

УДК 541.64:547.458.539.3

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ В УСЛОВИЯХ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ (Обзор)

© 1994 г. С. З. Роговина\*, Т. А. Акопова\*\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук  
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

Поступила в редакцию 05.10.93 г.

Дан обзор работ, проведенных под руководством Н.С. Ениколопова, в которых показана принципиальная возможность получения ряда производных целлюлозы (щелочная целлюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, ацетаты целлюлозы) и хитина (хитозан, карбоксиметиловые эфиры хитина и хитозана) в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций. Осуществление реакций в таких условиях позволяет сократить расход реагентов, проводить процесс в отсутствие растворителей и значительно облегчить проблему очистки сточных вод.

### ВВЕДЕНИЕ

Самым распространенным в природе полисахаридом является целлюлоза, на втором месте находится хитин, содержащийся в панцирях ракообразных, насекомых, грибах.

Природная целлюлоза представляет собой один из наиболее широко используемых в промышленности крупнотоннажных полимеров при производстве искусственных волокон, пленок, а также в текстильной промышленности.

Большой интерес к хитину и его дезацетилированному производному хитозану обусловлен как пленко-, волокнообразующими свойствами этих полисахаридов, так и биологической активностью производных хитина и хитозана. Хитин и его производные являются перспективными материалами для использования в биотехнологических процессах с применением иммобилизованных ферментов, для создания ионообменных мембранных, используемых при ультрафильтрации и диализе, в качестве сорбентов и ионообменных смол. Комплексообразующая способность указанных полимеров и их производных, содержащих ионогенные группы, может быть использована для селективного извлечения из морской воды целого ряда металлов.

Одним из перспективных направлений модификации полисахаридов является предложенный академиком Н.С. Ениколоповым безотходный способ получения ряда производных целлюлозы и хитина путем осуществления реакций в твердой фазе в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций. При этом материал образца переходит в состояние пластического течения, причем степень деформации практически не ограничена.

Изучению разнообразных химических превращений в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций посвящен большой цикл работ, проведенных под руководством Н.С. Ениколопова (например, работы [1 - 3]). Основные результаты этих исследований суммированы в работе [4].

Характерными особенностями данных процессов являются следующие: 1) при протекании реакций в твердых веществах при высоких давлениях (до 5 ГПа) в сочетании с деформациями сдвига наблюдается чрезвычайно эффективное перемешивание и диспергирование реагирующих веществ до молекулярных размеров, требуемых для осуществления химической реакции, несмотря на то, что в исходном состоянии оба вещества представляют собой твердые порошки; 2) различные химические процессы протекают в таких условиях с крайне малыми значениями энергии активации, т.е. реакция, по-видимому, не требует термофлуктуационного подвода энергии.

Исследование пластического течения полимеров под давлением было проведено в ряде работ (например, работа [5]).

Исследование реакций модификации целлюлозы и хитина в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций проводили на аппаратуре двух типов: на наковальнях Бриджмена, позволяющих наряду с возможностью подвергать исследуемые твердые материалы сжимающему давлению в интервале 0.1 - 10 ГПа также воздействовать на них и сдвиговым напряжением; в двухшnekовых смесителях непрерывного действия, принцип работы которых основан на сочетании давления с деформациями сдвига.

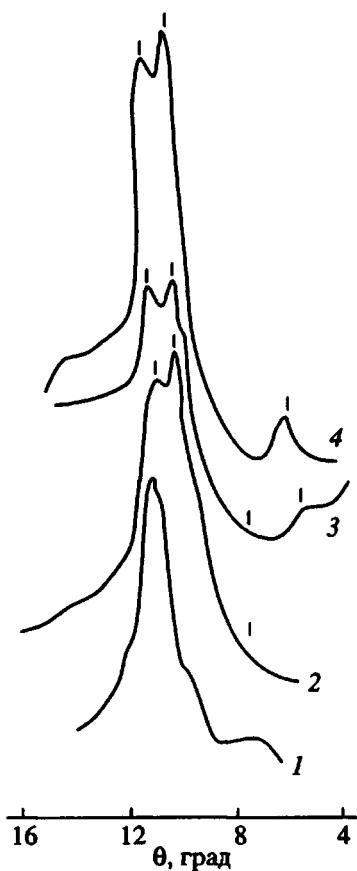


Рис. 1. Рентгенограммы регенерированной щелочной целлюлозы, полученной при начальном содержании щелочи в смеси 10 (1), 20 (2), 32 (3) и 60% (4).  $p = 1$  ГПа.

В этих условиях были получены три наиболее распространенных производных целлюлозы: щелочная целлюлоза, карбоксиметилцеллюлоза и ацетат целлюлозы, а также хитозан и некоторые его производные.

### ПОЛУЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Образование щелочной целлюлозы при действии концентрированных растворов едкого натра на целлюлозу (мерсеризация целлюлозы) является одной из основных стадий технологического процесса при получении вискозного волокна. В промышленности этот процесс осуществляют путем обработки листовой целлюлозы 18%-ным водным раствором NaOH при гидромодуле 20 - 40 (отношение объема жидкости к массе целлюлозы), исходя из необходимости полного и равномерного набухания целлюлозы [6]. Большой объем сточных вод значительно ухудшает экологические показатели данного процесса.

Поэтому возможность образования щелочной целлюлозы при взаимодействии с твердой щелочью в условиях совместного воздействия высо-

кого давления и сдвиговых напряжений представляет не только научный, но и практический интерес. В связи с этим важное значение приобретает вопрос о структурных изменениях в целлюлозе после пластического течения под давлением, исследованный в работе [7].

Известно [8], что при обработке целлюлозы, имеющей структурную модификацию целлюлозы I (Ц-I), растворами щелочей и последующей регенерации целлюлозы происходит образование целлюлозы со структурной модификацией целлюлозы II (Ц-II) вследствие изменения кристаллической решетки целлюлозы. Роль воды при мерсеризации водного раствора едкого натра сводится главным образом к разрушению в процессе набухания целлюлозы системы водородных связей и облегчению диффузии едкого натра. Очевидно, что при обработке целлюлозы твердой щелочью такой механизм не будет иметь места.

Тем не менее рентгеноструктурный анализ реакционной смеси, подвергшейся воздействию давления и сдвиговых деформаций на наковальнях Бриджмена, после отмычки непрореагировавшей адсорбированной щелочи изоамиловым спиртом и промывки щелочной целлюлозы водой (регенерация) показал существенное изменение дифракционной картины. При этом кристаллическая структура Ц-I с характерными пиками при  $\theta = 11^\circ$  и  $8^\circ$  разрушается и происходит образование кристаллической структуры Ц-II с характерными для нее рефлексами при  $\theta = 10^\circ$  и  $6^\circ$ .

На рис. 1 приведены рентгенограммы целлюлозы, регенерированной из щелочной целлюлозы, полученной при различных начальных содержаниях щелочи в смеси; отчетливо виден переход от структуры Ц-I при 10%-ном начальном содержании щелочи к четко выраженной структуре Ц-II при 60%-ном содержании щелочи. Этот факт согласуется с результатами, полученными при исследовании структурных переходов целлюлозы при обработке ее растворами щелочей различной концентрации.

Параллельно со структурными исследованиями щелочной целлюлозы были проведены исследования по оценке ее степени замещения  $\gamma$ . Оказалось, что величина  $\gamma$  зависит от начального содержания щелочи в смеси и возрастает с его увеличением, достигая максимального значения 60 - 70 при начальной концентрации щелочи 25 - 45%. Дальнейшее увеличение начальной концентрации щелочи приводит к некоторому падению  $\gamma$ , что связано, по-видимому, с блокированием щелочью гидроксильных групп целлюлозы. Изменение давления от 1 до 2 ГПа практически не влияет на изменения  $\gamma$ . Измерение степени полимеризации регенерированной целлюлозы показало, что она возрастает с повышением концентрации щелочи в смеси. По-видимому, увеличение на-

Таблица 1. Характеристики образцов КМЦ, полученных в условиях пластического течения при давлении 1 ГПа

Образец, №	Соотношение реагентов*	Растворимость, %	Степень замещения	Характеристическая вязкость, дL/г	$M \times 10^{-3}$
<b>Порошковая целлюлоза</b>					
1	1 : 0.5 : 1.05	77	0.39	0.47	13
2	1 : 1 : 2.1	93	0.74	0.81	27
3	1 : 1.5 : 3.15	91	0.94	0.68	21
<b>Хлопковая целлюлоза</b>					
4	1 : 0.5 : 1.05	71	0.35	0.26	5.7
5	1 : 1 : 2.1	76	0.51	0.38	10
6	1 : 1.5 : 3.15	97	0.88	0.32	7

\* Соотношение концентраций целлюлозы, монохлоруксусной кислоты и NaOH.

чального содержания щелочи приводит к уменьшению деструкции цепей целлюлозы в условиях сдвиговых деформаций.

Реакцию мерсеризации проводили также в двухшнековых смесителях непрерывного действия. При проведении мерсеризации предварительно измельченную листовую целлюлозу обрабатывали растворами щелочи при гидромодуле 2 - 3.5. Образующаяся щелочная целлюлоза в зависимости от исходной концентрации щелочи и величины гидромодуля различается по степени замещения гидроксильных групп, степени полимеризации и некоторым другим характеристикам.

Таким образом, воздействие сдвиговых напряжений и давления на смесь целлюлозы со щелочью позволяет получать щелочную целлюлозу с заданными характеристиками и улучшенными свойствами за счет повышения однородности продукта. Кроме того, использование минимального модуля ванны дает возможность исключить стадию удаления избытка раствора щелочи и тем самым сократить в 10 раз расход воды и в 3 раза уменьшить расход щелочи, что в значительной степени улучшает экологические показатели процесса.

### ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Среди многочисленных производных целлюлозы важное значение имеет карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). Водорастворимая КМЦ находит широкое применение в пищевой, косметической, фармацевтической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Обычно КМЦ получают при действии на целлюлозу монохлоруксусной кислоты в присутствии едкого натра в водной или водно-органической среде. При этом одновременно протекает побочная реакция омыления монохлоруксусной кислоты, снижающая эффективность ее исполь-

зования на ~50%. Интенсивность протекания этой реакции зависит от ряда факторов, в том числе от состава дисперсионной среды [6].

Изменение соотношения между обеими реакциями может быть осуществлено путем исключения из реакционной среды воды или другой дисперсионной среды, т.е. путем проведения процесса в твердой фазе в условиях сдвиговых деформаций, что и было продемонстрировано в работе [9].

Карбоксиметилирование целлюлозы проводили на двух образцах: хлопковой ( $M = 16.2 \times 10^4$ ) и порошковой ( $M = 8.4 \times 10^4$ ) целлюлозы.

В предварительных опытах порошковую целлюлозу, монохлоруксусную кислоту и щелочь брали в соотношениях 1 : 1 : 2.1; 1 : 0.5 : 1.05; 1 : 1.5 : 3.15; 1 : 1 : 1.05 и 1 : 1 : 0 (опыты 1 - 5 соответственно).

Поскольку Na-КМЦ даже с невысокой степенью замещения (0.25 - 0.50) растворяется в воде, сам факт растворимости образца является подтверждением образования КМЦ. Практически полностью растворимый продукт был получен в опытах 1 и 3. В опыте 2 продукт был частично растворим, а в опытах 4 и 5 полностью нерастворим. Нерастворимый осадок представлял собой непрореагировавшую целлюлозу и низкозамещенную КМЦ. Таким образом, в условиях пластического течения в отсутствие щелочи, а также при ее недостатке, как и при карбоксиметилировании в водной и водно-органических средах, практически не происходит образование КМЦ.

При использовании в качестве алкилирующего реагента натриевой соли монохлоруксусной кислоты, взятой в эквимолярном соотношении с целлюлозой, образуется КМЦ с растворимостью менее 50%.

Согласно данным о характеристике образцов КМЦ, полученных из порошковой и хлопковой целлюлозы при различных начальных соотношениях реагентов (табл. 1), выход КМЦ возрастает

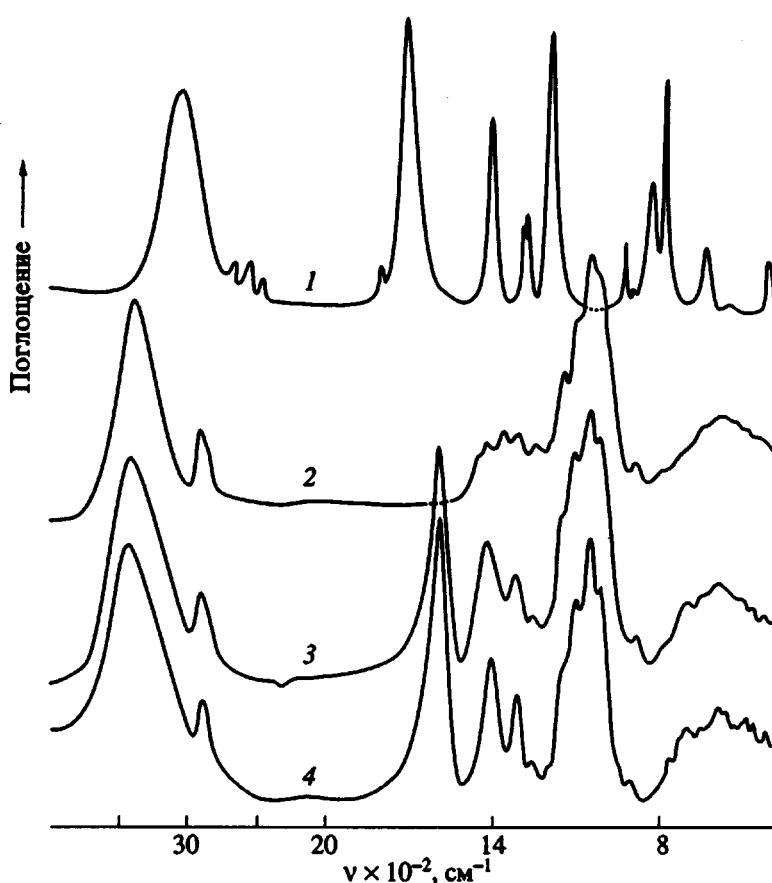


Рис. 2. ИК-фурье спектры ( $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ ) монохлоруксусной кислоты (1), порошковой целлюлозы (2) и образцов КМЦ, полученных в условиях пластического течения (3) и в промышленных условиях (4).

с увеличением начального содержания монохлоруксусной кислоты и щелочи в смеси. Симбатно изменяется степень замещения, достигающая значения 0.94. Степень полезного использования монохлоруксусной кислоты при данном способе получения КМЦ составляет 60 - 70% (по сравнению с 50% при обычном способе) и снижается с

увеличением содержания монохлоруксусной кислоты в исходной смеси.

Закономерно, что порошковая целлюлоза обладает повышенной реакционной способностью по сравнению с хлопковой, получаемая из нее КМЦ имеет более высокие значения степени замещения и растворимость. Кроме того, процесс характеризуется повышенной степенью полезного использования алкилирующего реагента.

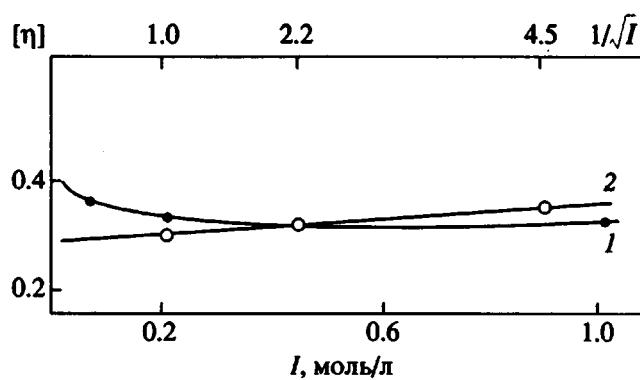


Рис. 3. Зависимость вязкости растворов КМЦ (степень замещения 0.83) от ионной силы раствора  $I$  (1) и  $1/\sqrt{I}$  (2).

Интересно отметить, что молекулярная масса КМЦ, полученной из порошковой целлюлозы, выше, чем молекулярная масса КМЦ, полученной из хлопковой, хотя начальная ММ хлопковой целлюлозы в 2 раза выше порошковой. КМЦ максимальной ММ образуется при соотношении реагентов  $1 : 1 : 2.1$ . Дальнейшее увеличение содержания монохлоруксусной кислоты и щелочи в исходной смеси приводит к некоторому падению ММ. При этом все препараты КМЦ, полученные твердофазным карбоксиметилированием в условиях пластического течения, имеют значительно более низкую ММ, чем КМЦ, полученная в условиях промышленного синтеза, что связано с сильным протеканием деструкционных процессов.

Как видно из рис. 2, спектры КМЦ, полученной в условиях пластического течения, и промышленной КМЦ практически совпадают, что свидетельствует об идентичности химической структуры этих полимеров.

Как известно, вязкость растворов полиэлектролитов зависит от величины ионной силы раствора. Влияние ионной силы на вязкость КМЦ изучена, в частности, в работе [10]. В этой работе были рассчитаны также параметры жесткости  $B$  для ряда полиэлектролитов, в том числе и для КМЦ.

С целью сопоставления поведения промышленных образцов КМЦ и КМЦ, полученной в условиях пластического течения, была исследована зависимость вязкости растворов КМЦ (степень замещения 0.88) от величины ионной силы раствора и от обратной величины корня квадратного из ионной силы  $I$  (рис. 3). Параметр  $B$  рассчитывали согласно формуле

$$B = \frac{S}{([\eta]_{0.1})^{1.3}},$$

где  $S$  находится из наклона прямой в координатах  $[\eta]_{0.1} - 1/\sqrt{I}$ , а  $[\eta]_{0.1}$  – вязкость раствора с ионной силой  $I = 0.1$ .

Вычисленное таким образом значение  $B$  равно 0.049, что сопоставимо со значениями  $B$  для КМЦ, приведенными в работе [10]. Этот факт указывает также на идентичность химического строения КМЦ, полученной в условиях пластического течения и промышленных образцов КМЦ.

### ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ацетаты целлюлозы используются при получении искусственного волокна, кинопленки, лаков, пластмасс, поэтому значение и масштабы производства ацетатов целлюлозы достаточно велики.

Обычно ацетилирование целлюлозы проводят при 35 - 40°C и модуле ванны 7 - 8 в течение 4 - 6 ч, используя в качестве ацетилирующего агента уксусный ангидрид, а в качестве катализатора кислоты, в частности серную кислоту.

Известно, что ацетаты целлюлозы высокой степени замещения не могут быть получены действием на целлюлозу уксусной кислоты. Основным фактором, препятствующим этерификации гидроксильных групп целлюлозы уксусной кислотой, является сильное межмолекулярное взаимодействие в твердой целлюлозе за счет образования водородных связей. Более полного ацетилирования целлюлозы уксусной кислотой можно достигнуть в тех случаях, когда взаимодействие между гидроксильными группами сильно ослаблено (например, ацетилирование в растворе или ацетилирование низкозамещенных эфиров целлюлозы).

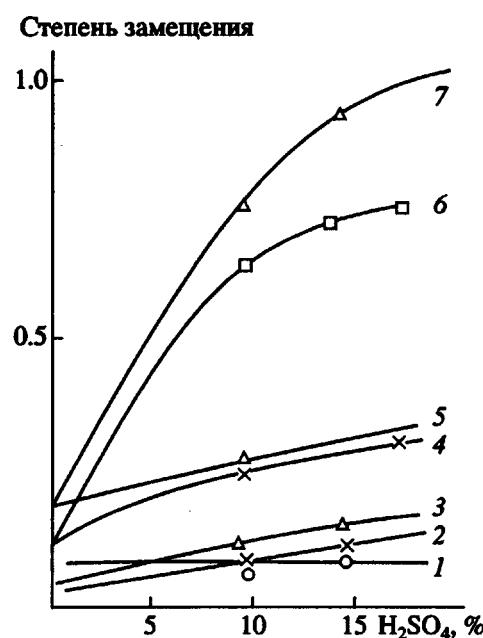


Рис. 4. Влияние концентрации  $H_2SO_4$  на степень замещения гидроксильных групп целлюлозы при ацетилировании в обычных условиях (продолжительность ацетилирования 4 ч,  $T = 20^\circ C$ ) (1 - 3) и в условиях пластического течения ( $p = 1$  ГПа) (4 - 7). 1, 5 – целлюлоза + 66%  $CH_3COOH$  (1 : 3); 2, 7 – целлюлоза + ледяная уксусная кислота (1 : 3); 3, 6 – целлюлоза + уксусный ангидрид (1 : 1.5); 4 – целлюлоза + ледяная уксусная кислота (1 : 1.5).

Кроме того, в работе [11] было установлено, что воздействие высокого статического давления приводит к увеличению подвижности атома водорода, участвующего в образовании водородной связи. Поэтому можно было ожидать повышения реакционной способности целлюлозы при ее взаимодействии с уксусной кислотой в условиях пластического течения под давлением.

Ацетилирование проводили следующими ацетилирующими агентами [12]: 66%-ной уксусной кислотой, ледяной уксусной кислотой и уксусным ангидридом. Кусочки целлюлозы смачивали ацетилирующим агентом и затем подвергали обработке при давлении 1 ГПа и комнатной температуре. Параллельно целлюлозу обрабатывали ацетилирующим агентом в течение 4 ч в обычных условиях. Реагенты брали в соотношении 1 моль целлюлозы к 1.5 и 3 молям уксусной кислоты или уксусного ангидрида. Процесс ацетилирования проводили как без катализатора, так и с использованием в качестве катализатора серной кислоты в количестве 9 и 14% от веса целлюлозы.

На рис. 4 приведена зависимость степени замещения по гидроксильным группам от концентрации  $H_2SO_4$  в смеси при ацетилировании целлюлозы различными ацетилирующими агентами в

Таблица 2. Характеристики хитозана, полученного экструзионным способом

Образец, №	Соотношение хитин : NaOH	Температура, °C	Степень дезацетилирования	Растворимость, %	$M \times 10^3$
1	1 : 3	120	0.09	5.0	6.05
2	1 : 3	180	0.63	62.0	4.70
3*	1 : 3	180	0.73	70.0	4.50
4	1 : 3	200	0.70	65.0	4.52
5	1 : 5	25	0.33	36.0	6.72
6	1 : 5	100	0.40	39.0	4.65
7	1 : 5	160	0.59	60.0	7.22
8	1 : 5	180	0.81	78.0	7.75
9*	1 : 5	180	0.90	87.0	6.00
10	1 : 5	200	0.98	90.0	4.30
11	1 : 10	25	0.12	5.0	4.06
12	1 : 10	50	0.27	8.5	4.23
13	1 : 10	100	0.43	46.0	6.00
14	1 : 10	160	0.76	77.0	7.00

\* Двукратная обработка реакционной смеси в экструдере.

нормальных условиях и в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций. Как видно, при проведении ацетилирования уксусной кислотой в нормальных условиях образуются ацетаты целлюлозы с низкой степенью замещения. При обработке целлюлозы уксусным ангидридом образуются ацетаты с более высокими значениями степени замещения.

При проведении процесса в условиях пластического течения под давлением наблюдаются более высокие, чем в условиях обычного опыта значения степени замещения при использовании всех ацетилирующих агентов. Как следует из рис. 4, при ацетилировании целлюлозы ледяной уксусной кислотой при концентрации катализатора  $[H_2SO_4] = 14\%$  образуются ацетаты со степенью замещения, близкой к единице.

### ПОЛУЧЕНИЕ ХИТОЗАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Хитин обладает меньшей реакционной способностью по сравнению с целлюлозой. Это связано с особенностями молекулярной и надмолекулярной структуры, наличием в хитине сильных водородных связей и менее активной поверхности. Нами было показано, что при размоле хитина и хитозана в среде растворителя в экструдере происходит частичное разрушение кристаллической структуры, что значительно повышает их реакционную способность в процессе этерификации и несколько снижает ММ.

Обычно хитозан получают путем обработки хитина концентрированными растворами щелочей при повышенных температурах. При этом

происходит отщепление ацетильных групп с образованием продукта дезацетилирования хитина – хитозана [13].

При всех имеющихся различиях известным способам получения хитозана присущи общие недостатки, а именно: использование большого избытка агрессивных дезацетилирующих смесей и, как следствие этого, необходимость утилизации сточных вод и обеспечение экологической чистоты процесса.

При экструзионном способе получения хитозана исходный хитин смешивали с порошкообразным гидроксидом натрия в соотношениях 1 : 3; 1 : 5; 1 : 10, а затем полученную реакционную массу подвергали совместному воздействию сдвиговых напряжений и давления в температурном интервале 25 - 200°C. Получаемая на выходе масса представляет собой хитозан с различной степенью дезацетилирования в зависимости от условий проведения процесса [14].

Полученные результаты по дезацетилированию хитина в условиях сдвиговых деформаций представлены в табл. 2.

Как видно, увеличение избытка NaOH способствует повышению степени дезацетилирования и растворимости получаемых продуктов. Для получения практически полностью дезацетилированного продукта с растворимостью 90% достаточным является пятикратный молярный избыток едкого натра, в то время как в известных в настоящее время способах получения хитозана используют не менее, чем 10 молей NaOH на 1 моль хитина.

Фактором, наиболее существенно влияющим на выход продукта, является температура. При

увеличении температуры от 25 до 200°C при молярном соотношении 1 : 5 степень дезацетилирования возрастает от 0.33 до 0.98. По-видимому, температурный интервал 180 - 200°C и пятикратный молярный избыток NaOH являются оптимальными параметрами проведения процесса для получения высоко дезацетилированного и практически полностью растворимого хитозана в принятом типе оборудования. Очевидно, что большой избыток щелочи приводит к блокированию реакционных центров хитина и тем самым уменьшает выход продукта, а в сочетании с высокой температурой вызывает возгорание реакционной смеси.

Следует отметить, что повышение степени дезацетилирования и растворимости продукта может быть достигнуто при увеличении времени пребывания реакционной смеси в экструдере (образцы 3 и 9).

ММ полученных образцов хитозана составляют  $\sim(4.0 - 8.0) \times 10^4$ . В общем случае падение ММ существенно зависит от температуры и с ее увеличением происходит более интенсивно. Значительное снижение степени полимеризации производных полисахаридов и других полимеров, полученных в условиях сдвиговых деформаций в сочетании с давлением и температурой, является общей закономерностью и обусловлено спецификой указанных воздействий. В ряде случаев, в частности при получении полимеров медицинского назначения, снижение ММ является желательным процессом.

Исследование образцов получаемого хитозана методом ИК-спектроскопии показало его идентичность хитозану, полученному традиционным методом, что свидетельствует об отсутствии побочных процессов, сопровождающих дезацетилирование. В спектре образца промышленного хитозана можно отметить большую относительную интенсивность полос Амид I и Амид II ( $\nu = 1650 - 1660$  и  $1550 \text{ см}^{-1}$  соответственно), что связано с его меньшей степенью дезацетилирования, так как указанные полосы в спектре исходного хитина наиболее интенсивны.

Интересными и перспективными для практического применения производными хитина и хитозана являются их карбоксиметиловые эфиры. Описан ряд способов получения карбоксиметиловых эфиров хитина и хитозана, однако эти методы в технологическом отношении не слишком удобны из-за длительности и многостадийности процессов, а также большого расхода реагентов. Работы по карбоксиметилированию хитина и хитозана экструзионным способом при одновременной обработке исходных полимеров твердой щелочью и растворомmonoхлоруксусной кислоты в изопропиловом спирте в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций показали возможность получения

образцов со степенью замещения 0.8 - 0.9 и растворимостью 50%.

Особый интерес представляет получение карбоксиметилового эфира хитозана из хитина без выделения промежуточного продукта. При этом к щелочному хитозану, полученному в экструдере из хитина твердофазным способом, добавляли расчетное количество monoхлоруксусной кислоты в изопропиловом спирте и проводили карбоксиметилирование в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций. Получение карбоксиметиловых эфиров хитина и хитозана с использованием предварительной активации исходных полимеров в экструдере позволяет достигать их большей растворимости в воде. Предлагаемая технология дает возможность значительно сократить длительность процесса карбоксиметилирования, снизить расход реагентов и обеспечить экологическую чистоту процесса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций целлюлоза и хитин претерпевают структурные превращения, приводящие к изменению их реакционной способности, что позволяет проводить реакции либо не идущие в обычных условиях (получение ацетатов целлюлозы ацетилированием уксусной кислотой), либо протекающие в твердой фазе в отсутствие растворителей (получение КМЦ и хитозана). Исходя из сказанного выше, можно сделать вывод о перспективности дальнейшего проведения работ в этом направлении и расширении круга изучаемых реакций. Целью указанных работ может являться создание экологически чистых промышленных процессов получения ряда производных целлюлозы и хитина на оборудовании, в котором реализуется принцип совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций в твердой фазе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Жаров А.А., Киссин Ю.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 3. С. 647.
2. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 1. С. 118.
3. Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Соловьев А.Б., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 11. С. 866.
4. Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 897.
5. Жорин В.А., Усиченко В.М., Будницкий Ю.М., Акутин М.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1889.
6. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. С. 48.

7. Роговина С.З., Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1255.
8. Иоелоеич М.Я., Веверис Г.П. // Химия древесины. 1983. № 2. С. 10.
9. Акопова Т.А., Роговина С.З., Вихорева Г.А., Жорин В.А., Гальбрайх Л.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 3. С. 182.
10. Smidsrod D., Hang A. // Biopolymers. 1971. P. 1213.
11. Hamann S.D., Linton M. // Australian J. Chem. 1975. V. 28. P. 2567.
12. Роговина С.З., Сахоненко Л.С., Жорин В.А., Трунова М.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 127.
13. Muzzarelli R.A.A. Chitin. Oxford: Pergamon Press, 1977.
14. Акопова Т.А., Роговина С.З., Вихорева Г.А., Зеленецкий С.Н., Гальбрайх Л.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 735.

## Modification of Polysaccharides under Shear Strain (Review)

S. Z. Rogovina\* and T. A. Akopova\*\*

\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosyginaya 4, Moscow, 117977 Russia

\*\*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

**Abstract** – This paper reviews the works in polysaccharide chemistry conducted under the scientific supervision of Academician N.S. Enikolopov. In those studies, the principle feasibility of preparing cellulose derivatives (alkali cellulose, carboxymethylcellulose, cellulose acetates) and chitin (chitosan, carboxymethyl ethers of chitin and chitosan) under the combined action of high pressure and shear strain was demonstrated. Performing the process in these conditions reduces the consumption of reagents, allows conducting the reaction in solvent-free media, and significantly reduces the problems associated with waste water treatment.