

университета П. А. Безиргянину и его сотрудникам за снятие рентгенограммы, сотруднику нашей лаборатории А. Г. Алоян за проведение элементарных анализов.

### Выводы

1. Исследована сополимеризация бензальдегида и масляного альдегида со стиролом под действием эфирата фтористого бора, а в первом случае также и изопропилата алюминия.

2. Определены константы сополимеризации в случае бензальдегида с использованием обычного уравнения состава сополимера ( $r_1=1,8$ ,  $r_2=0,5$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  $r_1 = 0,3$ ,  $r_2 = 0,0$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_3$ ); в случае масляного альдегида использовано уравнение, учитывающее обратимость реакции роста цепи с участием масляного альдегида.

3. ИК-спектры сополимеров показывают, что при вышеуказанных реакциях сополимеризации образуются эфирные связи ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию

28 X 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дургариан, А. О. Агумян, Высокомолек. соед., 5, 1755, 1963.
2. G. Natta, G. Mezzanti, G. F. Pregaglia, M. Binaghi, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5511, 1960; G. Natta, G. Mezzanti, G. F. Pregaglia, G. Pozzi, J. Polymer Sci., 58, 1201, 1962.
3. A. Tanak, K. Hatada, J. Horumi, E. Eudo, R. Fujishige, J. Polymer Sci., B2, 181, 1964.
4. R. Kaff, I. L. Cook, B. V. Ettling, J. Polymer Sci., A3, 3541, 1965.
5. Органические реакции, сб. 2, Изд-во иностр. лит., 1950, стр. 217.
6. Аналитическая химия полимеров, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 386.
7. С. Вайбель, Идентификация органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 287.
8. М. В. Чистяков, Успехи химии, 31, 461, 1962.
9. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
10. А. А. Дургариан, Г. М. Бегянин, Изв. АН АрмССР, Химич. науки, 18, 432, 1965.
11. С. Вайбель, Идентификация органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 83.

УДК 661.728.89

### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ТОНКУЮ СТРУКТУРУ ЦИАНЭТИЛИРОВАННЫХ ПРЕПАРАТОВ

*К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, Т. Сайдалиев,  
Ю. Т. Ташиулатов, Х. У. Усманов*

В работе рассмотрено влияние структурных превращений целлюлозы, обусловленных различной обработкой, на тонкую структуру цианэтилированных препаратов, которую исследовали с помощью электронно-микроскопического, рентгенографического и ИК-спектроскопического методов.

В табл. 1 приведены объекты исследования\*, условия получения которых описаны ранее [1, 2].

На рис. 1 (см. вклейку к стр. 483) приведены электронно-микроскопические фотографии фрагментов фибрillлярной структуры исходной цел-

\* Авторы выражают благодарность В. И. Садовниковой за помощь в получении цианэтилированных препаратов.

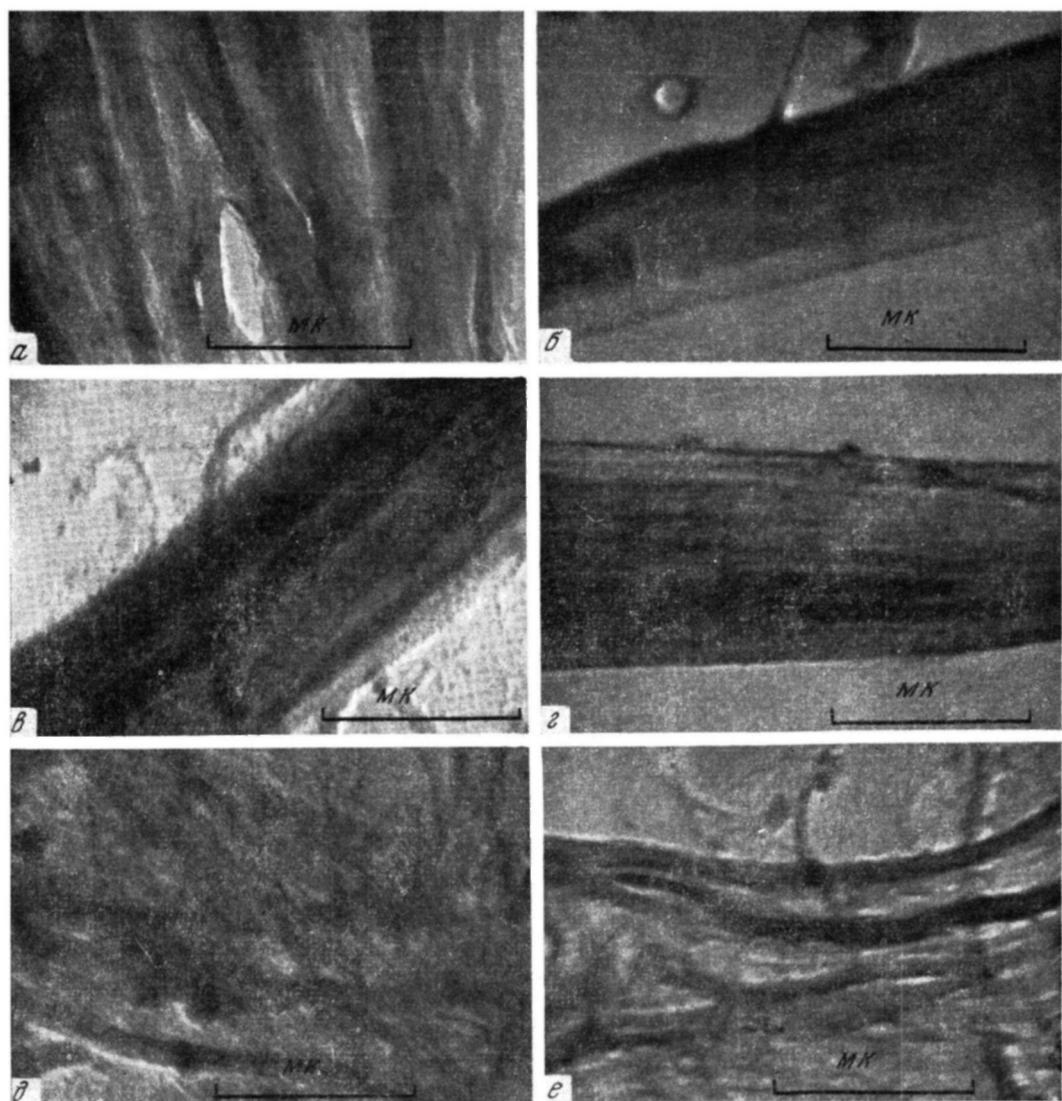


Рис. 1. Микрофотографии фрагментов фибрillярной структуры исходной нецианэтилированной целлюлозы (а) и ее цианэтилизированных образцов: б — I; в — II; г — III; д — V и е — VI

люлозы, и ее цианэтилированных образцов. Результаты электронно-микроскопических исследований, прежде всего, указывают на то, что, несмотря на одни и те же условия препарирования (механическое диспергирование с последующим ультразвуковым воздействием), наблюдается различный эффект фрагментации фибриллярных структур исходной (рис. 1, а) и циан-

Таблица 1

Цианэтилированные препараты хлопковой целлюлозы

Образец, №	Виды предварительной обработки исходной целлюлозы	Содержание азота в цианэтилированных препаратах, %
I	Без предварительной обработки	2,8
II	Обработка 18%-ным раствором NaOH	5,0
III	Обработка 18%-ным раствором NaOH с последующей инклюдацией изоамиловым спиртом	7,5
IV	Обработка 18%-ным раствором NaOH с последующей инклюдацией гептиловым спиртом	7,8
V	Обработка смесью глицерина с водой (1 : 1)	3,2
VI	Обработка смесью глицерина с водой (1 : 1) с последующей инклюдацией изоамиловым спиртом	3,5

тилированных образцов (рис. 1, б — е) целлюлозы. Эффект фрагментации цианэтилированных волокон из-за отличий в первоначальной структуре также различается как по форме микрофибрилл, так и по характеру их упаковки.

Для исходной, нецианэтилированной целлюлозы наблюдаются сравнительно большие фрагменты фибриллярной структуры (рис. 1, а). Характер упаковки микрофибрилл и их форма видны отчетливо. После цианэтилирования целлюлозы обнаруживаются плоские, лентообразные фрагменты (рис. 1, б), о тонкой структуре которых судить достаточно трудно. Очевидно, это можно объяснить сглаживанием поверхности микрофибриллярного слоя («субслоя» волокна) в процессе цианэтилирования образца. При электронно-микроскопических исследованиях образца I также было замечено, что фрагменты, наблюдаемые в диспергированных препаратах, имеют значительно меньшие размеры по сравнению с теми, которые обычно обнаруживаются для нецианэтилированной целлюлозы. Это характерно и для цианэтилированных образцов II, III, IV, что объясняется повышенной гидрофобностью цианэтилированных препаратов целлюлозы [3].

В отличие от I, для образцов II, III наблюдаются фрагменты, фибрillлярный характер которых легко заметить, так же как и форму отдельных микрофибрилл, что обусловлено предварительной обработкой целлюлозы, предшествующей цианэтилированию. (Как показано в [1], в этих препаратах целлюлозы происходило внутрифибриллярное набухание.)

Совершенно иная картина была обнаружена при электронно-микроскопических исследованиях диспергированных препаратов V и VI (рис. 1, д, е). В этом случае видны фрагменты фибриллярных структур волокон со значительными нарушениями в упаковке структурных элементов (микрофибрилл, фибрилл). Результаты настоящих исследований подтверждают ранее обнаруженный факт [1] о межфибриллярном разрыхлении целлюлозы при обработке ее смесью глицерина с водой. Как видно из рис. 1, д, цианэтилирование целлюлозы не приводит к существенным изменениям фибриллярной структуры образца. Можно лишь отметить, что в результате цианэтилирования ширина микрофибрилл целлюлозы несколько увеличивается, т. е. становится такого же порядка, что в работе [3].

По внешнему виду фрагменты фибриллярной структуры образца VI почти не отличаются от таковых цианэтилированного препарата V. Однако можно заметить некоторые отличия: микрофибриллы VI крупнее

(рис. 1, e), чем микрофибриллы образца V, что указывает на эффект инклудации. Можно предположить, что цианэтилированные образцы V и VI отличаются от образца I только значительным нарушением их фибилилярной упаковки, тонкая же структура самих микрофибрил образцов I и V почти идентична. В связи с вышесказанным предположением представляются интересными данные рентгенографических и ИК-спектроскопических исследований цианэтилированных препаратов целлюлозы.

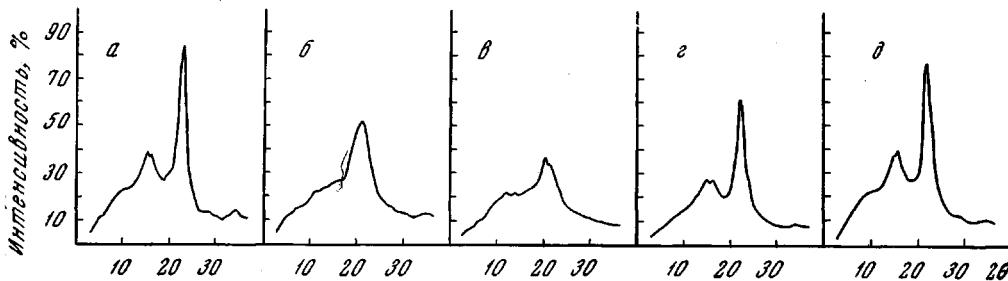


Рис. 2. Рентгенограммы цианэтилированных образцов целлюлозы:  
а — I; б — II; в — III; г — V и д — VI

Результаты рентгенографических исследований и изучение ИК-спектров цианэтилированных образцов достаточно отчетливо указывают на различия в их тонкой структуре (рис. 2).

Полученные данные свидетельствуют о том, что характер рассеяния рентгеновских лучей от цианэтилированных образцов I, V и VI весьма близок (рис. 2, а, г, д). На рентгенограммах указанных препаратов видим основные максимумы, соответствующие отражению от плоскостей 002; 101; 10̄1. Это указывает, прежде всего, на то, что в рассматриваемых образцах отсутствует сильное нарушение в упаковке их макромолекул в наиболее плотных и высокоупорядоченных областях волокна (микрофибриллах). В образцах II, III обнаруживается иная картина рассеяния рентгеновских лучей (рис. 2, б, в). Характер рентгенограмм этих образцов указывает, что имеет место смещение отражения рентгеновских лучей от плоскости 002 в сторону меньших углов и вместо трех максимумов наблюдается один широкий максимум в интервале углов отражения  $2\theta = 20 - 22^\circ$ . Таким образом, процесс щелочной обработки, а также последующая инклудация такого препарата изоамиловым спиртом оказывают значительное влияние на тонкую структуру микрофибрилл.

Проведенный расчет степени упорядоченности из рентгеновских данных по формуле:

$$С_у = \frac{I_{002} - I}{I_{002}} \cdot 100,$$

где Су — степень упорядоченности;  $I_{002}$  — интенсивность рассеяния рентгеновских лучей от плоскости 002, характеризующей высокоупорядоченные участки целлюлозы;  $I$  — интенсивность рассеяния рентгеновских лучей от областей «рыхлых» участков целлюлозы, свидетельствует, что для исследуемых препаратов I, II, III, V, VI наблюдаются различные значения Су (табл. 2).

Результаты спектроскопических исследований цианэтилированных образцов находятся в хорошем согласии с данными других исследований (рис. 3). Как видно из рисунка, ИК-спектры исследуемых образцов существенно отличаются друг от друга; так, ИК-спектр образца II отличается от ИК-спектра образца I тем, что в нем заметно значительное увеличение интенсивности полосы поглощения в области  $900 \text{ см}^{-1}$  и уменьшение в области  $1430 \text{ см}^{-1}$ . То же самое еще сильнее проявляется для образца III. Кроме того, в спектрах последних двух препаратов наблюдается расши-

рение полосы поглощения OH-группы в области  $3700-3000 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной водородными связями. Также заметно увеличение интенсивности полосы поглощения CN-группы в области  $2250 \text{ см}^{-1}$ . Все это подтверждает то обстоятельство, что по своей тонкой структуре образцы I—III существенно различаются между собой.

В согласии с вышесказанным, для образцов V и VI, в отличие от образцов II и III, наблюдаются ИК-спектры несколько иного характера. Однако они мало отличаются от спектра образца I, что указывает на малое различие в их тонкой структуре.

Из ИК-спектров исследуемых объектов методом «основной линии» [4] были определены относительные интенсивности полос поглощения в области  $1430$  и  $900 \text{ см}^{-1}$ . Их отношение  $I_{1430}/I_{900}$ , где  $I$  — интенсивность полосы поглощения, названная индексом кристалличности [5], может характеризовать степень упорядоченности цианэтилированных образцов целлюлозы. Найденные из ИК-спектров значения Су для образцов I—III и V, VI приведены в табл. 2. Следует отметить, что значение Су образца III по данным ИК-спектроскопии отклоняется от общей зависимости, что требует дополнительных исследований.

По описанной методике [6] были рассчитаны площади полосы поглощения гидроксильных групп ( $S_{\text{OH}}$ ), которые также характеризуют изменение интенсивности поглощения OH-группы в различных цианэтилированных препаратах (табл. 2). В таблице показаны также изменения интенсивности полосы поглощения, соответствующей колебаниям CN-групп.

Рентгенограммы и ИК-спектры исследуемых объектов подтверждают результаты электронно-микроскопических исследований. Как видно из приведенных в табл. 2 данных, тонкая структура образцов II и III по сравнению с остальными представляется сильно разрушенной, что обусловлено предварительной обработкой исходной целлюлозы. Это более отчетливо видно из рассчитанных значений Су цианэтилированных образцов.

Таким образом, как показывают данные электронной микроскопии, рентгенографии и ИК-спектроскопии, в структуре препаратов I и V на первый взгляд заметных отличий не имеется. Однако это не означает, что указанные образцы идентичны по своей структуре, о чем ясно свидетельствуют ранее установленные различия в их надмолекулярной структуре [2].

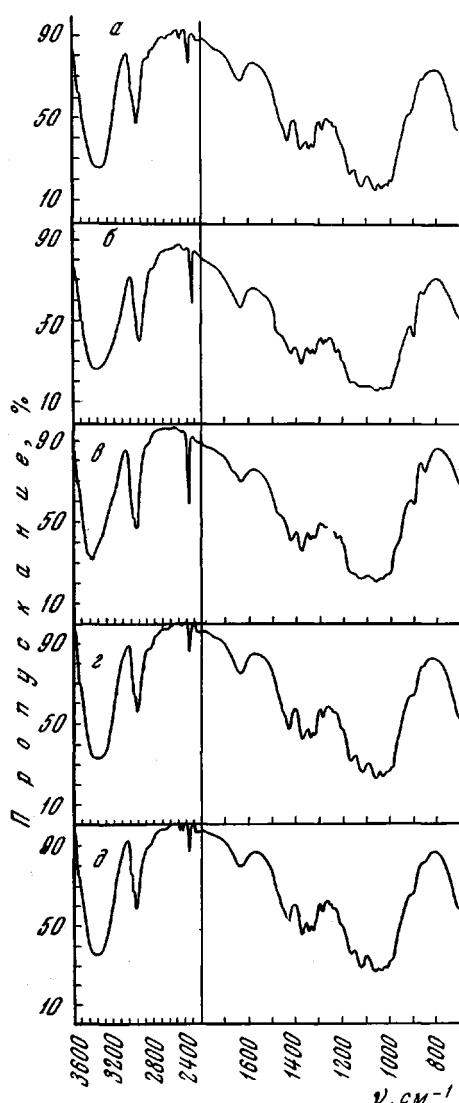


Рис. 3. ИК-спектры цианэтилированных образцов целлюлозы:  
а — I; б — II; в — III; г — V и д — VI

рушенней, что обусловлено предварительной обработкой исходной целлюлозы. Это более отчетливо видно из рассчитанных значений Су цианэтилированных образцов.

Таким образом, как показывают данные электронной микроскопии, рентгенографии и ИК-спектроскопии, в структуре препаратов I и V на первый взгляд заметных отличий не имеется. Однако это не означает, что указанные образцы идентичны по своей структуре, о чем ясно свидетельствуют ранее установленные различия в их надмолекулярной структуре [2].

Таблица 2  
Характеристика цианэтилированных образцов целлюлозы

Образец, №	Содержание азота, %	Степень упорядоченности, Су		Интенсивность полосы поглощения — CN, эм	Площадь полосы поглощения — OH, см <sup>2</sup>
		рентген $\frac{I_{002}-I}{I_{002}} \cdot 100\%$	ИК-спектры $\frac{I_{1450}}{I_{801}}$		
I	2,8	67,5	2,14	17,5	33
II	5,0	46,5	1,46	28,0	28
III	7,5	38,4	1,67	38,0	22
V	3,2	68,5	2,33	15,0	29
VI	3,5	66,8	2,18	16,0	28

### Выводы

1. Результатами электронно-микроскопических исследований установлено различие в характере фрагментации цианэтилированных и нецианэтилированных волокон целлюлозы при диспергировании. Обнаружено резкое различие в фибриллярной структуре цианэтилированных образцов, полученных на основе исходной целлюлозы и препаратов целлюлозы, подвергнутых различным видам обработки. Наблюдаемые различия связаны с формой микрофибрилл и характером их упаковки.

2. Рентгенографические и спектроскопические данные также свидетельствуют о различии в тонкой структуре цианэтилированных препаратов целлюлозы, получению которых предшествовали различные виды структурных превращений.

3. Результатами комплексных структурных исследований подтвержден факт о взаимозависимости структуры цианэтилированных препаратов от первоначальной структуры исходной целлюлозы.

Институт химии и технологии  
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию  
20 IV 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, П. П. Ларин, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А9, 407, 1967.
2. К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А10, 188, 1968.
3. К. Х. Разиков, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, Узб. химич. ж., 1966, № 6, 28.
4. И. Кесслер, Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, изд-во «Мир», 1964, стр. 183.
5. R. O'Соллог, E. Dурge, E. Mесалл, Text. Res. J., 28, 382, 1958.
6. X. У. Усманов, Т. Сайдалиев, Ю. Т. Ташпулатов, Сб. Химия и физико-химия природных и синтетических полимеров, вып. 2, Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1964, стр. 5.

УДК 678.01 : 539.389 + 678 : 532.77

## ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО (ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО) ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ФОРМУ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ ДИАГРАММ

*B. A. Гречановский, И. Я. Поддубный*

Создание ультрацентрифуг весьма совершенных конструкций обусловило широкое применение метода седиментационного анализа для исследования молекулярновесовых распределений (МВР) полимеров.

Однако до настоящего времени интерпретация экспериментальных данных седиментационных опытов вызывает большие затруднения. Как и при