

## ЛИТЕРАТУРА

1. N. G. Gaylord, A. Takuhachi, *Advances Chem.*, 91, 94, 1969.
2. M. Hirooka, H. Yabuchi, S. Morita, S. Kawasumi, K. Nakaduechi, *J. Polymer Sci.*, B5, 47, 1967.
3. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., Б12, 4, 1970.
4. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А13, 1305, 1971.
5. F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1529, 1948.
6. M. M. Martin, N. P. Jonson, *J. Organ. Chem.*, 27, 1201, 1962.
7. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *J. Polymer Sci.*, 5, А-1, 1253, 1967.
8. Алюминийорганические соединения, под ред. Р. Куна, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 21.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. T. L. Ang, H. Y. Harwood, *Polymer Preprints*, 5, 306, 1964.

УДК 541.64:547.458.82

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ

**Б. В. Васильев, Б. П. Смирнов, Т. А. Григорьева,  
О. Г. Тараканов**

Введение фтор- и кремнийсодержащих заместителей в макромолекулу ацетилцеллюзы (АЦ) придает пленкам и покрытиям гидро- и олеофобность, повышенную химическую стойкость, безусадочность, снижает температуру стеклования [1].

В работе изучены триметилсилил-(ТМСАЦ) и перфторциклогексано-иляцетаты целлюзозы (ПФЦГАЦ), полученные обработкой АЦ с различной степенью замещения гексаметилдисилазаном [2] и фторангидридом перфторциклогексановой кислоты [3]. Исследование структуры препаратов проводили рентгенографическим методом согласно [4]. Исходными при синтезе ТМСАЦ и ПФЦГАЦ служили образцы АЦ, полученные омылением триацетата в гомогенных условиях до различных степеней замещения  $\gamma_{\text{АЦ}}$ \* вплоть до целлюзозы II. Поэтому рассмотрим вначале структуру этих препаратов. Хотя исследуемые производные целлюзозы обладают близким порядком в упаковке цепей, попытаемся рассмотреть их структуру в терминах кристаллической решетки.

Как видно из рис. 1, на экваториальной линии рентгенограмм АЦ наблюдаются два диффузных рефлекса. Максимум интенсивности  $I$  одного из них при угле дифракции  $2\theta=10^\circ$  ( $d=9,1 \text{ \AA}$ ) остается постоянным, максимум другого, находящегося при угле  $2\theta=18^\circ$  ( $d=4,9 \text{ \AA}$ ), для образца с  $\gamma_{\text{АЦ}}=260$  сдвигается постепенно в область больших углов и при  $\gamma_{\text{АЦ}}=40$  принимает значение  $2\theta=21,5^\circ$  ( $d=4,1 \text{ \AA}$ ). Одновременно наблюдается увеличение интенсивности второго рефлекса.

Экваториальные рефлексы вызваны интерференцией между соседними молекулами на участках с параллельной или приблизительно параллельной укладкой цепей [5]. В поперечном сечении молекула целлюзозы имеет сложную конфигурацию, которую в первом приближении можно представить эллипсом. Укладка двумерных фигур на плоскости, называемая двумерной решеткой (или плоским слоем), может быть только в одной из пяти возможных параллелограмматических систем [6]. Плотнейшая упаковка эллипсов (как, впрочем, и фигур произвольной формы) соответствует упаковке с координационным числом 6 [7]. С учетом указанного проекция осей молекул целлюзозы на плоскость («сетка») по терминологии Шубни-

\* Под степенью замещения понимают число групп заместителя, приходящееся на 100 ангидроглюкозных звеньев целлюзозной макромолекулы.

кова относится к косой параллограмматической системе узлов с параметрами сетки:  $a \neq b$ ,  $\alpha \neq 90^\circ$  [6]. При увеличивающемся содержании ацетильных групп в препарате эксцентриситет эллипса увеличивается, так как размер этой группы больше размера ОН-группы и имеет плоскостную конфигурацию [8]. При этом один трансляционный параметр сетки  $a$  остается постоянным, другой же растет с увеличением степени замещения. Наличие двух непараллельных осей переноса в плоской сетке с разными

Рис. 1. Рентгенограммы препаратов АЦ с различной степенью замещения, полученных омылением триацетата II (1) (цифры справа у кривых — значения  $\gamma$  (кривые на рисунке для наглядности сдвинуты по оси ординат)

Рис. 2. Рентгенограммы препаратов ТМСАЦ с  $\gamma_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}} = 0$  (1); 30 (2); 57 (3) и 87 (4)

Рис. 3. Рентгенограммы препаратов ПФЦГАЦ с  $\gamma=0$  (1); 9 (2); 27 (3); 38 (4) и 67 (5)

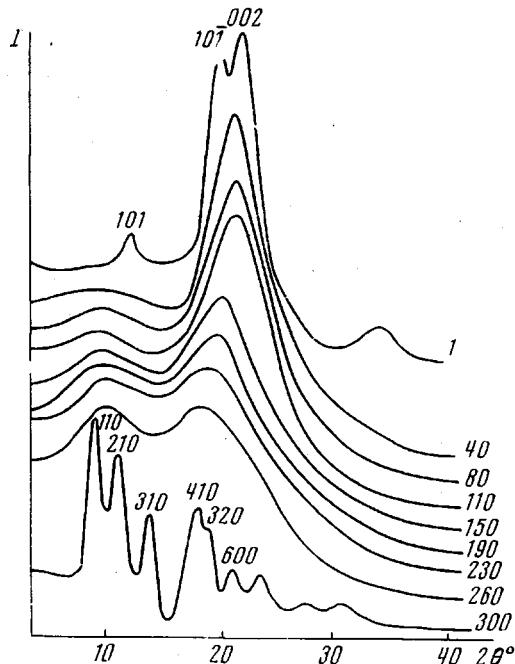


Рис. 1

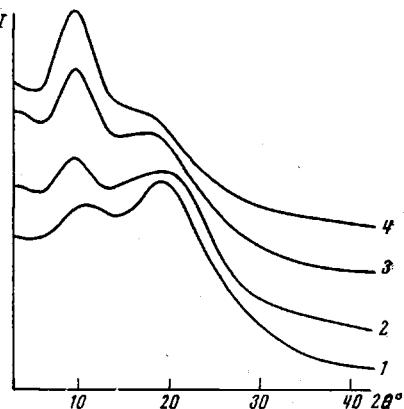


Рис. 2

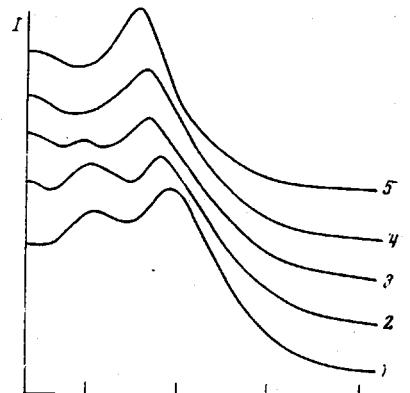


Рис. 3

параметрами трансляции вызовет как минимум два экваториальных рефлекса на рентгенограмме [9], что и наблюдается на рис. 1.

Введение в макромолекулу АЦ, например с  $\gamma=190$ , второго заместителя — trimетилсилила  $\text{Me}_3\text{Si}$ , имеющего конфигурацию, близкую к шаровой, существенно меняет форму поперечного сечения, а следовательно, и упаковку цепей в боковом направлении. Двумерная решетка, образованная проекцией поперечного сечения цепей на плоскость, перпендикулярную осям макромолекул, для ТМСАЦ будет иметь более разрыхленную структуру по сравнению с АЦ, обусловленную низким коэффициентом плотности упаковки, который, в свою очередь, вызван низкой симметрией формы молекулы [10]. Такие препараты должны обладать и обладают в действительности очень хорошей растворимостью. Изменение симметрии молекулы приведет к изменению симметрии решетки, образованной упаковкой этих молекул [7]. На рентгенограммах ТМСАЦ ( $\gamma_{\text{АЦ}}=190$ ) при увеличении  $\gamma_{\text{MeSi}}$  от 0 до 87 интенсивность рефлекса с  $d=9,1 \text{ \AA}$  возрастает, а рефлекс

с  $d=4,9$  Å постепенно исчезает (рис. 2). Наличие одного максимума на рентгенограмме, соответствующего большому межцепному расстоянию, позволяет предложить схему упаковки молекул ТМСАЦ в поперечном сечении, которую в соответствии с [6] можно отнести к ромбической системе узлов с параметрами  $a=b$ ,  $\alpha \neq 90^\circ \neq 60^\circ$ .

При взаимодействии АЦ ( $\gamma=190$ ) с фторангидридом перфторциклогексановой кислоты заместитель (цикло- $C_6F_{11}CO$ ), имеющий конфигурацию кресла или ванны, так же как и глюкопиронозное кольцо целлюлозы, должен существенно изменить упаковку макромолекул АЦ. В отличие от шаровой конфигурации в случае  $Me_3Si$  перфторциклогексаноил имеет плоскую конфигурацию длиной  $\sim 8,4$  Å и толщиной  $\sim 4$  Å [7]. Исходя из принципа плотной упаковки, можно полагать, что заместитель располагается плоскостью циклогексанового кольца параллельно плоскости глюкопиронозного кольца целлюлозного остова. Общее представление о характере рассеяния на агрегате цепных молекул ПФГАЦ можно получить, если рассматривать дифракцию на упаковке цилиндрических стержней [5]. Плотная упаковка круглых цилиндров при проекции осей цилиндров на плоскость дает правильную треугольную систему узлов с параметрами сетки  $a=b$ ,  $\alpha=60^\circ$ . Дифракционный максимум на рентгенограмме плотно упакованных цилиндров соответствует «межплоскостному расстоянию»  $d_{100}$  гексагональной решетки. Действительно, на рентгенограммах препаратов ПФГАЦ с увеличением содержания перфторциклогексаноила от 0 до  $\gamma=70$  рефлекс с  $d=4,9$  Å увеличивается до  $d=5,7$  Å и далее не изменяется. Дифракционный же максимум с  $d=9,1$  Å исчезает уже на образцах с содержанием групп цикло- $C_6F_{11}CO$  менее  $\gamma=40$  (рис. 3).

Исследование препаратов ТМСАЦ и ПФГАЦ, синтезированных на АЦ с другой степенью замещения, не внесло принципиальной разницы в полученные результаты.

Всесоюзный научно-исследовательский  
инstitut синтетических смол

Поступила в редакцию  
23 X 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Григорьева, Б. П. Смирнов, Ю. Л. Погосов, Высокомолек. соед., **B15**, 172, 1973.
2. Т. А. Григорьева, Б. П. Смирнов, Тезисы докладов совместного научно-технического совещания специалистов ВНИИСС-ВХЗ по химии и технологии полимеров, Владимир, 1971.
3. Авт. свид. 327211, 1970.
4. Б. В. Васильев, Г. И. Блейвас, М. В. Прокофьева, О. Г. Тараканов, Cellulose Chem. Technol., 7, 293, 1973.
5. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
6. А. В. Шубников, В. А. Кончик, Симметрия в науке и искусстве, «Наука», 1972.
7. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
8. W. J. Dulmage, J. Polymer Sci., 26, 277, 1957.
9. У. Т. Астбери, Основы учения о структуре текстильных волокон, Гизлэгпром, 1936.
10. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., **A16**, 424, 1974.