

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИЭФИРОВ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С МАСЛЯНОЙ И ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТАМИ,
ПОЛУЧЕННЫХ В ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ**

***Б. В. Васильев, Э. П. Гришин, М. В. Соколова,
Г. В. Ромодановская, Ю. Л. Погосов, О. Г. Тараканов***

Известно, что при получении триацетата целлюлозы (ТАЦ) его структура определяется природой исходной целлюлозы и условиями синтеза. При этом ТАЦ, полученный в гетерогенных условиях на целлюлозе I, принято обозначать структурной модификацией ТАЦ-I, а ТАЦ, полученный гомогенным способом на целлюлозе I и гомогенным или гетерогенным способами на целлюлозе II — ТАЦ-II. Изучению структурных модификаций ТАЦ-I и ТАЦ-II методом дифракции рентгеновых лучей посвящено большое количество работ, ссылки на которые можно найти в [1]. В то же время имеются некоторые данные по исследованию структуры трибутиратов целлюлозы II (ТБЦ-II), синтезированного различными способами [2]. Однако совершенно отсутствуют таковые для трибутирата целлюлозы I (ТБЦ-I) и трипропионата целлюлозы I (ТПЦ-I). Кроме того, не описаны способы получения ТБЦ и ТПЦ в гетерогенных условиях, хотя синтез смешанных сложных эфиров целлюлозы в среде нерастворителя можно встретить в патентной литературе. Так, в работе [3] запатентован способ получения ацетобутиратов целлюлозы (АБЦ) с сохранением волокнистой структуры. Полимер, полученный по такому способу, как утверждают авторы патента, обладает хорошей термостабильностью и вязкостью. В другом, немецком, патенте [4] предлагается получать АБЦ гетерогенным способом в присутствии нерастворителя с температурой кипения значительно выше 118°, например бензина. Японские исследователи [5] для получения АБЦ с содержанием связанной масляной кислоты до 30% обрабатывали целлюлозу смесью уксусного и масляного ангидридов в среде петролейного эфира и бензола. Выделенный продукт полностью растворялся в ацетоне.

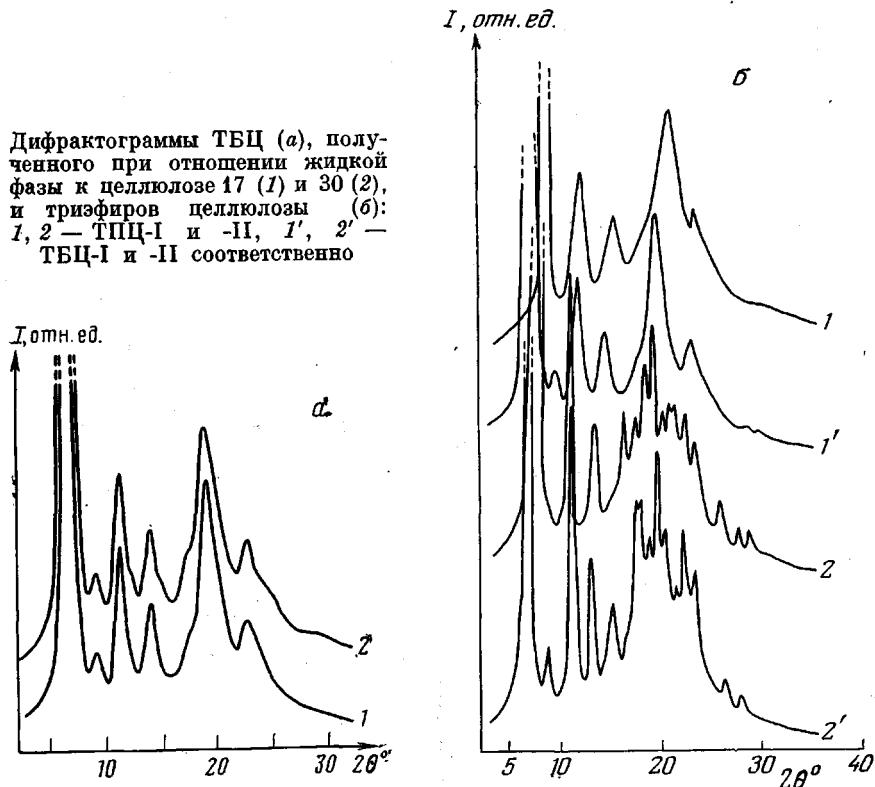
Целью данной работы являлись: синтез ТБЦ и ТПЦ в гетерогенных и гомогенных условиях и сравнительное исследование их структуры рентгенографическим методом.

Структуру ТБЦ и ТПЦ исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-1 с медным излучением, отфильтрованным никелем при токе через трубку 20 мА и напряжении 40 кВ. Для получения ТБЦ и ТПЦ в гетерогенных условиях в качестве реакционной среды использован гептан. Перед реакцией целлюлозу активировали обработкой 90%-ным водным раствором соответствующей карбоновой кислоты. Катализатором служила хлорная кислота. Отношение жидкой фазы к целлюлозе варьировали от 8 до 30 за счет увеличения количества гептана. Температура реакции составляла 20°. Конец реакции определяли по растворимости продукта в метиленхлориде. После окончания реакции катализатор нейтрализовали уксусно-кислым раствором ацетата магния. Волокнистый препарат триэфира отфильтровывали, промывали спиртом, затем горячей водой до нулевой кислотности и высушивали.

Учитывая, что в процессе ацилирования целлюлозы выделяется карбоновая кислота, которая является растворителем для образующегося триэфира целлюлозы, в первую очередь было исследовано влияние отношения жидкой фазы к целлюлозе на характер реакции (гомогенный или гетерогенный). Установлено, что с увеличением этого отношения реакция ацилирования из гомогенной переходит в гетерогенную. Так, например, при отношении жидкой фазы к целлюлозе, равном 8, полимер растворяется в реакционной среде, а при значении, равном 17, реакция становится гетерогенной.

В табл. 1 приведены данные по синтезу ТБЦ и ТПЦ в гетерогенных условиях. Для сравнения здесь же помещены результаты по получению триэфиров целлюлозы в гомогенных условиях в среде метиленхлорида.

Из табл. 1 видно, что при переходе от гомогенного способа ацилирования целлюлозы в среде метиленхлорида к гетерогенному в среде гептана наблюдается тенденция к некоторому снижению содержания связанный кислоты и удельной вязкости эфиров целлюлозы с масляной и пропионовой кислотами. Это обусловлено прежде всего уменьшением концентрации ангидрида в ацилирующей ванне. Кроме того, причиной снижения содержания связанный кислоты могут быть также стерические факторы, возникающие при взаимодействии сравнительно больших молекул ацилирующего агента с OH-группами целлюлозы, расположенные в глубине



волокнистой структуры. Чтобы окончательно убедиться в том, что ацилирование целлюлозы в среде гептана при отношении жидкой фазы к целлюлозе ≥ 17 — процесс гетерогенный, необходимо было проверить, приводит ли увеличение этого отношения к изменению структуры ТБЦ. На рис. 1 приведены дифрактограммы ТБЦ, полученные с сохранением волокнистой структуры при отношении, равном 17 и 30. Из рис. 1, а видно, что их дифрактограммы идентичны. Следовательно, при указанных значениях отношения жидкой фазы к целлюлозе реакция протекает гетерогенно.

Наряду с исследованием структуры препаратов триэфиров целлюлозы ТБЦ-І и ТПЦ-І, синтезированных в гетерогенных условиях, исследовали структуру препаратов, полученных известными способами в среде метиленхлорида. Последние, по аналогии с триацетатом, будем обозначать ТБЦ-ІІ и ТПЦ-ІІ. Дифрактограммы препаратов триэфиров целлюлозы первой и второй структуры приведены на рис. 1, б, а рассчитанные по ним значения межплоскостных расстояний в ангстремах d и относительные интенсивности рефлексов I даны в табл. 2. Точность определения d не ниже 1,0 %. Анализ результатов, приведенных на рис. 1, б и в табл. 2, показывает, что триэфиры целлюлозы и высших карбоновых кислот, полученные гомогенным и гетерогенным способами, подобно триацетату целлюлозы [6] дают соответственно различающиеся полиморфные модификации. Из этих же

Таблица 1

Синтез ТБЦ и ТПЦ

№ п/п	Параметры процесса ацилирования целлюлозы			Аналитические показатели триэфиров целлюлозы		
	количество хлорной кислоты, % от веса целлюлозы	отношение жидкой фазы к целлюлозе (по весу)	продолжительность, часы	содержание связанной кислоты, %		η_{UD} (0,25%-ного раствора в ацетоне)
				масляной	пропионовой	
1	0,5	8	6	70	—	0,35
2	0,5	8	4,5	—	66	0,38
3	1,0	17	6	68,5	—	0,22
4	1,0	17	5	—	65,5	0,22
5	2,0	30	4	68	—	0,17
6	2,0	30	4	—	65	0,20

Примечание. Опыты 1 и 2 проводили в среде метиленхлорида. Результаты 3—6 — среднее пяти опытов.

данных видно, что ТПЦ-I и ТБЦ-I, с одной стороны, и ТПЦ-II и ТБЦ-II — с другой, как по положению, так и по интенсивности основных рефлексов образуют сходные структуры. Подобную же структуру проявляет и триацетат целлюлозы [6]. Это позволило нам провести индицирование и присвоить hkl рефлексам на дифрактограммах исследуемых препаратов триэфиров целлюлозы, а также рассчитать параметры элементарных ячеек методом проб и ошибок, которые приведены ниже.

Триэфиры целлюлозы	ТПЦ-II	ТБЦ-II	ТПЦ-I	ТБЦ-I
<i>a</i>	25,6	25,2	23,8	27,6
<i>b</i> (ось цепи)	10,5	10,5	10,5	10,5
<i>c</i>	13,4	16,2	15,0	15,2
β	90°	90°	80°	80°
<i>V</i>	3610	4290	3640	4270
<i>M</i>	330	372	330	372
ρ	1,1339	1,1297	1,1938	1,1406
<i>N</i>	8	8	8	8

На основании полученных данных были рассчитаны межплоскостные расстояния. Как видно из табл. 2, вычисленные значения *d* вполне удовлетворительно совпадают с экспериментальными результатами.

Сравнивая размеры ячеек ТБЦ и ТПЦ, можно видеть, что они различаются только в одном направлении, причем для триэфиров первой модификации переменным является параметр *a* ячейки, а для триэфиров второй структуры — параметр *c*. Такие структуры относятся к двумерно изоструктурным и характерны для веществ, принадлежащих одному гомологическому ряду [7]. Известно, что два вещества с одинаковой структурой могут образовывать непрерывный изоморфный ряд соединений промежуточного состава. Поэтому можно ожидать, что смешанные сложные триэфиры целлюлозы со статистическим распределением вдоль цепи макромолекулы различных заместителей, такие как ацетобутираты, ацетопропионаты, пропионат бутираты целлюлозы, будут кристаллизоваться с образованием изоморфной структуры. Действительно, в работе [8] ранее нами и другими авторами [9] было показано, что смешанные эфиры целлюлозы способны образовывать изоморфную кристаллическую структуру.

Зная объем элементарной ячейки *V*, молекулярную массу повторяющегося звена *M* и плотность препаратов триэфиров целлюлозы ρ , по известной формуле $N = V\rho/1,67 M$ можно установить число звеньев, приходящихся на ячейку. Значения *V*, *M*, ρ (последняя была определена мето-

Таблица 2

Расчет дифрактограмм триэфиров целлюлозы

Линия, №	<i>d</i>		<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>		<i>I</i>	<i>hkl</i>
	найдено	вычислено			найдено	вычислено		
ТПЦ-II								
1	11,90	11,90	10	110	13,60	13,60	10	110
2	—	—	—	—	10,20	10,00	2	210
3	8,20	8,20	9	011	8,10	8,10	9	020
4	6,65	6,70	6	020	6,89	6,83	6	220
5	5,40	5,30	6	320	5,89	5,87	4	320
6	5,05	5,02	4	411	5,02	5,03	7	420
7	—	—	—	—	4,93	4,96	7	230
8	4,83	4,80	7	510	4,77	4,79	5	510; 202
9	4,65	4,67	8	222	4,71	4,71	5	131
10	4,38	4,35	4	511	4,52	4,52	8	501; 121
11	4,28	4,27	5	600	4,38	4,36	6	511
12	4,17	4,20	5	421	4,21	4,20	3	600
13	3,99	3,97	4	330	3,99	4,00	6	521
14	3,79	3,79	2	521	3,83	3,86	4	322
15	3,42	3,44	1	422	3,38	3,42	1	440
16	3,22	3,24	1	240	3,20	3,22	1	150
ТПЦ-I								
1	11,90	11,90	10	200	13,80	13,80	10	200
2	—	—	—	—	9,60	9,80	1	101
3	7,50	7,30	6	120	7,70	7,50	6	120
4	5,90	5,90	4	021	6,20	6,20	4	021
5	4,30	4,30	8	022	4,60	4,40	8	022
6	3,80	3,76	2	040	3,86	3,87	2	040

дом гидростатического взвешивания) приведены выше. Расчет показал, что элементарная ячейка исследованных триэфиров содержит, как и в случае триацетата целлюлозы [10], четыре целлобиозных гексазамещенных остатка.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
28 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Васильев, Высокомолек. соед., **B15**, 610, 1973.
2. Е. А. Абрамова, Л. А. Волкова, Ю. А. Мельцер, С. Н. Данилов, Докл. АН СССР, **215**, 335, 1974.
3. Пат. ФРГ 832885, 1952.
4. Пат. ФРГ 899899, 1953.
5. Teikichi Jamada, Tora Saito, Eiji Jasunada, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **46**, 281, 1943.
6. B. S. Sprague, J. R. Riley, H. D. Noether, Textil Research J., **28**, 275, 1958.
7. Т. Пенкаля, Очерки кристаллохимии, «Химия», 1974, стр. 365.
8. Б. В. Васильев, Э. П. Гришин, Н. Н. Жегалова, Л. П. Малинина, Ю. Л. Погосов, Высокомолек. соед., **A16**, 136, 1974.
9. Н. И. Кленкова, О. М. Кулакова, Н. Д. Цимара, Л. А. Волкова, Е. П. Широков, Ю. Л. Погосов, Cellulose Chem. Technol., **8**, 449, 1974.
10. W. J. Dulmage, J. Polymer Sci., **26**, 277, 1957.