

УДК 541.64:547.458:546.175-323

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ ОКИСЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

© 1995 г. Е. В. Герт, М. В. Шишонок, О. В. Зубец, В. И. Торгашов, Ф. Н. Капуцкий

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем  
Белорусского государственного университета  
220080 Минск, ул. Ленинградская, 14

Поступила в редакцию 23.05.94 г.

На примере получения окисленных порошковых форм целлюлозы в азотнокислой среде показана возможность эффективного использования многофункциональности окисных соединений азота по отношению к целлюлозе. Предактивация нативной целлюлозы азотной кислотой позволяет значительно повысить скорость, глубину и равномерность последующего окисления в среде этой же кислоты. О осуществление одностадийного режима, при котором инициирование окислительного превращения достигается не традиционным введением в систему нитрита натрия, а повышением температуры, позволяет совместить во времени процессы окисления волокна и его деструкции до состояния порошка. Высокой скорости окисления, обусловленной предактивацией, может сопутствовать большая глубина гидролитического распада волокна, поникающего выход конечного продукта. Установлены взаимосвязанность протекания этих процессов и возможность нахождения приемлемого режима процесса путем температурно-концентрационного регулирования. Отмечены особенности фазовой структуры полученных образцов, проведена их химическая, морфологическая, гранулометрическая характеристика.

Продукт окисления целлюлозы по шестому С-атому глюкопиранозного цикла, названный Роговиным монокарбоксилцеллюлозой, представляет ценность для изготовления лекарственных препаратов [1], тонкой очистки и разделения веществ [2]. Его получали и использовали главным образом в традиционной волокнистой форме. Перевод волокнистой формы в порошковую усиливает присущие монокарбоксилцеллюлозе гемостатический, бактерицидный и ионообменный эффекты, способность рассасываться в тканях живого организма [3], а также открывает возможности получения медицинских и косметических средств в виде кремов, паст, золей, присыпок [4]. Порошковая окисленная целлюлоза (**ПОЦ**) принадлежит к числу относительно дорогостоящих препаратов [2].

Традиционные способы избирательного окисления целлюлозы базируются на обработке ее газообразным или растворенным в углеводородах оксидом азота(IV) [1, 4]. Предложено также использовать 60 - 65%-ную  $\text{HNO}_3$  в сочетании с нитритом натрия, добавка которого обеспечивает генерацию в системе диоксида азота, катализирующего окислительный процесс [3, 5]. Таким путем за ~30 ч при нормальной температуре удается достичь значительной степени окисления целлюлозы (12 - 14 мас. % COOH-групп)<sup>1</sup> [3, 5].

<sup>1</sup> При окислении шестого С-атома всех ангидроглюкозных звеньев содержание групп COOH составляет 25.57 мас. %.

Окисленное волокно после отжима от избытка реакционной среды и введения в реактор соответствующего количества воды переводят в порошкообразное состояние посредством частичного гидролиза образующейся разбавленной  $\text{HNO}_3$  при температуре кипения [3]. Эту схему получения ПОЦ относят к числу наиболее совершенных, так как в окислении и диспергировании волокна участвует один и тот же реагент. Необходимо отметить преимущества гидролитического диспергирования целлюлозы перед механическим, заключающиеся в достижении высокой степени однородности, стабильности и чистоты ПОЦ, что важно для ее биомедицинского применения [3].

Упомянутые выше окисные соединения азота являются по отношению к целлюлозе универсальными реагентами с точки зрения способности разнообразно преобразовывать ее как в химическом, так и в чисто структурном аспектах [6, 7]. Принцип многофункциональности окисных соединений азоталожен нами в основу усовершенствования технологии процессов, протекающих с их участием, и повышения качества конечных продуктов.

Целенаправленное комбинирование различных проявлений оксида азота(IV) и  $\text{HNO}_3$  в конкретных процессах переработки целлюлозы позволило предложить рациональные пути получения практически важных материалов, превосходящих по качеству типовые аналоги [8 - 13].

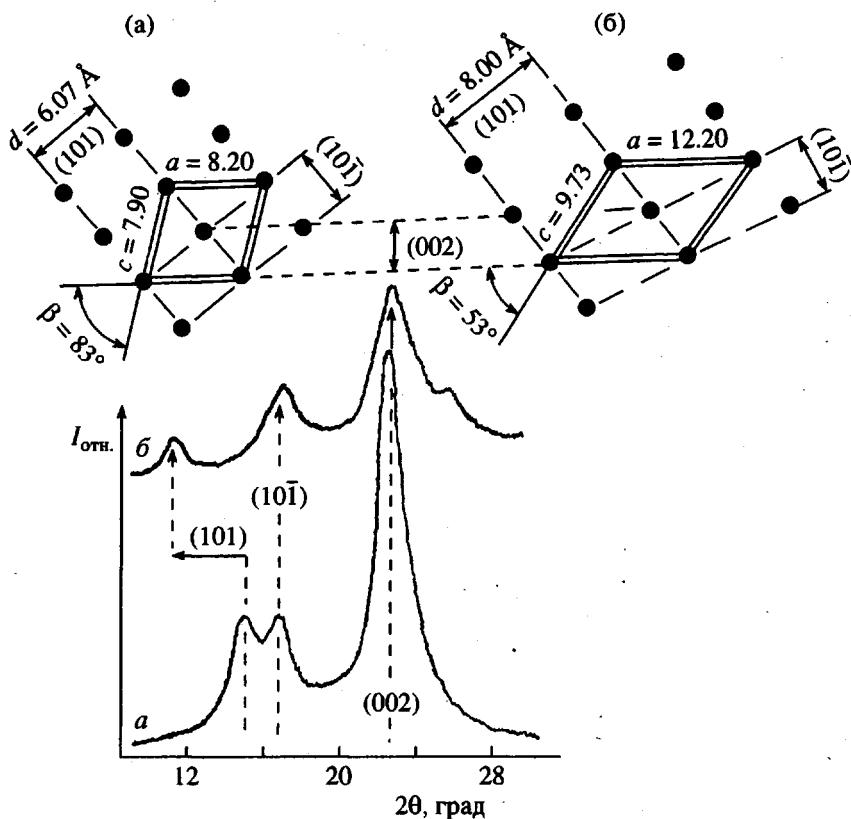


Рис. 1. Элементарные ячейки целлюлозы I (а), СК (б) и соответствующие им рентгенодифрактограммы (прибор ДРОН-2.0,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, кварц-монохроматор).

При окислении целлюлозы в азотнокислой среде имеется возможность полезно использовать способность  $\text{HNO}_3$  образовывать с целлюлозой в определенных условиях аддитивное соединение за счет внутрекристаллитного набухания [6, 7]. Согласно работе [14], нитрование целлюлозы происходит только под действием псевдоформы  $\text{HNO}_3$  ( $\text{HO}-\text{NO}_2$ ), присутствующей в кислоте концентрации выше ~70%. В растворах до концентрации ~60% вся  $\text{HNO}_3$  находится в виде тригидрата, оказывающего на целлюлозу главным образом окислительно-деструктирующее действие. Вблизи 70%-ной концентрации образуется моногидрат, характеризующийся экстремальными физическими свойствами. Например, максимальные вязкость и температура кипения соответствуют  $\text{HNO}_3$  концентрации 68.4% [15]. Результатом взаимодействия смеси такого состава с целлюлозой является формирование аддитивного соединения, названного по имени первооткрывателя соединением Кнекта (СК) [16].

Анализируя работу [16] по рентгенодифракционному исследованию СК, легко (с учетом современных представлений [17]) прийти к выводу, что  $\text{HNO}_3$  внедряется в кристаллиты нативной целлюлозы (рис. 1а) между плоскостями (101) пространственной решетки, в направлении нормали к

которым межмолекулярные взаимодействия наиболее слабы. В результате “раздвижки” этих плоскостей и стехиометрического “закрепления” кислоты на макромолекулах формируется отвечающая набухшему состоянию новая кристаллическая фаза с более объемной ячейкой (рис. 1б) и индивидуальной рентгенограммой.

Очевидно, что это новое структурное состояние должно превосходить исходное по активности в процессе получения ПОЦ, поскольку компонент, непосредственно участвующий в окислении и деполимеризации целлюлозы, оказывается включенным в ее кристаллическую решетку. Логично ожидать в этом случае повышения равномерности окисления волокна. Заторможенность и незавершенность многих гетерогенных превращений целлюлозы связана прежде всего с трудностью или неспособностью проникновения реагента в кристаллиты. Это относится и к набуханию целлюлозы в  $\text{HNO}_3$ , реализация которого в полной мере требует довольно точного соблюдения определенных условий. Величина внутрекристаллитного набухания сильно зависит от степени совершенства кристаллической структуры целлюлозы и концентрации  $\text{HNO}_3$ , несмотря на узость концентрационного интервала (~66 - 69%), в котором этот процесс осуществим (выше 69%-ной

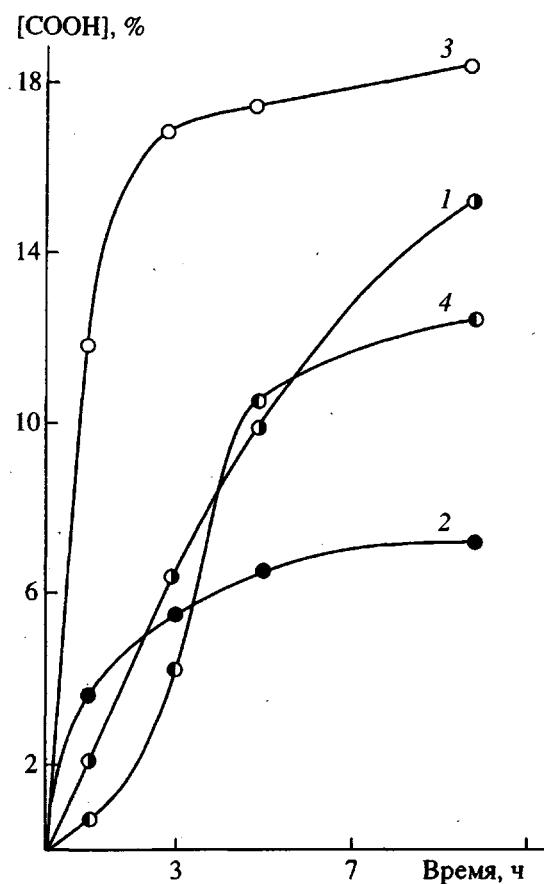


Рис. 2. Кривые накопления карбоксильных групп при окислении: 1 – СК 60%-ной  $\text{HNO}_3$  при 18°C в присутствии  $\text{NaNO}_2$ ; 2 – целлюлоза I 55%-ной  $\text{HNO}_3$  при 70°C; 3, 4 – СК 55%-ной  $\text{HNO}_3$  при 70 (3) и 50°C (4).

концентрации идет нитрование). В случае целлюлозы с относительно крупными и малодефектными кристаллитами (хлопковой, льняной) полная трансформация исходной решетки в решетку СК возможна при комнатной температуре лишь под действием кислоты не ниже 68%-ной концентрации [7].

Рассмотренные закономерности указывают на целесообразность предактивации целлюлозы в условиях, обеспечивающих формирование СК. Эффективность этого приема была апробирована прежде всего в известном режиме окисления системой  $\text{HNO}_3\text{-NaNO}_2$  [3, 5]. Исходным материалом служили волокна очищенного и отбеленного льна (97%  $\alpha$ -целлюлозы, степень полимеризации 1770), обладающие, согласно хорошо разрешенной дифрактограмме (рис. 1а), довольно крупными и совершенными кристаллитами. Предактивация волокон заключалась в пятиминутной обработке при комнатной температуре 68.5%-ной  $\text{HNO}_3$ , благодаря чему подвергаемый окислению материал характеризовался дифрактограммой СК (рис. 1б). Кривая 1 на рис. 2 отражает ход его

окисления 60%-ной  $\text{HNO}_3$  в присутствии  $\text{NaNO}_2$  (1.4 г на 1 г целлюлозы) при 18°C на протяжении 10 ч. За исключением операции предактивации данные условия реагирования те же, что и в работе [3]. Как видно, во всем изученном временном интервале накопление карбоксильных групп проходит с практически постоянной скоростью, что позволяет говорить о равномерности окисления в объеме волокна. За 10 ч образуется 15.1% групп COOH. По данным работ [3, 5] для достижения такой глубины окисления целлюлозы требуется более чем 30 ч. Окисленный при 18°C материал сохраняет исходную волокнистую форму при некотором увеличении массы в результате реакции. Для перевода волокна в порошковое состояние необходима, как и в работе [3], дополнительная обработка.

Инициирование окислительного превращения за счет повышения температуры позволяет отказаться от использования  $\text{NaNO}_2$ , совместить процессы окисления и деградации волокна, ликвидировав тем самым отдельную стадию частичного гидролиза, включающую непростую в технологическом отношении операцию отжима окисленной волокнистой массы от избытка токсичной и агрессивной окисляющей среды. В одностадийном варианте температура реакции и концентрация кислоты должны быть сбалансированы так, чтобы при достаточно высокой скорости окисления целлюлозы исключалось чрезмерное стимулирование реакций гидролиза и нитрования, также весьма чувствительных к температурному и концентрационному факторам. Несоблюдение этого соответствия приводит к снижению выхода ПОЦ и “загрязнению” ее нитрогруппами выше допустимой нормы (для применения в медицине пригоден препарат с содержанием связанныго азота в пределах 0.7% [18]).

В серии экспериментов по изысканию приемлемого одностадийного режима получения ПОЦ из льняной целлюлозы в обычном структурном состоянии наилучшие результаты соответствовали осуществлению процесса в 55%-ной  $\text{HNO}_3$  при 70°C и гидромодуле 15 мл/г (рис. 2, кривая 2). Как видно, характер процесса типичен для гетерогенных превращений целлюлозы, глубина протекания которых ограничивается низкой доступностью кристаллической “компоненты” волокна. Рентгеновская степень кристалличности использованных волокон, определенная по любой из общепринятых для целлюлозы методик, около 80%. В данном материале за 10 ч взаимодействия накапливается всего лишь 7.4% групп COOH. Выход слабоокисленной порошковой массы такой же (83%), как и выход химически неизменной макрокристаллической целлюлозы при обычном гидролизе волокна разбавленной (~2.5 N), кипящей минеральной кислотой до “предельной” степени полимеризации, зависящей от размеров кристаллитов.

Очевидная корреляция этих величин между собой и со степенью кристалличности свидетельствует о доминирующем влиянии структурного фактора на глубину протекания как окислительного, так и гидролитического превращений. Невысокая степень окисления, носящего наверняка поверхностный характер, ограничивает области применения полученной таким путем ПОЦ. Согласно работе [18], для использования в медицинских целях пригодны препараты, содержащие не менее 9% групп COOH.

Скорость и глубина окисления в этих же условиях аддитивного соединения целлюлозы с  $\text{HNO}_3$ , резко возрастают (рис. 2, кривая 3). Уже через 1 ч содержание групп COOH составляет 11.9%, а после 10 ч – 18.3%. Однако высока и скорость гидролиза, исключающего в этом случае приемлемый выход окисленного порошкового продукта. Он равен 48% после 1 ч взаимодействия и всего лишь 20% через 10 ч. Высокие скорость и степень гидролитического расщепления макромолекул стимулируют протекание окислительного превращения, так как продукты гидролиза выполняют восстановительную функцию, дополнительно (помимо температуры) способствуя образованию в системе оксидов азота [19]. Большая часть окисляемого материала претерпевает глубокий гидролиз и переходит в раствор в начальной стадии процесса, активно усиливая окислительные превращения. В результате основная масса групп COOH (~17%) накапливается за первые 3 ч с почти постоянной высокой скоростью, после чего скорость окисления резко понижается и дальнейшие 7 ч взаимодействия вносят незначительный вклад в развитие окислительного процесса. В уменьшении скорости окисления и гидролитического расщепления просматривается синхронность. Медленная стадия соответствует доокислению относительно небольшого количества материала со структурной организацией, обеспечивающей гидролитическую устойчивость. В целом же повышение доступности структуры исходного волокна за счет предактивации столь велико, что при 70°C основная масса макромолекул оказывается подверженной глубокому гидролитическому расщеплению. Высокая скорость и степень окисления активированной целлюлозы достигается при 70°C в ущерб выходу конечного продукта.

Энергия активации реакции гетерогенного кислотного гидролиза целлюлозы довольно велика (~150 кДж [20]), поэтому скорость данной стадии находится в сильной зависимости от температуры. Например, при понижении температуры на 20°C выход окисленной порошковой массы после 10 ч обработки СК равен 80%. Соответственно понижаются скорость и глубина окисления, поскольку стимулирующие его факторы ослаблены (рис. 2, кривая 4). Заторможен-

ность окислительного превращения наблюдается не только на конечной стадии взаимодействия, как в предыдущих случаях, но и в самом его начале, что, вероятно, связано с медленным накоплением в системе при 50°C необходимого количества диоксида азота, т.е. с автокатализическим характером процесса. Тем не менее глубина окисления СК при 50°C значительно больше, чем обычной целлюлозы при 70°C. Содержание групп COOH после 5 ч реакции равно 10.5%, а после 10 ч – 12.3% (ср. кривые 2 и 4 на рис. 2). Данные условия взаимодействия вряд ли являются оптимальными, но очевидно, что температурно-концентрационное регулирование позволяет подобрать режим, обеспечивающий достаточно высокую степень окисления СК при хорошем выходе ПОЦ.

К числу важных причин, обусловливающих наблюдаемые отличия процесса окисления СК в рассмотренных экспериментах, следует отнести и характер изменения доступности субстрата в процессе реагирования. Окисление СК приходило в среде  $\text{HNO}_3$  меньшей концентрации, чем та, которая необходима для его формирования. Уже в силу только концентрационного градиента должен иметь место постепенный распад СК. Повышение температуры, изменение химического состава макромолекул, их деструкция и другие факторы также должны влиять на этот процесс. Надо полагать, что относительно высокая устойчивость СК в 60%-ной  $\text{HNO}_3$  при нормальной температуре создает условия для протекания окисления с приблизительно постоянной скоростью во всем изученном временном интервале (рис. 2, кривая 1). Тем не менее, согласно данным рентгенодифракционного анализа полученных порошковых форм, структурное преобразование СК, независимо от условий взаимодействия, в конечном счете одно и то же, хотя и неадекватно традиционному.

Известно, что при разложении СК водой всегда имеет место эффект, подобный мерсеризации, т.е. образуется целлюлоза II [6, 7]. В данном случае систему, где формировалось СК (68.5%-ная  $\text{HNO}_3$ ), разбавляли относительно небольшим количеством воды для понижения концентрации кислоты до требуемого уровня (55 - 60%), после чего создавали условия, стимулирующие окисление. На дифрактограммах образцов ПОЦ, полученных на основе СК (рис. 3, кривые 2 - 4), отсутствуют признаки отражений, характерные для целлюлозы II. По угловому положению рефлексов эти дифрактограммы можно отнести к частично декристаллизованной целлюлозе I, допустив, что из-за низкой степени структурной организации рефлексы (101) и (10 $\bar{1}$ ) не разрешаются. Причину неразрешенности логично было бы аргументировать преимущественным окислением макромолекул кристаллитов в направлении

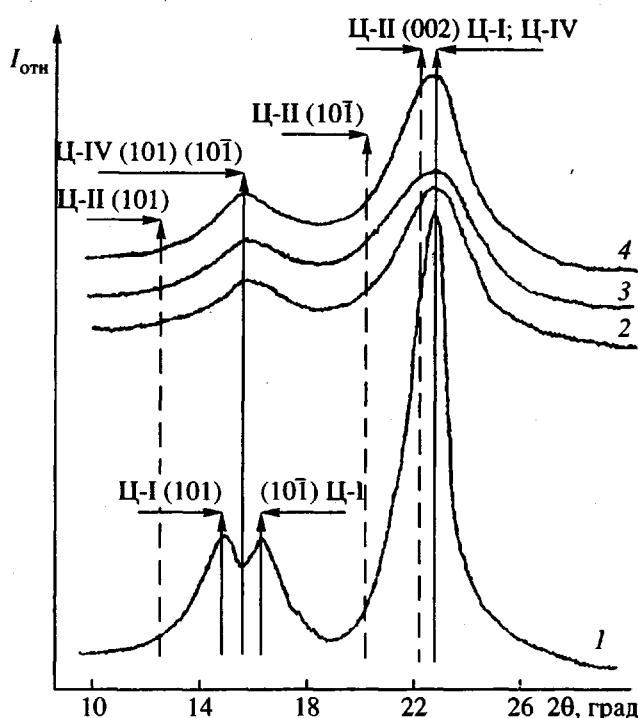


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы образцов ПОЦ с содержанием карбоксильных групп 7.4 % (1), 15.1 % (2), 18.3 % (3) и 12.3 % (4). Ц – целлюлоза. Условия указаны в таблице.

внедрения  $\text{HNO}_3$ , т.е. в межплоскостных "слоях" решетки (101).

Нарушение регулярного строения макромолекул в результате карбоксилирования должно отразиться прежде всего на этом семействе плоскостей. Однако возможность регенерации из СК (равно как и из щелочной целлюлозы) нативной структурной формы (целлюлоза I) в чистом виде неизвестна и противоречит существующим представлениям. Поэтому, вероятнее всего, в рассмотренных условиях взаимодействия структура СК трансформируется в структуру целлюлозы IV. При очень близких значениях длин ребер элементарные ячейки полиморфов целлюлозы I и целлю-

лозы IV отличаются значением угла  $\beta$  (рис. 1а), который у целлюлозы IV составляет  $90^\circ$ . Из-за вытекающего отсюда равенства межплоскостных расстояний (101) и (101) в решетке целлюлозы IV на ее рентгенограмме отсутствует дуплет в области  $2\theta = 14^\circ - 17^\circ$ , а положение рефлексов (002) у обеих модификаций практически совпадает (рис. 3). Ранее целлюлоза IV была получена нами при рекристаллизации аморфной (высажденной из раствора) целлюлозы через стадию образования лабильного азотистокислого эфира и последующего разложения в парах кипящей воды [6]. Возможно, что формирование данной, редко встречающейся модификации является одной из характерных черт процессов структурной перестройки целлюлозы под действием окисных соединений азота.

Образцу ПОЦ, полученному без предактивации, соответствует четкая дифрактограмма целлюлозы I (рис. 3, кривая 1). Его кристалличность несколько выше, чем у исходной целлюлозы, что обусловлено поверхностным характером окисления кристаллитов и закономерным возрастанием структурной упорядоченности в результате частичного гидролиза волокна. Структурная упорядоченность образцов ПОЦ, полученных на основе СК, напротив, невысока. Их дифрактограммы размыты тем сильнее, чем выше содержание карбоксильных групп. Следовательно, окисление макромолекул в кристаллитах в данном случае является не только поверхностным. Эти образцы нацело растворяются в 0.1 N NaOH с образованием устойчивого золя. Растворимость в разбавленной щелочи ПОЦ, полученной без предактивации, составляет лишь 55% из-за меньшей глубины окисления и неравномерности его протекания.

В ИК-спектрах образцов (прибор "Specord IR-75") помимо интенсивной полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  карбоксильной группы ( $1740 \text{ cm}^{-1}$ ) отсутствуют отчетливые признаки появления иных функциональных групп, что подтверждают результаты химических анализов (таблица). Суммарное содержание карбонильных групп (в пределах 2%) является обычным для целлюлозы, окисленной преимущественно по шестому С-атому [18].

Некоторые показатели образцов ПОЦ, полученных в различных условиях десятичасового реагирования

Исходная структурная форма целлюлозы	Реакционная среда	$T, ^\circ\text{C}$	Выход ПОЦ, %	Содержание, %			Средняя длина частиц, мкм
				СООН-групп	СНО-групп	связанного азота	
Целлюлоза I	55%-ная $\text{HNO}_3$	70	83	7.4	1.9	0.30	76
СК	60%-ная $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_2$	18	76*	15.1*	1.7*	0.46*	45*
СК	55%-ная $\text{HNO}_3$	70	20	18.3	1.4	0.37	23
СК	То же	50	80	12.3	1.5	0.28	123

\* Данные после гидролиза окисленного волокна 2.5 N  $\text{HNO}_3$  при  $100^\circ\text{C}$  в течение 10 мин.

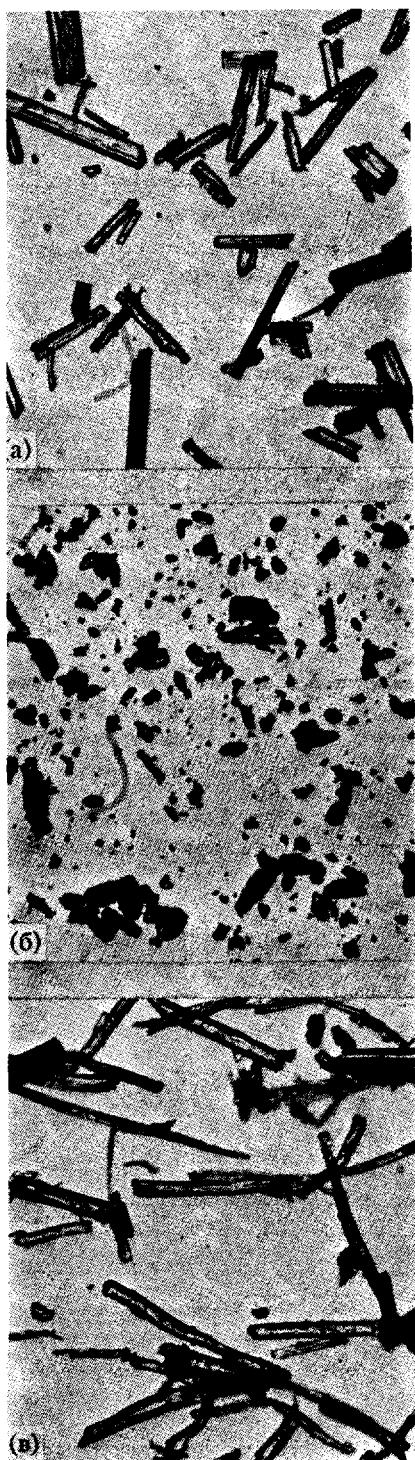


Рис. 4. Оптические микрофотографии частиц ПОЦ с содержанием карбоксильных групп 7.4% (а), 18.3% (б) и 12.3% (в).  $\times 142$ . Прибор Биолам И.

Невелико ( $<0.5\%$ ) и содержание связанного азота, особенно у образцов, полученных в среде 55%-ной  $HNO_3$ .

Основными морфологическими элементами окисленной и деструктированной целлюлозы

являются стержнеподобные частицы в виде обрывков волокна (рис. 4). Их однородность по ширине значительно выше, чем по длине. Средняя длина (определялась по 100 замерам, таблица) сильно зависит от условий реакции и структурного состояния вступающего в реакцию материала. Частицы образцов, полученных на основе СК (рис. 4б, 4в), отличаются от частиц, полученных без предактивации (рис. 4а), менее строгой огранкой, большей склонностью к агрегации, низкой устойчивостью к механическим воздействиям в сухом и влажном состояниях. Последнее обстоятельство позволяет легко достичь высокой степени дисперсности непосредственно в процессе отмыки порошка от  $HNO_3$  и при необходимости завершать этот процесс образованием однородной коллоидной дисперсии, консистенции пасты или мази с водно-органической (этанол, глицерин, ацетон и т.д.) дисперсионной средой.

Приведенные результаты достаточно убедительно указывают, по нашему мнению, на эффективность использования способности целлюлозы и  $HNO_3$  к аддуктообразованию при получении окисленных порошковых форм целлюлозы в азотнокислой среде. В заключение отметим, что применение в качестве основного реагента газообразного оксида азота(IV) открывает в этом отношении более широкие перспективы. С его участием, в рамках "компактной", замкнутой технологической схемы, возможно получение большого ассортимента высококачественных целлюлозных порошковых материалов, включая аморфные.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л. Лекарственные препараты на основе производных целлюлозы. Минск: Университетское, 1989. С. 83.
2. Biochemicals Organic Compounds for Research and Diagnostic Reagents. St. Louis: Sigma Chemical Company, 1992. Р. 1572.
3. Blažíček I., Černý P., Langr S., Uhliř J. // A.o. 221227 ČSSR. 1986.
4. Lentz D.I., City S.L., Khan M.A. // Pat. 4668224 USA. 1987.
5. Barinka L., Blažíček I., Černý P., Langr S., Uhliř J. // A.o. 185366 ČSSR. 1980.
6. Gert E.V., Torgashov V.I., Shishonok M.V., Sinyak S.I., Kaputskii F.N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. Р. 567.
7. Шишинок М.В., Герт Е.В., Филанчук Т.И., Капуцкий Ф.Н. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 5. С. 1153.
8. Торгашов В.И., Герт Е.В., Бильдюкович А.В., Капуцкий Ф.Н. А.с. 1328349 СССР // Б.И. 1987. № 29. С. 113.
9. Герт Е.В., Шишинок М.В., Капуцкий Ф.Н., Зубец О.В. А.с. 1432062 СССР // Б.И. 1988. № 39. С. 78.

10. Шишинок М.В., Герт Е.В., Капуцкий Ф.Н., Зубец О.В. А.с. 1481234 СССР // Б.И. 1989. № 19. С. 102.
11. Шишинок М.В., Герт Е.В., Зубец О.В., Торгашов В.И., Свиридов А.Ф., Капуцкий Ф.Н., Балоян Б.М. А.с. 1810353 СССР // Б.И. 1993. № 15. С. 52.
12. Бильдюкович А.В., Торгашов В.И., Герт Е.В., Капуцкий Ф.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2580.
13. Торгашов В.И., Герт Е.В., Бильдюкович А.В., Капуцкий Ф.Н. // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33. № 1. С. 1017.
14. Farmer E. // J. Soc. Chem. Ind. 1931. V. 50. P. 75.
15. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. 3-е изд. М.: Химия, 1970. С. 147.
16. Andress R.K. // Z. Phys. Chem. 1928. B. 136. S. 279.
17. Гойхман А.Ш., Соломко В.Л. Высокомолекулярные соединения включения. Киев: Наукова думка, 1982. С. 69.
18. Ермоленко И.Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Минск: Изд-во АН БССР, 1959. С. 71.
19. Becher H., Berger W., Domschke G., Fanghanel E., Faust J. und andere. Organikum. Organisch – chemisches Grundpraktikum. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1976. B. II. S. 25.
20. Корольков И.И. Перколяционный гидролиз растительного сырья. 2-е изд. М.: Лесная пром-сть. 1978. С. 41.

## Preparation of Powdered Oxy cellulose in Nitric Acid

E. V. Gert, M. V. Shishonok, O. V. Zubets, V. I. Torgashov, and F. N. Kaputskii

*Research Institute of Physicochemical Problems, Belarussian State University  
ul. Leningradskaya 14, Minsk, 220080 Belarus'*

**Abstract** — The utility of the multifunctionality of nitrogen oxides with respect to cellulose was shown using the preparation of oxy cellulose powders in a nitric-acid medium as an example. Preactivation of native cellulose with nitric acid yields a marked gain in the rate, degree, and uniformity of subsequent oxidation in the same acid medium. A single-stage oxidation process, differing from the conventional process in that initiation occurs by the elevation of temperature rather than by the addition of sodium nitrite, was proposed. As a result, oxidation and degradation to powder occur simultaneously. A high oxidation rate due to preactivation may be accompanied by deep hydrolytic degradation of the fiber, thus decreasing the yield of the desired product. The relations between these processes were found. The feasibility of finding acceptable reaction conditions by varying the temperature and concentration was shown. The phase constitution of the samples was described, and they were characterized in terms of chemistry, morphology, and particle size.