

УДК 541.64:547.458.81

## МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРЯЮЩИХ СИСТЕМАХ

Голова Л. К., Куличихин В. Г., Папков С. П.

### *Обзор*

Проанализирована зависимость между электронодонорными свойствами неводных растворителей и характером их взаимодействия с целлюлозой. Для эффективного взаимодействия растворители должны обладать благоприятным комплексом полярных, основных и стерических свойств. Дальнейший поиск новых растворяющих систем целесообразно проводить с учетом механизма электронодонорно-акцепторного взаимодействия.

В последние годы существенно возрос интерес к проблеме переработки в волокна, пленки и другие материалы целлюлозы — постоянно возобновляемого в природе полимера. Этот интерес обусловлен не только уменьшающимися запасами нефти как основы для получения синтетических полимеров для волокон, но также тем, что до настоящего времени не удалось создать синтетические волокна с такими же высокими гигиеническими свойствами как у целлюлозных волокон.

В то же время существующий метод получения искусственных волокон и пленок на основе целлюлозы — через образование водорастворимых ксантогенатов целлюлозы (вискозный процесс) — связан с выделением в атмосферу таких токсичных газов, как сероуглерод и сероводород. Проблема защиты окружающей среды в свою очередь стимулировала поиски альтернативного метода переработки целлюлозы в волокна и в первую очередь способа растворения целлюлозы в органических растворителях [1—5]. В научной и патентной литературе накопился большой материал [6—9], посвященный этим растворителям и растворам на их основе. Хотя еще не удалось найти такие совершенные системы, которые по экологическим, экономическим и технологическим особенностям могут служить надежной заменой вискозе, тем не менее обобщение и анализ механизма растворения целлюлозы в неводных растворителях может позволить сделать некоторые выводы о рациональных направлениях дальнейших поисков в этой области.

Сложность процесса растворения определяется особенностями структуры и химического строения целлюлозы. В химическом отношении целлюлоза представляет собой полиспирт с тремя гидроксильными группами в элементарном звене (глюкопиранозном цикле) при втором, третьем и шестом углеродных атомах. Регулярный характер строения макромолекул целлюлозы обусловливает ее высокую кристаллизуемость.

Для преодоления высокой энергии кристаллической решетки целлюлозы I, фиксируемой одной меж- и двумя внутримолекулярными водородными связями ( $\text{HO}(6)-\text{HO}(3')$  и  $\text{O}(5)-\text{HO}(3')$ ,  $\text{HO}(2')-\text{HO}(6)$  соответственно [10]), необходимо реализовать ситуацию, в которой энергия взаимодействия растворителя с функциональными группами элементарного звена целлюлозных макромолекул будет преобладать над энергией взаимодействия макромолекул между собой. Следовательно, эффективными растворителями целлюлозы могут быть только системы, особо энергично взаимодействующие с целлюлозой. Однако особенности химического строения целлюлозы — наличие высокореакционноспособных функциональ-

ных групп в глюкопиранозных циклах и глюкозидных связей, способных к окислению и гидролизу, ограничивают использование таких хороших в термодинамическом смысле растворителей, как, например, кислоты.

Амфотерная природа целлюлозы как полиспирта, способного проявлять кислотные или основные свойства в зависимости от характера растворяющей системы, придает целлюлозе высокую реакционную способность по отношению к основным растворителям. Наиболее перспективным новым классом растворителей основного характера являются неводные органические растворители. По своей природе и по характеру взаимодействия с целлюлозой их можно разделить на следующие подгруппы: протолитические донорные растворители — гидразин, первичные и вторичные амины; аprotонные донорные растворители — DMAA, DMSO, DMFA, N-метилпирролидон (МП), гексаметиленфосфортиамид (ГМФТА), третичные амины, N-оксиды третичных аминов; смешанные растворяющие системы, содержащие донорные компоненты — DMAA, DMSO, DMFA, МП, ГМФТА, различные амины и акцепторные компоненты —  $N_2O$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ , параформальдегид, LiCl, хлораль.

Для выявления общих закономерностей, определяющих характер взаимодействия с целлюлозой конкретной системы, проанализируем физико-химические свойства донорных растворителей.

**Физико-химические свойства неводных растворяющих систем.** Донорные свойства биполярных аprotонных растворителей определяются присутствием в их молекулах гетероатомов — O, N, S, P. Наличие неподеленной пары электронов у гетероатомов обеспечивает высокую активность по отношению к электронодефицитным акцепторным группам.

В качестве характеристики степени полярности аprotонных органических соединений Гутман предложил использовать донорное число, определяемое по теплотам взаимодействия донорных растворителей со стандартным акцептором [11]. Однако в действительности донорное число не является физической характеристикой растворителя, определяющей его растворяющую способность. Оно характеризует лишь общую величину взаимодействия растворителя с акцептором. Анализ значений теплот различных типов взаимодействия донорных растворителей позволил установить, что при одинаковом суммарном тепловом эффекте образования водородных связей в случае одних растворителей он определяется высокой полярностью, а других — высокой основностью [12, 13]. Из этого анализа следует, что из основных растворителей наиболее сильными акцепторами водородных связей в силу их высокой полярности являются фосфиноксиды. Аминоксиды в ряду основных растворителей занимают особое положение. Они не обладают максимальной полярностью и основностью, но в их молекулах сочетается высокая полярность с достаточно высокой основностью, что, вероятно, и обеспечивает аминоксидам чрезвычайно высокую активность при взаимодействии с гидроксилсодержащими соединениями, в частности с целлюлозой.

Бергер и Филипп [14] методом УФ-спектроскопии провели исследования реакций комплексообразования донорных растворителей, содержащих диполярные группы  $N\rightarrow O$ ,  $C=O$ ,  $S=O$  и  $P=O$ , с различными гидроксилсодержащими соединениями в растворе хлороформа. Полученные константы комплексообразования (табл. 1) также свидетельствуют о наивысшей реакционной активности аминоксидов по отношению к OH-соединениям среди всех рассмотренных донорных растворителей.

Большой объем исследований, выполненных с аминоксидами позволяет более подробно остановиться на соединениях этого класса и на их примере проследить зависимость растворяющей способности от химического строения.

Высокая полярность аминоксидов обусловлена наличием в молекулах координационной семиполярной связи  $N\rightarrow O$ . Различие значений электроотрицательности атомов азота и кислорода, т. е. способности притягивать электроны (для N электроотрицательность равна 3, а для O — 3,5), обеспечивает высокий координационный момент связи  $N\rightarrow O$ . Рассчитанный момент связи  $N\rightarrow O$  равен 4,3 Д [15]. Однако эта величина может служить

Таблица 1

Константы комплексообразования  $K$  донорных растворителей с фенолом (I), целлобиозой (II) и глюкозой (III) в хлороформе

Донорный растворитель	Дипольные группы	$K$ (л/моль) при 20°		
		I	II	III
ММО *	N→O	0,89	0,51	0,62
ДМАА	C=O	0,71	—	0,38
ГМФТА	P=O	0,59	0,41	0,30
ДМСО	S=O	0,47	0,40	0,22

\* Метилморфолин-N-оксид.

Таблица 2

Растворимость целлюлозы в оксидах третичных аминов

Соединение	Максимальная концентрация целлюлозы в растворе, %	Соединение	Максимальная концентрация целлюлозы в растворе, %
Метилморфолин-N-оксид	<40	Триэтиламин-N-оксид (ТЭАО)	15
Диметилэтанол-N-оксид	<20	Гидрокси-2-пропокси-2-этилдиметиламин-N-оксид	7,5
Диметилбензил-N-оксид	<20	Метилпирролидин-N-оксид	17,5
Диметилциклогексиламин-N-оксид	<24	Метилазациклогептант-N-оксид	20
Метилпиперидин-N-оксид	22		

только приблизительной мерой полярности аминоксидных молекул. Полярность каждого конкретного аминоксида определяется его строением. Так, дипольный момент связи N→O для trimетиламинооксида равен 5,02 Д, а пиридиноксида 4,2 Д [16–20].

Основность аминоксидов в силу того, что связь N→O все же не биполярна и электронная плотность не полностью смешена к кислороду, обычно меньше, чем соответствующих им третичных аминов, но составляет довольно высокую величину. Константа диссоциации  $pK_a$ , характеризующая основность молекул, для trimетиламинооксида равна 4,65, а для пиридиноксида 4,79.

Несмотря на высокую донорность, присущую аминоксидам, не все соединения этого класса являются хорошими растворителями целлюлозы. Из довольно большого числа описанных в патентной и научной литературе аминоксидов эффективными растворителями, как видно из табл. 2, оказались только девять [21].

Попытки выявления зависимости между строением аминоксидов и их растворяющей способностью осуществлялись неоднократно. Так, в работе [22] сформулированы критерии отбора аминоксидов, согласно которым растворителями целлюлозы могут быть только оксиды третичных аминов; молекула должна иметь насыщенную циклическую или псевдоциклическую структуру (за исключением триэтиламинооксида и диметилэтаноламинооксида); циклическая часть в молекуле амидоксида должна иметь длину не более 5,15 Å (размер глюкопиранозного цикла); дипольный момент связи N→O должен быть более 4,5 Д.

К сожалению, рассмотренные критерии не в состоянии объяснить, почему один аминоксид растворяет целлюлозу, а другие, казалось бы, отвечающие всем приведенным требованиям, растворителями не являются. Так, например, метилморфолиноксид – растворитель, а этилморфолиноксид нет. В обзоре [23] высказано предположение о необходимости существования при атоме азота метильного заместителя, однако никаких данных о стереохимии молекул не приводится.

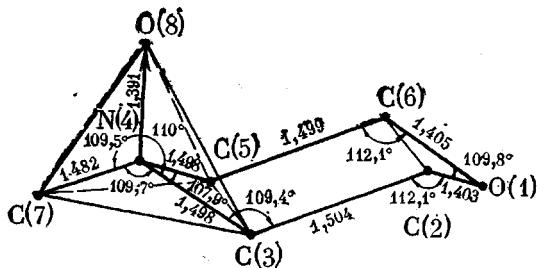


Рис. 1. Пространственная модель молекулы ММО

В ряду алифатических аминоксидов от триметиламинооксида (**TMAO**) и до октилдиметиламинооксида единственным растворителем является только ТЭАО. Потеря растворяющей способности молекулами аминоксидов с большими радикалами понятна и обусловлена как уменьшением основности (падение значений  $pK_a$ ) из-за усиления экранирования, так и снижением доступности атома кислорода оксидной связи.

На первый взгляд трудно объяснимым фактом является отсутствие растворяющей способности ТМАО, несмотря на высокие значения момента связи  $N\rightarrow O$  ( $\mu=5,02 \text{ Д}$ ). Получение различных гидратных форм гомолога ТМАО – ТЭАО и исследование их свойств и растворяющей способности по отношению к целлюлозе позволило высказать предположение о природе низкой растворяющей способности ТМАО [24].

Известно, что ТЭАО, содержащий до 20% воды, является хорошим растворителем целлюлозы. С уменьшением содержания воды в ТЭАО до 6%, ТЭАО полностью теряет свою растворяющую способность. Такое поведение ТЭАО связано, по-видимому, с диполь-дипольной ассоциацией молекул ТЭАО с малым содержанием воды. По структурной аналогии с ТЭАО в молекулах ТМАО выгодная пространственная структура заместителей при наличии короткой связи  $N\rightarrow O$  благоприятствует реализации компактных диполь-дипольных ассоциатов. Ассоциаты, существующие как самостоятельные частицы, имеют компенсированный дипольный момент, что и приводит к потере растворяющей способности. Введение воды в данном случае не способствует разрушению ассоциатов.

Среди аминоксидов самый перспективный растворитель целлюлозы – ММО [25–32]. Методами рентгеноструктурного и конформационного анализов исследована кристаллическая структура различных гидратных форм ММО – безводной, моногидрата и 2,5-гидрата [33–35]. Морфологические кольца всех гидратных форм имеют кресельную конформацию с аксиальной связью  $N\rightarrow O$  и экваториальной метильной группой.

Пространственная модель молекулы ММО, построенная по известным структурным параметрам (длине связей, валентным и торсионным углам молекул ММО), представлена на рис. 1. Связь  $N(4)-O(8)$  в молекуле ММО в силу своей семиполярной природы короче простой связи и равна 1,392 Å, что хорошо совпадает со значением связи  $N\rightarrow O$  в молекуле ТМАО [36]. Кислород и три лиганда занимают тетраэдрические позиции относительно атома азота. Так как полярная связь  $N\rightarrow O$  самая короткая, степень сближения атомов кислорода и протонов гидроксильных групп целлюлозы лимитируется пространственными размерами заместителей.

В молекуле ММО тетраэдрические позиции заместителей не симметричны. Атом азота в молекуле ММО находится в цикле и жестко связан с двумя циклическими атомами углерода С(3) и С(5), образуя при этом валентный угол 107,9°. Углы между остальными валентными связями несколько больше, чем в симметричном тетраэдре, и равны 109,5–110°. Малый объем метильного заместителя обеспечивает отсутствие пространственной блокировки атома кислорода, что в конечном счете определяет высокую активность взаимодействия с гидроксильными группами. Аналогичная пространственная ситуация реализуется и в случае других циклических и псевдоциклических аминоксидов [37].

Рассмотренные зависимости растворяющей способности аминоксидов от их строения позволяют кроме полярного и основного выделить еще один критерий растворяющей способности — стерический. Неблагоприятность стерического фактора может привести к полной потере растворяющей способности при наличии высоких значений полярности ( $\mu - 4,5 \text{ Д}$ ) и основности ( $pK_a \sim 5$ ).

**Особенности взаимодействия с целлюлозой электронодонорных растворителей различной природы.** В общем виде взаимодействие высокополярных донорных растворителей с целлюлозой протекает по следующим стадиям: набухание целлюлозы без изменения структурных параметров; «внутрикристаллическое» набухание; разрыв меж- и внутримолекулярных водородных связей в результате образования комплекса целлюлоза — растворитель или химического взаимодействия с растворителем; свободная диффузия макромолекул целлюлозы в растворе.

Глубина взаимодействия растворителей с целлюлозой лимитируется природой растворителя. Так, донорность таких диполярных, апротонных растворителей, как ДМСО, ДМАА, ДМФА и т. д., недостаточна для эффективного взаимодействия с целлюлозой. В индивидуальном состоянии они способны вызывать только ее набухание. Так, в ДМСО целлюлоза прибавляет в весе на 186, в этилендиамине на 148, в ДМФА на 69, в пиридине на 14, в триэтиламине на 10% [38, 39]. Набухание протекает или на уровне волоконец целлюлозы, причем оно носит релаксационный характер, или на уровне неупорядоченных областей целлюлозы — путем диффузного проникновения и изменения системы водородных связей.

Взаимодействие аминов, обладающих большей основностью, с целлюлозой также приводит только к набуханию целлюлозы, однако этот процесс протекает более глубоко. При набухании нативной целлюлозы в аминах происходит внедрение молекул амина в кристаллическую решетку целлюлозы с образованием кристаллического комплекса. Особенностью строения кристаллических областей нативной целлюлозы является размещение межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей в кристаллографической плоскости (101) [40]. При «внутрикристаллическом» набухании плоскости способны раздвигаться и между ними располагаются молекулы амина.

Внедрение молекул амина в кристаллическую решетку приводит к частичному изменению расположения водородных связей, что проявляется в превращении целлюлозы I в целлюлозу II после разложения комплекса.

Только истинные растворители способны проникать в кристаллическую решетку и разрушать меж- и внутримолекулярные водородные связи, переводя макромолекулы целлюлозы в раствор. Различные уровни взаимодействия растворителей с целлюлозой можно проследить на примере ММО, содержащего различное количество воды [41]. Не все гидратные формы ММО растворяют целлюлозу. Так, безводный ММО и моногидрат ММО (содержание воды 13,3%) — хорошие растворители, в то время как 2,5-гидрат ММО (содержание  $H_2O \sim 28\%$ ) ввиду того, что две неподеленные пары электронов атома кислорода связи  $N \rightarrow O$  связаны с водой, целлюлозу не растворяет. Изменение содержания воды в ММО позволяет на примере одного растворителя рассмотреть особенности взаимодействия в системе ММО — целлюлоза как на различных стадиях набухания, так и на стадии растворения.

На основании данных оптической микроскопии и рентгенографии установлено, что растворение целлюлозы в моногидрате ММО протекает без набухания. С увеличением содержания воды в ММО до 20% наблюдается необратимое набухание (диаметр волокна при этом увеличивается более чем в 7 раз), не приводящее к растворению. Выделенный после обработки полимер имеет структуру целлюлозы II. Дальнейшее увеличение содержания воды в ММО до 28% приводит только к набуханию целлюлозы без структурных изменений — обратимое набухание.

В работах [42, 43] приведена фазовая диаграмма системы ММО —  $H_2O$ , которая позволяет, как видно из рис. 2, проиллюстрировать различные

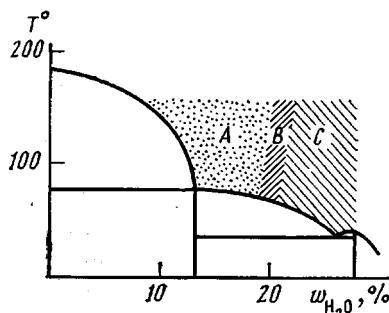


Рис. 2

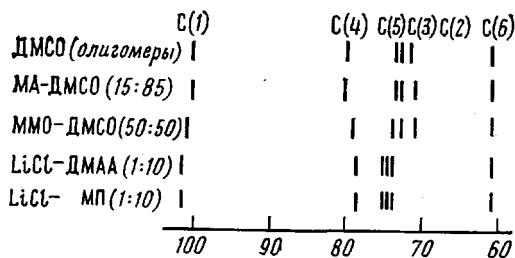


Рис. 3

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ММО -  $H_2O$ , демонстрирующая стадии растворения (A), необратимого (B) и обратимого набухания (C) целлюлозы в ММО

Рис. 3. Хим. сдвиги ЯМР  $^{13}C$  атомов мономерного звена целлюлозы в различных растворяющих системах

стадии взаимодействия системы с целлюлозой в зависимости от содержания воды в ММО.

Детальные рентгенографические исследования, особенно в области «средних» углов [44, 45], позволили получить дополнительную информацию о характере взаимодействия в системе целлюлозы - ММО на первой стадии, т. е. при набухании. При обработке целлюлозы смесью ММО со спиртом, не являющейся растворителем целлюлозы, изменяются дифракционные кривые в области интерференции (101) целлюлозы ( $2\theta=14,5^\circ$ ) и появляется новый рефлекс в области «средних» углов рассеяния ( $2\theta=5^\circ$ ). Изменение дифракции, особенно новые интерференции, возникающие в результате внедрения молекул ММО в кристаллическую решетку целлюлозы между плоскостями (101), свидетельствуют о том, что взаимодействие ММО с целлюлозой, так же как и аминов с целлюлозой, протекает с образованием кристаллических комплексов.

**Механизмы растворения.** Предложенный в работах [46, 47] кислотно-основный механизм растворения исходит из представления об амфотерной природе целлюлозы. В своей первоначальной форме эта концепция пытается установить связь между особенностями взаимодействия водных и неводных растворяющих систем с учетом различной кислотности OH-групп. Однако никаких конкретных данных, подкрепляющих выдвиннутое предположение, не было приведено.

Наиболее распространенной концепцией, позволяющей объяснить характер взаимодействия различных полярных органических растворяющих систем с целлюлозой, является предложенная Филиппом на основе разработок Накао концепция электронодонорно-акцепторного комплексообразования [48-50].

Идея этой концепции предусматривает существование в растворяющей системе или растворителе донорного и акцепторного центров, способных взаимодействовать с атомами О и Н гидроксильных групп целлюлозных макромолекул. Интенсивность взаимодействия определяется донорностью и акцепторностью соответствующих центров. Далее образующийся аддукт сольватируется растворителем или растворяющей системой.

В более поздних работах авторы модифицируют предложенную ими концепцию. Так, для разрешения противоречия между их моделью кислотно-основным механизмом предложен механизм донорно-акцепторного взаимодействия с учетом теории Гутмана [51]. Далее, в развитие теории по механизму растворения [14] предлагается исходить из трех типов водородных связей, описывающих все возможные стадии и типы взаимодействия в системе целлюлоза - растворитель, а именно слабых, классических, асимметричных водородных связей между нейтральными молекулами; ион-молекулярных комплексов с асимметричными водородными связями; сильных симметричных или почти симметричных водородных связей. На наш взгляд, такая модернизация гипотезы не упрощает,

а усложняет понимание процессов, протекающих в системе целлюлоза — полярный органический растворитель.

Выработать единую теорию, объясняющую все возможные типы взаимодействия, на данном этапе вряд ли возможно. Более корректно рассматривать взаимодействие целлюлозы с кислотами и щелочами с позиций кислотно-основной теории, а взаимодействие целлюлозы с органическими системами — с позиций электронодонорно-акцепторного взаимодействия.

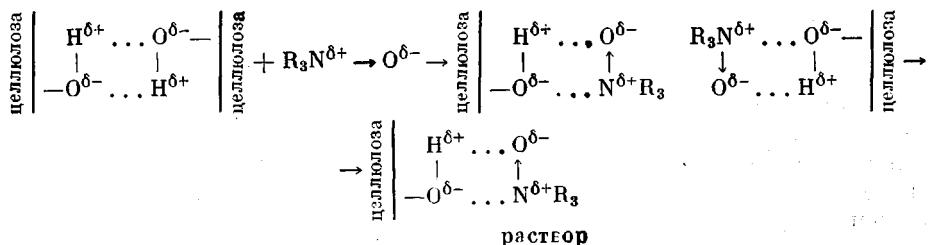
Формально в силу того, что при таком взаимодействии в системе донорный растворитель — целлюлоза акцептор электронов — протон гидроксильной группы целлюлозы, реализующееся взаимодействие является Н-комплексом. Однако электронодонорная природа водородных связей позволяет рассматривать его как частный случай комплексов электронодонорно-акцепторного типа.

С нашей точки зрения, электронодонорно-акцепторная концепция является достаточно разумной для объяснения всех возможных типов взаимодействия органических растворяющих систем с целлюлозой, начиная с образования Н-комплексов и кончая образованием химических связей.

По характеру взаимодействия с целлюлозой рассмотренные системы можно подразделить на следующие группы: системы, взаимодействующие с целлюлозой по механизму прямого растворения: оксиды третичных аминов, монометиламин — ДМСО, ДМАА — LiCl, МП — LiCl, ГМФТА — LiCl; системы, взаимодействующие с целлюлозой с образованием растворимых, нестабильных производных: ДМСО — амин — SO<sub>2</sub>, ДМФА — N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; системы, взаимодействующие с целлюлозой с образованием растворимых стабильных производных целлюлозы: ДМФА (ДМАА) — SO<sub>3</sub>, ДМСО — параформальдегид, ДМСО (ДМАА, МП) — амин — хлораль.

Рассмотрим более подробно особенности взаимодействия с целлюлозой этих систем.

**Прямые растворители целлюлозы.** Оксиды третичных аминов. В аминоксидных молекулах донорные и акцепторные центры находятся в одной молекуле. В общем виде взаимодействие молекул аминоксида с гидроксильными группами целлюлозы можно представить в соответствии со схемой



Более детально механизм взаимодействия оксидов третичных аминов с целлюлозой изучен на примере ММО.

Для исследования механизма растворения целлюлозы в ММО использовали метод ЯМР <sup>13</sup>C высокого разрешения [52, 53]. Применение протонного резонанса для данной системы невозможно, ввиду неразрешаемости спектра целлюлозы в ММО, так как перекрываются сигналы ММО и целлюлозы. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C всех регулярных гомоглюканов имеют шесть сигналов, соответствующих атомам углерода основного D-глюкопиранозного звена, моделирующего мономерное звено макромолекул целлюлозы. На рис. 3 приведены значения хим. сдвигов <sup>13</sup>C олигомера целлюлозы в ДМСО, целлюлозы в смеси ММО — ДМСО (50 : 50), в смеси монометиламин (МА) — ДМСО (15 : 85) и в смесях ДМАА и МП с LiCl (10 : 1). Для всех систем характерно наличие только шести сигналов, соответствующих шести углеродным атомам глюкопиранозного кольца, что дает право рассматривать эти системы как прямые растворители целлюлозы.

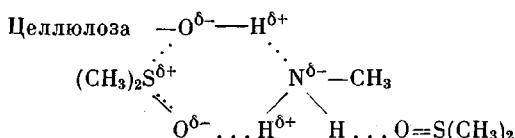
Как было показано ранее, первой стадией взаимодействия ММО с целлюлозой является внедрение молекул ММО между кристаллографическими плоскостями (101), причем группы N→O(8) молекул ММО оказываются относительно гидроксильов целлюлозы, особенно первичных C(6)—OH, на расстоянии меньше 3 Å, т. е. на расстоянии, доступном для образования водородных связей. Но в отличие от аминов и ММО с высоким содержанием воды в молекуле моногидрата ММО семиполярная связь N→O имеет высокую электронодонорность, что и приводит к разрыву межмолекулярных связей в целлюлозе OH(6)—OH(3') и образованию связей между OH(6) .... O(8) и OH(3') .... O(8) в системе целлюлоза — N-оксид.

При разрыве межмолекулярных водородных связей увеличивается вероятность взаимодействия молекул ММО с гидроксильными группами, связанными внутримолекулярными водородными связями  $\text{OH}(2')-\text{OH}(6)$  и  $\text{O}(5)-\text{OH}(3')$ . Глубокая степень сольватации межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей целлюлозы неизбежно приводит к переводу макромолекул целлюлозы в раствор.

**Монометиламин** — ДМСО. При переходе к двух- и трехкомпонентным системам следует остановиться на общей для них особенности, а именно на том, что ни один из компонентов систем самостоятельным растворителем целлюлозы не является. И только при добавлении к донорному растворителю акцепторной компоненты система приобретает способность эффективного взаимодействия с целлюлозой. Донорность реализующейся системы при определенном вкладе аprotонного растворителя в основном определяется природой введенного акцептора.

В ДМСО наличие полярной координационной связи  $S=O$  ( $\mu=3,05 \text{ Д}$ ) придает молекулам одновременно акцепторные и донорные свойства, определяющие возможность взаимодействия с донорными молекулами монометиламина. В образующемся комплексе в результате перераспределения электронной плотности реализуются центры, донорность и акцепторность которых выше, чем у исходных молекул.

Взаимодействие комплекса с акцепторным атомом Н и донорным атомом О гидроксильных групп макромолекул целлюлозы протекает по схеме [49, 54, 55]



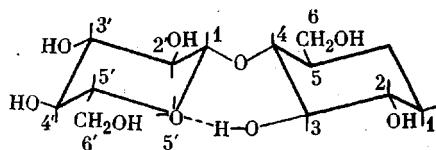
Однако ввиду малой донорности и акцепторности комплекса система обладает низкой растворяющей способностью и может переводить в раствор только регенерированную целлюлозу с низкой ММ. При добавлении такого сильного акцептора, как LiCl, растворяющая способность системы увеличивается [14].

Донорный растворитель — LiCl. Из большого числа исследованных донорных растворителей и солей максимальной растворяющей способностью по отношению к целлюлозе обладают только DMAA, МП и ГМФТА в сочетании с LiCl [14, 56–59]. LiCl является довольно жесткой кислотой Льюиса, поэтому взаимодействие его с донорными растворителями имеет более высокий порядок. Методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^7\text{Li}$  показано, что LiCl в растворе DMAA находится в диссоциированном состоянии [60–62]. Увеличение вязкости DMAA при добавлении к нему LiCl, сдвиг полос в спектрах и большие времена релаксации ядер ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^7\text{Li}$ ) свидетельствуют о том, что катионы  $\text{Li}^+$  координируют с электронодонорными атомами молекул DMAA, образуя комплексы ион-дипольного типа [61, 63]. Анионы  $\text{Cl}^-$  существуют в растворе в свободном состоянии.

Ион-дипольный характер взаимодействия наблюдается и на стадии взаимодействия комплекса с целлюлозой, при этом электронодонорный атом кислорода гидроксильной группы целлюлозы взаимодействует с комплексом DMAA –  $\text{Li}^+$ , а электроноакцепторный атом водорода – с ионами  $\text{Cl}^-$ .

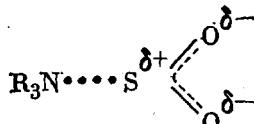
Исследование поведения сигналов гидроксильных протонов ЯМР  $^1\text{H}$  простейших моделей целлюлозы — метил- $\beta$ -D-целлобиозида и метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида в растворе DMAA — LiCl проведено в работе [64]. Отсутствие зависимости хим. сдвигов метил- $\beta$ -D-целлобиозидных гидроксильных протонов от концентрации LiCl в растворе, начиная с отношения моль LiCl : OH-группа, равного единице, свидетельствует о том, что гидроксильная группа целлюлозной модели связана в растворе только с одной молекулой LiCl.

Особенность данной системы заключается в том, что не все гидроксильные группы глюкозидных звеньев участвуют во взаимодействии с комплексом DMAA — Li $^+$ . Хим. сдвиги протона гидроксила OH(3) в отличие от хим. сдвигов других протонов при увеличении температуры раствора целлюлозы в DMAA — LiCl не изменяются. Такое специфическое поведение OH(3) гидроксильных групп связано с существованием внутримолекулярных водородных связей между OH(3)-гидроксилем и гетероциклическим атомом кислорода O(5') соседнего глюкозидного звена в соответствии со схемой



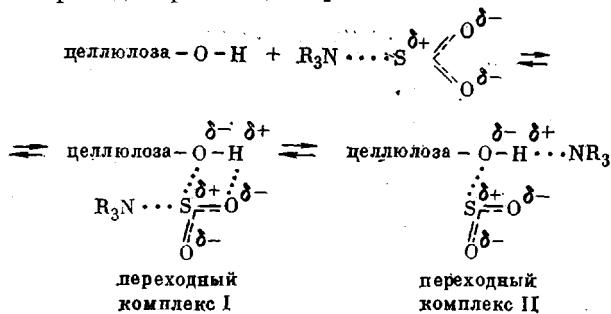
Внутримолекулярные водородные связи OH(3) .... O(5'), существующие в системе наряду с электронодонорно-акцепторными комплексами, образованными другими гидроксильными группами с комплексом DMAA — Li $^+$ , дополнительно увеличивают жесткость целлюлозных макромолекул в растворе. Данные относительно длин последовательностей внутримолекулярных водородных связей вдоль макроцепей отсутствуют.

**Системы, взаимодействующие с целлюлозой с образованием нестабильных производных. Амины — DMSO — SO<sub>2</sub>.** Амины взаимодействуют с SO<sub>2</sub> с образованием комплекса, который существует в равновесии с несвязанными молекулами [49]. Наиболее вероятно взаимодействие с целлюлозой комплекса



Мнения исследователей расходятся лишь в характере взаимодействия комплекса с целлюлозой. Согласно работе [65], с гидроксилами целлюлозы взаимодействует непосредственно комплекс; согласно работе [66], взаимодействие исходного комплекса с целлюлозой протекает только на первой стадии, далее происходит перераспределение компонентов комплекса. При этом положительно заряженный атом S молекулы DMSO подвергается нуклеофильной атаке кислорода гидроксильной группы целлюлозы, а функция аминов сводится к отрыву гидроксильного протона.

Филипп, в работах которого большое место уделено исследованию специфических взаимодействий в рассматриваемой системе, предлагает общую схему электронодонорно-акцепторного взаимодействия [67]



Предлагаемый механизм предусматривает образование химической связи S—O, однако спектроскопических данных, подтверждающих существование эфирной связи S—O, в литературе не приводится, и сульфат целлюлозы как стабильное производное выделен не был.

Растворяющая способность системы определяется также природой используемых аминов [68, 69]. При этом активность аминов изменяется в ряду NH<sub>3</sub> < первичные амины > вторичные амины > третичные амины. Основность первичных аминов и аммиака одинаковая, но поляризующее влияние нуклеофильных алкильных заместителей приводит к увеличению электронодонорных свойств первичных аминов по сравнению с аммиаком. Отсюда их более высокая реакционная способность как при образовании переходного комплекса I, так и в оттягивании гидроксильного протона при взаимодействии с целлюлозой в соответствии со структурой переходного комплекса II.

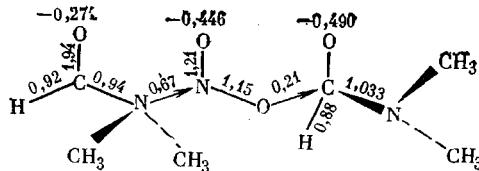
При переходе от первичных аминов к вторичным и третичным наблюдается инверсия растворяющей способности, обусловленная стерическими эффектами. Объемные лиганды вторичных и третичных аминов придают электронодонорно-акцепторному комплексу столь большие пространственные размеры, что проникновение его в высокоупорядоченные кристаллические области целлюлозы становится невозможным.

ДМФА — N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Относительно механизма растворения целлюлозы в системе ДМФА — N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в литературе существует два мнения. Согласно первому растворение протекает через образование нестабильных производных целлюлозы, согласно второму — по механизму прямого растворения. По данным работ [70—74], основную роль в образовании азотисто-кислых эфиров целлюлозы играет нитрозилнитратная форма четырехокиси азота [NO<sup>+</sup>][NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] и функция донорных растворителей сводится не только к связыванию выделяющейся азотной кислоты, но и к увеличению степени гетеролитической диссоциации N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Большой вклад в исследование системы ДМФА — N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — целлюлоза внесен советскими исследователями [75—78]. Ими показано, что молекулы N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> образуют с молекулами ДМФА электронодонорно-акцепторный комплекс. Исследование растворов целлюлозы в системе N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — ДМФА с помощью метода ЯМР <sup>13</sup>C позволило установить, что целлюлоза в растворе находится в сольватированном, химически не модифицированном состоянии [79].

Система N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — ДМФА является единственной, для которой не только показано существование электронодонорно-акцепторного комплекса, но с помощью квантово-химических расчетов электронной структуры изолированных молекул определено распределение электронной плотности на молекулах комплекса. Расчеты показали, что ДМФА из двух компонентов равновесной системы N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ⇌ 2NO<sub>2</sub> преимущественно связывает в молекулярный комплекс диоксид азота.

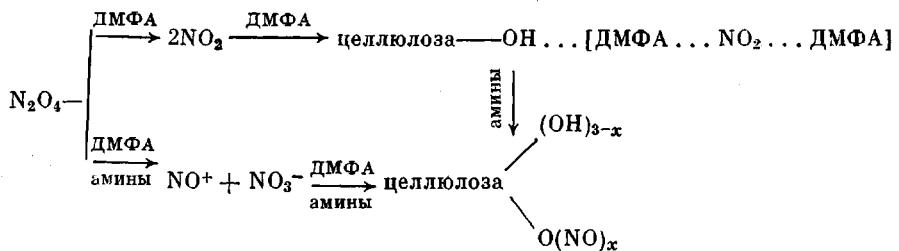
Исходя из того, что растворение целлюлозы происходит при мольном соотношении ДМФА : NO<sub>2</sub> = 2 : 1, были рассчитаны комплексы ДМФА : NO<sub>2</sub> состава 1 : 1 и 2 : 1. Из расчетов следует, что большой избыточный отрицательный заряд атома кислорода, связанного с атомом азота в комплексе состава 1 : 1, «перетекает» на атом кислорода карбонильной группы вновь присоединившейся молекулы ДМФА согласно схеме



В результате комплексообразования на карбонильной группе реализуется наибольшая электронная плотность, равная 0,490, т. е. существенно большая, чем в несвязанных молекулах ДМФА. Факт увеличения отри-

цательного заряда на электронодонорном центре комплекса в результате комплексообразования подтверждает справедливость предположений об увеличении донорности образующихся аддуктов за счет комплексообразования в других системах. Высокая электронодонорность комплекса, по-видимому, и является причиной эффективного взаимодействия с гидроксильными группами макромолекул целлюлозы.

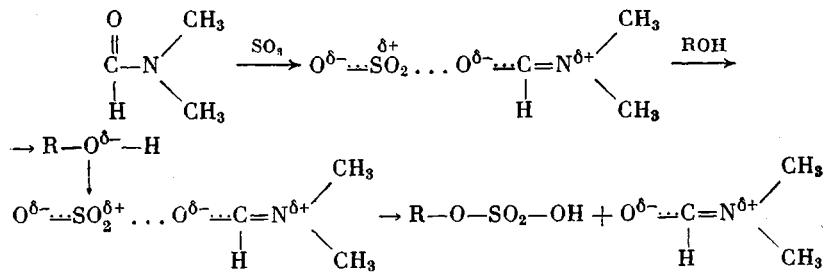
Возможно противоречия, существующие между концепциями, только кажущиеся и между двумя процессами (участием молекул четырехокиси азота в реакции электронодонорно-акцепторного комплексообразования и процессом гетеролитической диссоциации четырехокиси азота с образованием нитрозилнитратных ионов) существует равновесие, которое смещается в ту или иную сторону в зависимости от условий проведения процесса растворения. Так, в частности, при введении в систему сильных доноров-аминов удается сместить равновесие в сторону образования химических производных целлюлозы.



Выдвинутая гипотеза, бесспорно, требует дополнительных конкретных исследований.

**Системы, взаимодействующие с целлюлозой с образованием стабильных эфиров.** Системы, взаимодействующие с целлюлозой с образованием стабильных растворимых эфиров целлюлозы, не следует рассматривать как исключение в исследуемом ряду органических систем, так как стадии образования химических связей предшествует стадия электронодонорно-акцепторного комплексообразования.

ДМФА (ДМАА) –  $\text{SO}_3$ . Известно, что трехокись серы – сильный акцептор, взаимодействующий с диполярными растворителями с образованием электронодонорно-акцепторного комплекса, существование которого с помощью спектральных методов доказано в ряде работ [79]. Наибольшей растворяющей способностью обладает комплекс, полученный на основе  $\text{SO}_3$  и ДМФА. Исследование взаимодействия комплекса  $\text{SO}_3$  – ДМФА со спиртами позволило смоделировать этапы взаимодействия данной системы с целлюлозой – образование промежуточного комплекса и реакции этерификации, соответствующие схеме [80]

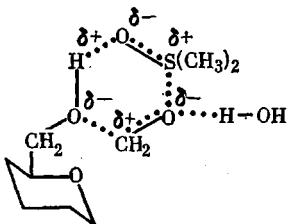


промежуточный комплекс.

Реакция этерификации протекает со степенью замещения, равной двум [7]. Образующийся сульфат целлюлозы стабилен к действию щелочей и воды, что существенно осложняет процесс регенерации целлюлозы.

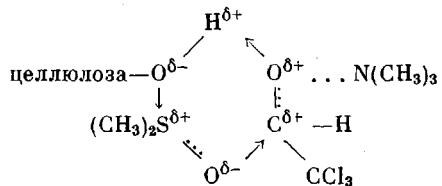
ДМСО – параформальдегид. Система ДМСО – параформальдегид взаимодействует с целлюлозой с образованием стабильных метилольпроизводных целлюлозы [81–83]. Установлено [84–86], что реакция этерификации протекает через стадию образования переходного комплекса

са, структура которого по аналогии с модельными комплексами имеет следующий вид:

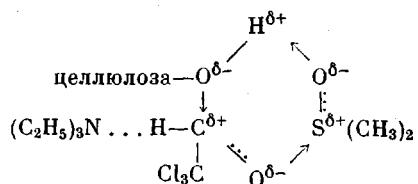


В образующемся шестичленном ненапряженном комплексе высокоактивный электронодонорный атом кислорода взаимодействует с протоном гидроксильной группы. Высвобождающийся вследствие разрыхления связи OH атом кислорода атакует молекулы формальдегида с образованием хим. связи.

**Донорные растворители — хлораль.** Смесь электронодонорного растворителя (ДМСО, ДМАА, МП) с 5% безводного хлорала расщепляет целлюлозу с очень низкой скоростью. Добавление малых количеств амина (пиридина [87] или триэтиламина [88, 89]) приводит к существенному ускорению процесса растворения. Активация процесса растворения аминами позволила [89] высказать предположение об участии молекул амина наряду с молекулами хлорала и ДМСО во взаимодействии с образованием комплексов структуры



или



Последующие исследования механизма растворения показали, что электронодонорно-акцепторное взаимодействие в системе ДМСО — хлораль — амин — целлюлоза инициирует взаимодействие более высокого порядка — образование химических связей [90].

Рассмотренные в обзоре свойства неводных растворяющих систем основного характера и особенно их взаимодействия с целлюлозой дают возможность заключить, что для эффективного взаимодействия с целлюлозой органические растворители должны обладать благоприятным комплексом полярных, основных и стерических свойств. Из индивидуальных органических соединений только N-оксиды третичных аминов обладают необходимым сочетанием этих свойств, обеспечивающим реализацию эффективного взаимодействия с целлюлозой.

Донорные свойства таких широко используемых диполярных аprotонных растворителей, как ДМСО, ДМАА, ДМФА, МП и ГМФТА, обеспечивают их взаимодействие с целлюлозой только на первой стадии — стадии набухания. И только при добавлении к ним акцепторных добавок различной природы реализуются комплексы, донорность и акцепторность которых выше, чем исходных компонентов, и достаточна для осуществления взаимодействий, способных переводить макромолекулы целлюлозы в раствор.

Анализ литературных данных о характере взаимодействия в системе целлюлоза — неводный растворитель подтверждает справедливость электронодонорно-акцепторного механизма взаимодействия целлюлозы с органическими растворяющими системами. Дальнейший поиск эффективных растворителей целлюлозы целесообразно проводить с учетом рассмотренного механизма.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Хим. волокна, 1980, № 2, с. 29.
2. Белоусов Ю. Я., Васильева Н. В., Платонов В. А., Куличихин В. Г., Петропавловский Г. А., Папков С. П. Хим. волокна, 1983, № 1, с. 32.
3. Herger G. L. Papier, 1979, B. 33, № 12, S. 562.
4. Matsazaki K., Valakaguo N. Sen-i Gakkaishi, 1982, v. 38, № 3, p. 40.
5. Leoni R. Tinctoria, 1981, v. 78, № 2, p. 33.
6. Hudson S. M., Cuculo J. A. J. Macromolec. Sci. Rev. Macromolec. Chem., 1980, v. 18, № 1, p. 1.
7. Mancier D., Vincendon M. Bull. Soc. Chim. France, 1981, № 7/8, p. 319.
8. Philipp B., Schleicher H., Wagenknecht W. Papier, 1979, B. 33, № 12, S. 552.
9. Turbak A. F. Tappi J., 1984, v. 67, № 1, p. 94.
10. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1983, с. 195.
11. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1974, с. 29.
12. Gordy W., Stanford A. G. J. Chem. Phys., 1941, v. 9, № 1, p. 204.
13. Arnett E. M., Mitchell E. J., Marty T. S. S. R. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, № 12, p. 3875.
14. Berger W., Philipp B., Schleicher H. In: Internat. Chemiefasertagung Internat. Man-Made Fibres Congress. Dornbirn (Austria). Österreichisches Chemiefaser-Institut, 1984, S. 1.
15. Smyth C. P. Dielectric Behaviour and Structure. N. Y.: Plenum Press, 1955, Ch. 8, p. 120.
16. Culvenor C. C. J., Phil Ph. D. D. Rev. Pure and Appl. Chem., 1953, v. 3, № 1, p. 83.
17. Katritzky A. R., Lagowski J. M. Chemistry of the Heterocyclic-N-oxides: Organic Chemistry. L.—N. Y.: Acad. Press, 1971, v. 19, p. 587.
18. Ochiai B. Aromatic Amine Oxides. Amsterdam — N. Y.: Elsevier Sci. Publ. Co., 1967, p. 8.
19. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. М.: Химия, 1968, с. 206.
20. Арбузов Б. А., Николаева А. Д., Ильязова Н. Р., Вульфсон С. Г., Верещагина А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 4, с. 709.
21. Johnson D. L. Nat. 3 447 939 (USA), 1969.
22. Franks N. F., Varga J. K. Pat. 4196282 (USA), 1980.
23. Philipp B., Schleicher H. Plaste und Kautschuk, 1983, S. 30, № 2, S. 65.
24. Куличихин В. Г., Голова Л. К., Кручинин Н. П., Романов В. В. IV Междунар. симпоз. по хим. волокнам.— Калинин, 1986, т. 2. 200 с. (Препринт/ВНИИСВ).
25. Chanzy H., Pequy A., Chaunis A., Monzie P. In: Tappi Conf. Papers 5th Internat. Dissolving Publ. Vien: Österreichische Verein. Zellst. und Papierchemiker, 1980, S. 105.
26. Chanzy H., Pequy A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 5, p. 1137.
27. Гонобоблев Л. Н., Петропавловский Г. А. Журн. прикл. химии, 1980, т. 53, № 10, с. 2309.
28. Куличихин В. Г., Белоусов Ю. Я., Платонов В. А., Васильева Н. В., Андреева О. Е., Коган Е. Г., Балашова О. Б., Папков С. П. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. семинара «Структура и реакционная способность целлюлозы и ее производных». Минск: Изд-во Белорус. ин-та, 1982, с. 27.
29. Коган Е. Г., Платонов В. А., Васильева Н. В., Балашова О. Б., Куличихин В. Г. Хим. волокна, 1984, № 4, с. 30.
30. Голова Л. К., Андреева О. Е., Куличихин В. Г., Белоусов Ю. Я., Папков С. П. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. совещ. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново: Ин-т неводных растворов АН СССР, 1984, с. 405.
31. Голова Л. К., Андреева О. Е., Васильева Н. В. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. конф. «Теория и практика формирования химических волокон». Мытищи: НПО «Химволокно», 1983, с. 10.
32. Балашова О. Б., Романов В. В., Белоусов Ю. Я. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. конф. «Теория и практика формирования химических волокон». Мытищи: НПО «Химволокно», 1983, с. 10.
33. Maia E., Pequy A., Perez S. Acta Crystallogr., 1981, v. 37, № 10, p. 1858.
34. Maia E., Perez S. Acta Crystallogr., 1982, v. 38, № 5, p. 849.
35. Chanzy H., Maia E., Perez S. Acta Crystallogr., 1982, v. 38, № 5, p. 852.
36. Caron L., Palenik G. J., Goligish E., Donohul J. Acta Crystallogr., 1964, v. 17, № 1, p. 102.
37. Петропавловский Г. А., Шек В. И., Волкова Л. А., Боярчук Ю. М., Денисов В. М., Кольцов А. И. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. семинара «Структура и реакционная

- способность целлюлозы, механизм растворения целлюлозы в неводных средах». Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1982, с. 9.
38. Schleicher H. Acta Polymerica, 1983, B. 34, № 2, S. 105.
  39. Philipp B., Schleicher H., Wagenknecht W. Zellstoff und Papier, 1973, № 11, S. 324.
  40. Гойхман А. Ш., Соломко В. П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев: Наук. думка, 1982, с. 70.
  41. Chanzy H., Noe P., Paillet M., Smith P. J. Appl. Polymer Sci. Appl. Polymer Symp., 1983, № 37, p. 239.
  42. Платонов В. А., Белоусов Ю. Я., Куличихин В. Г. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. семинара «Структура и реакционная способность целлюлозы, механизм растворения целлюлозы в неводных средах». Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1982, с. 7.
  43. Chanzy H., Nawrot S., Pequy A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 10, p. 1909.
  44. Иовлева М. М., Гойхман А. Ш., Бандурян С. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 803.
  45. Гойхман А. Ш., Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 1, с. 122.
  46. Turbak A. F., Hammer R. B., Davies R. E., Hergert H. L. Chem. Technol., 1980, v. 10, № 1, p. 51.
  47. Turbak A. F. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 1977, № 58, p. 56.
  48. Nakao O. Sen-i Kogyo, 1971, v. 4, № 1, p. 128.
  49. Philipp B., Schleicher H., Wagenknecht W. Chem. Technol., 1977, B. 7, № 11, S. 702.
  50. Philipp B., Schleicher H., Wagenknecht W. Cellulose Chem. Technol., 1978, B. 12, № 5, S. 529.
  51. Philipp B., Schleicher H., Wagenknecht W. Cellulose Chem. Technol., 1975, B. 9, № 3, S. 265.
  52. Gagnaire D., Vincendon M. J. Polymer Sci., 1980, v. 18, № 1, p. 13.
  53. Gagnaire D., Vincendon M. Bull. Soc. Chim. France, 1977, № 5/6, p. 479.
  54. Konza A., Schleicher H., Philipp B. Faserforsch. und Textiltechn., 1972, B. 23, № 2, S. 128.
  55. Philipp B., Laskowski J., Schleicher H. Faserforsch. und Textiltechn., 1975, B. 26, № 2, S. 89.
  56. Turbak A. F., El-Kafrawy A. Pat. 3027033 (BRD), 1981.
  57. Turbak A. F., McCormick C. L. Pat. 4278780 (USA), 1981.
  58. Диброва А. К., Иванов С. В., Прибытков В. А. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химия и физ.-хим. целлюлозы». Ташкент: Фан, 1982, т. 1, с. 10.
  59. Иванов С. В., Прибытков В. А., Диброва А. К., Папков С. П., Серков А. Т. Хим. волокна, 1983, № 1, с. 31.
  60. Turbak A. F., El-Kafrawy A., Snyder F. W., Auerbach A. B. Pat. 4302252 (USA), 1981.
  61. El-Kafrawy A. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 7, p. 2435.
  62. El-Kafrawy A. Lenzinger Ber., 1983, № 55, S. 44.
  63. McCormick C. L., Callais P. A., Hutchison B. H. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 1983, v. 24, № 2, p. 271.
  64. Gagnaire D., Vincendon M. J. Appl. Polymer Sci. Appl. Polymer Symp., 1982, № 37, p. 261.
  65. Hata K., Yokota K. Sen-i Gakkaishi, 1966, v. 22, № 4, p. 96.
  66. Hata K., Yokota K. Sen-i Gakkaishi, 1971, v. 26, № 9, p. 571.
  67. Philipp B., Schleicher H., Laskowski J. Faserforsch. und Textiltechn., 1972, B. 23, № 2, S. 60.
  68. Yamazaki S., Nakao O. Sen-i Gakkaishi, 1974, v. 30, № 4, p. 90.
  69. Nakao O. Pat. 7002413 (Japan), 1976.
  70. Williams H. D. Pat. 3323669 (USA), 1972.
  71. Schweiger R. G. Chem. and Ind., 1969, № 10, p. 296.
  72. Schweiger R. G. J. Organ. Chem., 1976, v. 41, № 1, p. 90.
  73. Clermont L. P. J. Polymer Sci., 1972, v. 10, № 6, p. 1669.
  74. Лайма Г. М., Шарков В. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 999.
  75. Гриншпан Д. Д., Капуцкий Ф. Н., Ермоленко И. Н., Гаврилов М. З. Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2, 1973, № 2, с. 81.
  76. Гриншпан Д. Д., Капуцкий Ф. Н., Ермоленко И. Н., Гаврилов М. З., Гольбрайх Л. С., Чернухина А. И. Хим. волокна, 1978, № 4, с. 48.
  77. Торгашева В. Н., Бильдюкович А. В., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 8, с. 632.
  78. Гриншпан Д. Д., Капуцкий Ф. Н., Ермоленко И. Н., Гаврилов М. З. Докл. АН БССР, 1971, т. 18, № 9, с. 828.
  79. Жбанков Р. Г., Козлов П. В., Пупко О. А. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. семинара «Структура и реакционная способность целлюлозы, механизм растворения целлюлозы в неводных средах». Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1982, с. 13.
  80. Wolfram M. L. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 81, № 6, p. 1764.
  81. Johnson D. C., Nicholson M. D. J. Appl. Polymer Sci. Polymer Symp., 1976, № 28, p. 931.
  82. Turbak A. F., Hammer R. B., Portnoy N. A. Pat. 4022631 (USA), 1974.
  83. James J. T., Hardastle S. U. Polymer, 1977, v. 18, № 2, p. 203.
  84. Seymour R. S., Johnson E. L. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 12, p. 3425.
  85. Gruber E., Grusser R. Cellulose Chem. Technol., 1978, B. 12, № 3, S. 345.

86. *Patton R. A., Gilbert R. D.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 21, № 3; p. 515.  
87. *Clermont L. P., Manery N. J.* Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 10, p. 2773.  
88. *El-Kafrawy A., Turbak A. F.* Lenzinger Ber., 1982, № 53, S. 36.  
89. *Okajima K.* Chemical Scripta, 1979, v. 13, № 4, p. 113.  
90. *El-Kafrawy A., Turbak A. F.* J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 7, p. 2447.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

**MECHANISM OF DISSOLUTION OF CELLULOSE  
IN NONAQUEOUS SOLVENTS**

**Golova L. K., Kulichikhin V. G., Papkov S. P.**

**S u m m a r y**

The relation between electron-donor properties of nonaqueous solvents and the character of their interaction with cellulose is analysed. The effective interaction is a result of the suitable combination of polar, basic and steric properties of solvents. The further search of new solvents should be done taking into consideration the mechanism of the electron-donor-acceptor interaction.