

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 4

УДК 532.78:547.458.82

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
НЕРЕГУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ

*E. B. Герт, П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев*

На примере частично замещенных бутиратов (степень замещения 2,39–2,80) и валерианатов (степень замещения 2,50 и 2,90) целлюлозы, полученных в гомогенных условиях, показано, что эти соединения нерегулярного строения подобно вторичным ацетатам целлюлозы являются кристаллизующимися полимерами. Фазовый переход в данных системах затруднен кинетически из-за взаимодействия свободных ОН-групп и не осуществляется при простой термообработке, однако кристаллизация имеет место при нагревании полимера в присутствии полярных жидкостей. Полученные ацилированием свободных гидроксилов вторичных эфиров целлюлозы смешанные триэфиры целлюлозы (ацетобутират, ацето- и бутировалерианаты) являются однофазовыми системами, кристаллизующимися при простой термообработке. Данные рентгеноструктурного анализа и ДТА, а также рассмотрение полученных результатов в соответствии с теорией кристаллизации сополимеров, разработанной Флори, свидетельствуют об изоморфном характере кристаллов сложных эфиров целлюлозы нерегулярного строения.

В работах [1–4] по изучению кристаллизации три- и частично замещенных ацетатов целлюлозы (АЦ) было установлено, что как первичные, так и вторичные АЦ, несмотря на нерегулярное строение своих макромолекул, способны кристаллизоваться и образовывать высшие формы кристаллической структуры (ламелярных кристаллов и сферолитов). Сопоставление экспериментально найденных температур плавления  $T_{\text{пл}}$  этих систем с теоретически рассчитанными по формуле Флори для статистических сополимеров дает основания считать, что основной причиной, обусловливающей возможность кристаллизации частично замещенных АЦ, является изоморфизм звеньев макромолекул, отличающихся по количеству ацетильных групп.

Цель данной работы – дальнейшее выяснение особенностей кристаллизации подобных соединений на примере ряда частично замещенных, а также смешанных эфиров целлюлозы, характеризующихся наличием в боковой цепи более длинных ацильных радикалов, чем остатки уксусной кислоты.

Серию образцов бутиратов целлюлозы (БЦ) со степенями замещения ангидро-глюкозного звена 2,80–2,39 получали частичным омылением трибутиратом целлюлозы (ТБЦ) 0,1 н. метилатом натрия в 2%-ном растворе в диоксане. ТБЦ (степень замещения 2,95) получали ацилированием регенерированной целлюлозы масляным ангидридом в среде метиленхлорида. Валерианаты целлюлозы (ВЦ) со степенью замещения 2,50 и 2,06 получали подобно БЦ частичным омылением 2,90-ВЦ в гомогенной среде. Высокозамещенный 2,90-ВЦ готовили этерификацией целлюлозы, регенерированной из вторичного АЦ, хлорангидридом валериановой кислоты в среде пиридина и диоксана подобно тому, как это описано в [5].

Ацетобутират (АБЦ), ацетовалерианат (АВЦ) и бутировалерианаты (БВЦ) целлюлозы получали ацилированием свободных гидроксилов частично замещенных эфиров целлюлозы действием хлорангидридов соответствующих кислот. Условия синтеза смешанных эфиров способствовали статистическому распределению функциональных групп в цепных молекулах и полной общей степени замещения ОН-групп целлюлозы. Ниже приведены характеристики исследованных образцов.

*К статье Л. Л. Разумовой и др., к стр. 861*

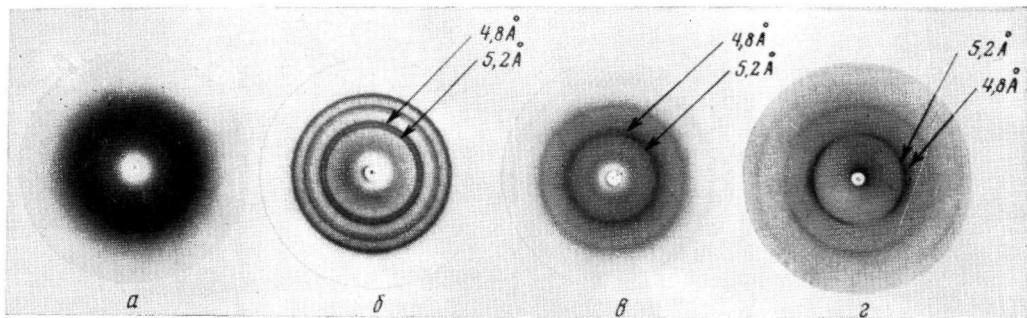


Рис. 2. Рентгенограммы, полученные на плоскую фотокассету, для пленок Д (α), М (δ), К (β) и И (ε). Стрелками показаны пары рефлексов 5,2 и 4,8 Å

*К статье Е. В. Герт и др., к стр. 887*

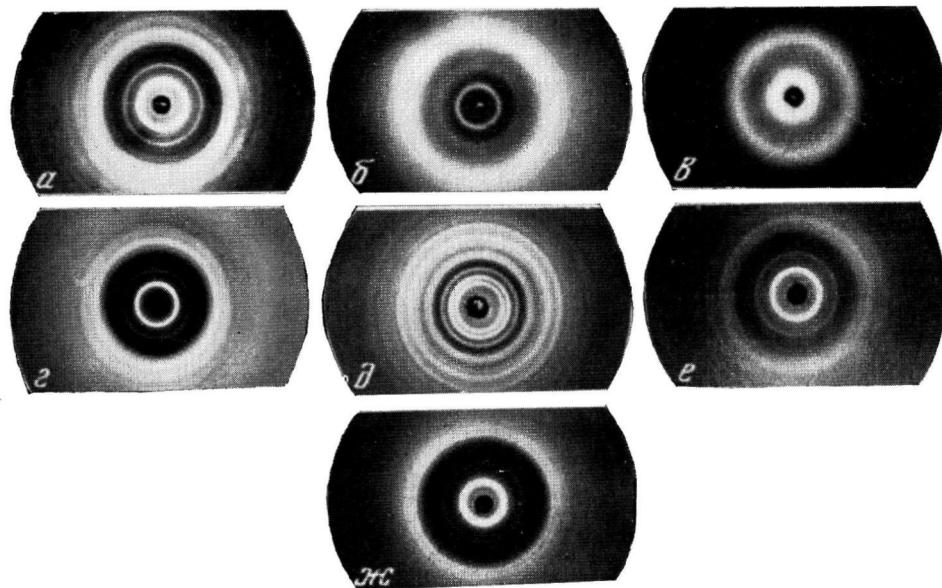


Рис. 1. Рентгенограммы образцов 2,69-БЦ (α), 2,90-ВЦ (δ) и 2,48-БЦ (β), расплавленных и медленно охлажденных; 2,48-БЦ, набухшего в этаноле и прогретого при 90° (ε); АБЦ, отожженного при 220° (θ), БВЦ-1 (η) и БВЦ-2 (ι), закристаллизованных из расплавов

### Частично замещенные эфиры целлюлозы

Эфир целлюлозы *	2,80-БЦ	2,76-БЦ	2,69-БЦ	2,63-БЦ	2,48-БЦ
Количество связанной кислоты, %	68,8	68,4	67,6	66,8	65,0

Эфир целлюлозы *	2,39-БЦ	2,90-ВЦ	2,50-ВЦ	2,06-ВЦ
Количество связанной кислоты, %	63,9	72,9	68,9	62,7

Смешанные эфиры целлюлозы с общей степенью замещения, близкой к трем

Эфир целлюлозы	АБЦ	АВЦ	БВЦ-1	БВЦ-2	БВЦ-3
Исходный эфир	2,15-АЦ	2,15-АЦ	2,48-БЦ	2,06-ВЦ	2,50-ВЦ

Структурные исследования выполняли рядом взаимодополняющих методов: рентгеноструктурный анализ (камера РКВ-86а), дифференциальный-термический анализ (дериватограф марки МОМ, Венгрия) и термомеханический метод (динамометрические весы Каргина). Подробно условия приготовления полимеров и техника эксперимента описаны [6].

БЦ и ВЦ характеризуются по сравнению с АЦ более низкими  $T_{пл}$ , что значительно облегчает их кристаллизацию из расплава. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что БЦ и ВЦ с достаточно высокой степенью замещения (2,69-БЦ, 2,90-ВЦ), отожженные вблизи

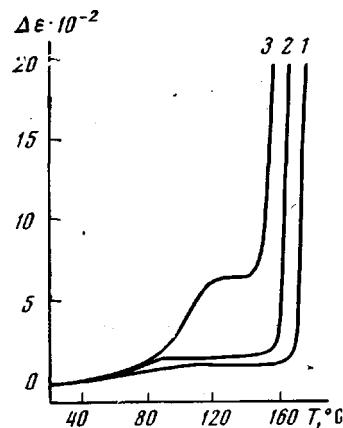


Рис. 2. Термомеханические кривые образцов ТБЦ (1), 2,69-БЦ (2) и 2,48-БЦ (3), сформованных из расплава

$T_{пл}$  или расплавленные и медленно охлажденные, являются кристаллическими полимерами. На рис. 1, а, б (см. вклейку к стр. 839) представлены рентгенограммы 2,69-БЦ и 290-ВЦ, закристаллизованных из расплава. Подобная обработка вторичных эфиров целлюлозы (2,48-БЦ, 2,50-ВЦ) не вносит изменений в аморфный характер их рентгенограммы (рис. 1, в). Рентгенографические данные по кристаллизации из расплава находятся в согласии с результатами термомеханических испытаний. Вид термомеханических кривых (ТМК) образцов ТБЦ и 2,69-БЦ, расплавленных под давлением и сформованных в виде монолитных таблеток (рис. 2), характеризует эти соединения как кристаллические полимеры. Кристаллизация их имела место при формировании таблеток. Высокоэластические деформации этих образцов выражены слабо и относятся к аморфной части полимера. ТМК 2,48-БЦ, так же как и его рентгенограмма, свидетельствует об аморфной структуре образца. Характерной

особенностью термомеханических кривых БЦ и других кристаллических и кристаллизующихся в ходе термомеханического испытания эфиров целлюлозы [7, 8] является то, что  $T_{пл}$ , определенная по ТМК, оказывается более низкой, чем  $T_{пл}$ , определенная методом ДТА или другим способом. Подобное расхождение, только в несколько меньшей степени, имеет место и у синтетических полимеров [9] и может быть связано с тем, что под действием напряжения кристаллическая структура распадается легче.

Таким образом, при простой термообработке кристаллизуются лишь высокозамещенные эфиры целлюлозы, в то время как вторичные продукты не претерпевают фазового перехода.

Кристаллизация вторичных эфиров целлюлозы имеет место при набухании их в полярных жидких средах при повышенных температурах. На рис. 1, г представлена рентгенограмма 2,48-БЦ, закристаллизованного на-

\* Цифра перед названием эфира — степень замещения.

греванием при  $90^\circ$  в присутствии этанола в запаянной ампуле. Дифференциальные кривые нагревания частично замещенных БЦ приведены на рис. 3. Термографическому исследованию БЦ предшествовала кристаллизация всех образцов в процессе их высаживания из раствора в смеси метиленхлорид — метанол кипящей водой и прогревания в ней в течение 10—15 мин. Этим объясняется отсутствие на термограммах высокозамещенных образцов экзотермических эффектов кристаллизации, подобных отмеченным в [10] у АЦ. Плавление БЦ характеризуется довольно отчетливыми эндотермическими эффектами. По мере уменьшения степени замещения полимера происходит понижение  $T_{\text{пл}}$  и увеличение диффузности пика

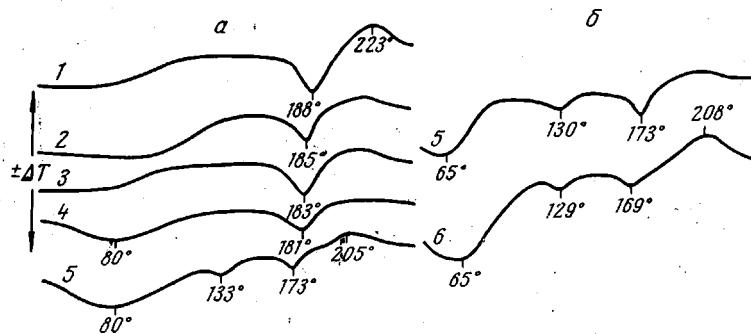


Рис. 3. Дифференциальные кривые нагревания образцов 2,80-БЦ (1), 2,76-БЦ (2), 2,69-БЦ (3), 2,63-БЦ (4), 2,48-БЦ (5) и 2,39-БЦ (6) при скоростях нагрева 3 (а) и 1 град/мин (б)

плавления. Широкий эндотермический эффект в температурной области  $65$  и  $80^\circ$ , проявляющийся на термограммах при увеличении содержания в БЦ свободных гидроксилов, может быть отнесен к испарению адсорбированной образцом влаги. На термограммах 2,48-БЦ и 2,39-БЦ наблюдаются два эндотермических эффекта; один в области  $130^\circ$ , второй при  $173$  и  $169^\circ$  соответственно. Эти эффекты наиболее отчетливо проявляются при малой скорости нагрева (рис. 3, б), причем изменение скорости нагревания не влияет на их местоположение. Эндотермические эффекты при  $173^\circ$  у 2,48-БЦ и при  $169^\circ$  у 2,39-БЦ соответствуют  $T_{\text{пл}}$  образцов с данной степенью замещения. Два эндотермических эффекта наблюдаются также на термограмме другого образца 2,50-БЦ (рис. 4, кривая 1), приготовленного в аналогичных условиях, однако низкотемпературный эффект лежит в этом случае при  $143^\circ$ . Следовательно, характерной особенностью термограмм рассматриваемых вторичных БЦ является наличие наряду с основным пиком плавления второго эндотермического эффекта, лежащего на  $30$ — $40^\circ$  ниже  $T_{\text{пл}}$  образца. Природа этого эффекта остается не выясненной, можно лишь отметить, что подобное явление характерно и для некоторых вторичных АЦ [11, 12]. Вторичный 2,50-БЦ после его высаживания из раствора в ацетоне метанолом и удаления осадителя при  $60$ — $70^\circ$  также находится в кристаллическом состоянии, о чем свидетельствует отчетливый пик плавления на термограмме образца (рис. 4, кривая 3).

Таким образом, для вторичных БЦ и ВЦ характерны все те закономерности, которые были подробно рассмотрены на примере вторичных АЦ, приготовленных аналогичным путем [2, 3], а именно: полимер, не кристаллизующийся при отжиге и из расплава, хорошо кристаллизуется, если нагревание ведется в присутствии полярной жидкости. Отсутствие фазового перехода у вторичных эфиров целлюлозы при простой термообработке объясняется [2, 3] кинетическими затруднениями, вызванными интенсивным взаимодействием свободных ОН-групп полимера по типу Н-связей [13], не позволяющим реализовать необходимую для кристаллизации подвижность участков макромолекул. Кристаллизация этих соединений при

нагревании в присутствии полярных жидкостей является следствием ослабления водородных связей макромолекул за счет взаимодействия молекул жидкости с гидроксильными группами полимера. Справедливость такой интерпретации подтверждают результаты исследования кристаллизации смешанных эфиров целлюлозы, полученных ацилированием свободных гидроксилов вторичных продуктов.

Полученный в гомогенных условиях омыление ТАЦ вторичный 2,15-АЦ, на основе которого были приготовлены АБЦ и АВЦ, не показывает даже признаков кристалличности после термообработки при любых

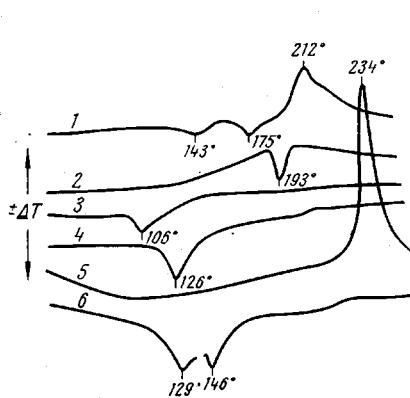


Рис. 4

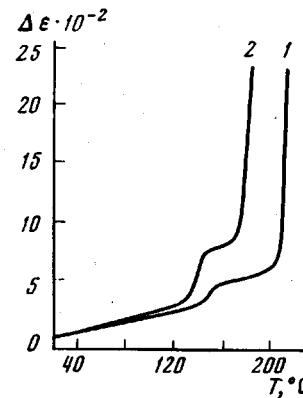


Рис. 5

Рис. 4. Дифференциальные кривые нагревания образцов 2,48-БЦ (1), БВЦ-1 (2), БВЦ-3 (3), 2,06-БЦ (4) и БВЦ-2 (5) и БВЦ-4 (6) при скорости нагрева 3 град/мин.

Рис. 5. Термомеханические кривые образцов АБЦ (1) и АВЦ (2), сформованных из расплава.

температурах [2, 3, 6]. Если свободные гидроксили 2,15-АЦ замещены менее полярными остатками масляной или валериановой кислот, то сополимер такого типа приобретает способность отчетливо кристаллизоваться при простой термообработке. АБЦ и АВЦ, отожженные при 220 и 200° соответственно, дают однотипную рентгенограмму (рис. 1,  $\delta$ ), полностью идентичную рентгенограмме ТАЦ. В случае БВЦ-1, БВЦ-2 и БВЦ-3 наблюдаются те же закономерности, которые характерны для АБЦ и АВЦ. Если исходные материалы 2,48-БЦ, 2,06-БЦ и 2,50-БЦ показывают после отжига рентгеновские дифракционные картины, типичные для аморфных тел (рис. 1,  $\varepsilon$ ), то смешанные эфиры, полученные на основе этих соединений, способны кристаллизоваться из расплава. Рентгенограмма БВЦ-1 (рис. 1,  $e$ ) подобна рентгенограмме ТБЦ, а БВЦ-2 (рис. 1,  $j$ ) и БВЦ-3 – рентгенограмме высокозамещенного 2,90-БЦ. Рассмотренные системы проявляют себя как однофазные, поскольку не наблюдается наложение дифракционных картин, присущих гомоэфирам целлюлозы с каждой из кислот.

Таким образом, судя по данным рентгеноструктурного анализа, строение смешанного эфира определяется кристаллической решеткой тригомоэфира целлюлозы соответствующего той кислоте, остатки которой преобладают в смешанном продукте. Тот факт, что смешанные триэфиры кристаллизуются при простой термообработке, в отличие от взятых для их синтеза вторичных эфиров целлюлозы, свидетельствует о том, что кристаллизация продуктов частичного замещения регенерированной целлюлозы затруднена из-за взаимодействия OH-групп.

Как видно из рис. 5, АБЦ и АВЦ в отличие от высокозамещенных БЦ не успевают кристаллизоваться в процессе быстрого охлаждения пресс-

формы с расплавом полимера до комнатной температуры, и их ТМК типичны для аморфных полимеров. Отсутствие на ТМК смешанных эфиров признаков кристаллизации в ходе термомеханического испытания должно быть обусловлено высокой скоростью нагревания (2,5 град/мин). Например, кристаллизация аморфизованного ТАЦ в процессе термомеханического опыта происходит лишь при скорости нагревания, не превышающей 0,5 град/мин [8]. Температура стеклования  $T_c$  смешанного эфира является промежуточной по отношению к  $T_c$  тригомоэфиров целлюлозы с каждой из кислот, остатки которых входят в смешанный продукт. Так, если  $T_c$  ТАЦ равна 172° [14], а ТБЦ — 92° [15], то АБЦ размягчается в области 145—150°. Подобная закономерность характерна и для температур текучести АБЦ и АВЦ. Таким образом, свойства АБЦ и АВЦ указывают на то, что эти соединения проявляют себя как статистические сополимеры.

Дифференциальные кривые нагревания БВЦ-1, БВЦ-2 и БВЦ-3 и соответствующих частично замещенных эфиров целлюлозы, на основе которых синтезировались смешанные эфиры, представлены на рис. 4. Все образцы находились перед термографическим исследованием в контакте с полярными жидкостями при повышенных температурах, в результате чего были закристаллизованы. БВЦ-1 показывает четкий пик плавления при 193° (рис. 4, кривая 2), что на 18° выше  $T_{пл}$  исходного 2,48-БЦ (рис. 4, кривая 1) и на 6° ниже ТБЦ (степень замещения 2,95). Следовательно, замена свободных гидроксилов 2,50-БЦ на более «родственные» бутирильным группам остатки валериановой кислоты повышает  $T_{пл}$  продукта, приближая ее к  $T_{пл}$  гомополимера — ТБЦ. Соотношение заместителей в БВЦ-3 противоположно БВЦ-1. Если исходный 2,50-БЦ плавится при 106° (кривая 3, рис. 4), а высокозамещенный, близкий по составу к триэфиру, 2,90-БЦ при 117°, то смешанный БВЦ-3 дает отчетливый пик плавления при 126° (кривая 4, рис. 4). Таким образом, введение в цепь вторичного ВЦ остатков масляной кислоты до общей степени замещения, близкой к трем, приводит к кристаллизующемуся сополимеру с  $T_{пл}$ , превышающей  $T_{пл}$  гомополимера — тривалерианата целлюлозы (ТВЦ), которая по данным [5] равна 122°. Здесь реализуется тот случай, когда введение в макромолекулы гомополимера посторонних функциональных групп не понижает, а, напротив, повышает его  $T_{пл}$ . Подобная закономерность наблюдается и у БВЦ-2, соотношение заместителей в котором гораздо ближе к эквимольному, чем БВЦ-1 и БВЦ-3, но сам процесс плавления носит более сложный характер. В отличие от соответствующего по составу диэфира 2,06-БЦ, который теряет способность кристаллизоваться при любых обработках и на термограмме которого вплоть до начала окисления и разложения не наблюдается никаких эффектов (кривая 5, рис. 4), БВЦ-2 при скорости нагревания 3 град/мин дает широкий раздвоенный пик плавления с минимумами при 129 и 146° (кривая 6, рис. 4). При уменьшении скорости нагрева до 1 град/мин появляется небольшой третий минимум при 139°, лежащий между двумя вышеупомянутыми. Все эндотермические эффекты БВЦ-2 расположены в температурной области между  $T_{пл}$  ТБЦ и ТВЦ, ближе к  $T_{пл}$  ТВЦ. Анализ рентгенограмм и характера плавления БВЦ-2 позволяет сделать заключение о том, что наличие на его термограмме двух или трех близколежащих эндотермических эффектов не может рассматриваться как свидетельство существования соответствующего числа фаз. Следует предположить существование кристаллитов БВЦ-2 с различной степенью совершенства, обусловленной кинетическими факторами.

Основной вывод, который можно сделать на основании рассмотренных данных, сводится к тому, что исследуемые системы являются кристаллизующимися и однофазными. Нерегулярное строение макромолекул этих соединений не исключает их кристаллизацию; фазовый переход может быть лишь затруднен по кинетическим причинам. Поскольку все же речь идет о сополимерных системах, не удовлетворяющих одному из основных

условий, необходимых для кристаллизации полимеров, а именно условию регулярности макромолекул, следует рассмотреть причины имеющих место фазовых переходов.

Предположения, высказанные на этот счет некоторыми авторами, не были достаточно обоснованы ни теоретически, ни экспериментально и являются противоречивыми [11, 16–19]. Подробно проведенный в [4, 6] анализ литературных данных, касающихся вопроса распределения ацильных радикалов в макромолекулах при синтезе частично замещенных эфиров целлюлозы, позволяет сделать следующие заключения.

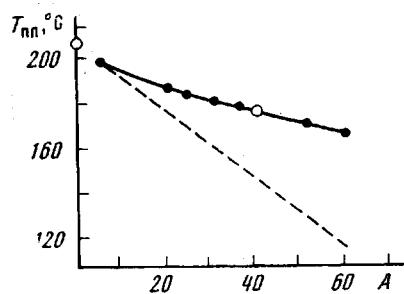


Рис. 6. Зависимость  $T_{\text{пл}}$  БЦ от среднего количества OH-групп, приходящихся на 100 анидроглюкозных звеньев полимера ( $A$ ). Пунктир —  $T_{\text{пл}}$ , рассчитанные по формуле Флори для статистических сополимеров

щественной композиционной неоднородностью или характером распределения заместителей, близким к блочному. В таких системах наиболее вероятным является случайное распределение заместителей как по трем положениям гидроксильных групп элементарного звена, так и по всей макромолекуле.

Перечисленные обстоятельства делают возможным применение к рассматриваемым системам теории кристаллизации сополимеров, разработанной Флори [20, 21]. Теория дает возможность рассчитать величину снижения  $T_{\text{пл}}$ , вызванного введением в цепь кристаллизующегося полимера посторонних звеньев — «нарушителей». Если рассматривать тризамещенные элементарные звенья макромолекул БЦ как кристаллизующиеся, а частично замещенные как «нарушители», то, исходя из основного уравнения теории [20, 21], связывающего величину снижения  $T_{\text{пл}}$  с теплотой плавления, приходящейся на один моль звеньев, способных кристаллизоваться, и концентрацией этих звеньев, можно найти истинные  $T_{\text{пл}}$  сополимера такого типа. Из всех сложных эфиров целлюлозы БЦ являются наиболее удачными объектами для подобного анализа, поскольку необходимые для расчета значения теплоты плавления (3000 кал/моль) и равновесной  $T_{\text{пл}}$  гомополимера (480°К) были надежно определены в [22] по снижению  $T_{\text{пл}}$  при набухании ТБЦ в шести различных растворителях.

На рис. 6 приведена зависимость экспериментально найденных методом ДТА и теоретически рассчитанных  $T_{\text{пл}}$  БЦ от среднего количества OH-групп, приходящихся на 100 элементарных звеньев макромолекулы эфира целлюлозы. Температуры плавления ТБЦ (степень замещения — 3) и 2,60-БЦ были определены Флори и Манделькерном [22] методом объемной дилатометрии. Как видно из рис. 6, рассчитанные  $T_{\text{пл}}$  БЦ различного химического состава лежат ниже экспериментальных. По мере снижения концентрации тризамещенных звеньев понижение теоретической  $T_{\text{пл}}$  становится все более значительным. В то же время хорошо известным фактом является то, что у статистических сополимеров с одним типом структурных звеньев, способных к кристаллизации, напротив, имеет место понижение экспериментально полученных значений  $T_{\text{пл}}$  по сравнению с теоретическими [20, 21]. Это связано с чрезвычайной трудностью точного экспериментального определения истинной  $T_{\text{пл}}$ , отвечающей ис-

При обычных способах приготовления частично замещенных эфиров целлюлозы избирательное присоединение заместителей к анидроглюкозным звеньям не реализуется, т. е. образование макромолекул или последовательностей достаточной протяженности с однотипным расположением заместителей не имеет места. Продукты частичного гомогенного омыления триэфира не могут обладать

чезновению небольшого числа самых совершенных кристаллов сополимера.

Таким образом, в соответствии с теорией можно заключить, что частично замещенные ангидроглюкозные звенья макромолекул не действуют как посторонний ингредиент, несмотря на различия ацильных и гидроксильных групп в размерах, полярности, химическом строении. Эти звенья макромолекул образуют изоморфные кристаллы с тризамещенными звеньями, способствуя повышению  $T_{\text{пл}}$  эфира целлюлозы.

Наиболее отчетливо изоморфизм звеньев проявляется в смешанных эфирах целлюлозы. Так, при замене в макромолекулах ТВЦ части функциональных групп на остатки масляной кислоты (нарушители)  $T_{\text{пл}}$  не снижается, а растет по сравнению с  $T_{\text{пл}}$  гомополимера.  $T_{\text{пл}}$  всех исследованных БВЦ принимают промежуточные значения по отношению к  $T_{\text{пл}}$  чистых ТБЦ и ТВЦ. Все сказанное подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Согласно определению Натта [23], при изоморфизме возможны изменения в кристаллической решетке гомополимера, вызываемые введением в его макромолекулы структурных звеньев другого типа. В таблице приведены значения межплоскостных расстояний  $d$  тризамещенных, вторичных и смешанных эфиров целлюлозы. Для кристаллической решетки ТАЦ, элементарная ячейка которого известна [24], приведены индексы плоскостей отражения. Как видно, введение в цепь триэфира целлюлозы посторонних функциональных групп вносит некоторые изменения в его кристаллическую решетку. Эти изменения касаются в основном межцепочных плоскостей отражения, рефлексы которых на рентгенограммах наиболее четкие, интенсивные и являются экваториальными, если образец ориентирован. Межплоскостные расстояния кристаллов АБЦ и АВЦ существенно возрастают по сравнению с таковыми у ТАЦ, и это особенно заметно для плоскостей отражения 110, 210, 310 и 220. Кристаллические решетки БВЦ-1 и БВЦ-3 мало отличаются от решеток гомополимеров, ТБЦ и ТВЦ, так как различие в размерах ацильных групп здесь меньше, чем в АБЦ и АВЦ, и содержание посторонних заместителей не велико. При приближении состава сополимера к эквимольному (БВЦ-2) различие в значениях  $d$  становится более значительным. Появляются плоскости отражения с  $d=8,50$  и  $6,01 \text{ \AA}$ , которые не проявляются ни в решетке ТБЦ, ни в решетке ТВЦ. Основные плоскости отражения БВЦ-1, БВЦ-2 и БВЦ-3 характеризуются межплоскостными расстояниями ( $12,92$ ;  $14,15$ ;  $14,40 \text{ \AA}$ ), промежуточными по отношению к соответствующим значениям ( $12,56$  и  $14,50 \text{ \AA}$ ) тригомоэфиров целлюлозы. Можно видеть, что во всех случаях введение в цепь триэфира посторонних функциональных групп меньшего размера приводит к уменьшению основных значений  $d$  его кристаллической решетки (2,20-АЦ, БВЦ-2 и -3), а межплоскостные расстояния возрастают, если посторонние группы превышают размеры заместителей исходного продукта (АБЦ, АВЦ, БВЦ-1).

Приведенные результаты, наряду с данными [1—4], свидетельствуют об изоморфном характере кристаллических образований сложных эфиров целлюлозы нерегулярного строения и указывают, очевидно, на решающую роль в организации кристаллической структуры каркаса элементарного звена самого пиранозного цикла. Эфиры целлюлозы нерегулярного строения являются системами более сложными, чем двухзвенные синтетические сополимеры, в цепях которых распределены два определенных структурных типа звеньев. Макромолекулы вторичных эфиров целлюлозы могут включать в себя три-, ди-, монозамещенные и даже неизмененные ангидроглюкозные звенья. Причем, в этих системах, равно как и в смешанных триэфирах целлюлозы, возможны различные варианты распределения ацильных радикалов по трем положениям гидроксильных групп элементарного звена.

Если все же придерживаться классификации Натта [23], то изоморфизм звеньев, проявляющийся при кристаллизации частично замещенных

**Межплоскостные расстояния ( $d$ , Å) кристаллов три-, частично замещенных и смешанных эфиров целлюлозы**

Индекс	ТАЦ	2,20-АЦ [2]	АБЦ	АВЦ	
110	10,35	10,04	10,98	11,08	
210	8,30	8,18	8,72	8,75	
310	6,58	6,55	6,94	6,94	
(410)(220)	5,16	--	5,65	5,66	
320	4,74	--	4,89	4,95	
600	4,14	4,09	3,88	4,09	
(520)(430)	3,75	--	3,68	3,68	
322	3,49	--	3,47	--	
(422)(032)	3,28	3,25	3,22	--	
(522)(232)	3,03	--	2,95	--	
004	2,60	2,57	2,58	2,58	
ТВЦ	2,48-БЦ	БВЦ-1	2,90-ВЦ	БВЦ-3	БВЦ-2
12,56	12,38	12,92	14,50	14,40	14,15
9,92	9,81	10,14	7,71	7,69	8,50
8,77	--	8,83	6,75	6,76	7,64
7,86	7,70	7,82	4,60	4,57	6,76
6,56	6,52	6,58	4,14	4,11	6,01
5,70	5,70	5,71	3,87	3,88	4,60
4,98	4,97	5,01	2,58	2,58	4,21
4,39	4,38	4,34	2,24	2,24	3,89
3,90	--	--			2,58
3,69	--	3,70			2,24
3,35	3,35	3,32			
3,16	--	--			
2,97	2,97	--			
2,82	2,78	--			
2,58	2,57	2,58			

эфиры целлюлозы может быть отнесен к тому случаю, когда гомополимер лишь одного «мономерного» звена (тризамещенного) является кристаллическим. Типичным для систем, имеющих такой тип изоморфизма, является содержание предельно допустимого количества компонентов в сополимере, выше которого кристалличность нарушается. Подобное явление наблюдается у частично замещенных эфиров целлюлозы, полученных гомогенным путем. По мере увеличения степени омыления триэфира кристалличность продукта падает. При степенях замещения  $\approx 2$  полимер теряет способность кристаллизоваться. Это должно быть обусловлено тем, что для образования изоморфных кристаллов частично замещенных эфиров целлюлозы необходима определенная концентрация тризамещенных элементарных звеньев макромолекул, строение которых определяет тип кристаллической решетки. Следует отметить, что для дизамещенных эфиров целлюлозы при условии их регулярного строения возможно, по-видимому, возникновение при кристаллизации собственной решетки, отличной от решетки триэфира. Имеются указания на то, что полученный по специальной методике диацетат целлюлозы с расположением ацетильных групп у второго и третьего атомов углерода пиранозного цикла имеет специфическую рентгенограмму [25].

Изоморфизм звеньев, проявляющийся при кристаллизации смешанных триэфиров целлюлозы, напоминает тот случай, когда полимерные компоненты характеризуются однотипной кристаллической структурой и близкими постоянными решетками. Типичным для таких систем является наличие изоморфного замещения во всем интервале составов сополимера.

Приведенные данные по кристаллизации смешанных триэфиров целлюлозы различного химического состава дают основания считать, что при

статистическом распределении функциональных групп образование изоморфных кристаллов в таких системах может иметь место во всем интервале композиций сополимера.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
29 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Е. В. Герт, Сб. Химия и технология производных целлюлозы, ВНИИСС, Владимир, 1971, стр. 156.
2. П. В. Козлов, Е. В. Герт, Докл. АН СССР, 202, 840, 1972.
3. П. В. Козлов, Е. В. Герт, З. С. Белоконь, Cellulose Chem. Technol., 6, 531, 1972.
4. Е. В. Герт, М. Х. Умарова, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, Cellulose Chem. Technol., 6, 547, 1972.
5. C. J. Malm, J. W. Mench, D. L. Kendall, C. D. Hiatt, Industr. and Engng Chem., 43, 684.
6. Е. В. Герт, Диссертация, 1972.
7. М. И. Родионова, Диссертация, 1968.
8. В. Б. Рыжов, Н. Ф. Бакеев, Т. Б. Корогаева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.
9. Е. Я. Тейтельбаум, Диссертация, 1972.
10. А. С. Буняков, В. М. Аверьянова, Высокомолек. соед., А13, 948, 1971.
11. R. E. Boy, B. M. Schulken, J. W. Tambein, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2453, 1967.
12. B. Kokta, P. Luner, R. Suen, Appl. Polymer Symposia, 1970, No. 13, 169.
13. J. Russel, R. W. Van Kerpe, J. Appl. Polymer. Sci., 8, 3341, 1964.
14. M. L. Nelson, R. T. O'Konnor, J. Polymer Sci., 25, 77, 1957.
15. A. F. Klarmann, A. V. Calanti, L. H. Sperling, J. Polymer Sci., 7, 1513, 1969.
16. F. Harprey, J. Text. Inst. Trans., 41, T-381, 1950.
17. G. Centola, Atti. Acad. naz. Lincei, 14, 881, 1936.
18. Б. В. Васильев, С. С. Домкин, В. А. Петренко, М. Ф. Прокофьев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., Б12, 280, 1970.
19. Б. В. Васильев, В. А. Петренко, Н. Н. Жегалова, М. Ф. Прокофьев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А13, 1577, 1971.
20. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
21. Л. Манделькерн, Сб. Химия и технол. полимеров, 1957, № 6, 3.
22. L. Mandelkern, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3206, 1951.
23. G. Natta, G. Corradini, D. Sianesi, D. Morero, J. Polymer Sci., 51, 527, 1961.
24. W. J. Dulmage, J. Polymer Sci., 26, 277, 1957.
25. J. Sakurada, T. Kitabataki, J. Soc. Chem. Industr., 37, 604, 1934.