

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**На правах рукописи
УДК 547.458.81**

АМИНОВ ДИЛШОД АБИДЖОНОВИЧ

**ПОВЫШЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ХЛОПКОВОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ К АЦЕТИЛИРОВАНИЮ**

**Специальность: 5А 5522601 – «Технологии и процессы целлюлозно-
бумажного производства»**

ДИ С С Е Р Т А Ц И Я

На соискание академической степени магистра

Научный руководитель,
д.т.н., проф. Сайфутдинов Р.С.

Рекомендовано к защите по решению кафедры
«Технология целлюлозы и деревообработки»
протокол №__ «__» _____ 20__ г.

Заведующий кафедрой,
к.т.н., доцент Алимов И.М.

Допушен к защите:
«__» _____ 200__ г.

Декан факультета ТПТОВ
д.т.н., проф. Ибадуллаев А.

ТАШКЕНТ-2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	5
1.1. Способы производства хлопковой целлюлозы и области её применения	5
1.2. Влияние условий получения целлюлозы на её ацетилируемость	13
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	26
2.1. Методы анализа качества хлопковой целлюлозы.....	26
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	30
3.1. Методы повышения реакционной способности хлопковой целлюлозы.....	30
3.2. Получение триацетатов целлюлозы.....	36
3.2.1. Исследования процесса ацетилирования полученных образцов целлюлозы.....	36
3.2.2. Кинетика ацетилирования целлюлозы в присутствии бинарных кислотных катализаторов	45
3.3.3. Физико-химические исследования недоэтерифицированных волокон целлюлоз.....	53
ВЫВОДЫ	58
ЛИТЕРАТУРЫ.....	59

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшим нашим приоритетом в социально - экономическом развитии Узбекистана на 2009 год продолжит оставаться реализация принятой в стране антикризисной программы на 2009-2012 годы [1].

Актуальность темы. Приоритетным направлением в области химии технологии хлопковой целлюлозы в настоящее время является разработка безотходной, экологически чистой ресурсосберегающей технологии, позволяющей получить импортозамещающих продуктов.

Известно, что в Узбекистане в настоящее время функционируют два крупных химических предприятия по производству ацетатов целлюлозы и волокон на их основе с мощностью 15 тыс. тонн в год. Основным сырьём для этих предприятий является древесная целлюлоза, завозимая из стран СНГ за валюту. С приобретением независимости Республики Узбекистан и разрывом экономических связей между республиками бывшего Союза завоз древесной целлюлозы резко сократился, и эти предприятия работают в неполную мощь.

В этой связи, разработка безотходной, экологически чистой и ресурсосберегающей технологии на базе местного сырья и промышленных отходов, с целью получения хлопковой целлюлозы для дальнейшей химической переработки, в частности для ацетилирования, является весьма актуальной задачей, стоящей перед исследователями-технологами.

Настоящая проблема актуальна также и тем, что в настоящее время в Республике функционирует завод по производству хлопковой целлюлозы, где можно промышленно освоить разработанные технологии по получению целлюлозы.

В данной работе приводятся результаты исследования по повышению реакционной способности хлопковой целлюлозы к ацетилированию.

Целью диссертационной работы является:

- Изучение механохимических методов повышения качества целлюлозы
- Изучение процесса активации хлопковой целлюлозы для ацетилирования

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- Исследование процесса активации целлюлозы в растворе карбоната аммония и подбора оптимальной концентрации реагента, температуры и времени обработки;
- Исследование зависимости физико-механических свойств полученных пленок ТАЦ от способа активации исходной целлюлозы.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- впервые разработаны параметры технологического процесса активации хлопковой целлюлозы для ацетилирования в растворе карбоната аммония;
- получены плёнки триацетат целлюлозы и проведены сравнительные исследование их физико-механических свойств.

Исходя из поставленной цели и рассмотренных в диссертации задач, мы сочли нужным рассмотреть в литературном обзоре вопросы, которые связаны с производством хлопковой целлюлозы, процессом ацетилирования, а также влияние на этот процесс различных факторов, поскольку полученная целлюлоза намечается использовать для получения ТАЦ и ДАЦ.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Способы производства хлопковой целлюлозы и области её применения

Из общего числа растительных материалов наибольшее практическое значение для выделения целлюлозы получили древесина и хлопковый линт. В хлопковом линте содержание целлюлозы значительно выше, чем в других растительных материалах и она достигает до 92-95%.

Исходным сырьём для получения хлопковой целлюлозы до недавнего времени являлся линт А сорта Б типа.

В настоящее время, после введения 3818.0-72 ТУ, основным сырьём являются А сорт Б типа. Целлюлоза, предназначенная для химической переработки, должна отличаться высокой степенью чистоты, молекулярной однородностью, определённой степенью полимеризации и высокой реакционной способностью к этерификации.

Основными стадиями технологического процесса получения хлопковой целлюлозы являются механическая очистка, резка линта, варка в 1-10%-ных щелочных растворах, в частности, едкого натрия, при температурах 100-180° С в течение 1,5-10 часов, отбелка, кисловка, промывка и сушка.

В работах [2-5] приводятся результаты исследований технологий получения хлопковой целлюлозы, определение факторов, влияющих на качество и выход целлюлозы, изучены изменение её структуры в зависимости от условий получения, а также возможность её применения в различных областях народного хозяйства.

В процессе варки целлюлозы органические и неорганические примеси, содержащиеся в волокне, под действием раствора щёлочи при высокой температуре в большей и меньшей степени расщепляются и переходят в раствор. От условий проведения варки хлопкового волокна зависят такие свойства получаемой целлюлозы, как механическая прочность, реакционная способность к этерификации и многие другие.

Методы получения целлюлозы из целлюлозосодержащего сырья многочисленны. Общепринятой системы классификации способов делигнификации в настоящее время не существует, но все специалисты считают, что в основу такой квалификации должны быть заложены вид и свойства применяемых химических реагентов. Исходя из этого, можно разделить все известные методы получения целлюлозы на четыре основные группы: 1) кислотные 2) щелочные 3) нейтральные и комбинированные [6-9].

При получении целлюлозы из хлопкового линта в основном применяют щелочной (натронный) способ. При натронном способе используется в качестве реагента раствор едкого натрия. Физико-химическая сущность натронной варки целлюлозы заключается в действии на само волокно и на имеющиеся примеси щелочи, приводящие многие из них в водорастворимое состояние [6].

Проблеме натронной (щелочной) варке были посвящены многие работы известных учёных в области технологии хлопковой целлюлозы. Так, в работах Т.М. Миркамилова и его сотрудников была подробно исследована технология получения высококачественной хлопковой целлюлозы из циклонного пуха и короткоштапельного линта методом натронной варки. В работе [3] подробно исследованы процессы получения реакционно-активной целлюлозы методом кислородно-щелочной варки. Работами авторов [4-6] была показана возможность получения хлопковой целлюлозы путём замены традиционного гидроксида натрия углекислым натрием в сочетании с кислородом. Полученные результаты показали, что варка хлопкового линта и циклонного пуха в растворе углекислого натрия в присутствии молекулярного кислорода обеспечивает достаточно полное удаление лигнина и других примесей при приемлемом сохранении высокой степени полимеризации исходной целлюлозы. В других исследованиях были показаны, что при кислородно-содовой варке концентрация углекислого натрия мало влияет на показатели качества получаемой хлопковой

целлюлозы из-за буферной способности растворов углекислого натрия [7-10].

Наличие в линте сорных примесей и большая длина волокон, не позволяющая предварительно освободиться от них, является серьёзным препятствием для получения химической чистой целлюлозы для ацетилирования и для других целей.

Засорённость линта является важным показателем и зависит от условий, в которых проводится делинтерование семян и от обращения с линтом при его упаковке. Засорённость обуславливается присутствием в линте посторонних примесей органического и минерального характера. Чем больше засорённость линта, тем меньше выход целлюлозы. Из-за большей засорённости линта при его химической очистке, получаемая целлюлоза имеет более низкие качества. В сравнительно мягких условиях технологического процесса получение чистой хлопковой целлюлозы имеющиеся примеси (шелуха семян, листья и т. д.) не разрушаются и остаются в готовой целлюлозе, затрудняя её дальнейшую переработку. Сорные примеси, остающиеся в целлюлозе, повышают в ней содержание пентозанов, лигнина, золы и нерастворимого остатка в серной кислоте [2-10].

Линт, вырабатываемый на хлопкоочистительных заводах должен иметь засорённость не более 4,5%. Фактически хлопкоочистительные заводы поставляют линт с более высокой засорённостью 6-12%, что усложняет технологию получения целлюлозы. Поэтому, в технологический процесс получения целлюлозы вводится дополнительное количество очистительных аппаратов.

Хлопковое волокно по своей природе имеет извитость, поэтому, они в сухом и мокром состояниях быстро собираются в комочки и узелки, образуя жгутики и верёвки, а также обволакиваются сорными примесями и делаются труднодоступными к очистке [10].

Поэтому, наиболее подходящими, являются способы по методу сортировки, работающие по принципу удаления сора по разности масс и

лучшая из них - центроклинерная очистка.

Центроклинеры в технологической схеме можно установить в любой точке: до варки или прямо перед сушкой. При необходимости, можно поставить в нескольких местах [4]. Однако, центроклинерная очистка как для линта, особенно для низких сортов, так и для хлопковой целлюлозы из-за выше указанной специфики требует дополнительной обработки - рубки или измельчения. Для измельчения волокон в основном применяются роллы, конические и дисковые мельницы [11].

В ряде работ [12-19] приводятся описания различных способов очистки линта, варки и т.д. с целью получения однородно чистой хлопковой целлюлозы, предназначенной в основном для химической переработки и получения из неё ацетатов, нитратов и других эфиров целлюлозы.

Так, например, в работе [12] исследована технология очистки линта с последующим применением кислородно-щелочной варки для получения хлопковой целлюлозы, а также для повышения её реакционной способности.

Ряд диссертационных работ посвящен повышению реакционной способности целлюлозы в процессе её получения, а также использованию для этих целей низкосортного линта и циклонного пуха способом кислородно-щелочной и кислородно-содовой варки [13-14].

Одним из важных моментов в процессе получения целлюлозы является измельчение, так как благодаря измельчению повышается реакционная способность получаемой целлюлозы к реакции этерификации и увеличивается поверхность соприкосновения целлюлозы с химическими реагентами, при этом они могут легко проникать во внутренние слои целлюлозного волокна через её каналы.

В работе [15] для снижения засорённости линта было предложено производить измельчение линта с последующим хлорированием. В этом случае происходит взаимодействие хлора с лигнином сорных примесей с образованием хлорлигнина, с последующим выведением его из щелочной

варки.

Варка - одна из важнейших стадий технологического процесса получения целлюлозы, которая определяет реакционную способность целлюлозы, где происходит отделение целлюлозы от сопутствующих примесей (жиров, восков и др.).

Методы варки для получения целлюлозы и целлюлозосодержащего сырья многочисленны [16-17]. В последнее время был также разработан метод получения целлюлозы кислородно-содовой варкой, предложенный Миркамиловым Т. М. и его сотрудниками [18-20].

При получении целлюлозы из хлопкового линта, предназначенной для этерификации, в основном применяют щелочной способ. Одним из важных моментов при обработке целлюлозосодержащего сырья кислородом в щелочном растворе скорость окисления лигнина намного превышает скорость окисления целлюлозы, и этот момент обеспечивает разделение этих соединений [21].

Хлопковая целлюлоза после варки всегда имеет сравнительно серый цвет за счёт неударенных примесей. С целью дальнейшего удаления оставшихся нецеллюлозных примесей и придания целлюлозе белого цвета, проводится её отбелка. Поэтому, одним из важнейших стадий технологического процесса получения хлопковой целлюлозы является отбелка.

Все способы отбелки подразделяются по характеру процесса: на непрерывный и периодический, по его исполнению - одноступенчатый и двухступенчатый, а также комбинированным с применением на различных стадиях обработки разных отбеливающих реагентов.

Наиболее распространёнными отбеливающими реагентами являются: хлор, двуокись хлора, перекись водорода, перманганат калия, кислород воздуха и т.д. Если коротко рассмотреть влияние каждого отбеливающего реагента, то для хлорирования применяется газообразный хлор или хлорная

вода. Тщательное перемешивание газообразного хлора с массой при входе в реакционную ёмкость обеспечивает мгновенное его растворение. Реакция между хлором и компонентами целлюлозы протекает с высокой скоростью и почти не зависит от температуры [22]. Степень удаления лигнина находится в прямой зависимости от количества хлора и степени перемешивания при хлорировании, так как недостаточное перемешивание во время хлорирования ухудшает качество целлюлозы и увеличивает стоимость отбелки. Однако полного удаления лигнина ни в одном случае не происходит. Применение избытка хлора не желательно поскольку оно приводит к снижению степени полимеризации, выхода и содержания α -целлюлозы, что свидетельствует увеличение окислительной реакции самой целлюлозы.

Для получения хлопковой целлюлозы, которая имеет небольшое количество лигнина, достаточно 0,5-1,0 % хлора от всей массы целлюлозы. Процесс хлорирования происходит очень быстро и в зависимости от глубины хлорирования её продолжительность может колебаться от 15 мин. до 1 часа. Процесс хлорирования проводят с целью разрушения лигнина, путём перевода его в растворимую форму в воде или щелочи, в процессах отбелки и облагораживания.

В работе [23] также изучено влияние различных вариантов совместного применения хлора и двуокиси хлора при отбелке целлюлозы на их белизну, жёсткость, степень полимеризации и др. важные показатели. Установлено, что применение смеси хлора и двуокиси хлора, а также последовательное применение каждого из них в любом порядке даёт возможность получения целлюлозы лучшего качества по сравнению с применением одного хлора. Двуокись хлора, чем хлор, более эффективно растворяет смеси, содержащиеся в целлюлозе. Эта способность двуокиси хлора используется на заключительной ступени отбелки.

При отбелке хлором рН среды оказывает существенное влияние. Максимальная белизна достигается при рН=6, а структурная максимальная

вязкость при $\text{pH}=5$.

Величина pH среды является основным фактором при гипохлоритной отбелке, определяющей направление процесса.

В сильно щелочной среде уменьшается активность гипохлорита и вероятность химического повреждения волокон минимальна. В нейтральной и слабощелочной (до $\text{pH}=8,5$) средах гипохлорит быстро окисляет волокнистую массу. В кислой среде гипохлорит действует как хлорирующий агент.

Ещё важными параметрами в гипохлоритной отбелке являются: температура, концентрация и продолжительность процесса. Так, с повышением температуры скорость гипохлоритной отбелки повышается. Повышение температуры на 10°C приводит к расходу хлора в 2-2,5 раза. Оптимальной температурой процесса считается $35-38^\circ\text{C}$. Если процесс идёт в высоко щелочной среде, то можно повысить температуру до $40-45^\circ\text{C}$.

В работе [24] проведено комплексное исследование процесса отбелки хлопковой целлюлозы гипохлором натрия, показана взаимосвязь изменений структуры и качественных показателей целлюлозы от условий её получения.

С целью уменьшения окислительной деструкции целлюлозы в процессе гипохлористой отбелки некоторыми авторами [25,26] предложено использовать в качестве ингибиторов окислительной деструкции различные азотосодержащие соединения типа сульфаниловой кислоты.

Таким образом, подбирая условия гипохлоритной отбелки, можно регулировать значение степени полимеризации и белизну получаемой целлюлозы. В последнее время считается целесообразным частичная замена хлорсоединений в процессах отбелки перекисями. Впервые этот метод был использован в работе Н.И.Никитина [27] и, в последствии в работе [28], которые применяли перекисную обработку в основном на стадии добелки.

С открытием новых технологических методов производства перекиси водорода, метод отбелки целлюлозы перекисью водорода не только стал

конкурирующим с «классическими» методами отбеливания, но и стал преобладающим методом белины.

Преимуществом этого метода белины перед гипохлоридной отбеливкой является:

- даёт возможность получения более высокой и устойчивой белины при меньшей деструкции целлюлозы;
- даёт возможность совмещать процесс щелочной варки с процессом белины, что упрощает технологический процесс;
- и что очень важно, продуктами разложения перекиси водорода является кислород и вода, что имеет большое значение с точки зрения экологии.

Как мы уже отметили при отбеливке хлором, также важное значение при отбеливке перекисью водорода имеет рН среды и наиболее оптимальной считается рН = 10-11 [29]. Обычно для регулирования щелочности среды до желаемого рН используется едкий натр. Однако, едкий натр быстро поглощается целлюлозной массой, что приводит к резкому падению рН и прекращению образования пероксидного иона, ответственного за отбеливающий эффект и вызывает потемнение массы. В связи с этим, для поддержания необходимого значения рН среды во время процесса перекисной отбеливки употребляется силикат натрия, как источник щёлочи, которая постепенно разлагается во время процесса отбеливки, поддерживая рН на желаемом уровне [30, 31].

Подробное изучение преимуществ отбеливки перекисью водорода перед отбеливкой двуокисью хлора приводится в работах [32,33], где указывается, что целлюлоза, отбеленная перекисью водорода, содержит меньше смолы и больше а - целлюлозы, чем целлюлоза, отбеленная двуокисью хлора. Одним из существенных недостатков перекисной отбеливки является чувствительность перекиси ко всякому роду загрязнению, имеющимся в целлюлозной массе: ионам тяжёлых металлов, бактериям, ферментам. С

целью уменьшения их влияния была предложена предварительная обработка массы хлором или двуокисью хлора [34,35].

В работах Миркамилова Т. М. и его сотрудников [36,37] изучены влияние кислородной отбелики на деструкции хлопковой целлюлозы, механизм деструкции и методы её предотвращения. Указано, что для уменьшения деструкции, повышения механической прочности и реакционной способности целевого продукта необходимо введение добавок, связывающих гидроперекиси, образующиеся при окислении целлюлозы кислородом, например, солей магния.

Одним из перспективных отбеливающих реагентов является перманганат калия. Отбелка перманганатом калия можно провести в обычных отбельщиках или отбельных башнях, благодаря чему, применение его представляет большой научный и практический интерес.

1.2. Влияние условий получения целлюлозы на её ацетилируемость

Одним из наиболее распространённых и многотоннажных эфиров целлюлозы являются ацетаты целлюлозы, которые в настоящее время приобрели большое промышленное значение [38-40] и является крупнотоннажными производством до в настоящее время в нашей Республики функционирует завод - «Фаргана-Азот» по производству ацетат целлюлозы с мощности 15 тыс. тонн в год.

История получения ацетатов целлюлозы насчитывает более 100 лет. Впервые ацетатные эфиры целлюлозы были синтезированы в 1865 году немецким учёным Шютценбергом. В 1901 году был выдан первый патент на способ получения искусственного волокна из триацетата целлюлозы и началось промышленное освоение ацетатов целлюлозы.

Сырьём для ацетилирования являются древесная и хлопковая целлюлозы.

Реакция ацетилирования целлюлозы имеет ряд особенностей, вытекающих из структуры используемого целлюлозного волокна. Ацетаты целлюлозы получают при действии на целлюлозу уксусного ангидрида, т.к. ацетилирования целлюлозы уксусной кислотой даже при высокой температуре, давлении и в присутствии катализаторов, приводит к образованию нерастворимых низкозамещённых продуктов. В процессе ацетилирования целлюлозы уксусной кислотой, её предварительно обрабатывают 18% или 40% - ной щелочью, при температуре 20°C в течение 3 часов, где получают моноацетилцеллюлозу с низкой степенью полимеризации. Поэтому, уксусную кислоту в настоящее время используют в качестве активатора целлюлозы, с целью увеличения доступа ацетилирующих реагентов к гидроксильным группам.

Активация целлюлозы является двухстадийным процессом, который заключается в набухании целлюлозы и сорбции активатора. Механизм активации до сих пор полностью не выявлен, однако установлено, что при этом происходит значительное разрушение водородных связей между макромолекулами целлюлозы, увеличение внутренней поверхности и ускорение диффузии реагенте вовнутрь волокна [41, 42].

Из всех известных способов активации [39-42,43] промышленное применение нашла активация уксусной кислотой. В результате активации скорость процесса ацетилирования, проводимого в одних и тех же условиях, повышается в 8-10 раз. Эффект активации зависит от концентрации уксусной кислоты. Скорость этерификации тем выше, чем меньше воды содержится в уксусной кислоте [44].

По данным термомеханических исследований в процессе активации целлюлозы уксусной кислотой и другими жидкими активаторами происходит переход целлюлозы из стеклообразного в высокоэластичное состояние [45,46].

Поскольку реакция этерификация ангидридами кислот является

необратимой, возникают трудности по регулированию степени этерификации получаемого ацетата целлюлозы, поэтому изменение состава реакционной смеси нельзя регулировать по степени этерификации в процессе ацетилирования.

Характерными особенностями производства ацетилцеллюлозы, отличающие его от производства других эфиров целлюлозы, в частности, от производства нитратов целлюлозы, являются:

1) невозможность регулирования степени этерификации получаемого продукта в процессе ацетилирования и связанная с этим необходимость регулирования содержания ацетильных групп в ацетилцеллюлозе путём введения дополнительного процесса частичного омыления;

2) получение в результате ацетилирования триацетилцеллюлозы, растворяющейся в ацетилирующей смеси;

3) необходимость применения катализатора.

При действии на целлюлозу ацетилирующей смеси (уксусная кислота, уксусный ангидрид и катализатор), как конечный продукт реакции, всегда получается триацетилцеллюлоза и реакция является необратимой. Получение продукта более низких степеней этерификации путём непосредственного ацетилирования не представляется возможным. Это объясняется тем, что при ацетилировании этерифицирующим реагентом является не уксусная кислота, а ангидрид уксусной кислоты. Кроме того, процесс ацетилирования начинается с поверхности и с переходом постепенно во внутрь волокна. Содержащиеся из ацетилированной и не ацетилированной (не тронутой) части волокна, следовательно, такой продукт не растворяется ни в каком растворителе.

При воздействии же нитроцеллюлозы реакция является обратимой, и для того, чтобы реакция шла до конца, необходимо связывать выделяющуюся воду. Таким образом, степень нитрации целлюлозы, полученной в тройной смеси HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O , зависит главным образом

от содержания в смеси воды. Азотная кислота может существовать в смеси в двух формах - обычной ионизированной $H^+ \dots NO_3^-$ и так называемой псевдоформе $NO_2 - OH$.

Этерификации целлюлозы происходит под действием только псевдоформы кислоты. Серная кислота исполняет роль регулирующего агента количества свободной воды в смеси. При таком процессе нитрации азотной кислотой или нитрующей смесью, в смеси всегда имеется в большей или меньшей степени количество диссоциированной азотной кислоты, которая и обуславливает частичные омыления получаемой нитроцеллюлозы. Изменяя процентное содержание воды в смеси, а, следовательно, степень диссоциации азотной кислоты, можно в результате изменения степени интенсивности обратного процесса омыления получить продукт различной степени этерификации, так как реакция является обратимой. Состав получаемого продукта будет обуславливаться равновесным состоянием между прямым процессом этерификации и обратным процессом омыления.

В процессе ацетилирования частичное омыление не имеет места, так как вся выделяющаяся при этерификации вода связывается с избытком уксусного ангидрида и, следовательно, диссоциация уксусной кислоты, находящейся в составе ацетилирующей смеси, не происходит. Для того, чтобы получить частично диссоциированную уксусную кислоту и, следовательно, обеспечить частичное омыление образовавшейся триацетилцеллюлозы, необходимо предварительно связать весь избыток уксусного ангидрида (это происходит обычно после окончания ацетилировании вовремя процесса омыления), затем только в присутствии небольших количеств минеральных кислот и происходит частичное омыление ацетильных групп триацетилцеллюлозы. Получение ацетилцеллюлозы с более низким степенем этерификации путём непосредственного ацетилирования в течение менее продолжительного времени или в более мягких условиях не имеет смысла, потому что

получаемый продукт с содержанием 55-56% ацетильных групп, представляет собой смесь неизменной целлюлозы и триацетилцеллюлозы и, следовательно, она не растворяется ни в каких растворителях.

Основным этерифицирующим агентом, как было уже отмечено, является уксусный ангидрид. Использование его без катализатора, даже при повышенной температуре, оказывается недостаточным для полного ацетилирования всех гидроксильных групп целлюлозы [40], т. к. при этом получается сильно деструктурированный продукт. Применение уксусного ангидрида в присутствии катализаторов даёт хорошие результаты.

Известны попытки ацетилирования целлюлозы, предварительно активированной ледяной уксусной кислотой, кетеном. При этом этерификации осуществляется уксусным ангидридом, который образуется в результате взаимодействия кетена с уксусной кислотой [47].

Для ацетилирования целлюлозы можно использовать так же хлористый ацетил. Выделяющийся при этом хлористый водород, во избежание сильной деструкции целлюлозы, необходимо связывать щелочью или органическими основаниями, что не представляет практического значения [48].

При ацетилирования целлюлозы гомогенным или гетерогенным способами всегда конечным продуктом является триацетат целлюлозы («первичный» ацетат). Этот так называемый «первичный» ацетат целлюлозы (ТАЦ), растворим в некоторых органических растворителях (хлороформе, метиленхлориде, в ледяной уксусной кислоте и т. д.). Большинство этих растворителей, однако, технически мало применимы, так как принадлежат к числу дорогих, ядовитых или мало распространённых веществ. Наиболее приемлемым в технологическом и экономическом отношении растворителем для триацетата целлюлозы является метиленхлорид, который в последнее время получил широкое применение. Для улучшения растворимости «первичные» ацетаты предварительно переводят во «вторичные» путём частичного гидролиза, который даёт продукты, растворимые в ацетоне и в

других более доступных органических растворителях. Частичный гидролиз триацетилцеллюлозы для получения вторичных ацетатов, может быть проведён как в кислой, так и в щелочной средах. Ввиду большого технического значения этого процесса, он был изучен во многих работах.

Детальное исследование процесса ацетилирования и гидролиз вторичных ацетатов целлюлозы было проведено Хиллером [49]. Для исследования были выбраны ацетаты целлюлозы с различным содержанием связанной уксусной кислоты - 61,5%; 54,4%; 44,2%. Продукт с содержанием связанной уксусной кислоты 54,4% (промышленный образец) является исходным материалом.

Ацетат целлюлозы, с содержанием связанной уксусной кислоты 61,5%, был получен путём ацетилирования исходного вторичного ацетата целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии катализатора ацетата калия.

Вторичный ацетат целлюлозы, с содержанием 44,25% связанной уксусной кислоты, был приготовлен путём гидролиза исходного вторичного ацетата целлюлозы в очень мягких условиях.

Для исследования скорости реакции ацетилирования и деацетилирования, в зависимости от условий реакции, последняя велась в растворе уксусной кислоты при содержании воды в ней 4,8%; 2,8% и 0,5% при различных температурах (337; 367; 377; 388°K) и с незначительным количеством катализатора серной кислоты (0,1%) при более низких температурах (319; 327; 338°K). При этом было установлено, что при взаимодействии вторичного ацетата целлюлозы с уксусной кислотой, с различным содержанием воды, протекает одновременно два обратимых процесса, а именно, гидролиз ацетатных групп и реацетилирование гидроксильных групп до наступления равновесия.

Константы скорости этих реакций различны и определяются природой гидроксильных групп. При взаимодействии уксусной кислоты, содержащей 2-3% воды и не полностью замещённой ацетилцеллюлозы, степень

замещения (равная в начале 2,3-2,4) несколько повышается, а затем постепенно снижается.

У более омыленных образцов ацетатов целлюлозы, с содержанием связанной уксусной кислоты 44,2%, окончательный подъём степени замещения резче. Это объясняется тем, что в начале содержание свободных первичных гидроксильных групп в исходных образцах превышало равновесное количество их для данной смеси уксусной кислоты - воды и, поэтому происходило быстрое ацетилирование избыточного количества первичных гидроксидов.

В то же время содержание свободных вторичных гидроксильных групп вначале было ниже равновесного значения, так что в этих положениях происходило деацетилирование, но с меньшей скоростью, чем начальное ацетилирование первичных групп. Когда в результате ацетилирования содержание первичных гидроксидов приближалось к равновесному, основной реакцией становился продолжающийся гидролиз ацетильных групп во вторичных положениях.

Введение катализатора не влияет на конечный результат процессов, но ускоряет их. Было установлено, что этерификации, так же, как и реакция эфиров низкомолекулярных спиртов, является бимолекулярной и может быть описана с помощью уравнения кинетики реакции второго порядка. В результате этого была определена константа скорости ацетилирования уксусной кислотой и деацетилирования первичных и вторичных гидроксидов.

Согласно данным Хиллера, скорость ацетилирования первичных гидроксидов в 1,7-1,8 раз больше, чем вторичных, а скорость отщепления ацетильных групп, замещающие первичные гидроксиды, в 60-70 раз больше, чем ацетильных групп, замещающих вторичные гидроксиды. Эти данные хорошо согласуются с данными Мальма и его сотрудников [50].

Обычно ацетилирование в гомогенной среде проводится в течение 6-7

часов, модуль ванны составляет 7-8. При этом продолжительность ацетилирования тем меньше, чем больше степень набухания целлюлозы, количество катализатора и температура реакции. С повышением температуры ацетилирования или количества катализатора, значительно увеличивается скорость деструкции целлюлозы, поэтому при ацетилировании оптимальная температура находится в пределах 311-313 °К. Отмечено, что чем выше температура ацетилирования, тем больше неоднороден по молекулярной массе получаемый ацетат целлюлозы [51]

Поскольку ацетилирования процесс экзотермический, повышение температуры может привести к усилению интенсивности реакции ацетилирования целлюлозы, в связи с этим регулирование температуры ацетилирования имеет большое значение. Температурный режим реакции должен быть таким, чтобы можно было обеспечить получение ацетат целлюлозы необходимой степени полимеризации. Максимально допустимая температура будет зависеть от количества и характера применяемого катализатора.

В последнее время при производстве ацетатов целлюлозы в среде уксусной кислоты при этерификации вместе с серной кислотой используют формальдегид и ацетамид [52]. Характерной особенностью данного процесса является возможность получения ацетатов целлюлозы требуемого качества, т. к. при этом не происходит значительная деструкция целлюлозы, при низкой температуры из-за наличия формальдегида, а при повышенной температуре - ацетамида.

В качестве катализатора ацетилирования предложены самые различные соединения [53]. В промышленности нашли более широкое применение серная и хлорная кислоты [54, 55].

Каждая из них имеет свои достоинства и недостатки. О механизме серной кислоты существуют различные мнения [56,57,58]. Одни считают, что роль серной кислоты заключается в образовании с уксусным ангидридом

ацетилсерной кислоты, которая реагирует с целлюлозой, образуя ацетат целлюлозы и серную кислоту. Как показал Мальм с сотрудниками, при ацетилировании целлюлозы серная кислота образует с целлюлозой сульфозэфиры, при взаимодействии которых с уксусным ангидридом выделяется ацетилсерная кислота [59]. Ацетилсерная кислота сама по себе слабый катализатор. При введении её в ацетилирующую смесь до 80% (от веса целлюлозы) и при высокой температуре не происходит увеличения скорости реакции ацетилирования.

При применении хлорной кислоты, по мнению ряда авторов [60,61] ацетилирующим реагентом является ацетилхлорат. Полученные в присутствии хлорной кислоты ацетаты, склонны к желатинизации, что является её недостатком. Желатинизации можно избежать, заменив частично уксусную кислоту метилхлоридом, дихлорэтилом и другими хлорированными углеводородами [62]. Другие авторы предпочитают в качестве катализаторов хлористый цинк [63], перхлорат магния [64], ангидрид трифторуксусной кислоты [65], селеновую хлористоводородную кислоту, смеси серной и хлорной кислот с органическими основаниями [66] и т. д. Из всех известных катализаторов наиболее эффективным оказалась смесь серной и хлорной кислот.

Основными показателями, определяющими качество ацетатов целлюлозы, является степень замещения, степень полимеризации, полидисперсность, термостабильности, кристалличность и кислотность.

Степень замещения является важнейшей характеристикой ацетатов целлюлозы, от которой зависят: физические, химические и механические свойства получаемого эфира.

Свойства ацетатов целлюлозы более заметно меняются при переходе от трёхзамещённого эфира ($\gamma=300$) к неполно замещённому вторичному ацетату целлюлозы ($\gamma =240-260$). С понижением степени замещения увеличивается гигроскопичность и водопоглощаемость ацетатов, снижается разрывная

прочность изделия. У триацетата целлюлозы низкая гигроскопичность и высокая водостойчивость по сравнению с диацетатом целлюлозы. С изменением степени этерификации изменяется растворимость ацетатов целлюлозы. Полностью замещённый триацетат целлюлозы растворяется в хлороформе, дихлорэтаноле, а также в смеси метилхлорида с низшими спиртами, но не растворяется в ацетоне, а также в сложных эфирах, диоксане, циклогексаноне, диметилформамиде, эфирах этиленгликоля и т.д.

Для того чтобы ацетат целлюлозы растворялся в ацетоне, необходимо не только наличие в макромолекуле некоторого количества гидроксильных групп, но также равномерность их распределения. [67, 68] Для экспериментального определения средней степени замещения ацетатов целлюлозы используют как химические, так и физические методы. Количество свободных первичных ОН-групп, определённых в препаратах вторичных ацетатов целлюлозы путём тритилирования, составляет около 35-50% (от общего количества свободных гидроксильных групп) [69].

Средняя степень полимеризации вторичного ацетата целлюлозы 220-260, а триацетата целлюлозы 260-300.

Неоднородность ацетатов целлюлозы по молекулярной массе и содержанию связанной уксусной кислоты в основном зависит от процесса ацетилирования и последующего гидролиза [70,71], а также от состояния исходного целлюлозного материала. Неоднородность ацетатов целлюлозы сказывается, в первую очередь, на свойствах прядильных растворов. Не проацетилированные или проацетилированные неравномерно волокна целлюлозы, ответственны за плохую переработку прядильных растворов во время формования волокон [72,73].

Методом фракционного осаждения водой 8%-ных растворов вторичной ацетилцеллюлозы (ВАЦ) были выделены четыре фракции с различной степенью полимеризации (от 65 до 305) и количеством связанной уксусной кислоты (52,7% - 54,1%) [74]. При более тщательном фракционировании

вторичный ацетат целлюлозы был разделён на 15 фракций. Волокна из ВАЦ с заниженными физико-механическими свойствами получают из-за большей полдисперсности ацетатов целлюлозы. При меньшей полдисперсности и при более высокой степени полимеризации ацетатов целлюлозы получается волокно с лучшим комплексом физико-механических свойств [75].

Для характеристики качества ацетатов целлюлозы важно не столько среднее значение степени полимеризации, сколько наличие низкомолекулярных фракций со СП менее 100, которые ухудшают качество и прядомость получаемых растворов и механические свойства получаемых волокон [76].

Термостабильность характеризует устойчивость ацетатов целлюлозы к действию высоких температур. Этот показатель определяют медленным нагреванием образца до температуры, при которой визуально отмечается изменением его цвета (потемнение). Чем выше температура начала разложения образца, тем выше его термостабильность [77]. Характеристика термической стойкости ацетилцеллюлозы только по интенсивности пожелтения не отражает изменений степени полимеризации, поэтому в некоторых случаях стойкость ацетилцеллюлозы к термодеструкции целесообразно характеризовать изменением вязкости [78].

У ТАЦ, полученных с использованием в качестве катализатора хлорной кислоты, как правило, термостойкость выше (порядка $T=493K$), чем у ацетатов, полученных с серной кислотой ($T=453-473K$). Это связано с наличием в составе ацетатов целлюлозы остаточного количества сульфэфиров, которые при повышенной температуре или длительном хранении омыляются с образованием серной кислоты [79]. Присутствие последней в волокне, даже в очень малых количествах, ограничивает температурную область по переработке и снижает срок службы.

Кислотность. В ацетате целлюлозы кроме ацетильных и гидроксильных

групп содержатся до 0,05% карбоксильных [80,81] и 0,1% сульфатных групп [82]. Кислотность прядильных растворов обуславливается примесями кислот, сорбированных полимеров, которые вносятся в раствор полимером и растворителем. Абсолютной чистоты растворителя и полимера добиться сложно, проще ликвидировать действие кислотных примесей в готовом растворе.

В соответствии с требованиями стандартов [82], в ТАЦ допускается до 0,012% кислоты в пересчёте на уксусную, в ВАЦ - до 0,02%. Чем выше содержание кислот в прядильных растворах, тем выше коррозионная агрессивность. В работе [83], показано, что с увеличением содержания уксусной кислоты в растворе ВАЦ от 0,005% до 0,03% скорость коррозии меди увеличивается примерно в 20 раз, а понижение концентрации воды в прядильных растворах ВАЦ уменьшает их коррозионную агрессивность.

Имеется ряд исследований [84,85], посвящённых коррозионной агрессивности технологических сред, возникающих, в частности, при повышенной кислотности растворителей и растворов ацетатов целлюлозы.

Таким образом, основными недостатками, присущими ацетатам целлюлозы, являются низкая фильтруемость, наличие нерастворимых гель-частиц, высокая кислотность и низкая прозрачность, которых невозможно полностью ликвидировать одним из рассмотренными выше способами. Эти показатели в основном связаны с наличием нерастворимых частиц, т. к. забивают поры фильтр-материалов, что снижает их производительность, повышает загазованность, потери основного сырья и дефицитного фильтр-материала. Наличие этих гель-частиц не дают растворы с высокой прозрачностью. Что касается кислотности прядильных растворов, то их наличие приводит к повышенному содержанию ионов металлов, которые накапливаются в фильтре и являются причинами обрыва элементарных волокон, которые снижают срок службы оборудования по производству ацетильного волокна.

В связи с этим, получение реакционно-активной целлюлозы для процесса ацетилирования с низшими показателями кислотности прядильных ацетатных растворов является важной проблемой, стоящей перед химиками и технологами.

Глава 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методы анализа качества хлопковой целлюлозы.

Определение массовой доли α -целлюлозы основано на обработке целлюлозы 17,5%-ным раствором гидроокиси натрия и количественном определении нерастворившегося остатка после промывки водой раствором уксусной кислоты и высушивании при 105° или 135°С по ГОСТ 595-79.

Определение белизны целлюлозы проводят на фотоэлектрическом блескометре, путем сравнения образца с поверхностью стекла молочно-белого цвета, белизна которого принята за 100% (ГОСТ 595-79).

Определение степени полимеризации целлюлозы проводилось по двум методикам. При выборе оптимальных условий получения высокооблагороженной хлопковой целлюлозы, определение степени полимеризации проводилось по вязкости медноаммиачного раствора согласно ГОСТ 9105-59, как более простого и быстрого анализа. При наработке целлюлозы по выбранным оптимальным условиям степень полимеризации определялась по вязкости в кадоксеновом растворе, как более точном, несмотря на длительность проведения анализа [86].

Определение ММР (молекулярно-массового распределения) целлюлозы основано на растворении целлюлозы в кадоксене и последовательном осаждении из раствора отдельных фракций путем добавления осадителя [87].

Определение массовой доли золы основано на сжигании навески целлюлозы с последующим прокаливанием остатка до полного удаления всего углерода по ГОСТ 18461-73.

Определение массовой доли остатка, нерастворимого в серной кислоте, основано на фильтровании, промывании и высушивании нерастворившегося остатка в фильтр тигле до постоянной массы при температуре 105-110 или 130-135°С по ГОСТ 595-79.

Определение массы железа, основано на способности закисного железа образовывать с о-фенолом стойкий комплекс оранжево-красного цвета и на последующем количественном определении его с помощью фотоэлектрокалориметра по ГОСТ 595-79.

Определение реакционной способности целлюлозы к ацетилюрованию проводилось методом пробного ацетилюрования, по ОСТ 6-05-445-84. Сущность метода заключается в пробном ацетилюровании целлюлозы в уксуснокислой среде по гомогенному способу и определении качества полученного раствора триацетата целлюлозы по показателям: фильтруемость, прозрачность и цветность.

ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре ИК - 20 по методике, описанной в работе [88].

Электронно-микроскопические исследования. В работе применяли электронный микроскоп Тесла БС-242Е, УЭМВ-100К. Методами препарирования служили: двухступенчатый способ получения полистирол - углеродных реплик с поверхности образцов [89,90]. Рассмотрение структуры препаратов проводили при прямых электронно-оптических увеличениях порядка 1000-х.

Величины сорбции паров воды измеряли гравиметрическим методом на весах Мак-Бена при температуре 25°C [91].

Расчет удельной поверхности сорбента

Для расчета удельной поверхности сорбентов с S-образными изотермами сорбции Брунауэром, Эмметом и Теллером было предложено следующее уравнение (метод БЭТ) [91].

$$\frac{P/P_0}{a(1-P/P_0)} = \frac{1}{Ca_m} + \frac{C-1}{Ca_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

где P - равновесное давление пара сорбата над сорбентом;

P_0 - давление насыщенного пара сорбата при той же температуре;

a - количество сорбированного вещества, моль/г;

a_m - количество вещества с сплошном мономолекулярном слое, моль/г;
 C - постоянная.

Согласно уравнению зависимость $\frac{P/P_0}{a(1-P/P_0)}$ от P/P_0 выражается прямой линией, по тангенсу угла наклона которой k и отрезку b , отсекаемому прямой на оси ординат, можно рассчитать величины a_m и C ;

$$a_m = \frac{1}{k + b} \qquad C = \frac{k + b}{b}$$

Зная площадь занимаемую одной молекулой сорбируемого вещества в мономолекулярном слое, и количество молекула $a_m N_A \cdot 10^{-3}$ (где N_A – число Авогадро), можно рассчитать удельную поверхность сорбента:

$$S_{уд} = a_m \omega N_A \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{г}$$

Площадь, занимаемая одной молекулой, подсчитывается по уравнению:

$$\omega = 4 \cdot 0,866 \left(\frac{M}{4\sqrt{2}dN_A} \right)$$

где M – молекулярная масса сорбируемого вещества;
 d - его плотность.

Расчет суммарного объёма пор сорбента

Для расчета суммарного объёма пор однородно-тонкопористых сорбентов пользуются уравнением И.И. Дубинина и Л.В. Радужкевича [91];

$$\lg a = \lg \frac{W_0}{V} - 0,43B \left(\lg \frac{P_0}{P} \right)^2$$

где V – объём 1 моль сорбата;

W_0 – объём сжиженного пара при состоянии насыщения, равный суммарному объёму пор;

P – равновесное давление пара сорбата над сорбентом;

P_0 – давление насыщенного пара сорбата;

B - постоянная;

a - количество сорбата:

В координатах $\lg a - \left(\lg \frac{P_0}{P}\right)^2$ уравнение выражается прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок b , равный $\lg \frac{W_0}{V}$. По величине этого отрезка рассчитывают суммарный объем пор сорбента W_0 .

Уравнение хорошо оправдывается для тонкопористых сорбентов. Суммарный объем пор крупнопористых сорбентов рассчитывают по уравнению:

$$W_0 = aV$$

где a - количество (моли) сорбата максимально поглощенного 1 г сорбента (определяется по изотерме сорбции при $P/P_0=1$)

V - объем 1 моль сорбата.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Методы повышения реакционной способности хлопковой целлюлозы

Как было ранее упомянуто, целлюлоза, предназначенная для химической переработки, наряду с высокими показателями качества должна обладать достаточно высокой реакционной способностью к этерификации.

Реакционная способность целлюлозы комплексное понятие, отражающее различные стороны процесса ее химической переработки: кинетику гетерогенной реакции, равномерность этерификации, скорость растворения, качества растворов и конечных продуктов. Реакционная способность непосредственно связана с молекулярной, надмолекулярной и морфологической структурой целлюлозы.

Расширение сырьевой базы при недостаточной реакционной способности хлопковой целлюлозы потребовало разработки способов повышения реакционной способности целлюлозы, т.е. ее активации путем направленного изменения структуры.

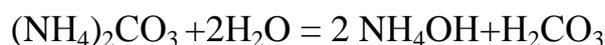
Основной причиной низкой реакционной способности целлюлозы при ее взаимодействии с любыми реагентами является наличие в ней труднодоступных участков [92]. Причинами появления в целлюлозе труднодоступных участков могут являться: наличие в целлюлозе первоначальных биоструктур трудно доступных для диффузии реагентов, первоначальных или вновь образовавшихся кристаллических структур для диффузии реагентов и наличие в целлюлозной массе сильно уплотненных участков.

Регулирование структуры целлюлозы для повышения ее реакционной способности можно осуществлять посредством подбора соответствующих условий ее выделения, а также с помощью последующих обработок низко и высокомолекулярными веществами, путем механических и температурных воздействий или комбинацией этих приёмов [93].

Известно, что обработка целлюлозы жидким, газообразным и водным растворами аммиака приводит к увеличению её доступности из-за разрыхления структуры целлюлозы. А это, в конечном счете, способствует увеличению ее реакционной способности к реакциям этерификации [94].

С целью увеличения реакционной способности целлюлозы нами впервые целлюлоза была обработана водным раствором карбоната аммония. В результате электролитической диссоциации карбоната аммония в воде образуются ионы аммония (NH_4^+) и карбоната (CO_3^{2-}), которые легко проникают в рыхлые участки структурных элементов вторичной стенки целлюлозы (межслоевые пространства и аморфные участки микро фибрилл).

При взаимодействии этих ионов с водой (гидролиз) образуются слабые электролиты -гидроксид аммония и угольная кислота, которые разлагаются на газообразные вещества (NH_3 и CO_2):



Образовавшиеся газообразные вещества способствуют разрыванию водородных связей между макромолекулами целлюлозы и увеличению размеров пор волокна.

Были определены зависимость размеры пор активированных образцов целлюлозы от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Как видно из таблицы 1 добавление в воду карбоната аммония не влияет на содержание α -целлюлозы и степень полимеризации. При ацетилирования целлюлозы, обработанной раствором карбоната аммония при 25°C сокращается время ацетилирования, улучшается фильтруемость и соответственно, показатель качества целлюлозы.

С увеличением концентрации раствора реакционная способность целлюлозы возрастает.

Таблица 1

**Зависимость качественных показателей целлюлозы от
концентрации NH_4CO_3**

Качества показатели целлюлозы				Показатели качества сиропа ТАЦ		
Конц-ии %	СП целлюло за	Содерж ание а-ц- зы %	Время ацетилова ния, мин.	Прозрачност ь, %	Фильтруе- мость, См270мин	ПК
-	1500	99,3	21	90,0	350	6,7
0,25	1530	99,2	18	91,1	520	10,5
0.5	1500	99,1	16	93,6	780	20,4
1,0	1500	99,2	15	94,3	850	21,5

Так, если исходная целлюлоза имеет ПК-6,7, то при обработке 0,5%ным раствором карбоната аммония ПК повышается до 10,5, а 1% ным раствором увеличивается до 20,4; время ацетилирования сокращается на 3 минута. При дальнейшем увеличении концентрации раствора качественные показатели повышаются незначительно.

Таблица 2

**Радиус объём и распределение капилляров в различных
препаратах целлюлозы, обработанных раствором карбоната аммония**

ПК	Плотность г/см ³	Радиус капилляров, А°				
		35-100	100-260	260-1000	1000-4000	4000-12000
		Объём капилляров, см ³ /г				
6,7	1,5460	0,0147	0,0112	0,0066	-	-
10,5	1,5381	0,0271	0,0073	0,0142	0,0052	0,0212
20,4	1,5370	0,0123	0,0145	0,0163	0,0158	0,0241
21,5	1,5360	0,0110	0,0152	0,0167	0,0162	0,0250

Изучение капиллярной структуры и плотность обработанных образцов целлюлозы показало, что с увеличением показателя качества целлюлозы наблюдается уменьшение плотности, увеличение радиуса капилляров и их объема.

Если в исходном образце целлюлозы объем капилляров, радиусом 260-1000 Å составлял всего 0,0064 см³/г, то в образце полученном обработкой 0,5%ным раствором карбоната аммония объем таких капилляров составляет 0,0142 см³/г. В исходном образце отсутствуют поры радиуса 1000-4000 Å, в то же время у целлюлозы с ПК=10,5 объем таких капилляров составляет 0,0152 см³/г, а с ПК=20,4 0,0168 см³/г.

Увеличение концентрации раствора незначительно влияет на объем радиусов. Подобная же зависимость наблюдается и с капиллярами радиуса 4000-12000Å⁰.

Для активированных образцов целлюлозы были сняты рентгенограммы и ИК-спектры. На основании, которых рассчитывали степень кристалличности (СК) и площадь поглощение гидроксильных групп связанных водородной связью S_{OH}. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица3

Влияние активационных обработок на СК и S_{OH} целлюлозы

№	Концентрация (NH ₄) ₂ CO ₃ , %	СК,%	S _{OH}
1	-	77	76
2	0,25	76	62
3	0,50	76	76
4	1,0	76	62

Из таблицы видно, что обработка водным раствором карбоната аммония не затрагивает кристаллических участков микрофибрилл, разрушает

только водородных связей между макромолекулами целлюлозы в результате чего значение δ_{OH} уменьшается.

Увеличение концентрации $(NH_4)_2CO_3$ выше 0,5% не оказывает существенного влияния на значение δ_{OH} .

Изучена зависимость влияния температуры на процесс активации целлюлозы.

Для этого образцы целлюлозы обрабатывали в растворах карбоната аммония с концентрацией 0,25; 0,5 и 1 % в течении 1 часа при различных температурах. Активированные, таким образом, образцы целлюлозы были ацелированы по методу Мальма и определены качественные показатели сиропов полученных ТАЦ (рис.1.). Как видно из рис.1 с увеличением температуры (до 35-40°C) к концентрации (до 1%) качественные показатели возрастают, выше 40°C показатель качества (ПК) увеличивается незначительно. По-видимому, с увеличением температуры скорость реакции гидролиза $(NH_4)_2CO_3$ возрастает и разложение образовавшихся гидроксида аммония и угольной кислот достигает максимума.

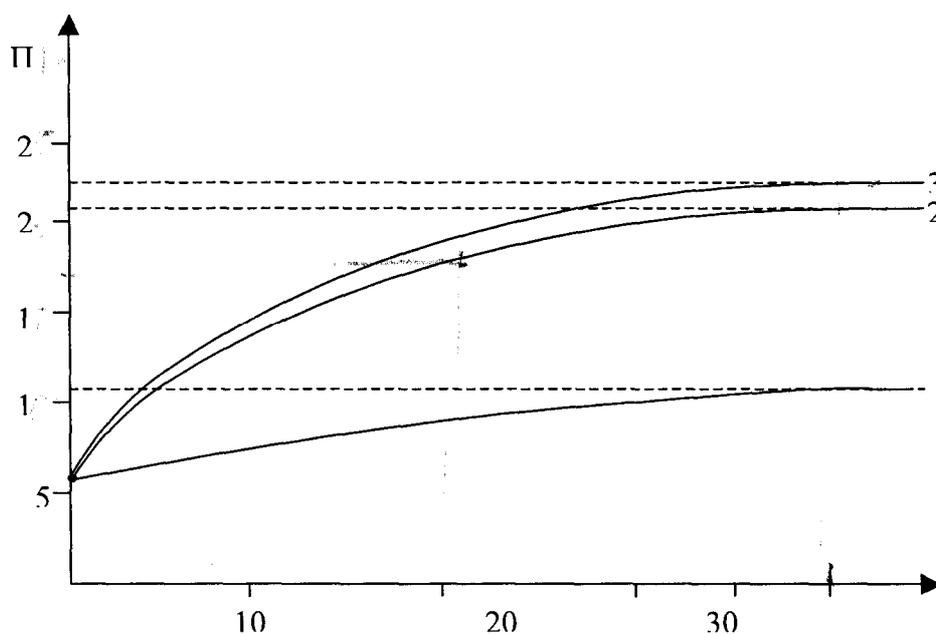


Рис. 1. Зависимость ПК сиропа ТАЦ от температуры раствора $(NH_4)_2CO_3$ при различных концентрациях 1-0,25%; 2-0,5%; 3-1%.

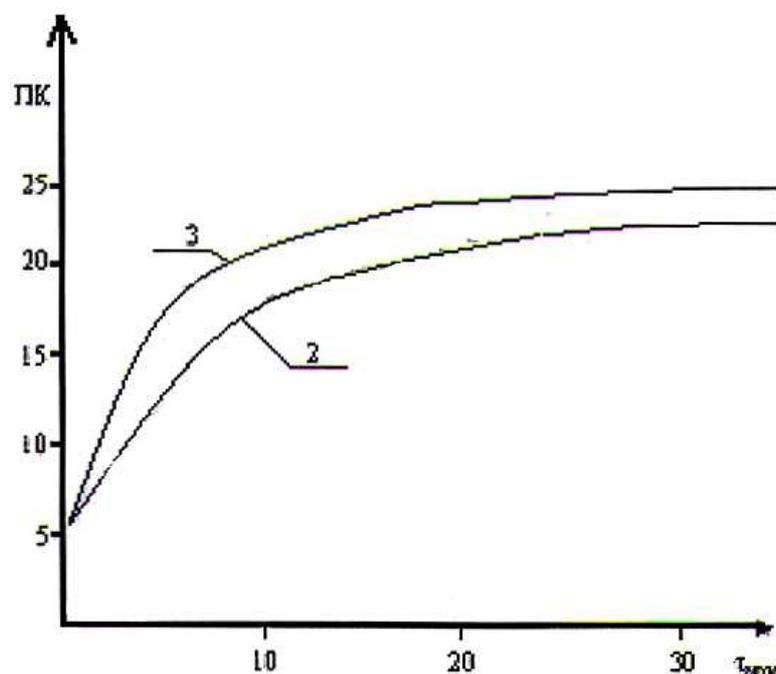


Рис. 2. Зависимость ПК сиропа ТАЦ от продолжительности активационной обработки целлюлозы 0,5% концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при различных температурах: 1-25°C; 2-35°C; 3-40°C.

Из графика также видно, что показатели качества ТАЦ, полученной из целлюлозы активированной 0,5% ным и 1% ным $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, отличаются незначительно. По этому наиболее эффективной концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ для активации целлюлозы можно считать 0,5%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Нами также были исследованы зависимость ПК растворов ТАЦ от времени активационных обработки целлюлозы при 0,5% концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Как видно из кривых рис.2, при активации целлюлозы при 40°C значение ПК достигает максимума за 15 мин., а при 25°C 35-40 мин.

Отсюда можно заключить, что активационную обработку целлюлозы нужно проводить в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с концентрацией 0,5% в течении 40 мин.

При таких обработках целлюлозы раствором карбоната аммония,

происходит разрыв водородных связей, увеличение размеров пор волокна, причем эти изменения происходят до концентрации $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ до 0,5% . Дальнейшее увеличение концентрации влияет незначительно. Установлено, что разрыв водородных связей происходит исключительно между слоями и рыхлых участках фибриллы. Кроме того, после удаления из пор газообразных веществ, поры остаются пустыми, вследствие чего увеличится реакционная способность целлюлозы.

3.2. Получение триацетатов целлюлозы

3.2.1. Исследования процесса ацетилирования полученных образцов целлюлозы

В данном разделе приводятся результаты исследований по получению триацетатов целлюлозы (ТАЦ) на основе активированной целлюлозы.

Для ацетилирования использовалась хлопковая целлюлоза, которая имела следующие характеристики:

Белизна -	93%
Содержание α -целлюлозы-	99,3%
Содержание жира –восковых веществ-	0,041%
Зольность -	0,039%

Из большего числа катализаторов были выбраны два катализатора, наиболее широко применяемых в производстве - это серная кислота и её смесь с хлорной кислотой.

Ацетилирование осуществляли по методу Мальма следующим образом: к 1 части целлюлозы с влажностью 7-8%, добавляли 2,4 части ледяной уксусной кислоты, и перемешивали в течение одного часа при температуре 38°C. Затем была добавлена смесь, состоящая из 4 частей ледяной уксусной кислоты и 0,09% концентрированной серной кислоты ($d=1,84$) от массы исходной целлюлозы. Перемешивание продолжали при той же температуре ещё 45 мин. После этого смесь охлаждали примерно до 18°C.

При этой температуре добавляли ещё 2,7 части 98% уксусного ангидрида и 6,12% от массы исходной целлюлозы серной кислоты. Температуру медленно, в течение 2,0-2,5 часов, поднимали до 32-35°, одновременно продолжая перемешивание. К концу процесса реакционная масса превращалась в вязкий и прозрачный сироп.

К полученному таким образом сиропу была добавлена одна часть воды с двумя частями уксусной кислоты. Смесь добавляли осторожно, по каплям, в течение 1 часа, так как при этой операции, за счёт гидратации избытка уксусного ангидрида, выделяется значительное количество тепла.

В дальнейшем, были исследованы влияния различных параметров процесса ацетилирования на качества получаемых триацетатных сиропов.

Согласно поставленной цели, помимо необходимых показателей качества, принятых для характеристики ацетатов целлюлозы, определяли количество и состав нерастворимой части, поскольку эта характеристика является основной причиной стабильности формирования волокон. Нерастворимый остаток выделяли из сиропа ацетата целлюлозы методом фильтрации перед осаждением. Сироп пропускали через сетку типа П-120 (ГОСТ 3187-76), остаток на фильтре промывали метилхлоридом до полного удаления сиропа с поверхности сетки. Данные о влиянии количества катализатора на состав получаемых ТАЦ приведены в таблице 4.

Как видно из таблицы, при ацетилировании целлюлозы (катализатор H_2SO_4), образовавшийся сироп триацетата целлюлозы содержит 0,10-0,12% нерастворимой фракции, представляющей собой недоэтерифицированные частицы. Содержание связанной уксусной кислоты в недоэтерифицированных частицах определяли щелочным омылением, и их содержание было 32-38 %.

Таблица 4

**Влияние природы и концентрации катализатора ацетилирования
на свойства триацетатов целлюлозы при температуре 313 К**

Название препарата	Условия ацетилирования		Триацетат целлюлоза			Характеристика недоэтер. Частиц Целлюлозы	
	Кол-во кат-ра H ₂ S ₄ , %	Время ацет., и Н.	Содер. св. укс. к-ты, %	Вязкость 20%-ного р-ра ИК	Пороз рач ность %	Кол- во, %	Содерж св. укс. к-ты, %
Целлюлоза	1	170	62,1	140			
	2	150	61,0	135	55	0,11	36,2
	3	130	61,5	135	60	0,10	38,3
Целлюлоза	H ₂ SO ₄ +HClO ₄				55	0,11	35,0
	0,3+0,2	150	61,9	130	60	0,12	35,4
	0,3+0,2	120	62,3	115	65	0,11	32,8
	0,3+0,2	130	61,3	120	60	0,11	33,2

Опыты, проведённые на разном целлюлозном сырье (для сравнения приводятся результаты древесной целлюлозы) показывают, что содержание нерастворимого остатка в реакционном сиропе связано прямой зависимостью с реакционной активностью целлюлозы.

Правомерность этого вывода подтверждена серией опытов образцов хлопковой и древесной целлюлоз. Содержание связанной уксусной кислоты в нерастворимой фракции также зависит от количества и виде используемого катализатора. Применение же бинарного катализатора несколько уменьшает долю нерастворимой фракции.

Было показано, что при ацетилировании в среде уксусной кислоты в присутствии в качестве катализатора серной кислоты и её смеси с хлорной кислотой, получается больше недоэтерифицированных частиц по сравнению

с ацелированием в среде метилхлорида. В среде уксусной кислоты и катализатор распределяется по целлюлозе равномерно, в результате чего получается более однородный продукт [95,96].

С целью изучения влияния условий активации на свойства триацетатов целлюлозы активацию проводили уксусной кислотой, которая содержала в своём составе серную кислоту в количестве 0,4% от массы целлюлозы, 2,24% формальдегида и 1,15% ацетамида в течение 1,5 часа. Реакция ацелирования заканчивалась в течение 45-60 мин., при этом температура реакционной массы доходила до 353-364К. Полученные данные приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Влияние условий активации на состав ацетил целлюлозы

Цел-за с пара-формальдегид., %	Триацетат целлюлоза				Характеристика недоэтер. частиц		
	Кол-во кат-ра, %	Время ацелирования, мин.	Содерж. св. укс. к-ты, %	Вязкость 20%-го раствора, сек.	Прозрачность, %	Кол-во гелевых частиц, %	Содерж. св. укс. к-ты в гелевой частице, %
12,0	H ₂ SO ₄ 0,4	50	61,2	135	65	0,16	36,8
10,5		55	61,4	135	65	0,13	32,6
8,5		60	61,	130	65	0,14	31,6
12,0	H ₂ SO ₄ +HClO ₄ 0.3+0.2	55	62,1	135	65	0,14	34,2
10,5		55	61,3	130	65	0,11	33,2
8,6		60	616	135	60	0,13	30,8

Как видно из данных таблицы 5, добавление катализатора в процессе активации целлюлозы приводит к сокращению времени ацелирования и

сохранению основных свойств получаемых ТАЦ. Это объясняется тем, что в процессе активации происходит значительное набухание структурных элементов макромолекулы целлюлозы, а количество недоэтирифицированных волокон целлюлозы остаётся почти без изменения, так же, как в предыдущих способах ацетилирования.

Среди известных условий реакции более ответственным за качество продуктов является температура и количество катализатора. Влияние каждого из этих параметров изучено в литературе достаточно подробно.

Известно, в частности, что с увеличением концентрации катализатора или температуры, процесс ацетилирования можно ускорить, но при этом усиливаются деструктивные процессы. По этой причине на производстве процесс ацетилирования ведут обычно с использованием умеренных количеств катализаторов, при низких или средних температурах.

С практической точки зрения, не менее перспективным представляется и другой вариант - ацетилирование при повышенных температурах, т. к. при производстве ацетатов целлюлозы в среде уксусной кислоты наибольшие затраты падают на охлаждение шнека ацетилятора.

Для определения оптимального варианта, при котором высокая температура ацетилирования и малое количество катализатора обеспечивали бы образование качественного продукта, был поставлен ряд опытов по получению триацетата целлюлозы в среде уксусной кислоты при повышенных температурах и различных количествах катализатора (серной кислоты).

Поскольку на степень деструкции целлюлозы в процессе ацетилирования большое влияние оказывает экзотермический эффект, в начале ацетилирования основное внимание было обращено на изменение температуры при добавлении первой порции ацетилирующей смеси. Как и следовало ожидать, экзотермический эффект зависит от содержания серной кислоты. Наблюдаемая зависимость, как видно из таблицы 14, согласуется с

известными литературными данными [97].

Известно также, что при использовании больших количеств серной кислоты в условиях низкотемпературного режима ацетилирования можно получить триацетаты целлюлозы любых марок, в том числе, высокомолекулярные.

Таблица 6

Влияние количества катализатора на экзотермический эффект

Количество серной кислоты, в % от веса целлюлозы	Температура, К	
	Начальная	Максимальная
0,3	289,5	296
0,5	289,5	299
0,7	289,6	302
1,0	290,0	306
1,5	290,0	333
2,0	290,0	332
2,5	290,0	335

Экзотермический эффект уменьшается, при снижении температуры начальной стадии ацетилирования, т.е. изменяя температуры ацетилирования по расходу катализатора, можно влиять на интенсивность процесса в начальной стадии реакции и уменьшать деструкцию целлюлозы.

В связи с этим, для выяснения аналогической зависимости были определены степени полимеризации триацетатов целлюлозы от температуры и количества катализатора с целью выбора оптимальных условий (табл.6).

Таблица 7

Влияние концентрации катализатора и времени на физико-химические свойства ацетатов целлюлозы при различных температурах ацетилирования

Кол-во катализатора, % H ₂ SO ₄	Триацетат целлюлозы				Хар-ка недоэтер. частиц	
	Тем-ра ацетил ир., К	Время ацетилирования, мин	СП	Содерж. св. укс. к-ты, %	Кол-во, %	Содерж. св. укс. к-ты, %
0,3 0,5 0,7 1,0 1,5 2,5 3,0	353	15 12 10 7 5 4 3	230 210 200 160 130 120 120	61,3 61,3 61,5 61,4 61,5 61,4 61,3	0,11 0,13 0,13 0,10 0,13 0,10 0,11	31,0 30,9 30,5 29,6 29,0 29,5 28,0
0,3 0,5 0,7 1,0 1,5 2,5 3,0	343	20 20 16 13 8 6 5	240 220 210 200 160 130 120	61,5 61,3 61,2 61,0 61,4 61,5 61,3	0,12 0,11 0,13 0,14 0,10 0,13 0,11	34,0 33,5 33,3 32,9 31,2 30,0 29,8
0,3 0,5 0,7 1,0 1,5 2,5 3,0 5,0	333	60 35 30 25 22 15 13 11	280 240 230 120 200 180 170 155	61,2 61,0 61,1 61,4 61,5 61,2 61,3 61,2	0,12 0,11 0,10 0,12 0,10 0,13 0,13 0,10	38,0 37,5 37,4 35,3 36,0 35,0 35,5 35,0

0,3		95	310	61,3	0,11	39,0
0,5		80	250	61,5	0,12	38,5
0,7		55	240	61,5	0,13	38,4
1,0		40	230	61,3	0,11	37,9
1,5	323	35	ПО	61,5	0,12	37,5
2,5		15	200	61,3	0,11	37,1
3,0		15	190	61,4	0,12	36,5
5,0		13	185	61,3	0,11	36,0
7,0		12	180	61,3	0,12	

Опыты, проведённые в этом направлении, показали, что в условиях высокотемпературного режима ацетилирования сохраняется закономерность, известная для низких и средних температурах. С увеличением начальной температуры возрастают скорость ацетилирования и степень деструкции целлюлозы. Понижение содержания серной кислоты с 3 до 0,3% позволяет повысить начальную температуру реакции до 298-303К, в промышленных условиях начальная температура составляет 298-296К [98]. Как видно из табл.7, снизив количества серной кислоты с 2,5 до 0,3%, можно в интервале температур 323-353К получать ацетаты целлюлозы с «рабочими» степенями полимеризации 230 - 280.

Таким образом, применение значительно меньших количеств катализатора, чем принято, позволяет, подобрав соответствующую этим количествам температуру, получить триацетаты целлюлозы со стандартными свойствами.

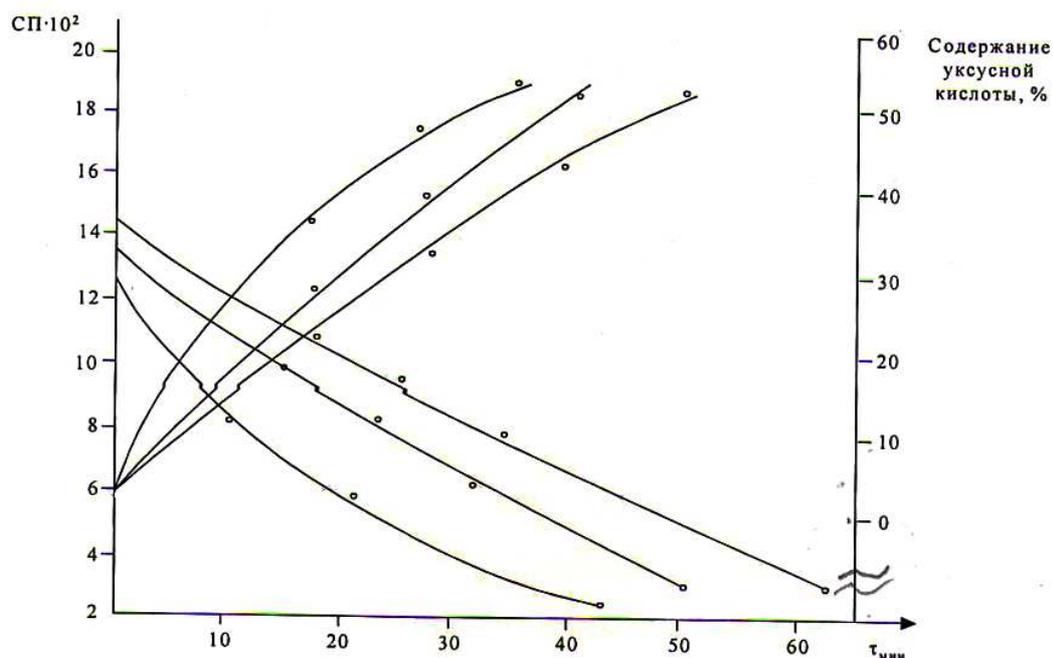


Рис. 3. Кинетические кривые деструкции и ацетилирования целлюлозы при содержании серной кислоты 0,3% и начальной температуре 1-25°С, 2- 30°С, 3-35°С.

Кинетические кривые деструкции и ацетилирования целлюлозы (рис.3) при содержании серной кислоты 0,3% и максимальной температуре 333К дают представления о ходе процесса ацетилирования и свойствах триацетата целлюлозы в зависимости от начальной температуры. Изучение состава триацетата целлюлозы, полученной в среде уксусной кислоты непрерывным способом при повышенных температурах, показало, что на количество и состав нерастворимых частиц изменение температурного режима в определённых пределах не влияет.

На основании экспериментальных данных можно заключить, что при всех способах получения, независимо от природы сырья, в ацетатах целлюлозы остаётся определённое количество недоэтерифицированных частиц (0,11-0,16% от веса целлюлозы), которые при выделении ацетатов целлюлозы из раствора осаждаются вместе с ними, ухудшая их качество (фильтруемость, прозрачность, термостабильность и т. д.).

3.2.2. Кинетика ацетилирования целлюлозы в присутствии бинарных кислотных катализаторов [99]

Как было отмечено в литературном обзоре, при химической переработке целлюлозы в ацетаты обычно применяются кислотные катализаторы. Также было показано, что применение бинарных катализаторов позволяет получить наилучшие результаты и улучшить качество получаемой продукции.

В связи с этим, представляло интерес изучить кинетику ацетилирования целлюлозы в присутствии бинарного катализатора ($H_2SO_4 + HCl_4$) Совместное присутствие этих кислотных катализаторов приводит к большей стабильности ацетилирующей смеси во времени исключается возможность протекания побочных процессов - «старения» ацетилирующего раствора [100].

Мы изучали кинетические закономерности ацетилирования целлюлозы в среде метилхлорида с использованием бинарного кислотного катализатора при большом модуле ванны [101].

Состав смеси перед ацетилированием была в следующих мольных соотношениях:

уксусный ангидрид -	0,37
уксусная кислота (общее количество, считая и активацию) -	0,17
хлористый метилен -	0,39
хлорная кислота -	0,0001
серная кислота -	0,00018
целлюлоза -	0,031.

С целью сравнения закономерностей ацетилирования целлюлозы с кинетическими закономерностями ацетилирования других модельных соединений нами была изучена кинетика ацетилирования d-глюкозы в эквимольных соотношениях. Для исследования этих закономерностей были

использованы такие методы, как контроль изменения удельной электропроводности системы, индикаторный метод, метод потенциометрического титрования в неводных средах. Правомерность применения этих методов убедительно показано в работах Э. Л. Акима с сотрудниками [102].

Основные причины снижения электропроводности системы при ацетилировании целлюлозы следующие: 1) снижение концентрации уксусного ангидрида; 2) уменьшение подвижности ионов с увеличением вязкости раствора с растворением ацетилцеллюлозы в ацетилирующей смеси.

Потенциометрическим титрованием в неводных средах установлено, что количество кислотного катализатора до и после ацетилирования не изменяется. Ранее было показано, [103] что кинетические закономерности ацетилирования целлюлозы в присутствии кислотных катализаторов лучше всего описываются известным уравнением Колмогорова-Ерофеева. При совместном присутствии серной и хлорной кислот уравнение Колмогорова - Ерофеева превращается в уравнении реакции псевдопервого порядка:

$$\gamma = \gamma_{300} [1 - \exp(-Kt)]$$

где γ - степень замещения в момент t времени

γ_{300} - максимальная степень замещения

K - константа скорости реакции

Нами экспериментально доказано, что ацетилирование целлюлозы и d-глюкозы по изменению электропроводности системы, удовлетворительно описывается уравнением реакции псевдопервого порядка. Результаты изучения кинетических закономерностей ацетилирования данной целлюлозы представлены на рис. 6.

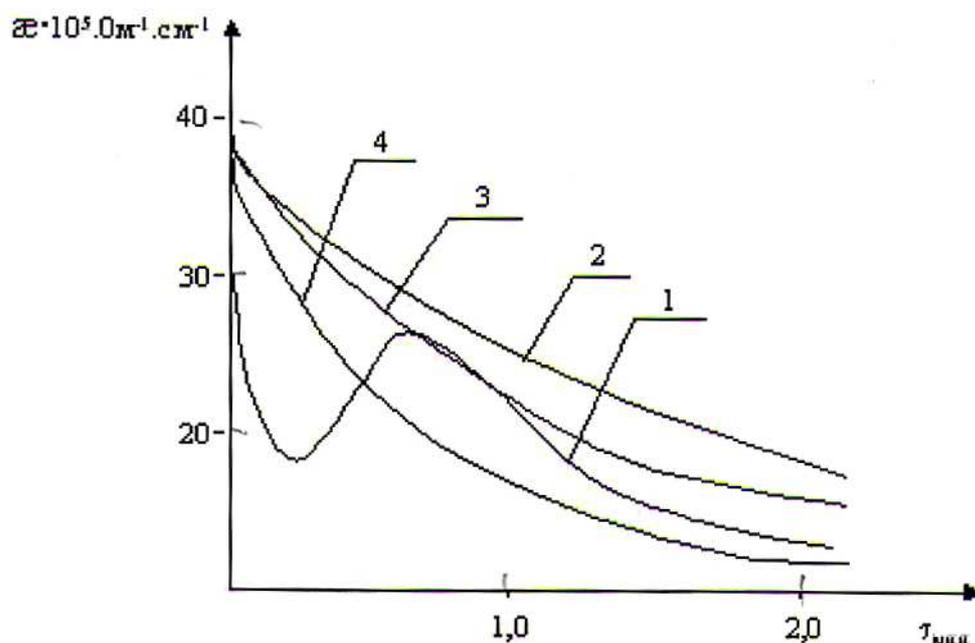


Рис.4. Изменение удельной электропроводности (се) системы в процессе ацетилирования целлюлозы при т-ре: 25 (1), 30 (2), 35 (3) и 40 С (4).

**Константа была рассчитана по нисходящей ветви изменения электропроводности.*

Вычисленные константы скорости ацетилирования целлюлозы и d-глюкозы были следующие:

	Кх · 10 ⁻² мин при т-ре, С			
25°*	30	35°	40°	
	Целлюлоза			
1,9±0,3	2,5±0,2	3,9±0,0	6,4±0,9	
	d-глюкоза			
0,7±0,0	1,6 ±0,1	4,0±0,01	5,5±0,8	

Энергию активации ацетилирования целлюлоза (E—65,1 кЖд/моль) определяли по уравнению Аррениуса как тангенс угла наклона зависимости $\ln K=f(1/T)$.

Результаты изучения кинетических закономерностей ацетилирования целлюлозы и β -глюкозы представлены на рис.5.

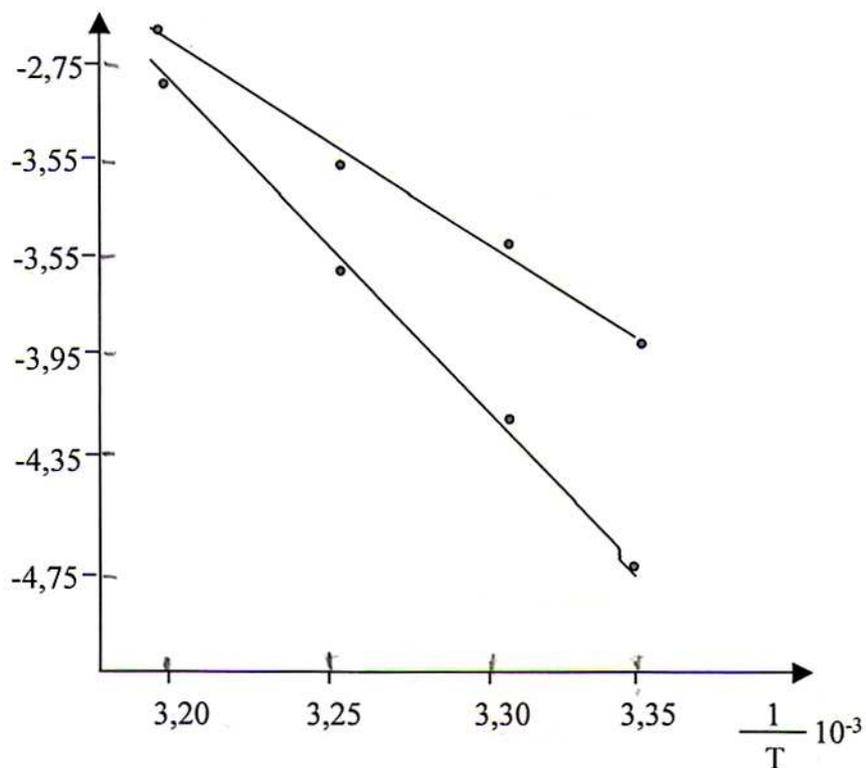


Рис. 5. Изменение величины $\ln K=/(1/T)$ при ацетилировании целлюлозы (1) и d-глюкозы (2)

Эффективная энергия активации ацетилирования d-глюкозы равна 109,2 кДж/моль, изменение электропроводности описывается S-образным видом кривой (её зеркальным отражением, рис. 6).

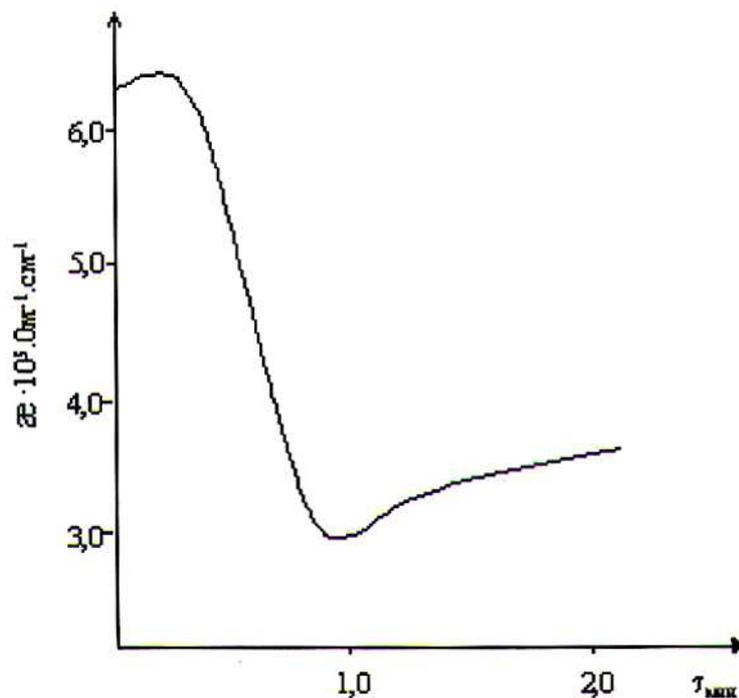


Рис.6. Изменение удельной электропроводности (α) системы в процессе ацетилирования Н-бутанола при температуре 30⁰ С.

По-видимому, при ацетилировании Н-бутанола в присутствии бинарного катализатора реализуется последовательный процесс и наблюдается индукционный период.

В качестве индикатора использовали метиловый фиолетовый, т.е. такой индикатор, который сам не мог подвергаться ацетилированию.

При изучении процесса ацетилирования активированной целлюлозы индикаторным методом мы установили, что изменение окраски системы (в которую введён индикатор), в отличие от процесса ацетилирования d-глюкозы, происходит в той же последовательности, как и при ацетилировании Н-бутанола. До введения целлюлозы ацетилирующая смесь, состоящая из метиленхлорида, уксусного ангидрида, уксусной кислоты, катализатора ($H_2SO_4 + HCl_4$), имеет оранжевую окраску. После введения целлюлозы система окрашивается в синий цвет, затем постепенно в зелёный, и, наконец, система приобретает оранжевую окраску, т. е. в первоначальный

цвет (до введения целлюлозы). Продолжительность сохранения синей окраски является от 20 до 80 сек. Для полностью обезвоженных препаратов целлюлозы данная окраска сохраняется в течение 20-40 сек. При температуре 15°C синяя окраска длится 40 сек., при 30-40°C - 20 сек, точность измерения времени по секундомеру $\pm 0,2$ с.

В отличие Н-бутанола, когда реакция протекает с целлюлозой (т. е. при наличии конденсированной фазы), сначала происходит сорбция катализатора целлюлозой, что и вызывает моментально резкое снижение удельной электропроводности (см. рис.6). При ацетилировании целлюлозы хлорная и серная кислоты, способствующие высокой электропроводности ($4,5 \cdot 10 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), выводятся из раствора за счёт сорбции целлюлозой в начале процесса, поэтому характер изменения электропроводности отличается от изменения этого параметра при ацетилировании Н-бутанола и не выражается изображением S-образной кривой (рис.6).

Таким образом, процесс ацетилирования активированной целлюлозы в среде метилена хлорида не описывается уравнением Колмогорова-Ерофеева, которое в случае бинарного кислотного катализатора превращается в уравнение реакции псевдопервого порядка, а более правильно описывается уравнением, учитывающим наличие индукционного периода.

$$\gamma = \gamma_{300} \{1 - \exp(-k(\tau - \tau_0))\}$$

где τ_0 - индукционный период, сек.

При этерификации целлюлозы и Н-бутанола в присутствии бинарных катализаторов наблюдается индукционный период, который отсутствует для d-глюкозы.

Однако, вид кинетических кривых изменения электропроводности этерифицирующего раствора идентичен для целлюлозы и для d-глюкозы и отличается от таковой Н-бутанола.

Наличие индукционного периода в начале реакции для целлюлозы обусловлено сорбцией иона H^+ кислот целлюлозными волокнами, а для Н-

бутанола - образовавшейся сопряжённой спирту кислоты:



Установлено, что при ацетилировании целлюлозы с данными кислотными катализаторами необходимо учитывать наличие индукционного периода и не переохлаждать ацетилирующую смесь. Так же установлено, что энергия активации ацетилирования d-глюкозы в 1,5-2,0 раза больше, чем энергия активации ацетилирования целлюлозы и n-бутанола.

На основе проведённых исследований можно заключить, что важную роль в воздействии на состав и свойства ТАЦ играет катализатор (серная или перхлоратная).

Так же установлено, что совместное использование катализаторов позволяет устранить недостатки, придающие им при розненном применении. Однако, этот приём не всегда возможен. Так, из-за высокой агрессивности хлоратная кислота не применяется при ацетилировании целлюлозы. В связи с этим, с целью положительного воздействия на свойства ТАЦ были опробованы новые комбинации катализаторов.

Мы пробовали использовать наряду с серной и хлорной кислот, так же перхлорат магния.

Выбор препарата в качестве одного из компонентов катализатора основан на их селективном характере и вероятности меньшей агрессивности, чем у хлорной кислоты.

Из перхлоратов предпочтение было отдано перхлорату магния, в силу наибольшей эффективности и доступности. Добавление же его к серной или хлоратной кислоте, взятых в меньших количествах, чем принято в действующих технологических количествах, позволило получить качественный ТАЦ.

Сравнение действия кислоты и перхлорат магния в сочетании их с серной кислотой показало, что замена хлорной кислоты перхлоратом магния ускоряет ацетилирование.

При этом получается ТАЦ с более высокой степенью полимеризации (СП), что обеспечивается следующим составом катализатора: 0,5-1,0% серной кислоты и 0,3-1,0% хлорат магния (от массы целлюлозы). Как видно из таб.9, использования в смеси с серной кислотой хлорат магния вместо хлоратной кислоты дало преимущество в скоростях ацетилирования в начале этерификации.

Таблица 9.

Влияние состава бинарного катализатора на ацетилирование и свойства ТАЦ

Количество катализатора, %			Прод. этери. мин.	Состав ТАЦ		Свойства ТАЦ		
H ₂ SO ₄	HClO ₄	Mg(ClO ₄) ₂		СП	Сод.св. укс. к-ты, %	Уд. вязк. 0,25% р-ра	Вязк. 12,5% раствора, сек.	
3,0	-	-	ТАЦ не образуется					
1,0	0,5	-	150	295	61,6	0,79	20,0	
1,0	0,3	-	210	300	61,5	0,77	17,5	
0,5	1,0	-	100	270	61,5	0,78	19,4	
0,5	0,5	-	180	310	61,4	0,84	25,4	
0,25	1,0	-	ПО	250	61,7	0,61	20,0	
1,0	-	0,5	90	310	62,0	0,80	28,2	
1,0	-	0,3	105	365	61,5	0,90	19,0	
0,5	-	1,0	85	325	61,0	0,85	19,0	
0,5	-	0,5	165	365	61,6	0,85	20,8	
0,25	-	1,0	ТАЦ не образуется					
0,5	0,8	контр.	150	300	61,4	0,80	27,0	

Так как, сорбционно-диссоциационные процессы наиболее интенсивно протекают в начале реакции, повышение СП продукта можно объяснить преобладанием скорости этерификации над скоростью деструкции в этот период.

3.3.3. Физико-химические исследования недоэтерифицированных волокон целлюлозы

В дальнейшем было интересно исследовать свойства недоэтерифицированных частиц выделенных из триацетатных сиропов.

Анализ ИК-спектров поглощения триацетатов целлюлозы и выделенных частиц, показал значительную разницу в их химическом составе.

Как видно по рис.7, в области колебаний гидроксильных групп, включённых в водородную связь, видно, что у выделенных частиц происходит сильное выраженное увеличение интенсивности полосы поглощения 3400см^{-1} (как дифференциальной, так и интегральной). Это является причиной увеличения числа водородных связей. Кроме того, наблюдается возрастание асимметрии этой полосы, по сравнению с исходной целлюлозой. Этот факт можно объяснить тем, что гидроксильные группы в выделенных частицах связаны менее интенсивным и водородными связями.

Рассматривая ИК-спектры в области $2900\text{-}3020\text{ см}^{-1}$, можно отметить, что резкое уменьшение максимума 2900 см^{-1} обусловлено валентными колебаниями CH_2 групп целлюлозы, ослабление этого максимума связано с ацелированием по первичным гидроксилам. Появление интенсивного максимума при 3020 см^{-1} в ТАЦ связано, по-видимому, с введением ацетильных групп в процесс ацелирования. На ИК-спектре выделенных частиц наблюдается размерная полоса в области 2900 см^{-1} , что показывает на меньшее количество ацетильных групп при CH_2 группе целлюлозы. В ИК-спектрах наблюдается появление и линейное увеличение интенсивности полос поглощения, характерных для сложноэфирных групп в областях 1740 ,

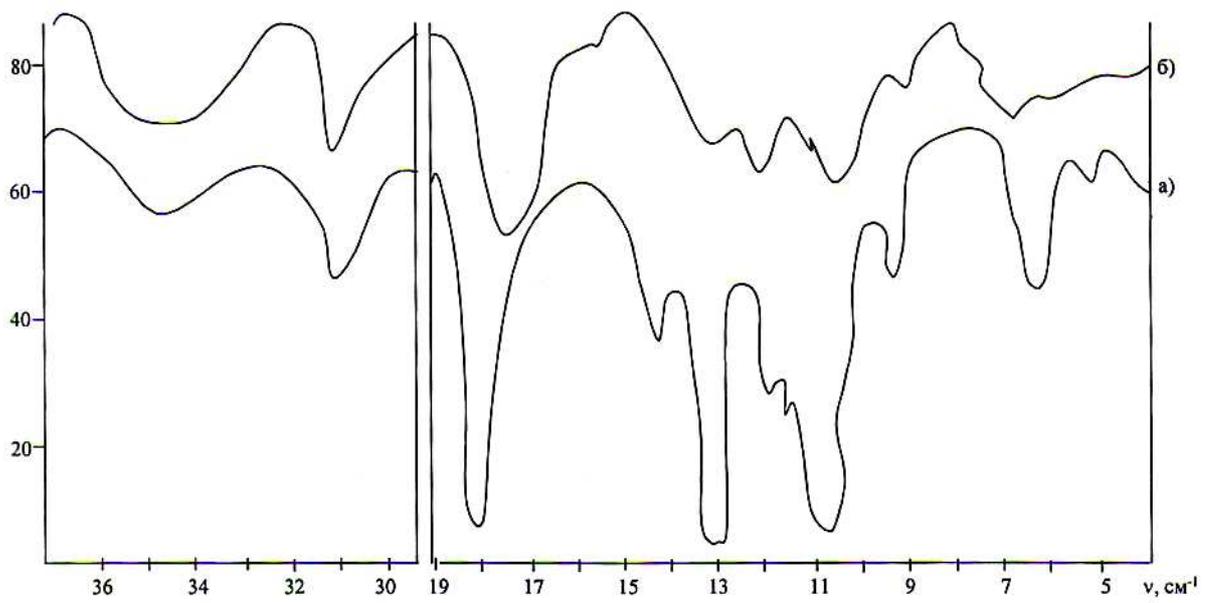
1380 и 600 см^{-1} . Количественную степень ацетилирования можно определить по изменению полосы 1740 см^{-1} (валентные колебания —C=O). Сравнивая ИК- спектры ТАЦ и выделенных частиц, можно отметить, что интенсивность полосы 1740 см^{-1} у ТАЦ значительно возрастает.

То же самое можно сказать и об интенсивности полосы 600 см^{-1} , которая характеризуется ацетильными группами при С6 атом целлюлозы [105]. По отсутствию чёткой полосы в выделенных частицах можно заключить, что не все первичные гидроксилы ацетилированы.

Выделенные частицы были исследованы электронно-микроскопическим методом. Эти исследования показали, что поверхность частиц сглажена из-за образования на внешних слоях ацетатов, т.е. волокнистая структура поверхности разрушена, но внутренние слои остаются незатронутыми (рис.8).

Поверхность триацетата целлюлозы имеет глобулярную структуру и, очевидно, обусловленную наличием пузырьков воздуха, образовавшихся при осаждении сиропа триацетата целлюлозы.

Исследование выделенных частиц оптическим методом показывает, что большинство частиц остаются почти незатронутыми или в набухшем состоянии. Данное явление можно объяснить двояко.



**Рис.7. ИК-спектры ТАЦ исходный (а) и
ТАЦ недоэтерифицированный (б)**



а



б

**Рис.8. Микрофотография поверхности ТАЦ после осаждения (а)
и частицы (б).**

Во-первых, это могут быть частицы хлопковой целлюлозы, которые остались в «мёртвой зоне», т. е. находились без перемешивания, во-вторых, из-за неполной этерификации не перешли в раствор, т. к. химический анализ данных частиц показал, что они содержат в своём составе до 37-38% связанной уксусной кислоты.

Определение зольного состава исходной целлюлозы, а также ТАЦ из неё и нерастворимых частиц показывает, что образцы ТАЦ содержат меньше зольных элементов, в основном ионов кальция. Это можно, по-видимому, объяснить следующим образом: недоэтерифицированные или обратимые частицы могут являться ионами кальция, которые, играя роль центра структурообразования, обволакиваются образующимися ацетатами и не переходят в раствор [104]. Результаты приведены в таблице 10.

Таблица.10

Содержание ионов металлов в целлюлозе и продуктах её этерификации

Объект	Зольные элементы, %						
	Общее содер-е	Cu	Ca	Al	Fe	Si	Mg
1.Исх. цел-за	0,2	0,0001	0,032	0,010	0,010	0,0159	0,0035
2.ТАЦ - нерастворимые части.	0,13	0,0001	0,023	0,0035	0,0035	0,023	0,0035
3.ТАЦ	0,11	0,0001	0,0045	0,0019	0,0019	0,0019	0,0015

Содержание ионов металлов в продуктах обугливания нерастворимой фракции оказалось выше, чем у продуктов ацетилирования. При этом было установлено, что с увеличением механических примесей в

целлюлозе, соответственно, вырастает так же и их содержание в нефилтруемой фракции.

Таким образом, изучение методами ИК-спектроскопии, электронно-микроскопии и анализа зольного состава показали, что выделенные частицы являются недоэтерифицированными волокнами целлюлозного остатка, которые включены в состав ацетатов и являются основными причинами ухудшающиеся качественных показателей триацетатов целлюлозы. Поэтому в дальнейшем изучали влияние степени очистки реакционного сиропа на качество ацетатов целлюлозы.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы повышения реакционной способности целлюлозы к реакциям ацетилирования. Установлено, что обработка целлюлозы раствором карбоната аммония значительно повышает реакционную способность целлюлозы за счет образования пор в структурных элементах вторичной стенки целлюлозы в результате распада карбоната аммония в газообразные вещества (CO_2 и NH_3).
2. Изучен процесс ацетилирования целлюлозы, с использованием бинарных катализаторов. Показано, что при использовании катализатора состава $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ полученные триацетаты целлюлозы имеют высокие качественные и технологические показатели.
3. Исследована кинетика процесса ацетилирования и установлено, что в присутствии кислотных катализаторов реакция ацетилирования описывается уравнением Колмогорова-Ерофеева для реакции псевдопервого порядка.
4. Изучена возможность формования триацетатных пленок из очищенных сиропов триацетилцеллюлозы и исследованы их физико-химические свойства. Показано, что благодаря применению бинарных катализаторов СП и соответственно физико-механические свойства полученных пленок повышается на 20 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.А.Каримов Жахон молиявий-иқтисодий инкирози, Ўзбекистон шароитида уни бартараф этишнинг йўллари ва чоралари. Тошкент. – “Ўзбекистон”-2009 й.
2. Х.У.Усманов и др. Перспективы переработки отходов хлопководства. Ташкент, Фан, 1964, с. 174.
3. А.М.Зарипова, М.В.Поговникова и др. В кн: Структура и модификация хлопковой целлюлозы. Ташкент, ФАН, 1976, вып. 3, с.11-18.
4. У.Тишабаев Влияние технологического режима получения целлюлозы из хлопкового линта на её химический состав и реакционную способность и вискозообразованию, Дисс. канд. техн.наук. Ташкент, 1970, с. 117.
5. В.А.Болдина и др. Влияние длины линта на качество целлюлозы и её реакционную способность. Хлопковая пром. 1968, №3, с.28.
6. Н.Н.Непенин Технология целлюлозы. М. Лесная промышленность, 1976,с.624.
7. В.И.Рощин, С.И.Носова Отбелка целлюлозы. М. Лесная промышленность, 1977, с.304.
8. В Ron stein C.J. A review of Lesee - Knowu Pu Iping methods Pu Ip and Pepee and Peper and of Canada. 1952, v.53, p. 247-258.
9. Ю.Н.Непенин Перспективы развития производства бисульфитной целлюлозы. Бумажная промышленность, 1972, т.42, с.6-8.
10. А. М.Зарипова, М.В.Половникова, У.Т.Тишабаев, И.И.Игамбердиев, Х.У.Усманов Возможность использования засорённых сортов линтов для получения высококачественной целлюлозы. Структура и модификация хлопковой целлюлозы. Ташкент, 1966, вып.3, с. 11-18.
11. В.А.Чигаев и др. Оборудования целлюлозно-бумажного производства. М. Лесная промышленность, 1981, т. г., с.368.

12. ТЭ.Тураев, Т.М Миркамилов, А.А Буринская, Бельцов В.М Исследование влияния химической очистке линга на качество попяченной целлюлозы.-Межвузовский сб.научн.трудов «Химия и технология крашения, синтеза красителей и полимерных магфиалов», Иванова, 1979, с. 110-114.
13. Т.М.Миркамилов Э.Тураев, М.А.Аскарлов, Г.Л. Аким Разработка технологического процесса получения хлопковой целлюлозы пригодной для химической переработки. - Материалы научно - технической и теоретической конф. Навои, 1976, с. 160.
14. Д.Д. Вфдеревский, Лукашевич., Н.А. Леонтева, А.Б. Трубников Новый кислотно-механический способ делинтировки посевных семян хлопчатника. Хлопководство, 1952, № 12, с.12-15.
15. В. А.Болдина, Н. В.Вострилова, А. М.Зарипова, Х. У Усманов. Узб. хим. журн. 1989, №3, с.57.
16. В. И.Рощин, С. И.Носова Отбелка целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1977, с.304.
17. Т. М.Миркамилов, Р.Сайфутдинов, Г.Л.Аким Использование отработанного щелока в процессе получения целлюлозы. Научно-технический прогресс в развитии городов Узбекистана. Сб. научных трудов ТашПИ, вып. 256, г. Навои, 1976, с.99.
18. А.с. 587192 Способ получения хлопковой целлюлозы / Т.М.Миркамилов, Р.Сайфутдинов и др./ - Оpubл. Б.И.1978, № 1
19. А.с. 910899 способ получения хлопковой целлюлозы / Т.М.Миркамилов, Г.А.Аким, Р.Сайфутдинов / - опубл.Б.И. 1982, № 3
20. Т.М. Миркамилов, Р. Сайфутдинов О возможности получения высококачественной бумаги на основе низких сортов линта. - Хлопковая промышленность, 1981, № 3, с.26-27.
21. Г. П. Дейненко и др. Изучение кинетики делигнификации древесины кислородом. Химия древесины, 1983, №5, с.25-31.

21. К.Лендве, Ш.Морван Химия и технология целлюлозного производства. Лесная промышленность, 1978, с.544.
22. Н. Е.Рихтер, Т. Д.Андреева, Л. Б.Де-Милло, К. А.Солган Влияние обработки сульфитной целлюлозы двуокисью хлора или гипохлоритом натрия на её физико-химические свойства. Бум. пром-сть, 1980, №5, с. 13-15.
23. Д.С.Набиев Разработка технологии получения хлопковой целлюлозы для вискозной сосисочной оболочки. Ташкент, 1990, с. 145.
24. Hernadi S. Die Hypochloritblcher Von Zellsstoff and Papier, 1975, Sg. 24, H. S.-S 147-149.
25. Aldrich Z. C. Cellulose degradation inhibitors for the chlorination stage. Tappi, 1968, V. 51, p. 71A-72A.
26. В. Н.Никитин, А. В. Оболенская Химия древесины и целлюлозы. М.; Лесная пром-сть, 1976, с.568.
27. У. Т.Тишабаев, С. Д.Давыдовская, Д. С.Набиев, Ю. Т. Ташпулатов Получение хлопковой целлюлозы с применением перекисной варки. Рукопись. Деп. в ВИНТИ. 1989, доп. №2719-B80.
28. Л. А. Готовулова Текст, пром-сть, 1965, №11, с.
29. В. Д.Перминов, А. Т.Оленин, В. М. Бухтиев Роль силиката натрия при отбелке целлюлозы перекисью водорода. Бум. пром-сть, 1976, №3, с. 18-19.
30. И. Х. Распинс, и др. К вопросу о механизме стабилизации перекиси водорода силикатом натрия в условиях беления. ЖПХ, 1976, т.39, с.327- 333.
31. Ф. П.Комаров, И. Н.Ивлева, А. Д.Сергеева Сб. тр. ВНИИ цел. бум. пром-сть, 1971, В.59, с.55-69.
32. Е.Д. Перминов, И.Н.Ивлева Бум. пром-сть, 1971, №2, с. 10-11.

33. Патент 9БПв2 ФРГ. Кл. 55 с. 1. Способ отбеливания древесной массы и других волокнистых материалов, получаемый механическим способом. / В. Гартнер/.
34. Патент 458399, Канада. Производство белой древесной массы. / О. Т.Миле, К.Фоллз /.
35. А. С. 587192 М. кл. Д21/с 5/00. Способ получения хлопковой целлюлозы / Т. М.Миркомиллов, Р. С.Сайфутдинов /.
36. А. С. 604888 М. кл. Д21/с 5/00. Способ получения хлопковой целлюлозы / Т. М.Миркомиллов, Д. Т. Джалилов /.
37. З. А.Роговин, П. П.Шарыгина Химия целлюлозы и её спутников. ГОС хим. издат., 1983, с.434.
38. Е. П.Кузнецова, и др. Производство эфиров целлюлозы. "Химия", Ленг. отд., 1974, с.23.
39. Е. П.Кузнецова, Н. И.Кленкова "Активация целлюлозы для ацетилирования гетерогенным способом". ЖПХ, 1964, т.37, вып. 2, с.399-407.
40. G. J.Milm, K. S.Burkey, D. C.Xlay, E. B.Zafferts Treatment of cellulose prior to acetylation. Znd. Eng. Chem. 1952, v.44, №12, pp.2904-2909
41. Э. Л.Аким, Л. П.Перепечкин Целлюлоза для ацетилирования, ацетатах целлюлозы. М., изд. Лесная пром-сть, 1971, с.73-74.
42. Кия-Оглы, Л. В.Гурковская, В. А.Петрова, В. Е.Сабинин "Об активации целлюлозы для ацетилирования". Сб. "Эфиры целлюлозы". Владимир, ВНИИСС, 1969, с. 109.
43. З. А. Роговин Успехи химии и технологии полимеров, ТИТХИ, 1955, вып.1, с.39.
44. П. В.Козлов, З. Н.Медведь Изучение реакционной способности целлюлозы. Сб. "Эфиры целлюлозы". Владимир, ВНИИСС, 1969, с.66-86.

45. E.Ott, H. M.Spurlin, M. W.Graffm Cellulose and Cellulose Derivatives, - New York, Eds. Znd., Part //, Znterscience, 1954, pp.775.
46. Патент 7398-61 (Япония). Ацетилирование целлюлозных волокон. И. Хиродада, К. Дзинтаро, Т. Кодзо. Оpubл. в РЖХ, 1962, №2.
47. Э. С.Сорокин и др. К вопросу о механизме ацетилирования целлюлозы в гетерогенной среде. Сб. "Химия и технология производных целлюлозы". Владимир, 1971, с. 115-119.
48. Z. A.Hiller The Reations of cellulose acetate with acetie aciol and water. J. Pol. Sci, 1953, vol. 10, №4, pp.385-423.
49. C. J.Malm, K. T.Barkey, Martin Sulo, D. C.May Far - Aydrolyfed cellulose. Acetates Znd., End., Chem:, 1957, vol. 49, №1, pp.79-83.
50. Э. С.Сорокин и др. К вопросу о механизме ацетилирования целлюлозы в гетерогенной среде. Сб. "Химия и технология производных целлюлозы". Владимир, 1971, с. И5-119.
51. Регламент ФЗАУ.
52. З. А.Роговин, Н. Н.Шарыгина Химия и её спутники. Госхимиздат, 1953,с.434.
53. G. Z.Malm, J. W.Mench, Dreselton, Fulkerson G. D.Hiatt Cellulose Derivatives, Preparation of Phthalic acid esters of cellulose. Znd. End. Chem. v.49, №1, p.84-88.
54. Z. A Hiller., J. Rol Sci. 1983, №10, p.385.
55. Э. Л. Аким Изучение механизма ацетилирования целлюлозы. Сб. «Химия и технология производства целлюлозы». Владимир, 1988, с. 118-224.
56. Э. Л. Аким Изучение процесса ацетилирования целлюлозы по изменению электропроводимости ацетилирующей смеси. ЖПХ, 1962, Т.35, вып.3, с.605-611.

57. G. J. Maet, Z. J. Tangle, G. T. Schmitt, *Catalist for Acetylotion of Cellulose* End. End. Chem., 1961, v.53, №5, pp.363-367.
58. A. Burton, P. E. Praill *C. Chem. and Znd.* 1954, №3, p.75.
59. Г. Н. Дорофенко *Жури. ВХО им. Д. И. Менделеева*, 1960, №5, с.354.
60. З. А. Роговин, И. И. Денкер *ЖПХ*, 1940, №13, с.254.
61. Ю. Л. Жданов, Г. Н. Дорофенко, Г. А. Корольченко *ДАН СССР*, 1962, 144, 1050.
62. O. Hamalainen, R. H. Word, V. Buras *Teles. Res. J.* 1957, №27, p.1968.
63. C. J. Stard, V. E. Garaley №1826689 (Eastman Uoden Co) *Cellulose Klastics*, 1984.
64. Л. М. Елисеева *Автореферат канд. диссертации*, Ташкент, 1967.
65. И. М. Халиль *Влияние характера распределения заместителей в частично ацетатах целлюлозы на их свойства и исследование возможностей формирования волокон на их основе. Автореф. диссерт. на соиск. уч. степени канд. хим. наук. М.*, 1972,
66. Г. Р. Рахманбердиев, П. А. Петропаловский, Х. У. Усманов *Водорастворимая ацетилцеллюлоза и возможности их применения. Cell Chem and. Teohuol* 1978, v. p.
67. Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин и др. *Влияние характера распределения заместителей в частично замещённых ацетатах целлюлозы на их свойства. Cell Chem and. Tech.*, 1973, №7, p.535.
68. А. А. Тирлервичюс, Ю. Ю. Мусниукас, И. И. Зданавичюс *Труды Казанского политехнического института. Каунас*, 1978, с.36.
69. М. А. Козлов и др. *Изменения М.М.Р. на различных стадиях получения ацетилцеллюлозы. Эфиры целлюлозы. Владимир*, 1985, с.48-55.
70. Ю. А. Костров *Химия и технология производства ацетатного волокна. М., Химия*, 1976, с. 106.

71. М. И. Иовлева, С. П. Панков Гель частицы в прядельных растворах полимеров. Хим. волокна, 1968, №2, с.3-6.
72. В. А. Соколова, З. А. Роговин Влияние молекулярного веса и полидисперности ацетилцеллюлозы на условия формования и свойства ацетатного волокна. Журн. хим. волокна, 1979, №5, с.45-47.
73. Б. Э. Теллер, М. В. Половникова, М. Ш. Таиров О молекулярно-весовом распределении триацетата целлюлозы и его влияние на механические свойства волокон. Журн. хим. волокна. 1969, №5, с.48-50.
74. З. А. Роговин Химия и технология искусственных волокон. Гизлегпром, 1952, с.560.
75. С. А. Гликман, С. Т. Ефремова, М. С. Кудряшова, А. Б. Мадиман Влияние ионов натрия и кальция на теплостойкость этилцеллюлозы. ЖПХ, 1965, Т.28, с.877-880.
76. С. А. Гликман, С. Т. Ефремова, И. И. Кострова, А. И. Сомолова Об условиях получения теплостойкой этилцеллюлозы. ЖПХ, 1968, т.31, с.1087-1091.
77. З. Б. Комарова, О. Б. Ефремова О методе оценки термической стойкости ацетата целлюлозы. Журн. хим. волокна. 1969, №5, с.37-38.
78. Ю. А. Костров Ацетилцеллюлоза для волокон. Журн. хим. волокна, 1967, №6, с. 1-5.
79. В. М. Аврьянова, С. А. Гликман Влияние солей металлов на свойства растворов ацетилцеллюлозы. Журн. хим. волокна, 1986, №5, с.40-42.
80. Д. Г. Мирлас и др. Влияние содержания сульфатных групп в ацетилцеллюлозе на её термостабильность. Сб. научно-исслед. работ "Химия и технология высокомолекулярных соединений". Владимир, 1968, с.55-61.
81. ТУ 6-05-1675-74. Триацетилцеллюлоза для волокна.

82. Г. Голькис, Д. Мацкявиченс Коррозия меди в подогретых ацетатных прядильных растворах. Химия и химическая технология. Мат-лы конференции. "Развитие технических наук в республике и использование их результатов". Каунас, 1975, с.63.
83. Б. Д. Бадалов, Л. М. Елисеева, Р. У. Розыханов, Э.М. Набиева О способе нейтрализации кислотных примесей в прядильных растворах ацетатов целлюлозы. Узб. хим. журн. 1980, №5, с.60-61. И
84. А.Б. Пакшвер, А.А. Конкина Контроль производства химических волокон.-М.: Химия. 1967. - с.608.
85. Аналитический контроль производства искусственных волокон: Справочное пособие /Под ред. А.К. Дибровы, В.С. -М.Матвеева: Химия. 1986.-С.336.
86. Т. Сайдалиев, Ю.Т. Ташпулатов, Х.У. Усманов Рентгенографической исследование структуры искусственных волокон. - Узб.хим.ж., 1965, №6, с.31-33.
87. Х. У.Усманов, К. Х. Розиков, Световая и электронная микроскопия структурных превращение хлопка. Фан. Тошкент. 1974 с. 270.
88. Х.У. Усманов, Г.В. Никонович Электронная микроскопия целлюлозы. Изд-воАН УзССР., Ташкент. 1962, 199
89. Л.Г. Попова, А.А. Юринова, Г.Б. Писарева, В.Н. Пиялкин, Т.П. Лоскеева, Е.Д. Перминов Химия древесины. 1979 № 2, 63
90. С.Бранунаэр Адсорбция газов и паров, ИЛ, Москва, 1948, с. 783
91. А.С.Сидиков, С.Кадырова, Э.Д. Тягай и др. Исследование структурных изменений целлюлозы при обработке её моноэтаноламином. Высокомол. Со ед.Б 18,1976.
92. К.Х. Розиков, А.С. Сидиков, Э.Т. Тягай, З.А. Азимов Исследование надмолекулярной структуры целлюлозы обработанной жидким

- аммиаком с последующей инклюдацией высшими спиртами. Журнал прикладной химии 49 1975. с 1183-1187.
93. Г.Р. Рахманбердиев, А.С. Сидиков Изменение надмолекулярной структуры целлюлозы при активационных обработках фосфорорганическими соединениями. ХПС, Т., 2000, № 6 с.497-499.
94. Е. П. Широков, Ю. Л. Логосов, А. В. Сименидо, В. Н. Кряжев О сорбции серной кислоты целлюлозой из уксусно-кислотных и метилхлоридных уксуснокислых растворов. Сб. "Химия и технология эфиров целлюлозы". НИИТЭХИМ, 1974, с.24-28
95. Е. П. Широков, Г. П. Немцова, В. Н. Кряжев Влияние соотношения хлорной и серной кислот на ацетилирование целлюлозы в различных средах. Сб. "Молодые учёные и исследователи производства". Владимир, 1972, с.37-41.
96. А. З. Татарнова, О. Т. Жаркова, Е. П. Широков, В. Н. Кряжев Химия и технология эфиров целлюлозы. Сб. трудов ВНИИСС, Владимир, 1974, с.20-24.
97. Е. П. Кузнецов и др. Производство эфиров целлюлозы. "Химия", 1974, с.51-56.
98. Г. Р. Рахманбердиев, А. С. Сидиков, Ш. С. Арслонов, О.Н. Бозоров Кинетика реакции ацетилирования хлопковой целлюлозы в присутствии бинарных кислотных катализаторов. Узб. хим. журнал. 1997, №3, с.31-35.
99. Р. Б. Цоколаев, К. С. Никольский и др. Химия и технология эфиров целлюлозы. Владимир, ВНИИСС, 1974, с.28-30.
100. Э. Л. Аким, К. С. Никольский Эфиры целлюлозы. Владимир. 1969, С.214-220.
101. Н. С. Никольский, Э. Л. Аким Химия и технология высокомолекулярных соединений. Владимир, 1978, с.48-57.

102. В. П. Комар , Р. Г. Жбанков, Д. Г. Дмитриев, Л. С. Тальбрайт, З. А. Роговин Исследование ацетатов 5,6-целлюлозогена методом ИК-спектра ВМС, 1970, т. 126, №1, с.77-79.
103. А. А. Саидов Исследование и разработка технологии очистки (фильтрования) ацетатных прядильных растворов с применением ионнообменных смол, Дисс. канд. техн. наук, Ташкент, 1976, с.110.