Андреева, Марина Александровна. Изменение надмолекулярной структуры и гидрофильных свойств хлопковой целлюлозы в процессе частичного кислотного гидролиза : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04.- Йошкар-Ола, 2000.- 130 с.: ил. РГБ ОД, 61 01-2/351-1

Марийский государственный технический университет

На правах рукописи

Андреева Марина Александровна

ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ГИДРОФИЛЬНЫХ

СВОЙСТВ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ ЧАСТИЧНОГО

КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА

02.00.04 - Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент Гордеев М.Е.

Научный консультант: кандидат химических наук, доцент Лежнина М.М.

Йошкар-Ола - 2000

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

Е ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 .Строение и свойства макромолекул целлюлозы 6

Е2. Надмолекулярная структура целлюлозы 12

1.3. Современные представления о фибриллярном строении

целлюлозы 20

1.4. Капиллярно-пористая структура целлюлозы. Сорбционные

свойства целлюлозы 24

1.5. Механизм гидролитической деструкции целлюлозы 30

1.6. Кинетические особенности кислотного гидролиза

древесины и различных видов целлюлозы 32

1.7. Выводы из обзора литературы и задачи экспериментальной

части работы 44

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования 47

2.2. Подготовка образцов 47

2.3. Методики измерения времен ядерной

магнитной релаксации 48

2.4. Аппаратурный комплекс ЯМР 54

2.5. Погрешности измерений параметров

ядерной магнитной релаксации 56

2.5. Методика записи инфракрасных спектров 58

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Изменение упорядоченности целлюлозы в процессе

кислотной обработки по данным ИК-спектроскопии 60

3.2. Изучение структурных изменений целлюлозы в процессе

кислотной обработки импульсным методом ЯМР 77

3.3. Изменение гидрофильных свойств хлопковой целлюлозы

в результате кислотной обработки 90

3.4. Изучение состояния системы гидролизованная

целлюлоза-вода 107

3.5. Влияние природы сорбированного вещества

на релаксацию в системе целлюлоза - НМВ 110

ВЫВОДЫ 117

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ Л ИТЕРАТУРЫ 118

выводы

1. Методом ИК-спектроскопии показано усложнение системы водородных связей в модифицированных образцах целлюлозы отсутствие структурного перехода целлюлоза I —> целлюлоза II в процессе кислотной обработки.

2. Получена линейная зависимость (г = 0,99), связывающая отношение интенсивностей полос поглощения при 1372 и 2900 см’1 со степенью кристалличности.

3. На основе данных ядерного магнитного резонанса и сорбционного метода предложен механизм взаимодействия целлюлозы с серной кислотой в зависимости от концентрации реагента и температуры: установлено, что при низких температурах и концентрациях происходит набухание целлюлозного образца, сопровождающееся образованием однородной структуры аморфных областей; при высоких температурах доминирует процесс гидролитической деструкции.

4. Импульсным методом ЯМР показана многостадийность процесса гидролитической деструкции, обусловленная структурной гетерогенностью полимера.

5. Показано, что интенсивная деструкция хлопковой целлюлозы начинается при 40 °С и концентрации кислоты более 40 %, наибольшее влияние на гидролизуемость целлюлозы оказывает концентрация катализатора.

6. Методом ЯМР в сочетании с сорбционным методом подтверждены данные о численном значении предельной степени полимеризации хлопковой целлюлозы.

7. Показана зависимость времени спин-решеточной релаксации от характера взаимодействий в системах целлюлоза-низкомолекулярные

вещества