

УДК 541.6:678.54

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*X. Y. Усманов*

Модификация свойств полимеров и готовых изделий из них стала одним из важнейших направлений химии и физики этого класса соединений. Она, как правило, быстрее приводит к цели получения материалов с заданными свойствами, чем синтез новых высокомолекулярных соединений. Поэтому последние годы характерны большим числом исследований в области модификации полимеров. Как показали результаты таких работ, изменения свойств полимера после его модификации происходят в результате изменений химического состава и физической структуры модифицированного полимерного материала. Кроме того, в принципе можно добиться, чтобы одному и тому же изменению состава соответствовало несколько изменений структуры, каждое из которых определяется своим собственным комплексом свойств материала. Поэтому роль структурных изменений при модификации имеет существенно большее значение, чем возможные химические превращения.

В настоящей статье мы ставили своей целью обобщение накопившихся до настоящего времени данных по исследованию, главным образом, надмолекулярной структуры модифицированных образцов целлюлозы. Здесь будут рассмотрены в основном случаи модификации нативной целлюлозы и гидратцеллюлозы, выполненной путем прививки, спшивки и частичной замены функциональных групп, а также активизации целлюлозы к реакциям эфирообразования.

Объектами наших исследований были хлопковые волокна или хлопчатобумажные ткани, хлопковая целлюлоза, ее различно активированные образцы, производные этой и древесной целлюлозы до и после активации, спищие и привитые образцы на основе хлопковой целлюлозы и гидратцеллюлозы, полинозные и кордные волокна различных фирм с различными физико-механическими свойствами.

Методами исследования были электронная микроскопия и вспомогательные методы структурного анализа и термодинамики.

Как показали результаты наших многолетних исследований, имеется устойчивая корреляция между рядом химических и физико-химических превращений в целлюлозных материалах и соответствующими структурными изменениями в них.

### Структурные изменения при прививке

Установлено, что в процессе привитой сополимеризации целлюлозы с рядом винильных мономеров происходит улучшение ее многих физико-химических характеристик: целлюлозные волокна хорошо окрашиваются, повышается их устойчивость к действию микроорганизмов, химикатов, тепловому воздействию, целлюлозная ткань становится несминаемой и др. [1—3].

Следует указать, что химическим превращениям целлюлозы сопутствуют структурные изменения, причем последние могут иметь место как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровне [4—11]. Показано, что химическое связывание инородных макромолекул целлюлозой существенно изменяет взаимную упаковку целлюлозных цепей друг с другом, а это, в свою очередь, приводит к изменению формы и размеров структурных элементов, а также слоев вторичной стенки хлопкового волокна. Например, было обнаружено [4—8] изменение структуры поперечных и продольных ультратонких срезов хлопкового волокна до и после прививки к нему ряда винильных полимеров.

Нами был исследован ряд привитых сополимеров на основе целлюлозы и полиакрилонитрила (ПАН) — привес 12,5%; поли-2-винилпиридина (ПВП) — привес 16%; поливинилиденхлорида (ПВДХ) — привес 14%; полиметакриламида (ПММА) — привес 56%; полиметакриловой кислоты (ПМА) — привес 54%; полистирола (ПС) — привес 3,4%; 13,4% поливинилтолуола (ПВТ) — привес 6,9; 14,1 и 27,8% и др.

При получении этих образцов было использовано  $\gamma$ -излучение  $\text{Co}^{60}$  при мощности 70 рад/сек. Дозы облучения были в пределах не более 1 Мрад, при которых целлюлоза не претерпевает существенных изменений. (Подробные условия получения указанных выше образцов, их физико-химические характеристики и другие данные см. [1—3].)

На рис. 1 приведены электронные микрофотографии структуры поверхности привитых сополимеров хлопковой целлюлозы с ПВТ различных привесов. Показан характер видоизменения поверхностной структуры целлюлозы по мере увеличения степени прививки ПВТ: складчатость поверхностной структуры постепенно исчезает и поверхность волокна приобретает структурную однородность.

В случае прививки ПММА поверхностная структура хлопкового волокна приобретает несколько иную картину. При фрагментации этого сополимера обнаруживаются слои с высокой упорядоченностью. Это, по-видимому, обусловлено тем, что благодаря прививке синтетических полимеров к целлюлозе увеличиваются силы сцепления (микрофибрилл, фибрилл) друг с другом.

Несколько иные картины обнаруживаются в случае ПМА [8]. Хотя складчатость поверхностной структуры хлопкового волокна при этом полностью сохраняется, но она из-за большой прививки полимера имеет более гладкий вид. Фибриллярная же структура такого волокна четко наблюдается в виде больших фрагментов фибриллярных слоев. В случае ПМА фибриллы, образующие слои вторичной стенки волокна в отличие от образца привитого ПММА, не имеют сильно вытянутых форм. Местами они переходят в соседние участки. Отсюда можно заключить, что силы сцепления фибриллярных образований друг с другом в боковом направлении в случае ПМА выражены несколько слабее, чем при прививке ПММА.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что структура поверхности хлопкового волокна приобретает различный вид в зависимости от типа прививаемого к нему винильного полимера. Далее, общим для всех исследованных случаев является, очевидно, то обстоятельство, что в процессе привитой сополимеризации хлопковой целлюлозы с виниловыми мономерами пространственное расположение цепей привитого синтетического полимера в целлюлозе происходит различным образом в зависимости от условий сополимеризации. Когда этот процесс осуществляется из паровой фазы и до акта прививки волокно не подвергается набуханию (случаи ПАН, ПВП), прививка макромолекул к целлюлозе осуществляется преимущественно на поверхности структурных элементов волокна — на микрофибриллах, фибриллах. Данные, полученные при исследовании привитых образцов целлюлозы с ПВДХ, ПММА и ПМА [8], которые получают на набухшей целлюлозе, свидетельствуют о том, что структурные изменения целлюлозы в этих условиях проявляются в наибольшей степени. В таких

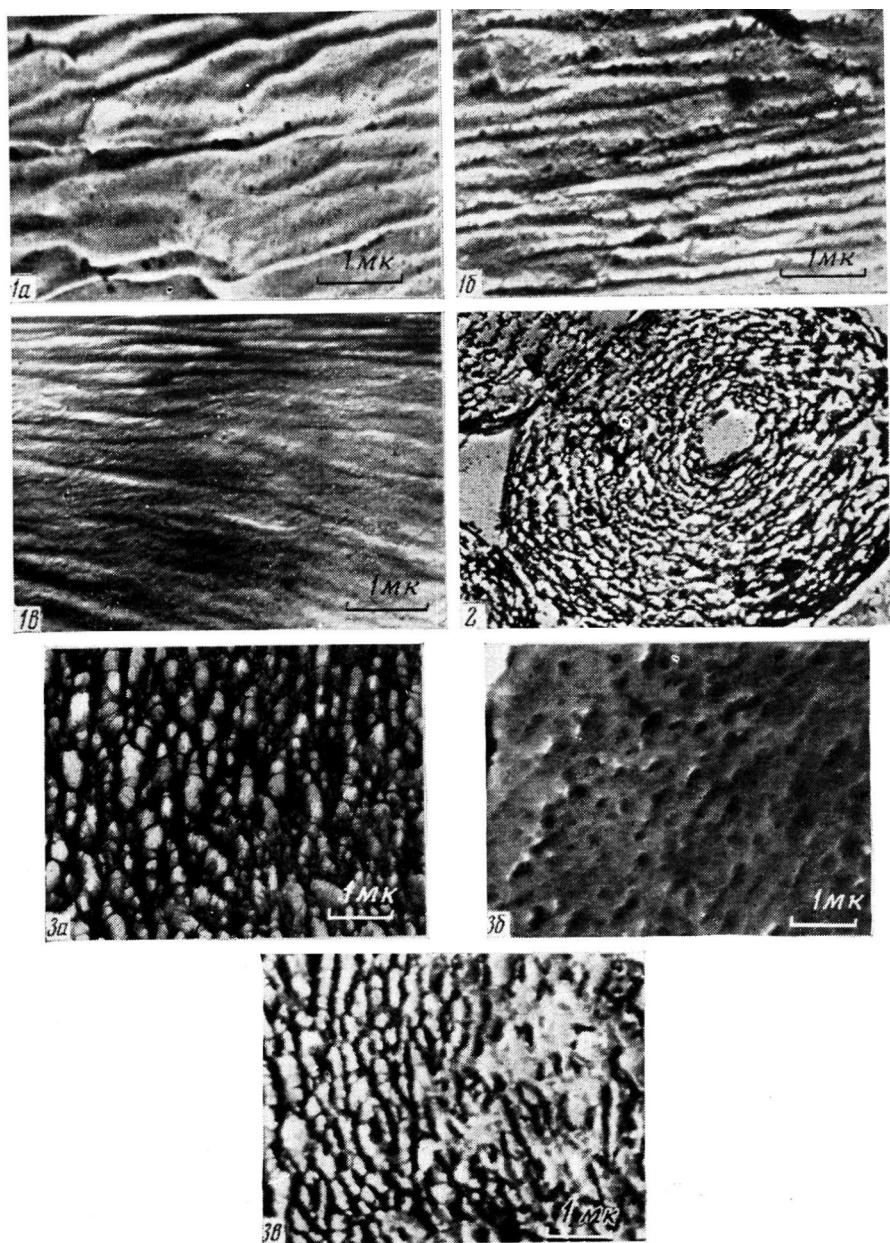


Рис. 1. Микрофотографии реплик поверхности привитых хлопковых волокон с ПВТ; привес 6,9 (а); 14,1 (б) и 27,8% (в)

Рис. 2. Микрофотография ультратонкого поперечного среза привитого сополимера целлюлозы с ПМА (привес 54%)

Рис. 3. Микрофотографии ультратонких поперечных срезов цианэтилированных волокон:

а — исходного хлопкового волокна; б — предварительно обработанного едким натром;  
в — смесью глицерина с водой (1 : 1)

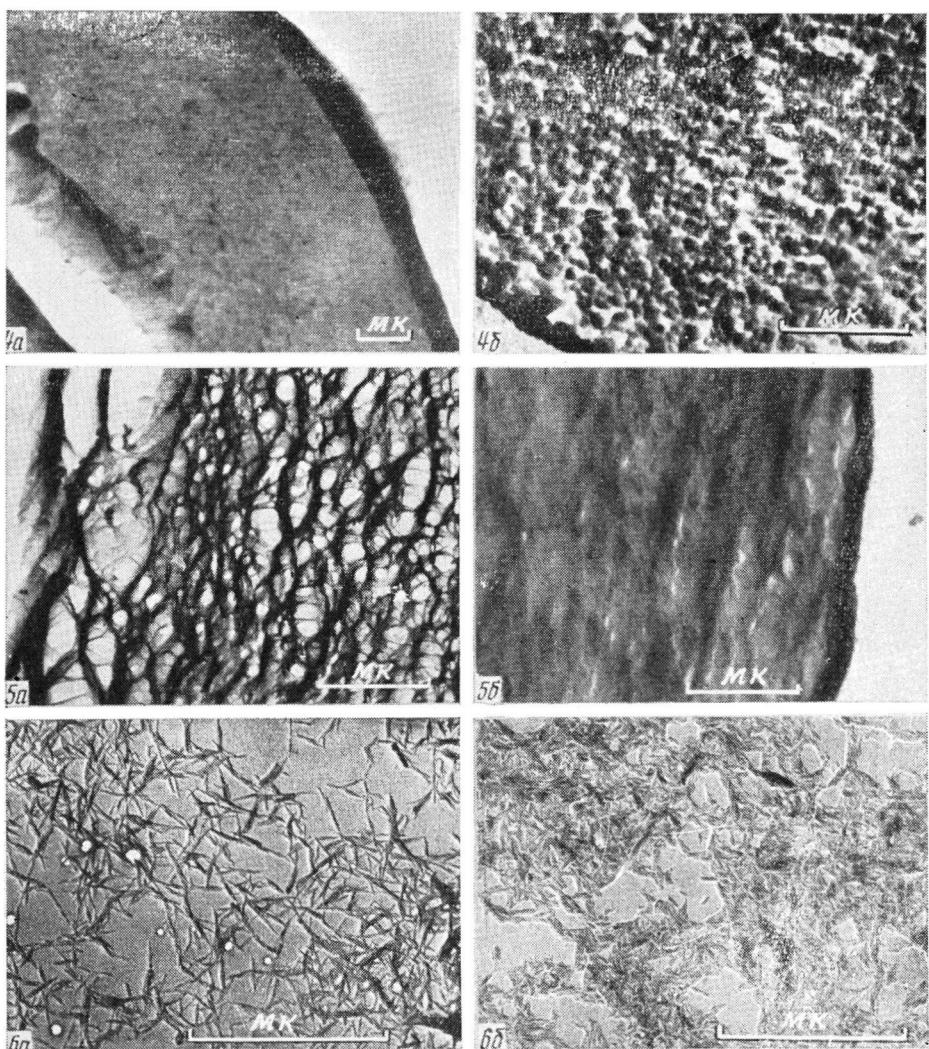


Рис. 4. Микрофотографии ультратонких поперечных срезов исходного (а) и спитого акролеином волокна (б)

Рис. 5. Влияние предварительного набухания (обработка четвертичным основанием) на структуру исходного (а) и спитого ДММ (б) хлопкового волокна (ультратонкие срезы)

Рис. 6. Микрофотографии плотных участков волокна до (а) и после спивки хлопистым циануром (б) в набухшем состоянии

образцах поверхностная структура волокна и его участки с фибрillярной упаковкой (вторичная стенка) видоизменяются более отчетливо. Отсюда следует, что в случае прививки из раствора структурные элементы целлюлозы в растворе значительно набухают, следовательно, в реакции привитой сополимеризации могут принять участие и те целлюлозные цепи, которые расположены внутри структурных элементов, так как в этом случае они более доступны прививаемому реагенту.

Представляет интерес выявить характер структурных превращений хлопковой целлюлозы в зависимости от степени прививки одного и того же винильного полимера. Нами изучены волокна, привитые ПВТ при различных привесах (рис. 1).

Увеличение привеса ПВТ в хлопковой целлюлозе сильно влияет на характер ее фибрillяции. При больших привесах фибрillизация привитой целлюлозы значительно ухудшается, что особенно сильно заметно при привесе 27,8 %. Это можно объяснить тем, что прививка ПВТ к целлюлозе понижает ее гидрофильность. С увеличением степени прививки и постепенным ростом гидрофобных свойств при фрагментации в воде исчезает четкая фибрillярная структура привитой целлюлозы с ПВТ, особенно при большем привесе.

Как показали наши исследования, для выявления структурных особенностей целлюлозы можно успешно применить метод ультратонких срезов. На рис. 2 в качестве примера представлена электронная микрофотография ультратонкого среза сополимера на основе целлюлозы и ПМА. Из рисунка видно равномерное распределение слоев вторичной стенки привитого волокна. Эта характерная картина однотипна и для других прививаемых мономеров и для различных степеней прививки, что указывает на равномерность процесса прививки по сечению волокна.

Из изложенного выше можно заключить, что прививка различных винильных полимеров к хлопковому волокну по-разному влияет на структуру поверхности и внутренних фибрillярных участков хлопкового волокна. Степень структурных изменений волокна зависит как от природы прививаемого полимера и степени прививки, так и от условий получения привитого образца, т. е. от того осуществляется ли прививка из паровой фазы или из раствора. При проведении процесса прививки из паровой фазы, и особенно в случае малых привесов, в реакции привитой сополимеризации участвуют в основном те же макромолекулы целлюлозы, которые расположены на поверхности структурных элементов — микрофибрill и фибрill. Если процессу прививки предшествует набухание целлюлозы в мономере или в его растворе, то в реакции участвуют и те макромолекулы, которые расположены внутри фибрill и микрофибрill.

Изучая характер фрагментации (диспергирования) привитого образца целлюлозы, можно судить о некоторых его свойствах, например о степени гидрофобности. Наконец, изучение ультратонких срезов привитых сополимеров целлюлозы позволяет получить ценную информацию об изменениях макроструктуры целлюлозы в процессе привитой сополимеризации. Кроме того, рассматривая с помощью электронного микроскопа поперечные и продольные срезы сополимеров, можно судить о характере процесса прививки (о равномерности или неравномерности) по сечению волокна.

#### Структурные изменения при активировании и эфирообразовании целлюлозы

В настоящее время известно, что для повышения активности нативной целлюлозы к различным химическим реакциям — эфирообразованию, привитой сополимеризации и т. д. — необходимо разрыхление надмолекулярной структуры в целях обеспечения полной доступности волокна воздействию реагентов.

В этой связи имеют важное значение разработанные в последнее вре-

мя путем структурной модификации целлюлозы, обеспечивающие равномерное протекание реакций во всем объеме волокна.

С этой целью хлопковые волокна подвергали активации едким натром, инклудации изоамиловым спиртом и кипячению в смеси глицерин — вода, а затем эти же образцы и для сравнения исходные волокна хлопка подвергали реакциям цианэтилирования (таблица).

Выход цианэтициллюзы после обработки

Тип обработки	Содержание азота в препаратах, % цианэтилизованных
Исходная хлопковая целлюлоза	2,8
Хлопковая целлюлоза, обработанная 18%-ным раствором едкого натра	5,0
То же с последующей инклудацией изоамиловым спиртом	7,5
Хлопковая целлюлоза, обработанная смесью глицерин — вода	3,2

Выход эфира указывает на степень доступности целлюлозы реакции цианэтилирования.

Хлопковое волокно уже при предварительных физико-химических обработках может претерпеть значительные изменения [12]. Одним из характерных признаков таких изменений хлопкового волокна при взаимодействии со щелочью является увеличение его диаметра и сокращение длины, а также изменение формы волокна: из скрученной оно переходит в цилиндрическую, а поперечное сечение приобретает почти круглую форму.

Микроскопические наблюдения свидетельствуют, что инклудация хлопкового волокна изоамиловым спиртом после его щелочной обработки углубляет процесс набухания и поэтому приводит к еще большему увеличению диаметра волокна. В форме же волокна при инклудации, по сравнению с щелочной обработкой, существенных изменений не происходит [13]. Установлено, что после обработки смесью глицерин — вода средний диаметр хлопкового волокна заметно увеличивается, однако форма остается неизменной, скрученность сохраняется.

Изменения ширины отдельных микрофибрил были для исходного (необработанного) хлопкового волокна  $\sim 100 \text{ \AA}$ , после щелочной обработки —  $\sim 150 \text{ \AA}$ , и, наконец, после инклудации —  $170 \text{ \AA}$  [14, 15]. Можно заключить, что структурные изменения хлопковой целлюлозы, обусловленные обработкой щелочью, в дальнейшем при инклудации изоамиловым спиртом не только стабилизируются, но и заметно углубляются. После инклудации складчатый характер поверхности волокна существенно изменяется. Складки почти отсутствуют. Фибрillлярность также не обнаруживается благодаря сильному набуханию структурных элементов целлюлозы [14]. Отсюда следует, что обработка хлопковой целлюлозы едким натром, а также процесс инклудации вызывают внутрифибрillлярное набухание. На это указывают и результаты рентгенографических исследований [15].

Совершенно иная картина была обнаружена при обработке хлопковой целлюлозы смесью глицерин — вода. Из результатов исследований видно, что в последнем случае эффекту набухания подвергаются только рыхлые (межфибрillлярные и межслоевые) участки целлюлозы. Вследствие этого фибрillлярные образования и слои раздвинуты друг от друга. Размеры индивидуальных микрофибрил такие же, как и у исходного хлопкового волокна, т. е.  $\sim 100 \text{ \AA}$ . Структурно модифицированные целлюлозные образцы подвергли цианэтилированию. Электронно-микроскопические исследования исходного и подвернутого цианэтилированию (без актива-

ции) хлопкового волокна показали, что структура поперечного среза разрыхлена (рис. 3, а). Слои вторичной стенки раздвинуты друг от друга пустотами. В отличие от этого цианэтилированные образцы хлопковых волокон, предварительно активированные едким натром или инклюдируемые изомилем спиртом, имеют плотную структуру срезов; большие межфибриллярные пустоты отсутствуют (рис. 3, б), при этом слоистая микроструктура исчезает. Это обусловлено тем, что реакции цианэтилирования подвергаются целлюлозные волокна, имеющие разрыхленную структуру. Поэтому большая доступность целлюлозы к реагенту приводит к большей степени цианэтилирования.

Совершенно отличная картина обнаруживается в случае активации целлюлозы смесью глицерин — вода с последующим цианэтилированием (рис. 3, в). Надо полагать, что, поскольку при этой обработке в волокне будет иметь место лишь межфибриллярное (межслоевое) разрыхление, а микрофибриллы остаются незатронутыми, в реакции будут участвовать преимущественно те микрофибриллы, которые расположены на поверхности макрофибрил или их агрегатов.

Таким образом, электронно-микроскопическим методом показана структурная природа механизма активации целлюлозы. Из наших данных следует, что структура цианэтилированных волокон хлопка всецело зависит от первоначальной их физической структуры. Если в волокне имел место тот или иной тип структурного превращения — внутрифибриллярное или межфибриллярное разрыхление, — то это отражается и на структуре волокна после его химической модификации.

### Структурные изменения при спивке

Многочисленные исследования целлюлозных материалов, обработанных различными реагентами, образующими поперечные связи, позволили сделать ряд существенных выводов о механизме модификации таких материалов на надмолекулярном уровне [16—19]. При этом особое внимание было удалено решению следующих вопросов: 1) каковы общие закономерности изменений структуры целлюлозы при спивке; 2) насколько структурные изменения зависят от надмолекулярной структуры того или иного целлюлозного препарата; 3) достаточно ли равномерно распределен спивающий реагент или он локализован в определенных участках волокна; 4) как влияют на структуру спитой целлюлозы природа модифицирующего реагента, условия и степень модификации.

Исследования, результаты которых легли в основу сделанных выводов, проводили на целлюлозных препаратах с различной надмолекулярной структурой. В качестве модифицирующих реагентов использовали формальдегид, диметилолмочевину (ДММ), диметилолэтиленмочевину, диметилолтиомочевину, акролеин, гексаметилендиизоцианат, диэпоксид, эпихлоргидрин (ЭХГ), хлористый цианур. Кроме указанных бифункциональных соединений, спивающих целлюлозу [20, 21], использованы некоторые из их монофункциональные аналоги — монометилолмочевина (МММ), монометилолтиомочевина, фенилизоцианат, окись пропилена. Исследованы также целлюлозные препараты, содержащие линейные и сетчатые полимеры, химически не связанные с целлюлозой.

Наиболее общей структурной особенностью целлюлозных препаратов, подвергнутых спивке, является резкое увеличение толщины структурных элементов и отсутствие фибриллизации при интенсивном облучении ультразвуком. Существенной особенностью является также заметное уменьшение размеров структурных элементов по мере увеличения степени спивки и появление большого количества мелких щепкообразных частиц. Очевидно, что процесс спивки начинается и наиболее интенсивно протекает в самых доступных участках целлюлозы — межслоевых. Затем спивке подвергаются меж- и внутрифибриллярные области, что влечет за со-

бий увеличение структурных элементов. Сшивка микрофибрилл внутри слоев препятствует фибрillизации при механической или акустической обработке волокон. При образовании значительного количества поперечных связей в целлюлозных волокнах, возможность взаимного перемещения структурных элементов сильно ограничивается. Доступные области, где сшивка протекает особенно интенсивно, превращаются полностью в трехмерную сетчатую структуру. В результате, при диспергировании происходит не распад волокон по естественным границам раздела, а хрупкий излом с неравномерным распределением нагрузки, что приводит к образованию большого количества мелких частиц. Соответственно меняются и физико-механические свойства волокон: резко снижается удлинение, падает прочность и ухудшаются усталостные характеристики, но существенно улучшается способность к восстановлению после деформации за счет увеличения упругой и запаздывающей эластичности. Исследования спищих волокон методом ультратонких срезов показывают заметное увеличение размеров структурных элементов (торцов фибрилл) по сравнению с немодифицированными образцами (рис. 4, а, б).

Таким образом, увеличение поперечных размеров структурных элементов является одной из характерных особенностей процессов сшивки.

Надмолекулярная структура исходной целлюлозы существенно влияет на характер ее изменений при сшивке. Можно сказать, что чем более индивидуализированы структурные элементы и чем больше различных уровней надмолекулярной организации содержится в материале, тем определеннее выражены структурные изменения после сшивки. Поэтому все описанные выше структурные характеристики спищих образцов наиболее заметны у нативной целлюлозы, обладающей ясно выраженной фибрillярно-слоевой, гетерогенной структурой.

Для гидратцеллюлозных волокон структурные изменения при сшивке хорошо наблюдаются у стандартных полинозных волокон, структура которых сходна со структурой хлопковой целлюлозы. В случае кордного волокна, где отсутствует развитая фибрillярно-слоевая структура [22], поперечные связи, очевидно, образуются в наиболее рыхлых участках и переходных зонах между ними и различными формами молекулярного упорядочения. В результате этого бесструктурная масса сшивается с более упорядоченными областями и на снимках почти не просматривается. То же наблюдается и для препаратов диспергированного вискозного шелка.

Если волокно обладает плотной однородной структурой с небольшим содержанием структурно организованного вещества, сшивка не вызывает заметных структурных изменений. Это характерно для высокопрочных волокон, сформованных в концентрированной кислоте.

Исследования ультратонких срезов волокон, а также применение метода предварительного набухания до получения срезов, дают основания считать, что сшивка происходит достаточно равномерно по объему волокна с учетом его структурной гетерогенности. Об этом свидетельствует однородное травление срезов в растворителях и в газовом разряде, а также однородное снижение степени набухания по сечению волокна (рис. 5).

Здесь уместно остановиться на вопросе влияния условий процесса сшивки целлюлозы на ее структурные изменения. Обычными условиями сшивки являются пропитка волокна водными растворами реагентов и его сшивка при повышенной температуре. Эти условия обеспечивают достаточно равномерное протекание процесса. Однако если процесс проводить в среде органического растворителя, не вызывающего набухания целлюлозы, возможна преимущественная локализация реагентов на границах раздела структурных элементов волокна (например, модификация акролеином в среде этилового эфира).

Специфический характер носят изменения структуры и свойств целлюлозы при модификации в набухшем состоянии [23]. Здесь не наблюдается увеличения толщины фрагментов, тогда как ряд других характер-

ных структурных особенностей спитой целлюлозы сохраняется. Очевидно, спивка происходит главным образом в боковом направлении структурных элементов, тогда как в осевом направлении они разделены на значительные расстояния вследствие сильного набухания (процесс проводится на волокне, набухшем в щелочи). Набухание облегчает доступ реагента во внутренние области микрофибрилл, в результате чего они подвергаются интенсивной спивке. Здесь, как и в случае прививки, происходит увеличение диаметра структурных элементов в несколько раз (до 400—500 Å по сравнению с 80—100 Å у исходной целлюлозы) и появление периодичности с интервалом 650 Å. Подобные изменения структуры наблюдаются при обработке хлопка ЭХГ и хлористым циануром.

Итак, спивка целлюлозы в набухшем состоянии приводит в основном к образованию внутри- и межфибрillлярных поперечных связей с удерживанием части жидкости, вызывающей набухание целлюлозы. В результате этого эластические свойства волокна заметно повышаются при его увлажнении.

Природа спивающего реагента оказывает определенное влияние (хотя и меньшее, чем условия проведения процесса) на степень структурных изменений целлюлозы. Наиболее эффективны реагенты с симметричной молекулой и одинаковыми функциональными группами, не образующие продуктов полимеризации. Например, при спивке  $\text{CH}_2\text{O}$  достаточно около 1% привеса для резкого изменения структуры и свойств целлюлозы. С некоторыми допущениями можно считать, что в этом случае целлюлоза содержит примерно одну поперечную связь на 10 глюкозных остатков. При модификации ДММ, где наряду со спивкой могут протекать различные полимеризационные процессы, при привесах 8—10% образец содержит одну поперечную связь на 15—20 глюкозных остатков. Наконец, акролеин, имеющий различные функциональные группы и легко образующий гомополимеры, еще менее эффективен, и нужны привесы выше 10% для заметного изменения структуры и свойств модифицированных волокон. Увеличение молекулярного веса реагента (диэпоксид) приводит к заметному снижению эффективности спивки и к локализации процесса спивки в поверхностных слоях волокон.

Интересные данные получены при исследовании наиболее плотных участков модифицированных волокон. Показано, что длина плотных участков после модификации  $\text{CH}_2\text{O}$ , ДММ и акролеином несколько уменьшается по сравнению с исходной. При модификации целлюлозы в набухшем состоянии происходит уменьшение длины плотных участков в несколько раз, что убедительно доказывает возможность проникновения модифицирующего реагента в плотные участки микрофибриллы (рис. 6). Возможность спивки упорядоченных участков подтверждена экспериментами по их выделению, обработке  $\text{CH}_2\text{O}$  и последующей оценке их набухаемости в щелочи [24].

Анализ рентгенограмм спитых препаратов и механических смесей целлюлозы с гомополимерами показал [25], что снижение упорядоченности может быть связано с модификацией структуры (истинное) и с накоплением продуктов полимеризации (кажущееся). В первом случае наблюдается снижение интенсивности рефлекса 002 ( $2\theta = 22.4^\circ$ ), а во втором — увеличение «аморфного» рассеяния при  $2\theta = 18^\circ$ . Таким образом, рентгенографические данные подтверждают выводы электронно-микроскопических исследований о возможности реакции спивки в плотных участках целлюлозы.

Плотность модифицированной целлюлозы меняется незначительно по сравнению с исходной, но для волокон, спитых в набухшем состоянии, характерно резкое падение плотности, что свидетельствует о глубоком разрывлении структуры.

Эксперименты по исследованию структуры целлюлозных препаратов, модифицированных монофункциональными аналогами описанных выше

соединений, показали, что в данном случае каких-либо заметных изменений структуры и свойств не наблюдается. То же можно сказать о препаратах, содержащих линейные и сетчатые полимеры, химически не связанные с целлюлозой.

Итак, основные структурные изменения при модификации целлюлозы бифункциональными реагентами обусловлены, главным образом, образованием поперечных связей, а не накоплением продуктов полимеризации или монофункциональным замещением.

Научно-исследовательский  
институт химии и технологии  
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию  
2 X 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Х. У. Усманов, У. Азизов, J. Polymer Sci., C, 579, 1964.
2. Х. У. Усманов, Celluloža si Hirtie, 14, 363, 1965.
3. Х. У. Усманов, У. Азизов, М. У. Садыков, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 153.
4. К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, У. Азизов, Proc. III-Europ. Confer. Electr-Micr. Prague, v. A, 1964, p. 409.
5. К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., 8, 387, 1966.
6. К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., Б9, 742, 1967.
7. К. Х. Разиков, И. И. Исамухамедова, Х. У. Усманов, Сб. Совещание по радиационному модифицированию полимеров, изд-во «Наука», 1963, стр. 60.
8. Х. У. Усманов, К. Х. Разиков и др., Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 165.
9. M. L. Rollins, A. T. Mooge et al., Amer. Duestuff. Reporter, 54, 36, 1965.
10. Р. М. Лившиц, Т. С. Сыдыков, З. А. Роговин, Cellulose Chem. Technol., 2, 3, 1968.
11. З. А. Роговин, Т. С. Сыдыков, Р. М. Лившиц, М. В. Шаблыгин, Н. В. Михайлова, Высокомолек. соед., Б10, 46, 1968.
12. К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А11, 1717, 1969.
13. Э. Д. Тягай и др., Высокомолек. соед., Б10, 301, 1968.
14. К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, П. П. Ларин, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А9, 393, 1967.
15. К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов, Ж. прикл. химии, 41, 2706, 1968.
16. Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, Х. У. Усманов. Химич. волокна, 1963, № 6, 55.
17. Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, Х. У. Усманов, J. Polymer Sci., C16, 877, 1967.
18. Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А10, 2682, 1968.
19. M. Rollins, A. Mooge, V. Tripp, Text. Res. J., 33, 117, 1963.
20. H. Toovey, Text. Res. J., 31, 185, 1961.
21. A. Smith, J. Soc. Dyers and Colourists, 77, 416, 1961.
22. Г. В. Никонович, Н. Д. Бурханова, С. А. Леонтьева, Х. У. Усманов, Cellulose Chem. Technol., 2, 231, 1968.
23. Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, В. П. Шаткина, Х. У. Усманов, А. А. Адылов, Ю. Т. Ташпулатов, Высокомолек. соед., 7, 2432, 1965.
24. Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, Х. У. Усманов, Структура и модификация хлопковой целлюлозы, вып. 3, Ташкент, 1966.
25. Г. В. Никонович и др., Высокомолек. соед., А10, 930, 1968.

#### STRUCTURAL PECULIARITIES OF MODIFIED CELLULOSE

*Kh. U. Usmanov*

Summary

It is shown that structural changes in cellulose by modified bifunctional reagents occur due to crosslinking and not because of the accumulation of polymerization or monofunctional substitution products.