Она не является индивидуальным химическим соединением. Это чисто техническое понятие, позволяющее судить о пригодности целлюлозы для тех или иных промышленных целей, характеризующее степень деструкции (т.е. степень разрушения) технической целлюлозы. Считают, что в 17,5%-ной щелочи не растворяются молекулы целлюлозы большой длины, наиболее длинные молекулы маннана и ксилана, совместно ориентированные с целлюлозой гемицеллюлозы и некоторая часть остаточного лигнина. В раствор переходит низкомолекулярная фракция целлюлозы, а также гемицеллюлозы (с СП ниже 200). Переходящую в щелочной раствор, но способную высаживаться при подкислении уксусной кислотой, называют  $\beta$ -целлюлозой, а фракцию, остающуюся в растворе –  $\gamma$ -целлюлозой.

$\beta$ -целлюлоза представляет собой главным образом низкомолекулярную разрушенную целлюлозу. В древесине она, по видимому, не содержится, а образуется во время варки и отбелки. Во фракции  $\beta$ -целлюлозы также содержатся и полисахариды неглюкозного характера. Ее содержание определяет качество волокна.

$\gamma$ -целлюлоза – это низкомолекулярная фракция гемицеллюлоз с примесью продуктов распада целлюлозы.

2. водных смесях комплексных соединений гидроксидов переходных металлов (Cu, Cd, Ni) с  $\text{NH}_3$  и аминами;

а) реакция с реактивом Швейцера:

В процессе протекания реакции идет образование комплексного соединения в результате частичного вытеснения целлюлозой молекул  $\text{NH}_3$  из координационной сферы меди.

Растворы целлюлозы в медноаммиачном реактиве (куоксаме) имеют большое практическое значение. Их применяют для определения вязкости технических целлюлоз, а также для определения СП. При этом следует иметь в виду, что растворы целлюлозы в медноаммиачном реактиве очень чувствительны к окислению кислородом воздуха и поэтому необходимы меры предосторожности для защиты от окисления.

В технике растворение целлюлозы в медноаммиачном растворе применяют в производстве одного из видов искусственного медноаммиачного волокна. Медноаммиачные растворы целлюлозы используют для формования гидратцеллюлозных волокон и пленок.

б) Кроме медноаммиачного раствора целлюлозу растворяет ряд других комплексных оснований. Из них наибольшее применение получил раствор гидрата окиси меди в этилендиамина – куприэтилендиамин (куцксен)  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$ , обозначаемый сокращенно  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$  или Cuен.

Растворы целлюлозы в куприэтилендиамина широко применяют для определения вязкости целлюлозы и СП. Эти растворы более устойчивы к кислороду воздуха, чем медноаммиачные.

в) дают прозрачные растворы и мало деструктируют целлюлозу такие растворители, как цинкоксен (гидроокись цинкэтилендиамина)  $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{OH})_2$ , кадоксен  $[\text{Cd}(\text{en})_3](\text{OH})_2$ , ниоксен  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{OH})_2$ , ниоксам  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ , кооксен  $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{OH})_2$ , а также щелочной раствор железовиннонатриевого комплекса (ЖВНК)  $[(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3\text{Fe}]\text{Na}_6$ .

Из них наибольшее применение для определения СП целлюлозы получили кадоксен и ЖВНК. Раствор целлюлозы в кадоксене устойчив к окислению кислородом воздуха и бесцветен, что позволяет использовать его при исследовании растворов целлюлозы оптическими методами.

### 3. концентрированных солевых растворах

Кроме комплексных оснований целлюлоза способна набухать и в определенных условиях растворяться в концентрированных растворах некоторых солей.

#### а) хлористого цинка

Обработку концентрированным раствором хлористого цинка применяют для получения фибры.

б) целлюлоза способна также постепенно набухать в горячих концентрированных растворах  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $KI$ ,  $BaI_2$ ,  $Ca(CNS)_2$  и др. При определенных для каждой соли условиях (концентрации и температуре) целлюлоза не только набухает, но и переходит в раствор. Растворимость целлюлозы зависит также и от ее свойств. Установлено, что все легкорастворимые соли, обладающие склонностью к гидратации, способны более или менее растворять целлюлозу.

Целлюлоза легко растворяется при температуре 120-130°C в растворе роданистого кальция  $Ca(CNS)_2$ , насыщенном при комнатной температуре.

4. Некоторых минеральных кислот ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ );

а) в серной кислоте  $H_2SO_4$ :

При обработке на холоду концентрированной серной кислотой целлюлоза растворяется в ней, образуя вязкий раствор. Если этот раствор вылить в избыток воды, выделяется белый хлопьевидный продукт, так называемый амилоид, представляющий собой частично гидролизованную целлюлозу. Он сходен с крахмалом по реакции с йодом (синее окрашивание; целлюлоза не дает этой реакции). Если не проклеенную бумагу опустить на короткое время в концентрированную серную кислоту и затем сейчас же промыть, то образующийся амилоид склеивает волокна бумаги, делая ее более плотной и прочной. Так изготавливается пергаментная бумага.

При продолжительном действии на целлюлозу концентрированных растворов минеральных кислот она при нагревании подвергается гидролизу, конечным продуктом которого является глюкоза.

б) в ортофосфорной кислоте  $H_3PO_4$ :

Весьма перспективной растворяющей системой для целлюлозы и ее смесей с другими полимерами является водный раствор ортофосфорной кислоты. Концентрированная ортофосфорная кислота – прямой растворитель целлюлозы, она пригодна для получения прядильных растворов и отвечает основным требованиям, предъявляемым в промышленности к растворителям целлюлозы. Кроме того она растворяет многие ВМС различной химической природы, что дает возможность получать композиционные материалы, придавая целлюлозе дополнительные полезные свойства.

Учитывая экологичность и простоту приготовления водных растворов УБГУ «Научно исследовательским институтом физико-химических проблем» было проведено систематическое исследование процесса растворения в них как

самой целлюлозы, так и ее смесей с хитозаном, полиакрилонитрилом, ацетатом целлюлозы, поливиниловым спиртом, поликапроамидом, меланином, полипарафенилен-1,3,4-оксидиазолом и некоторыми другими полимерами. Для растворения целлюлозы необходимо использовать высококонцентрированные растворы ортофосфорной кислоты в температурном интервале от 60 до -10°C. Волокна, сформированные в стандартные водно-спиртовые осадительные ванны из растворов в ортофосфорной кислоте обладают хорошими физико-механическими характеристиками (прочность 15 – 25 сН/текс при удлинении 8 – 20%) при высоком модуле упругости в сухом состоянии (500 – 9100 сН/текс).

Процесс получения гидратцеллюлозных нитей из растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте включает значительно меньшее количество технологических стадий. В будущем процессе отсутствуют кислотный и щелочной стоки, а также шламонакопители.

Новый процесс представляет собой замкнутый производственный цикл, что позволяет практически полностью ликвидировать стоки, загрязняющие водоемы. При производстве вязкозных нитей тратится огромное количество воды. Процесс получения гидратцеллюлозных нитей из растворов целлюлозы в ортофосфорной позволит сократить водопотребление в 25 раз.

Таким образом, при растворении целлюлозы и её эфиров подбор растворителя является очень сложной и актуальной задачей.

### Список использованной литературы.

1. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. –М.: Лесная промышленность, 1978, 368 с.
2. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 520 с.
3. Рыбин Б.М., Завражнова И.А., Рыбин Д.Б. Определение физических показателей полимеров для деревообработки по аддитивным функциям групповых вкладов химических структурных звеньев // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2018. Т. 22. № 2. С. 68–75.
4. Химия растительного сырья. 2001. №1. С. 5–36.