



Д. Д. Гриншпан, Т. А. Савицкая, Н. Г. Цыганкова,
С. Е. Макаревич, С. М. Третьякова, Т. Н. Невар

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
ЛИОТРОПНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА – СУЛЬФАТА
АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Наряду с интенсивным развитием науки о низкомолекулярных жидких кристаллах в последние годы все большее значение приобретает новое перспективное направление в химии высокомолекулярных соединений, связанное с синтезом, изучением свойств и применением полимерных жидких кристаллов. Возможность использования полимеров и их растворов, обладающих жидкокристаллическими (ЖК) свойствами, представляет непосредственный практический интерес в промышленности химических волокон для изготовления сверхпрочных композиционных материалов, в медицине — для создания лекарств с повышенной биоактивностью, в научных исследованиях — для моделирования ряда процессов, протекающих в живых организмах и др. С этой точки зрения весьма привлекательными объектами являются целлюлоза и ее производные, а именно: гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ), диацетат (ДАЦ), триацетат (ТАЦ), ацетобутират (АЦБ), для которых определены условия ЖК перехода. Между тем среди изученных объектов отсутствуют целлюлозные электролиты, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, повышающие жесткость полимерной цепи и обеспечивающие их высокую растворимость в водных средах. К таковым могут относиться соли смешанного сложного эфира целлюлозы с серной и уксусной кислотами — сульфата ацетата целлюлозы (САЦ).

Сульфатные группы придают производным целлюлозы высокую гидрофильность, и поэтому растворимость в воде у них проявляется при очень низкой степени замещения (СЗ), равной 0,4—0,6 [1]. Введение большего числа HOSO_2O -заместителей позволяет создавать производные целлюлозы, обладающие свойствами сильного полиэлектролита, а наличие наряду с сульфатными гидрофобных ацетатных групп, равномерно распределенных вдоль целлюлозной цепи, должно значительно увеличить ее термодинамическую жесткость — главный фактор, определяющий способность полимера к формированию ЖК структур в концентрированных растворах. Такие полимеры не изучены как в плане возможности реализации ЖК состояния, так и в плане установления особенностей реологического поведения их растворов при концентрировании и при наличии внешнего воздействия.

Принципиальным вопросом является также поиск однозначных доказательств реализации ЖК состояния, поскольку очень часто имеет место наведенная анизотропия, наблюдается образование неравновесных структур или в растворе присутствуют неполностью растворенные фрагменты полимерного материала. Чрезвычайно важным и актуальным является развитие концепции, позволяющей прогнозировать способность производных целлюлозы к формированию ЖК фазы в их растворах. Поэтому получение жидких кристаллов на основе нового водорастворимого целлюлозного полиэлектrolита — сульфата ацетата целлюлозы, изучение его свойств, а также определение областей использования заслуживает внимания.

СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Традиционно синтез САЦ осуществляют путем этерификации целлюлозы в гетерогенных условиях. Процессы этерификации целлюлозы в гетерогенной среде являются диффузионно-контролируемыми и, как правило, протекают в условиях, когда скорость диффузии реагентов внутрь целлюлозного волокна меньше скорости химической реакции [2, 3]. Это приводит к получению производных, отличающихся по степени этерификации, иначе говоря, образуется смесь частично замещенных и исходной целлюлоз [2].

Исследования последних лет направлены на поиск растворителей целлюлозы, пригодных для проведения истинно гомогенных реакций, которые начинаются и заканчиваются в растворе [4]. Характерной особенностью синтезируемых продуктов является их высокая однородность по химическому составу и по свойствам, так как морфологическая структура волокна при растворении полностью разрушается и диффузия реагентов к макромолекулам осуществляется практически с одинаковой скоростью [3]. Проведение реакций этерификации в растворе позволяет целенаправленно изменять картину функционализации целлюлозной цепи: вводить определенную функциональную группу в строго определенное положение глюкопиранозного звена (ГПЗ), контролировать конечную СЗ и распределение заместителей внутри элементарного звена и, соответственно, комбинировать различные по природе заместители по всей длине макромолекул. Это в свою очередь дает возможность получать смешанные эфиры целлюлозы, обладающие комплексом таких интересных свойств, как стереорегулярность, хиральность, повышенная гидрофильность, способность формировать упорядоченные структуры. С этой точки зрения большой интерес представляет химическая модификация целлюлозы посредством одновременного введения заданного количества сульфатных и ацетатных заместителей в целлюлозную цепь.

Гомогенный процесс получения САЦ включал стадии растворения целлюлозы в ортофосфорной кислоте, этерификации растворенной целлюлозы серной кислотой и уксусным ангидридом (УА), нейтрализации реакционной смеси гидроксидами щелочных или щелочноземельных металлов и выделения солевой формы САЦ в чистом виде. Принципиальная схема процесса представлена ниже:



При выборе из большого количества «прямых» и «косвенных» растворителей целлюлозы, предлагаемых в литературе [5], наиболее приемлемым растворителем для осуществления гомогенного синтеза оказалась ортофосфорная кислота по ряду следующих причин:

- как растворитель целлюлозы ортофосфорная кислота существенно меньше разрушает целлюлозу, чем серная или трифторуксусная кислота (гидролиз целлюлозы идет в 1000 раз медленнее);
- растворы целлюлозы в ортофосфорной кислоте не чувствительны к действию кислорода воздуха и света;
- растворение происходит быстро, с образованием прозрачных растворов;
- как растворитель она обладает низкой токсичностью.

Растворение целлюлозы в ортофосфорной кислоте проводили по методу, предложенному в работе [5], позволяющему в зависимости от молекулярной массы исходной целлюлозы получать растворы с концентрацией от 6 до 12 масс. %.

После этерификации полученный раствор САЦ нейтрализовали водными растворами щелочей LiOH, NaOH, KOH или Ca(OH)₂ до pH 6,0—7,0.

В результате образовывались прозрачные растворы Li-, Na-, K- или Ca-солей сульфата ацетата целлюлозы. Необходимо отметить, что после завершения процессов этерификации и нейтрализации масса непрореагировавших целлюлозных частиц составляла менее 5 % от массы исходного материала. Далее нейтрализованный раствор сульфата ацетата целлюлозы направляли на ультрафильтрационную очистку и концентрирование.

В твердом виде САЦ получали путем испарения воды на ротационном испарителе. Образующуюся полимерную пленку механически измельчали в порошок и определяли практический выход конечного продукта.

Оптимальные условия этерификации целлюлозы в гомогенной среде были определены на примере получения САЦ в форме натриевой соли. С этой целью было изучено влияние на степень замещения (CZ_{Ac} и CZ_{Sulf}), кинематическую вязкость 1 % водных растворов (V) и выход конечного продукта ряда факторов: природы целлюлозного сырья, объемного соотношения $UA : H_2SO_4$ и продолжительности реакции этерификации.

Исследование состава этерифицирующей смеси по анализируемым параметрам показало (табл. 1), что при увеличении объемного содержания H_2SO_4 в этерифицирующей смеси в 5 раз CZ_{Ac} изменяется незначительно и находится в пределах 0,8—1,0, а степень сульфатирования возрастает практически в 2 раза. Использование малых количеств H_2SO_4 целесообразно и с точки зрения максимальной степени сохранения длины полимерной цепи, однако при этом выход водорастворимого продукта реакции очень низок (не более 6 %). Увеличение содержания UA в этерифицирующей смеси приводит к закономерному росту степени ацетилирования (от 0,4 до 0,8), CZ_{Sulf} при этом возрастает весьма незначи-

тельно: от 0,7 до 0,9, а практический выход САЦ увеличивается в 3 раза (>90 %). Таким образом, экспериментально было установлено оптимальное соотношение компонентов этерифицирующей смеси УА : H₂SO₄, обеспечивающее получение САЦ с максимальным выходом (CЗ_{Ac} = CЗ_{Sulf} = 0,8—1,0).

Таблица 1

Влияние объемного отношения компонентов этерифицирующей смеси УА : H₂SO₄ на основные характеристики САЦ

Объемное отношение УА : H ₂ SO ₄	Содержание «связанных» кислот, масс. %		Степень замещения		V, мм ² /с	Выход, %
	A _{Ac}	A _{Sulf}	CЗ _{Ac}	CЗ _{Sulf}		
10 : 0,2	21	21	0,8	0,5	Раствор не образуется	5 ± 3
10 : 0,5	22	32	1,0	0,9	4,7	51 ± 5
10 : 1	18	32	0,8	0,9	2,8	95 ± 5
7 : 1	17	33	0,7	0,9	3,0	85 ± 5
5 : 1	10	33	0,4	0,8	3,1	35 ± 3
4 : 1	10	29	0,4	0,7	4,4	29 ± 3

Примечание. Продолжительность этерификации — 2 ч.

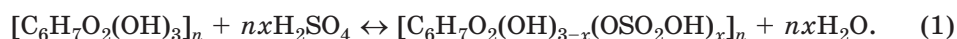
Следует отметить, что на стадии растворения целлюлозы практически не происходит ее фосфатирования: по данным химического анализа, содержание «связанной» фосфорной кислоты во всех образцах было меньше 0,5 масс. %.

Природа исходной целлюлозы, как показали результаты дальнейшего исследования, практически не оказывала существенного влияния на конечную степень сульфатирования САЦ (CЗ_{Sulf} = 0,8—0,9), в то время как степень ацетилирования имела тенденцию к уменьшению при переходе от сульфитной (СП_η 560) к сульфатной (СП_η 1000) и хлопковой целлюлозе (СП_η 1200), а значения вязкости 1 % растворов Na—САЦ увеличивались с ростом СП_η целлюлозного материала.

Исследование кинетических аспектов реакции этерификации в гомогенных условиях показало, что в первые минуты синтеза (рис. 1) происходит преимущественно сульфатирование целлюлозы: через 40 мин после начала этерификации CЗ_{Sulf} примерно в 10 раз превышает CЗ_{Ac}. Но через 70 мин после начала реакции скорости ацетилирования и сульфатирования становятся примерно одинаковыми. Временная отметка 100 мин является критической, поскольку это соответствует моменту образования практически дизаменного продукта (CЗ_{Ac} + CЗ_{Sulf} = 1,8—2,0). При последующем увеличении продолжительности процесса CЗ_{Sulf} остается практически постоянной (0,9—1,0). Только CЗ_{Ac} постепенно увеличивается до 1,2.

На основании полученных данных может быть предложена следующая схема реакции.

Вначале происходит этерификация целлюлозы серной кислотой:



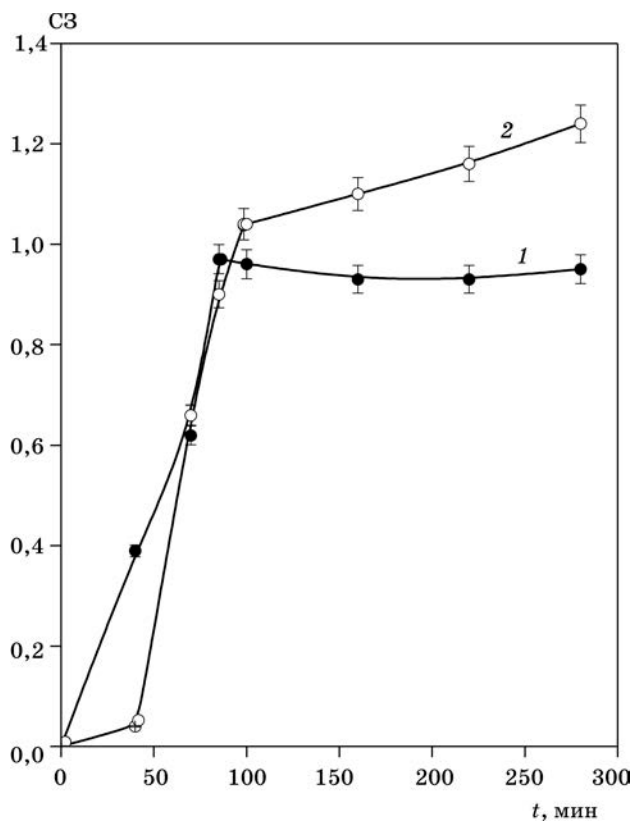
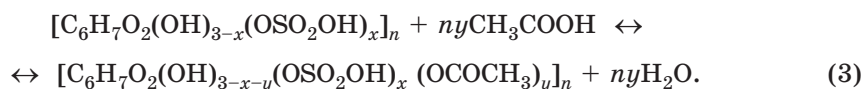


Рис. 1. Кривые накопления функциональных групп в полимере при гомогенном синтезе САЦ:
1 — сульфатные группы; 2 — ацетатные группы

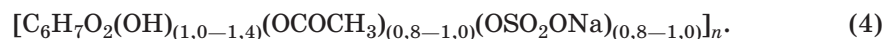
Поскольку УА, действуя как водоотнимающий агент, реагирует с водой



равновесие реакции (1) смещается вправо и серная кислота быстро и практически полностью связывается с целлюлозой, и только затем начинается реакция ацетилирования:



В соответствии с данными химического анализа соли Na—САЦ, полученной в гомогенной среде при оптимальных условиях, описанных выше, она содержит в среднем 17—19 масс. % «связанной» уксусной кислоты и 32—35 масс. % «связанной» серной кислоты, и поэтому состав элементарного повторяющегося звена производного может быть представлен следующим образом:



С целью установления характера распределения функциональных групп внутри элементарного звена гомогенно синтезированного Na—САЦ ($CZ_{Ac} = CZ_{Sulf} = 1,0$) были записаны ЯМР ^{13}C -спектры образцов, растворенных в D_2O , а также АЦ ($CZ_{Ac} = 0,8$) и Na—СЦ ($CZ_{Sulf} = 1,0$), специально полученных в гетерогенных условиях по методикам, описанным в работах [6] и [7]. На рис. 2 представлены фрагменты ЯМР ^{13}C -спектров Na—СЦ (спектр 1) и АЦ (спектр 2) и Na—САЦ (спектр 3). Интерпретация сигналов от ядер ^{13}C элементарных звеньев исследованных производных целлюлозы была выполнена путем сопоставления их спектров со спектрами ЯМР ^{13}C кристаллической и аморфной целлюлозы [8], а также со спектральными характеристиками ацетатов и сульфатов целлюлозы, взятых из литературы [9—12].

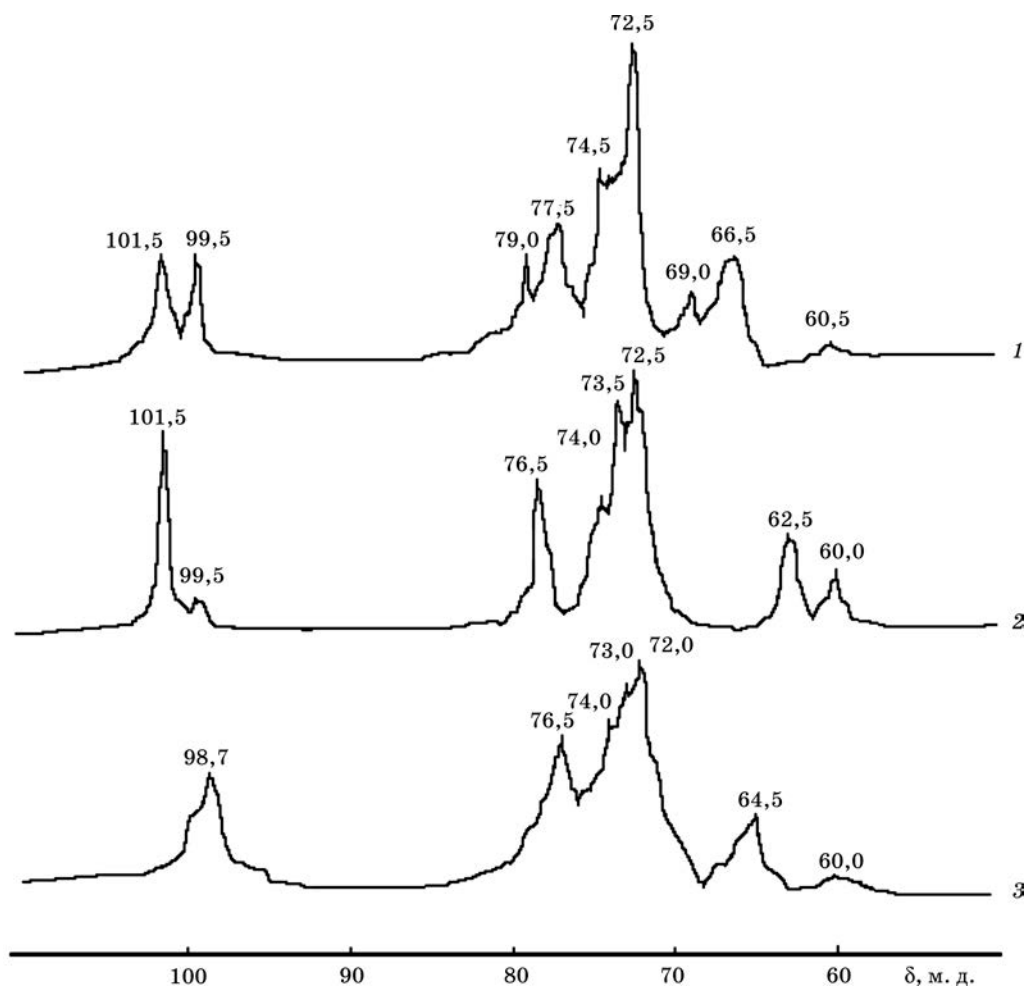


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C 10 масс. % растворов производных целлюлозы в D_2O :
1 — Na—СЦ; 2 — АЦ; 3 — Na—САЦ

Это дало возможность осуществить наиболее вероятное отнесение химических сдвигов ядер атомов ^{13}C исследуемых производных целлюлозы, представленное в табл. 2. Для растворенных образцов АЦ, Na—СЦ и Na—САЦ сигналы от атомов C_1 по отношению к аналогичному сигналу для нерастворенного образца целлюлозы I смещены от 105,0 до 101,5—98,7 м. д., что существенно больше, чем в случае смещения сигнала в спектре при аморфизации целлюлозы (до 104,5 м. д. [8]). Наибольшее смещение в сильное поле отмечено в спектрах Na—САЦ (98,7 м. д.) — более чем на 6 м. д. Кроме того, для образцов АЦ и Na—СЦ в области резонанса ядер C_1 наблюдается расщепление сигнала на два.

В спектрах Na—САЦ и АЦ, помимо сигналов ядер ^{13}C глюкопиранозного кольца в области δ 102—60 м. д., были зарегистрированы сигналы от атомов углерода карбонильных δ 170,5—169,0 м. д. и метильных групп δ 22,0—21,4 м. д. Появление дублета сигналов в спектрах АЦ от ядер атомов ^{13}C карбонильных и метильных групп указывает на то, что ацетатные группы располагаются у различных углеродных атомов ГПЗ. Принимая во внимание данные, касающиеся относительной реакционной способности ОН-групп в реакции ацетилирования целлюлозы [3], можно ожидать, что ацетатные группы локализуются в основном в положении C_2 и частично — у C_6 глюкопиранозного звена АЦ.

В соответствии с представлениями о влиянии электроотрицательных заместителей на положение полос поглощения углеродных атомов в спектре ЯМР ^{13}C введение в состав целлюлозы сложноэфирных групп должно приводить к смещению сигналов в слабое поле также и от C_6 [5]. Действительно, в спектре Na—СЦ наблюдается три сигнала δ — 69,0; 66,5 и 60,5 м. д. Смещение сигналов от шестого углеродного атома в слабое поле δ 69,0 и 66,5 м. д. относительно сигнала атома C_6 в аморфной целлюлозе (δ 62,5 м. д.) можно связать с сильным дезэкранирующим эффектом сульфатных групп. Двойные сигналы были зафиксированы в растворах АЦ и Na—САЦ (соответственно δ 62,5; 60,0 и 64,5; 60,0 м. д.). Слабополярные сигналы при δ 64,5 и 62,5 м. д. объясняются этерификацией гидроксильных групп в положении C_6 , а сигналы в сильном поле δ 60,0 м. д. указывают на наличие незамещенных первичных ОН-групп.

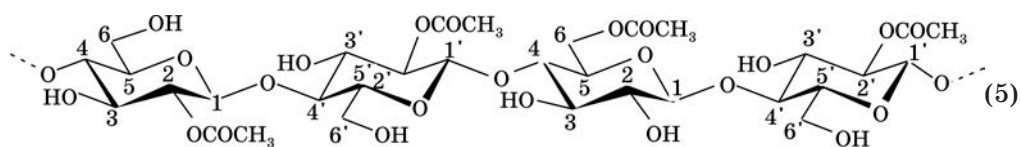
Таблица 2

Положение химических сдвигов ядер атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C целлюлозы и ее сложных эфиров

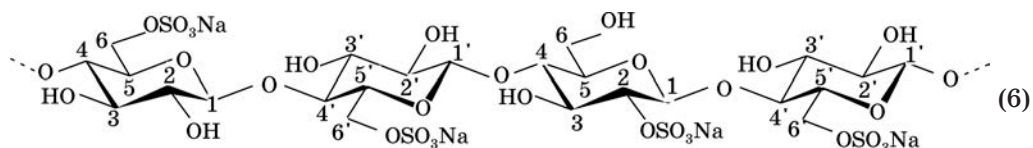
Производные целлюлозы	Химические сдвиги, δ , м. д.					
	C_1	C_2 C_3 C_5	C_4	C_6	C_7 (C = O)	C_8 (CH ₃)
Na—СЦ ($\text{CZ}_{\text{Sulf}} = 1,0$)	101,5 99,5	74,5—72,5	77,5 79,0	69,0 66,5 60,5	—	—
АЦ ($\text{CZ}_{\text{Ac}} = 0,8$)	101,5 99,5	74,5—72,5	78,5	62,5 60,0	70,0 169,8	21,4 22,0
Na—САЦ ($\text{CZ}_{\text{Ac}} = \text{CZ}_{\text{Sulf}} = 1,0$)	98,7	74,0—72,0	76,5	64,5 60,0	170,5	21,4
Ц I кристаллическая [8]	105,0	75,0—71,8	89,0 84,0	65,0 62,5	—	—
Ц аморфная [8]	104,5	75,0	84,0	62,5	—	—

Можно предположить, что характер распределения функциональных групп в элементарном звене целлюлозы будет влиять также и на степень разрешения сигналов (полуширину линий) в спектрах. Так, например, ряд сигналов в спектрах Na—САЦ имеют уширенный вид. К сожалению, детальная интерпретация сигналов в области химических сдвигов 72,0—74,5 м. д. вообще затруднительна, поскольку углеродные атомы в положениях C₂, C₃ и C₅ глюкопиранозного кольца дают сложную картину сигналов. Локализацию функциональных групп и их распределение вдоль полимерной цепи полученных водорастворимых производных целлюлозы с определенной степенью вероятности можно представить в виде следующих модельных формул:

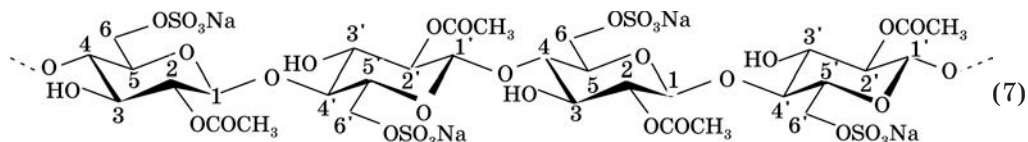
1) АЦ (CЗ_{Ac} = 0,8)



2) Na—СЦ (CЗ_{Sulf} = 1,0)



3) Na—САЦ (CЗ_{Ac} = 1,0; CЗ_{Sulf} = 1,0)



Таким образом, сравнительный анализ спектров ЯМР ¹³C низкозамещенных производных целлюлозы показал, что в случае гомогенного синтеза Na—САЦ замещение OH-групп ГПЗ происходит избирательно — сульфатная группа преимущественно локализуется в положении C₆, а ацетатная — в положении C₂. Для СЦ и АЦ, полученных в гетерогенных условиях, распределение заместителей в элементарном звене носит статистический характер. Осуществление синтеза в гомогенной среде позволяет получать производные с равномерным характером распределения функциональных групп в элементарных звеньях.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ПЛЕНОК СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В водных разбавленных растворах САЦ наблюдается весьма характерный для полимерных электролитов эффект, проявляющийся в увеличении приведенной вязкости при разбавлении раствора, т. н. полиэлектролитное набухание. Увеличение ионной силы раствора посредством введения низкомолекулярного электролита NaCl приводит к уменьшению отталкивания одноименно

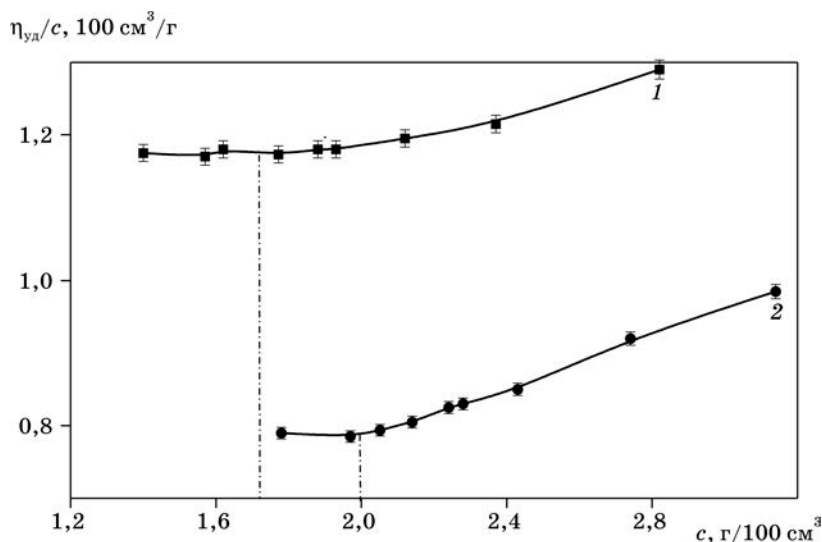


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от содержания Na—САЦ в водном и водно-солевом растворах: 1 — в воде; 2 — в 0,2 М растворе NaCl

заряженных участков цепи Na—САЦ и к подавлению полиэлектролитного набухания при содержании NaCl — 0,2 М.

При последовательном увеличении содержания Na—САЦ в водном и водно-солевом растворах на зависимость приведенной вязкости от концентрации (рис. 3) появляется излом при концентрации $c_{кр}$, соответствующей кроссоверу, т. е. той концентрации, при которой в растворе формируется флуктуационная сетка зацеплений, и режим его течения подчиняется законам, действующим для умеренно-концентрированных растворов [13]. Экспериментальные значения $c_{кр}$ составляют: в воде — 1,70 г/100 см³; в 0,2 М растворе NaCl — 2,00 г/100 см³ и весьма близки к величине $c_{кр}$, рассчитанной в соответствии с вискозиметрическим критерием Дебая [13] — 2,00 г/100 см³.

Благодаря наличию ионогенных HOSO₂O-групп в полимерной цепи САЦ относится к категории полиионитов кислотного типа. При контакте H—САЦ¹ с раствором низкомолекулярного электролита его макромолекулы обменивают протон на катион.

Ионный обмен был использован при получении различных солевых форм САЦ. Выяснилось, что САЦ вступает в реакцию ионного обмена в интервале значений pH = 2—7, а его максимальная обменная емкость составила 9 ммоль/г. Полученные полимерные соли (Li, Na, K, Ca, Mg, Zn и Co) полностью растворяются в воде и водных растворах кислот, щелочей и неорганических солей. Значения максимальной концентрации раствора солевой формы САЦ, которая может быть достигнута посредством смешения полимера и растворителя, C_{max} уменьшаются при увеличении ионного радиуса компенсирующего противоиона в следующем порядке:



¹ H-форму САЦ получали с помощью смолы КУ-2 из водного раствора натриевой соли полимера с концентрацией 1 г/100 см³.

В то же время эти соли нерастворимы в индивидуальных органических растворителях: одно-, двух- и трехатомных спиртах, простых и сложных эфирах, кетонах, карбоновых кислотах и их амидах. В их смесях с водой полимер набухает и через некоторое время образует истинные растворы.

Установлено, что водные растворы САЦ с концентрацией, превышающей $c_{кр}$, визуально были непрозрачными, что указывает на имеющую место ассоциацию макромолекул, хотя и без формирования определенного порядка в их расположении. Высококонцентрированные водные растворы солевых форм САЦ (более 35 масс. %), за исключением калиевой, проявляют устойчивое двулучепреломление (ДЛП). В стационарном состоянии и при течении они опалесцируют, изменяя цвет от желто-красного до фиолетового, что является одним из внешних признаков образования холестерической мезофазы [14—16]. Однако это явление — лишь косвенное подтверждение формирования ЖК порядка в растворах САЦ. Учитывая высокие значения вязкости растворов САЦ [17], их ДЛП может являться результатом принудительной ориентации макромолекул или наличием в растворе неполностью растворенных частиц, а не результатом самопроизвольного перехода полимера в ЖК состояние. Более достоверные ре-

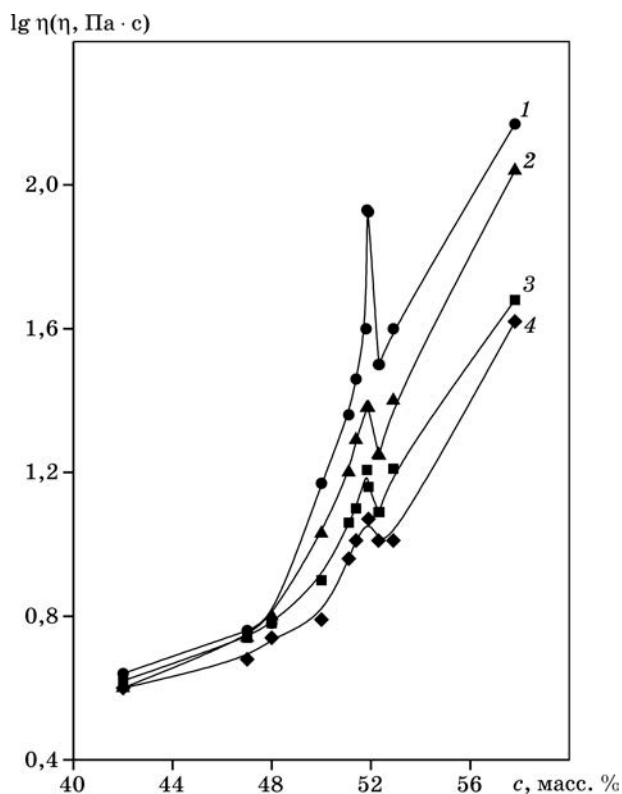


Рис. 4. Зависимость вязкости растворов Na—САЦ от концентрации при различном напряжении сдвига τ ($T = 20$ °С): 1 — 25 Па; 2 — 40 Па; 3 — 250 Па; 4 — 660 Па

зультаты можно получить с применением методов реологии и поляризационно-оптической микроскопии [18, 19]. Поэтому в нашем случае комплексные поляризационно-оптические и реологические исследования были проведены для водных растворов Na—САЦ с концентраций 42—58 масс. % в температурном интервале 20—50 °С.

Построенная по данным реологических исследований концентрационная зависимость вязкости, представленная на рис. 4, для растворов Na—САЦ имеет характерный для ЖК систем экстремум [18, 19]. Максимум по вязкости, который был зафиксирован при концентрации полимера, равной 52 масс. %, при увеличении температуры от 20 до 50 °С смещался по концентрационной шкале до значений 52,5 масс. %.

При интенсификации сдвигового деформирования высота максимума уменьшалась, что свидетельствовало о разрушении ЖК доменов при этом типе внешнего воздействия на систему, а также о самопроизвольности процесса упорядочения макромолекул Na—САЦ в растворе в его отсутствие.

Максимум на графике концентрационной зависимости вязкости при концентрации 52 масс. % соответствует моменту, когда в растворе Na—САЦ происходит обращение изо- и анизотропной фаз и он представляет собой ЖК матрицу, содержащую небольшие области изотропных включений (рис. 5, а). Нисходящий участок на графике зависимости вязкости от содержания полимера описывает реологическое поведение растворов, в которых объемная доля изотропной фазы существенно уменьшается. Вязкость вновь возрастает, когда раствор становится полностью анизотропным (жидкокристаллическим) при концентрации > 52,5 масс. % (см. рис. 4). В этом случае на микрофотографиях регистрируется конфокальная текстура раствора (рис. 5, б), которая при сдвиге покровного стекла переходит в планарную [20]. Аналогичные фазовые превращения были зафиксированы также в растворах Li-, Ca-, Mg-, Zn- и Co-солей САЦ.

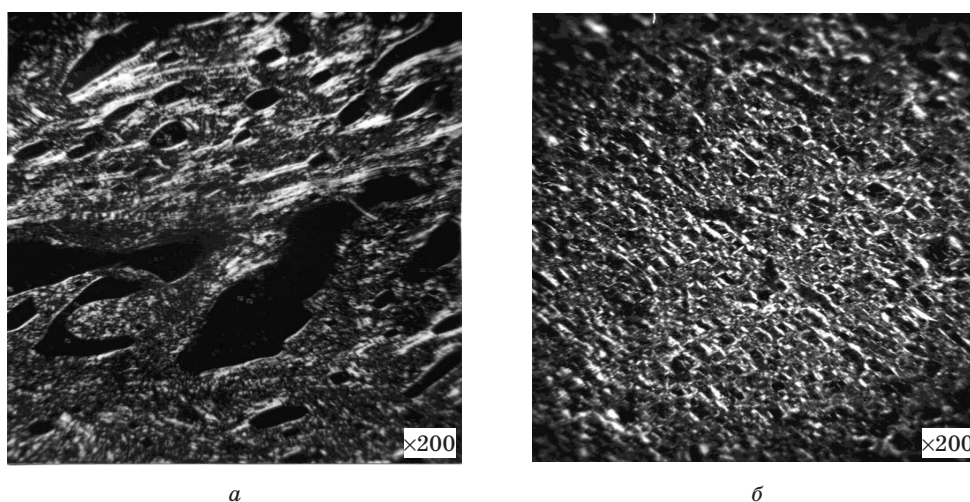


Рис. 5. Микрофотографии упорядоченных структур, возникающих в водных растворах САЦ при 20 °С

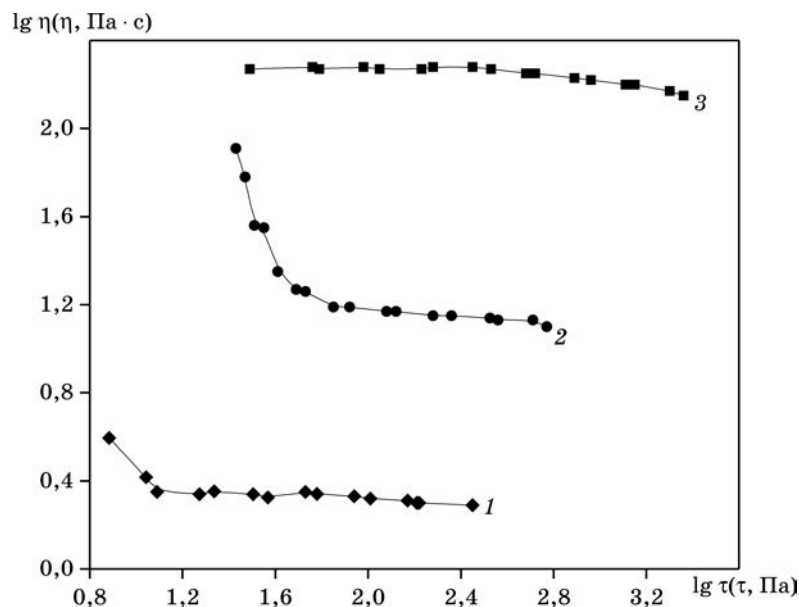


Рис. 6. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для 52 масс. % водных растворов солевых форм сульфата ацетата целлюлозы: 1 — Li—САЦ; 2 — Na—САЦ; 3 — K—САЦ

В то же время в растворах калиевой соли реологические критерии перехода системы в ЖК состояние не были обнаружены вовсе. Характер течения растворов K—САЦ при сдвиге является практически ньютоновским: так, на кривых течения нет динамического предела текучести (рис. 6, кривая 3), отсутствуют экстремумы на концентрационной и температурной зависимостях сдвиговой вязкости. В отличие от растворов Li—, Na— и Ca—САЦ, растворы K—САЦ были однофазными и изотропными — в поляризованном свете не было зафиксировано образования упорядоченных надмолекулярных структур во всем исследованном интервале концентраций вплоть до 52 масс. %.

Термические свойства растворов и пленок сульфата ацетата целлюлозы

Переход САЦ в ЖК состояние относится к фазовым переходам первого рода со строго фиксированными параметрами по концентрации и температуре [18]. К сожалению, точное определение температуры, соответствующей плавлению ЖК фазы в растворах САЦ, с помощью реологического и поляризационно-оптического методов оказалось затруднено. Поэтому для решения проблемы было предложено использовать совокупность методов термического анализа растворов и пленок САЦ — ТГ, ДТГ, ДТА и ДСК.

Поведение ионных форм САЦ при нагревании оказалось различным. Например, при выделении Н-формы САЦ в процессе лиофильной сушки было обнаружено, что уже при 10 °С начинается интенсивный процесс деструкции по-

лимерных цепей и гидролиза сложноэфирных связей, в результате чего получение Н—САЦ в твердом виде практически осуществить не удалось. САЦ, содержащий в качестве компенсирующих противоионов ионы щелочных и щелочноземельных металлов, в аналогичных условиях оказался значительно устойчивее, чем его кислая форма. Поскольку на кривых ДТА наблюдался ряд взаимно перекрывающихся эффектов, разделение которых представляет значительные трудности, для оценки термостабильности пленок различных солевых форм САЦ были выбраны кривые ТГ и ДТГ, представленные на рис. 7. При нагревании пленочных образцов Li-, Na-, K-, Ca-форм САЦ со скоростью 5 °С/мин в области температур 15—300 °С уже при 20—30 °С ($T_{\text{н}}$) наблюдалось уменьшение массы (dm). При последующем повышении температуры проявлялся эндотермический эффект с максимальной скоростью потери массы при 85—95 °С (T_{max}), который заканчивался при 160—180 °С ($T_{\text{к}}$). Фактические потери массы, сопровождающие данный процесс, составляют 15—18 %, что заметно превышает значения относительной влажности пленок (10—12 %). Вполне вероятно, что в этом температурном интервале происходит не только удаление поверхностно сорбированной влаги из образца полимера, но и процессы, приводящие к удалению т. н. незамерзающей воды из ближнего окружения катионов.

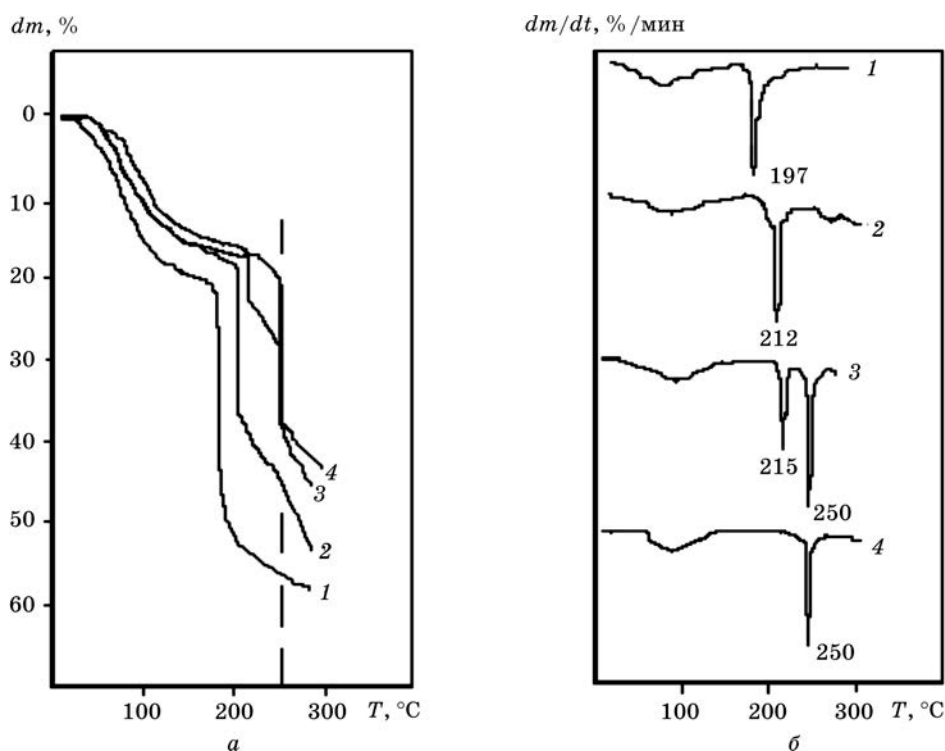


Рис. 7. Кривые ТГ (а) и ДТГ (б) пленочных образцов солевых форм сульфата ацетата целлюлозы: 1 — Li—САЦ; 2 — Na—САЦ; 3 — K—САЦ; 4 — Ca—САЦ

Для данного процесса были оценены эффективные значения энергии активации E_a по методу Фримена — Кэррола [21]. Результаты расчетов активационных параметров, представленные в табл. 3, показывают, что значения E_a закономерно уменьшаются при переходе от литиевой к калиевой форме САЦ, что коррелирует с уменьшением степени гидратации ионов металлов в ряду: $Li > Na > K$ [22, 23]. При дальнейшем нагревании образцов в области 160—300 °С был обнаружен второй процесс потери массы, сопровождавшийся уже выделением тепла (экзотермический эффект), который объясняется термоокислительной деструкцией полимерной цепи и образованием низкомолекулярных продуктов окисления.

При переходе от литиевой к натриевой, калиевой, а затем и к кальциевой форме САЦ значения температуры, соответствующей максимальной скорости потери массы при термоокислении T_{max} , а также температур, при которых образцы теряют соответственно 20 и 40 % своей массы, закономерно возрастают (см. табл. 3 и рис. 7). Наиболее устойчивыми к окислению и деструкции оказались образцы Са— и К—САЦ. Следует отметить, что для калиевой формы САЦ при ее нагревании был зафиксирован даже не один, а два экзотермических пика с $T_{max} = 215$ и 250 °С.

Таблица 3
Термические характеристики пленочных образцов солевых форм САЦ

Противоион	Объем гидратированного иона $\bar{V}_{гидр}$, см ³ /моль [22]	Число гидратации n [22]	T_n , °С	T_{max} , °С	T_k , °С	dm , %	E_a , кДж/моль	T_n , °С	T_{max} , °С	T_k , °С	dm , %	Температура потери массы, °С	
												Эндотермический эффект	Экзотермический эффект
Ca ²⁺	156,7	10	20	85	180	15	19,7	210	250	255	23	245	267
Li ⁺	125,9	8	22	85	160	18	24,1	182	197	237	35	177	187
Na ⁺	109,0	6	25	87	180	15	16,5	207	212	220	29	205	225
K ⁺	94,4	5	30	95	165	15	15,1	232	215	225	11	215	257

Таблица 4
Расчитанные и экспериментальные значения критической концентрации перехода различных солевых форм САЦ в ЖК состояние

Противоион	C_{max} , масс. %	A , Å	x	$\Phi_{2расч}$	$C_{расч}$, масс. %	$C_{эксп}$, масс. %
Li ⁺	70	200	26,7	0,28	39	35
Na ⁺	60	220	28,5	0,26	37	42
Ca ²⁺	55	240	29,5	0,25	36	30
K ⁺	52	120	15,8	0,44	57	Не обнаружено

Известно, что способность полимера к реализации лиотропного мезоморфизма определяется не столько его химическим составом и видом растворителя, сколько геометрическим строением полимерной цепи, уровнем жесткости и асимметрии макромолекул [19, 24]. В соответствии с методикой, описанной в работе [25], был проведен расчет термодинамической жесткости макромолекулы САЦ в различных солевых формах, количественной характеристикой

которой являются длина сегмента Куна A и его осевое отношение x , отражающие степень анизодиаметрии цепи. Это позволило рассчитать по уравнению Флори [26, 19] концентрацию полимера в растворе ($\varphi_{2\text{расч}}$ и $C_{\text{расч}}$), при которой реализуется ЖК упорядоченность (табл. 4).

Установлена вполне удовлетворительная корреляция между теоретически рассчитанными $C_{\text{расч}}$ и определенными экспериментально $C_{\text{эксп}}$ значениями концентрации, соответствующей первоначальному появлению мезофазы в концентрированных растворах для Li—, Na— и Ca—САЦ. В то же время в случае K—САЦ, как отмечалось выше, ЖК упорядоченность в концентрированных растворах отсутствует. При этом среди всех изученных солевых форм САЦ только калиевая характеризовалась:

- отсутствием ДЛП в концентрированных растворах;
- относительно низкой, по сравнению с другими формами, растворимостью в воде (см. табл. 4);
- малыми значениями рассчитанной термодинамической жесткости полимерной цепи (см. табл. 4);
- при максимально возможной концентрации C_{max} (52 масс. %) в оптическом микроскопе не были зафиксированы даже первичные признаки формирования упорядоченных структур;
- ньютоновским характером течения растворов (см. рис. 6), отсутствием экстремальных точек на концентрационной и температурной зависимостях вязкости при сдвиге.

Все вышеперечисленные особенности можно объяснить различным влиянием природы катиона на структуру воды в его окружении. Известно, что молекулы воды вблизи ионогенных групп полимера ведут себя несколько иначе, чем в чисто водных ассоциатах. Такая гидратная вода является упорядоченной и способной образовывать кластеры с определенной поверхностью и формой [27]. По-видимому, процессы разрушения и образования новых водородных связей в таких кластерах и обуславливают обнаруженные небольшие по абсолютной величине эндотермические эффекты при 18–20 °С на кривых ДСК, записанных для воздушно-сухих порошковых форм натриевой ($dH = -4$ Дж/г) и калиевой ($dH = -3$ Дж/г) солей САЦ (рис. 8).

При этой же температуре, но существенно большие по абсолютной величине, эндотермические эффекты ($dH = -6 \dots -11$ Дж/г) были зафиксированы нами и для растворов Na—САЦ, содержащих 42–58 масс. % полимера, — это именно тот концентрационный интервал, при котором в них образуется ЖК фаза (табл. 5).

Таблица 5

Характеристики эндотермического эффекта на ДСК кривых растворов Na—САЦ

Концентрация раствора, масс. %	dH , Дж/г	T_n , °С	T_{max} , °С	T_k , °С
42	-7	15,2	18,9	25,0
50	-10	15,7	19,2	26,5
52	-6	16,0	19,2	24,7
58	-11	16,3	20,3	27,7

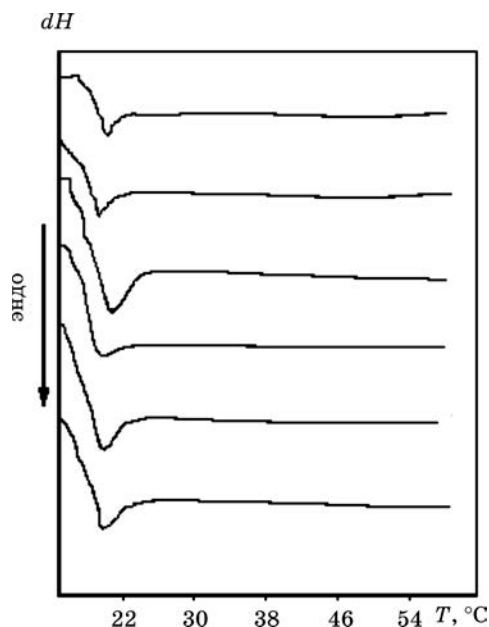


Рис. 8. Кривые ДСК водных растворов Na—САЦ различной концентрации (масс. %), а также исходных порошков натриевой и калиевой солей с относительной влажностью 12 масс. %:
1 — 42,0; 2 — 50,0; 3 — 52,0;
4 — 58,0; 5 — порошок Na—САЦ;
6 — порошок K—САЦ

На наш взгляд, существенную роль в формировании ЖК структур изучаемого полиэлектролита в различных солевых формах могут играть разные виды «упаковок» воды в кластерах, которые либо способствуют самоупорядочению полимера при достижении им определенной концентрации в растворе (как, например, в случае литиевой, натриевой и кальциевой солей), либо препятствуют этому процессу (как в случае K—САЦ). Например, наблюдаемый эндотермический пик на ДСК кривых растворов Na—САЦ можно связать с частичным разрушением упорядоченной структуры ЖК доменов за счет увеличения подвижности молекул воды в гидратных оболочках полимерных ионов. На то, что эндоэффект может зависеть от степени анизотропии раствора, указывает факт многократного возрастания его величины от -11 до -77 Дж/г для образца раствора Na—САЦ (58 масс. %), предварительно прогретого до 60 °C и затем охлажденного до 18 °C. Поляризационно-микроскопическое исследование образцов данного раствора и раствора Na—САЦ, не подвергнутого аналогичной обработке, показало, что объемная доля упорядоченной фазы существенно больше в первом случае. Аналогичные закономерности были зафиксированы в работах японских ученых при ДСК исследовании растворов СЦ [28, 29].

Можно предположить, что способность той или иной солевой формы САЦ к формированию ЖК фазы помимо общеизвестных критериев непосредственно связана со степенью структурирования молекул воды в окружении катиона. Согласно модели, предложенной Франком [30, 31], в окрестности находящегося в растворе иона можно выделить три слоя, различающихся состоянием молекул воды, расположенных в них: зона замороженной (структурированной) воды А, в которой связь между ионами и молекулами воды прочнее, чем связь между молекулами воды в отсутствие иона; далее расположена зона разупоря-

доченной (деструктурированной) воды *B*, в которой молекулы воды подвергаются примерно одинаковому по величине, но разному по направлению ориентирующему влиянию со стороны соседних молекул воды и со стороны иона; и наконец, зона *C*, в которой вода сохраняет обычную свойственную ей структуру. Для ионов с высокой плотностью заряда, к которым относятся многозарядные ионы (Ca^{2+}), а также однозарядные ионы малых размеров, такие как Li^+ , Na^+ , характерно упрочнение структуры воды за пределами первого гидратного слоя, т. е. расширение зоны *A* за счет зоны *B*. Это способствует образованию устойчивых гидратов и упорядоченной ассоциации макромолекул САЦ, завершающейся переходом в ЖК состояние. В случае ионов с малой плотностью заряда (крупные однозарядные, к которым относится ион K^+) взаимодействие их с молекулами воды может оказаться сравнительно слабым даже в первом гидратном слое, так что зона разрушенной структуры воды *B* расширяется за счет зоны *A*. Поэтому для калиевой соли САЦ вследствие так называемой отрицательной гидратации ионов калия высокая степень сближения и упорядочения макромолекул становится, по-видимому, невозможной и ЖК структуры не формируются. О разрушающем воздействии иона калия на структуру воды косвенно можно судить также по ИК-спектрам солевых форм САЦ (рис. 9 и 10): только для калиевой соли САЦ вместо одиночной полосы поглощения, соответствующей связанной воде ($\nu = 1639\text{--}1640\text{ см}^{-1}$), обнаруживаются две полосы с $\nu = 1641$ и 1572 см^{-1} .

В соответствии с литературными данными, более низкая частота деформационного колебания группы $\text{H—O}\cdots\text{H}$ ($1550\text{--}1570\text{ см}^{-1}$) по сравнению с частотой такого колебания индивидуальных молекул воды связана с тем, что группа OH не образует водородных связей с окружением [23, 32].

Таким образом, установлено, что термостабильность изменяется в ряду следующим образом: $\text{Li—САЦ} < \text{Na—САЦ} < \text{K—САЦ} < \text{Ca—САЦ}$. Анализ данных ТГ, ДТГ, ДСК и ИК-спектроскопии позволяет сделать предположение о том, что помимо легко удаляемой при нагреве сорбированной воды в состав со-

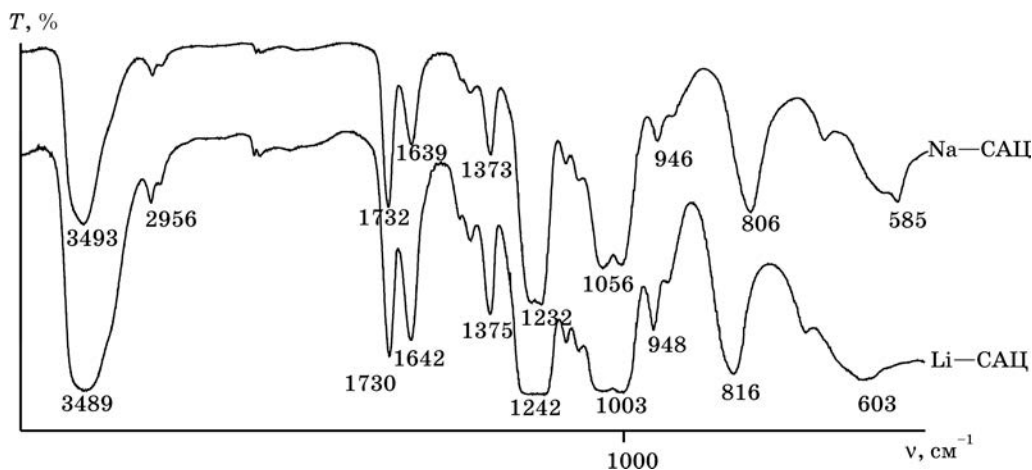


Рис. 9. ИК-спектры Li- и Na-солей САЦ

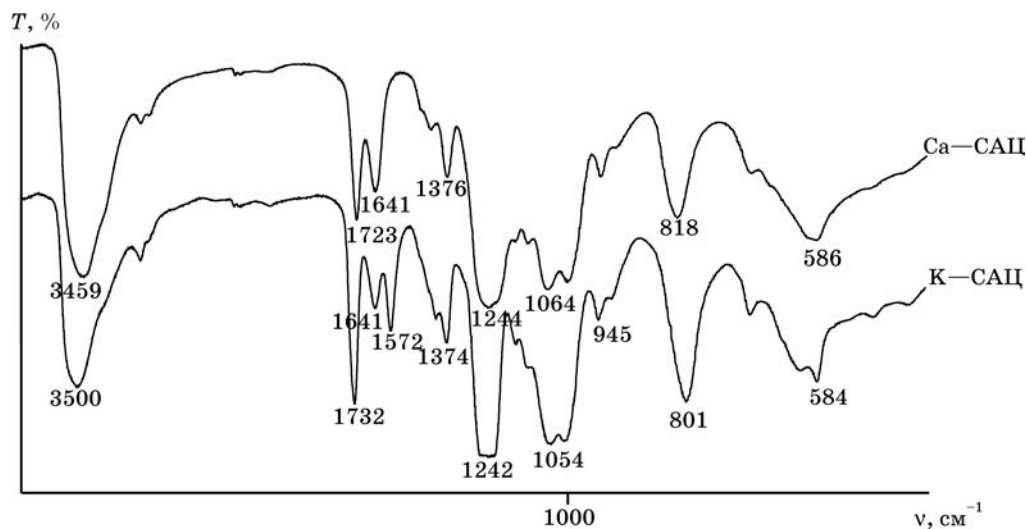


Рис. 10. ИК-спектры К- и Са-солей САЦ

левых форм САЦ обязательно входит структурно связанная вода, а уровень ее упорядоченности в окружении противоионов определяет возможность реализации ЖК порядка в концентрированных растворах.

Фазовые превращения в системах сульфат ацетат целлюлозы – вода – спирт

Достоверное прогнозирование и регулирование свойств растворов полимеров возможно при наличии их полных диаграмм растворимости. Нами установлено, что безводные одноатомные спирты являются осадителями по отношению к САЦ, а их смеси с водой — растворителями. При этом в системах вода — одноатомный спирт полимер растворяется в узком диапазоне составов, а в смесях вода — многоатомный спирт это происходит практически при любом объемном отношении компонентов. Исследование образцов в поляризованном свете показало, что, в зависимости от состава растворителя и содержания полимера, в исследованных системах могут образовываться либо истинно гомогенные растворы, либо растворы, в которых в качестве включений содержатся упорядоченные надмолекулярные образования ЖК природы или частицы нерастворившегося полимера.

Результаты исследований представлены в виде изотермических диаграмм растворимости САЦ в водно-спиртовых средах, на которых можно выделить три области: I — область изотропного раствора; II — область совместного присутствия изотропного раствора и ЖК структур и III — область, соответствующая гетерогенной системе, образующейся в случае частичной или полной нерастворимости полимера. При этом линия 1 является кривой растворимости Na—САЦ в системе вода — спирт, кривая 1 представляет собой границу между областями ЖК раствора и гетерогенной системы, а кривая 2 разделяет об-

ласти изотропного раствора и смеси изотропной и анизотропной фаз, т. е. соответствует границе фазового разделения растворов.

Система Na—САЦ—вода—этиловый спирт. Из данных рис. 11 следует, что при увеличении количества этилового спирта концентрация полимера, соответствующая его наибольшей растворимости, закономерно уменьшается, и при содержании спирта более чем 52 масс. % Na—САЦ прекращает растворяться. Это приводит к появлению на диаграмме растворимости области ограниченного смешения компонентов III. Область изотропного раствора I соответствует концентрации полимера от 0 до 42 масс. % при отношении вода/этиловый спирт 48 : 52—100 : 0 масс. %. В области II с помощью метода поляризационной микроскопии было зафиксировано образование надмолекулярных структур ЖК природы при концентрации полимера более 42 масс. %.

Система Na—САЦ—вода—изопропиловый спирт. Безводный изопропиловый спирт, также как и этиловый, является осадителем для Na—САЦ. Растворяющей способностью он обладает только в смесях с водой в области составов 100 : 0 — 68 : 32 масс. % (рис. 12). Область гомогенного раствора занимает в данном случае существенно меньшую площадь на плоскости треугольника, чем в системе вода — этиловый спирт, а область ЖК раствора (область II) вообще не была зафиксирована. Данный факт можно объяснить тем, что изопропиловый спирт как менее полярное вещество (диэлектрическая постоянная $D = 18,3$), чем этиловый спирт ($D = 25,2$), имеет меньшее сродство к Na—САЦ, в связи с чем максимальная концентрация полимера, при которой сохранялась гомогенность раствора в данном водно-спиртовом растворителе, составила всего 35 масс. %, что недостаточно для реализации ЖК состояния.

Система Na—САЦ—вода—глицерин. В безводном глицерине Na—САЦ не растворяется, так же как и в исследованных ранее одноатомных спиртах, однако очень хорошо растворяется в водно-глицериновых смесях при любых других отношениях компонентов (по массе) от 1 : 99 до 100 : 0 масс. % (рис. 13).

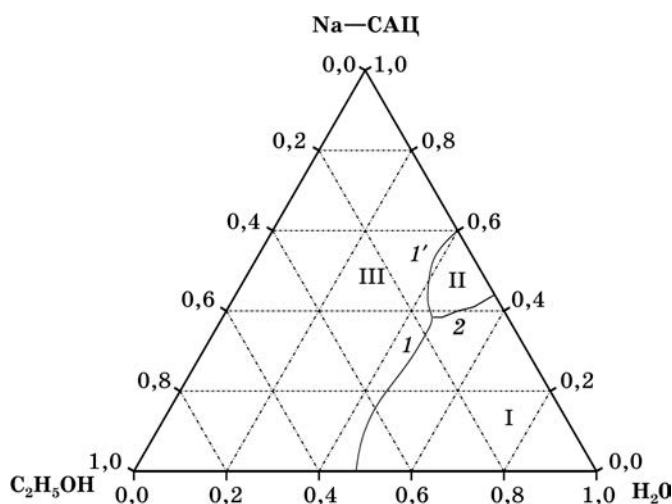


Рис. 11. Диаграмма растворимости Na—САЦ в системе вода — этиловый спирт при 18 °C

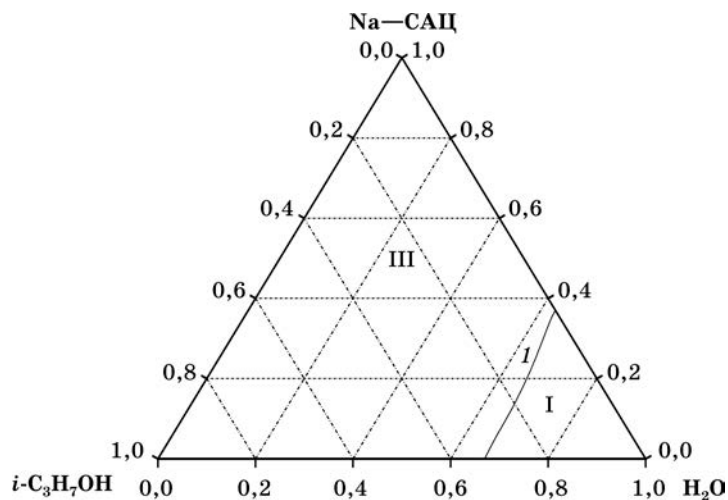


Рис. 12. Диаграмма растворимости Na—САЦ
в системе вода — изопропиловый спирт при 18 °С

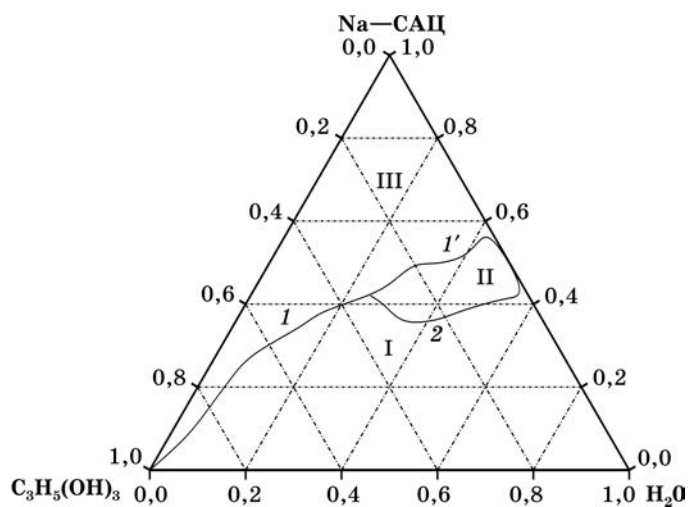


Рис. 13. Диаграмма растворимости Na—САЦ
в системе вода — глицерин при 18 °С

Тот факт, что для систем, содержащих трехатомный спирт, область неограниченного смешения компонентов значительно больше по площади, чем для систем с участием этилового и изопропилового спиртов, можно, по-видимому, связать с более высоким, чем у этилового и изопропилового спиртов, значением диэлектрической проницаемости глицерина ($D = 42,4$). Растворы Na—САЦ в смесях вода — глицерин состава 100 : 0 — 55 : 45 масс. % с концентрацией полимера от 42 до 57 масс. % являются жидкокристаллическими. При содержании Na—САЦ более 57 масс. % система становится гетерогенной и характеризу-

ется наличием в ней наряду с ЖК структурами нерастворившихся частиц полимера. Следует также подчеркнуть, что в водно-глицериновых растворах Na—САЦ реализуется гораздо больший набор упорядоченных структур, которые представлены не только сферолитами, но и сферолитными лентами или структурами типа «отпечатков пальцев». В охлажденных до 5 °С растворах Na—САЦ с концентрацией 50—52 масс. % через сутки происходило выделение новой фазы в виде индивидуальных кристаллов игольчатой формы длиной 0,5—1,0 см, содержащих до 90 масс. % растворителя. Поскольку в системах типа вода — этиловый спирт и вода — глицерин было зафиксировано ЖК состояние, а в системе вода — изопропиловый спирт — не было, то в дальнейшем водно-спиртовые разбавленные растворы САЦ были использованы в качестве моделей, удобных для проверки критерия, позволяющего прогнозировать появление мезофаз в концентрированных растворах.

Гидродинамические характеристики сульфата ацетата целлюлозы в водно-спиртовых средах

Гидродинамические свойства разбавленных растворов Na—САЦ были изучены как в области составов двухкомпонентного растворителя, где проявляется свойство ЖК упорядочения полимера, так и для составов, в которых ЖК состояние не было обнаружено. В табл. 6 представлены результаты определения характеристической вязкости $[\eta]$, константы Хаггинса k_H и концентрации кроссовера $c_{кр}$, а также рассчитанные параметры, характеризующие жесткость полимерной цепи: сегмент Куна A и его осевое отношение x для Na—САЦ в зависимости от содержания спирта Q в водно-спиртовых средах. Как показали результаты расчетов, объемная доля полимера $\varphi_{2расч}$, при которой в растворе начинает формироваться ЖК фаза, возрастает при добавлении спиртов к водным растворам Na—САЦ. Экспериментальные данные поляризационной микроскопии свидетельствуют о том, что объемная доля полимера, при которой впервые в концентрированных растворах фиксируются упорядоченные образования, $\varphi_{2эксп}$ составляет 0,30 для всех трех водно-спиртовых систем и практически не изменяется при увеличении объемного содержания спирта. Именно поэтому в водно-изопропанольных средах, когда максимальная растворимость Na—САЦ $C_{max} = 35$ масс. % ($\varphi_2 = 0,24$) значительно меньше критического значения $\varphi_{2расч}$, образования мезофазы не наблюдается вовсе.

При увеличении содержания в системе этилового и изопропилового спиртов от 5 до 30 об. % величина характеристической вязкости уменьшается от 0,52 до 0,45 и от 0,54 до 0,31 (100 см³/г) соответственно, что можно объяснить ухудшением качества растворителя, так как одноатомные спирты являются осадителями для Na—САЦ. В смесях глицерина с водой наблюдается иная тенденция — возрастание значений характеристической вязкости до 0,61 (100 см³/г) при введении в систему до 50 об. % глицерина. Несмотря на то, что глицерин в чистом виде так же, как и одноатомные спирты, не растворяет Na—САЦ, его нельзя отнести к осадителям полимера. По-видимому, трехатомный спирт практически является растворителем Na—САЦ, так как в присутствии всего лишь 1 об. % воды производное целлюлозы уже полностью растворяется в нем.

Таблица 6

**Влияние состава растворителя на гидродинамические
характеристики и параметры термодинамической жесткости
полимерной цепи Na—САЦ в водно-спиртовых средах**

Q , об. %	$[\eta]$, 100 см ³ /г	k_H	$c_{кр}$, г/100 см ³	$[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр}$	A , Å	x	$\Phi_{2расч}$	ЖК
0	0,44	0,66	1,70	0,49	220	29	0,26	+
Этиловый спирт								
5	0,52	0,68	2,28	0,81	170	22	0,33	+
10	0,46	0,71	2,55	0,83	160	21	0,34	+
20	0,45	0,54	3,80	0,92	120	16	0,47	+
30	0,45	0,40	6,05	1,09	80	10	0,64	—
Изопропиловый спирт								
5	0,54	0,60	3,50	1,13	130	17	0,42	—
10	0,50	0,62	5,43	1,68	90	12	0,83	—
20	0,45	0,74	7,87	2,62	70	9	0,69	—
30	0,31	1,25	Происходит осаждение при $c \geq 5$ г/100 см ³					
Глицерин								
10	0,57	0,81	1,90	0,88	200	26	0,29	+
50	0,61	0,39	8,80	2,09	60	8	0,75	—

Примечание. «+» — ЖК фаза образуется; «—» — ЖК фаза не образуется.

По значениям характеристической вязкости можно оценить размеры макромолекулярного клубка в данном растворителе, однако абсолютное числовое значение этого параметра не может достоверно предсказывать приближение системы к состоянию ЖК упорядочения. Действительно, можно было бы предположить, что интервал значений характеристической вязкости $[\eta] = 0,57—0,44$ (100 см³/г), когда фиксируются ЖК структуры Na—САЦ в воде и в системах вода — глицерин (90 : 10 об. %) и вода — этиловый спирт (95 : 5 — 80 : 20 об. %), указывает на возможность формирования упорядоченных структур полимера в растворе. Однако в системе вода — изопропиловый спирт при тех же значениях $[\eta]$ мезоморфизм в концентрированных растворах не реализуется вовсе. ЖК состояние не было зафиксировано и в водно-глицериновых растворах Na—САЦ, содержащих 50 и более об. % глицерина, хотя величина $[\eta]$ при этом оказалась еще выше 0,61 (100 см³/г).

О термодинамическом сродстве растворителя к полимеру можно косвенно судить по значениям вискозиметрической константы Хаггинса k_H . Трактовка данного параметра в литературе различными авторами весьма неоднозначна [33, 34]. По нашему мнению, k_H в случае целлюлозы и ее производных служит характеристикой не столько степени взаимодействия полимерных цепей с растворителем, сколько степени взаимодействия полимер — полимер, что должно коррелировать с количеством внутримолекулярных водородных связей. Чем меньше k_H , тем в большей степени в целлюлозной цепи происходит

разрыв внутримолекулярных водородных связей. Однако изменение k_H с увеличением объемного содержания спирта носит немонотонный характер (см. табл. 6). Так, при увеличении содержания изопропилового спирта в воде значения константы Хаггинса возрастают, а в случае системы вода — глицерин ее величина резко снижается. Прямой взаимосвязи между величинами k_H и способностью системы к ЖК упорядочению также не существует. Например, при $k_H = 0,54–0,68$ в системе Na—САЦ—вода—этиловый спирт в концентрированных растворах возникает ЖК упорядоченность, но при $k_H = 0,60$ (т. е. в том же интервале значений) в системе Na—САЦ—вода—изопропиловый спирт лиотропная мезофаза не образуется.

И наконец, концентрация кроссовера $c_{кр}$ — это то значение концентрации полимера, при котором статистические клубки начинают перекрываться, проникая друг в друга. Чем меньше величина $c_{кр}$, тем в меньшей степени сольватированы макромолекулы и, следовательно, тем вероятнее контакты между ними. Значения $c_{кр}$ возрастают с ростом объемного содержания спирта в растворяющей системе, что может свидетельствовать об уменьшении размеров макромолекулярных клубков в связи с ухудшением термодинамического качества смешанного растворителя при изменении его состава, приводящего к возникновению контактов между макромолекулами при более высоком содержании полимера (см. табл. 6).

Расцитанные значения длины сегмента Куна A и осевого отношения x также уменьшаются при увеличении концентрации спирта, причем в наибольшей степени это выражено для растворов Na—САЦ в системе вода — изопропиловый спирт. При этом жесткость полимерной цепи уменьшается более чем в 3 раза по сравнению с системой, в которой отсутствует изопропиловый спирт. Однако и в этом случае, так же как и в случае $[\eta]$ и k_H , отсутствует корреляция между численными значениями $c_{кр}$, A или x и фактом образования ЖК фазы в концентрированных растворах.

Таким образом, сравнительный анализ изотермических диаграмм растворимости Na—САЦ (см. рис. 11—13) при указанных в табл. 6 объемных отношениях вода/спирт, гидродинамических характеристик ($[\eta]$, k_H , $c_{кр}$) и параметров жесткости цепи (A или x) показывает, что каждый отдельно взятый параметр не может быть использован для прогнозирования возможности ориентационного упорядочения макромолекул в концентрированных растворах полимера. Поэтому в качестве такого критерия было предложено использовать произведение трех величин: характеристической вязкости $[\eta]$, константы Хаггинса k_H и концентрации кроссовера $c_{кр}$, которое учитывает все основные типы взаимодействий, наблюдаемых в системе: полимер — растворитель, полимер — полимер и степень заполнения единицы объема раствора макромолекулами полимера [5]. Этот параметр является безразмерным, и в мезоморфных системах его величина не должна превышать численное значение, равное 1.

Необходимо отметить, что и для других солевых форм САЦ данный критерий также четко прогнозирует возможность формирования ЖК фазы при их растворении в воде (табл. 7). Использование эмпирического произведения $[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр}$ для прогнозирования того, будет ли система полимер — раствори-

тель проявлять свойство лиотропного мезоморфизма, оказалось возможным и для неионогенных производных целлюлозы, а также синтетического полиэлектролита — полиакриловой кислоты (табл. 8).

Таблица 7

Гидродинамические характеристики водных растворов и параметры жесткости полимерной цепи солевых форм САЦ

Противоион	$[\eta]$, 100 см ³ /г	k_H	$c_{кр}$, г/100 см ³	$[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр}$	A , Å	x	$\varphi_{2расч}$	ЖК
Li ⁺	0,72	0,25	1,77	0,32	200	26,7	0,28	+
Na ⁺	0,44	0,66	1,70	0,49	220	28,5	0,26	+
K ⁺	0,66	0,55	3,84	1,39	120	15,8	0,44	—
Ca ²⁺	0,47	0,32	1,84	0,28	240	29,5	0,25	+
Mg ²⁺	0,42	0,40	1,85	0,31	220	27,7	0,26	+
Zn ²⁺	0,44	0,52	2,16	0,49	230	27,3	0,27	+
Co ²⁺	0,42	0,62	2,30	0,60	220	24,8	0,30	+

Таблица 8

Гидродинамические характеристики растворов целлюлозы и ее производных и полиакриловой кислоты

Полимер	Растворитель	$[\eta]$, 100 см ³ /г	k_H	$c_{кр}$, г/100 см ³	$[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр}$	ЖК
Ц	ТФУК	3,10	1,18	0,58	2,12	—
АЦ (СЗ = 1,5)	ТФУК	2,43	0,65	0,50	0,79	+
АЦ (СЗ = 2,5)	ТФУК	1,70	0,56	0,40	0,38	+
АЦ (СЗ = 2,5)	CH ₃ COCH ₃	1,80	0,40	0,96	0,69	+
АЦ (СЗ = 2,9)	ТФУК	1,60	0,56	0,40	0,36	+
АЦ (СЗ = 2,9)	CH ₂ Cl ₂	1,40	0,80	1,50	1,68	—
ГПЦ	H ₂ O	2,80	0,86	0,34	0,82	+
АВЦ	ДМАА	1,80	0,51	0,20	0,18	+
ЭЦ	CH ₃ COOH	2,00	0,31	0,20	0,12	+
ПАК	H ₂ O—NaCl	3,20	0,32	2,05	2,10	—

Действительно, ЖК состояние было зафиксировано в растворах ТАЦ в ТФУК ($[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр} = 0,36$) и в водных растворах ГПЦ ($[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр} = 0,82$), но не было обнаружено в системах ТАЦ—CH₂Cl₂ ($[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр} = 1,68$) и ПАК—H₂O ($[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр} = 2,10$).

Таким образом, анализ гидродинамических характеристик разбавленных растворов САЦ в водно-спиртовых средах различного состава показывает, что эмпирический параметр $[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр}$ позволяет прогнозировать возможность получения концентрированных растворов производных целлюлозы, обладающих ЖК свойствами.

ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТАБЛЕТИРОВАННЫХ, ГРАНУЛИРОВАННЫХ, ГИДРОФИЛЬНЫХ МАЗЕВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ И ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Высокая растворимость Na—САЦ в воде, способность к формированию ЖК структур в концентрированных растворах позволили рекомендовать этот полимер в качестве нового вспомогательного вещества-модификатора при производстве готовых лекарственных форм.

С целью оценки безопасности ее практического использования были проведены доклинические токсикологические исследования Na—САЦ. Установлено, что препарат характеризуется чрезвычайно низкой токсичностью (ЛД₅₀ определить не удалось) и является безвредным для организма животных. Он не обладает мутагенным, кожно-раздражающим, кожно-резорбтивным и аллергенным действием и поэтому не имеет ограничений для применения его в качестве фармацевтического компонента в составе лекарственных препаратов.

В результате проведенных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ создан опытно-промышленный технологический регламент производства Na—САЦ на РУП СПО «Химволокно» (г. Светлогорск), изготовлена опытно-промышленная установка мощностью 500 кг/год и проведены ее испытания под технологической нагрузкой. В настоящее время установка позволяет проводить наработку Na—САЦ в промышленных условиях.

Новые быстродиспергируемые угольные таблетки

Модификация активированного угля (АУ) сульфатом ацетатом целлюлозы, которая реализуется за счет физической адсорбции макромолекул этого высокогидрофильного полимера на поверхности частиц, придает АУ уникальное сочетание свойств: способность самопроизвольно и быстро диспергироваться в воде с образованием устойчивых суспензий с узким распределением частиц по размерам и высоким содержанием микро- и субмикрочастиц. Суспензии модифицированного угля обладают высокой текучестью, минимальным структурообразованием, значительной удельной поверхностью и адсорбционной активностью по отношению к веществам различной природы. Такие коллоидно-химические характеристики угольных суспензий позволяют рекомендовать Na—САЦ для получения быстродиспергируемых твердых лекарственных форм АУ и эффективных препаратов для очистки загрязненной воды.

Таблетки «Углесорб». Таблетки удобны в применении и в отличие от порошкообразных форм АУ типа «Белосорб» не вызывают першения в горле, отрыжки, рвоты и т. д. Вследствие высокой эффективности курс лечения и принимаемая доза уменьшаются в несколько раз. Показана эффективность использования нового энтеросорбента при аллергических заболеваниях, при коррекции постлучевых повреждений у больных со злокачественными новообразованиями в грудной клетке, в случае назоинтестинальной интубации в послеоперационных лечених перитонита.

Таблетки «Черный аспирин». Быстрораспадающиеся таблетки «Черный аспирин», содержащие ацетилсалициловую кислоту (АСК), витамин С, уголь и Na—САЦ , отличаются от промышленно выпускаемых быстрорастворимых аналогов тем, что не содержат балластных наполнителей (лимонную кислоту и гидрокарбонат натрия), дополнительно раздражающих слизистую ЖКТ за счет газовой выделения. В отличие от обычных таблеток аспирина экспериментальные быстро и самопроизвольно диспергируются при контакте с жидкой средой с образованием высокодисперсной суспензии, в которой кристаллы АСК имеют округлую, а не игольчатую форму и окружены коллоидными частицами угля, что мешает непосредственному контакту АСК со слизистой желудка и двенадцатиперстной кишки (рис. 14). Для новых таблеток характерно одновременное сочетание быстрого действия и пролонгации действия: скорость высвобождения ацетилсалициловой кислоты примерно в 2,5 раза выше, а время нахождения в крови в 3 раза больше, чем у белых таблеток «Aspirin» производства фирмы «Bayer AG».

Таблетки «Черный антацид». Комбинированные таблетки, в состав которых кроме угля входят карбонаты кальция и магния, обладают высокой кислотонейтрализующей способностью. Для этих таблеток характерна также более высокая, чем у известного препарата «Ренни», скорость нейтрализации, что связано с присутствием в составе «Черного антацида» Na—САЦ , способствующего быстрому самопроизвольному диспергированию препарата и повышению доступности нейтрализующих веществ.

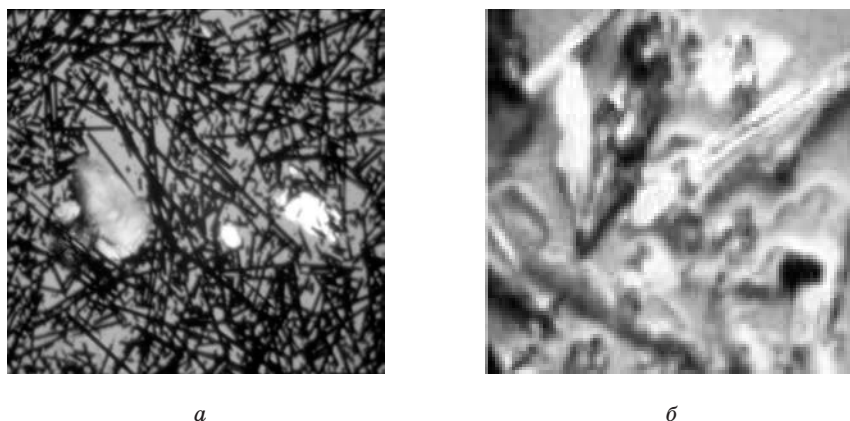


Рис. 14. Микрофотографии частиц АСК в различных таблетках:
a — «черный аспирин»; *б* — ацетилсалициловая кислота
(Борисовский завод медпрепаратов)

Ветеринарные препараты. Комбинированный препарат для корма цыплят-бройлеров и кур-несушек создан на основе модифицированного САЦ активированного угля, хитозана, витаминов и минеральных веществ. Он отличается улучшенной усвояемостью по сравнению с препаратами на основе индивидуальных компонентов, что позволяет повысить биологическую ценность куриных яиц и мяса.

Высокогидрофильные мази, содержащие сульфат ацетат целлюлозы

Современные потребности медицины в области мазевых препаратов не могут быть удовлетворены только за счет синтеза новых лекарственных субстанций. В настоящее время значительно более высокими темпами развивается такое направление фармацевтической промышленности, как придание известным лекарственным субстанциям новых фармакологических и фармакокинетических свойств с помощью новых вспомогательных веществ. В этом направлении проведены исследования по использованию полиэлектролитного производного целлюлозы Na—САЦ для получения новых высокогидрофильных мазей. Гидрофильные основы в отличие от липофильных дают возможность гомогенного введения в состав мазей значительных количеств воды и водорастворимых лекарственных препаратов. Гидрофильные мази выгодно отличаются от гидрофобных малой структурной прочностью, способностью к тиксотропному разжижению при механическом воздействии, хорошо абсорбируются кожей, быстро отдают ей лекарственные вещества, комфортны в применении.

Выполненные к настоящему времени исследования позволили совместить в растворе САЦ с различными водорастворимыми субстанциями: линкомицином, гентамицином, бензилпенициллином, диклофенаком и др.; с высокомолекулярными соединениями: полиэтиленоксидом, хитозаном, метилцеллюлозой, карбоксиметилцеллюлозой, гидроксипропилцеллюлозой и полиакриловой кислотой.

Помимо мазей типа раствора на основе САЦ приготовлены и суспензионные мази, содержащие наряду с антибиотиками аминогликозидного ряда оксид цинка, активированный уголь и преднизолон ацетат. С помощью микроскопического дисперсионного анализа показано, что степень дисперсности нерастворимых в воде лекарственных субстанций при использовании САЦ повышается в 2—15 раз. Это приводит к значительно более высокой однородности их распределения в объеме мази и сохранению агрегативной устойчивости суспензионной мази в течение не менее двух лет.

Проведены клинические испытания препарата «Гель преднизолон 0,5 %», полученного на новой гидрофильной основе. Установлено, что экспериментальная мазь не обладает токсичностью, кожно-раздражающим и аллергизирующим действием. Отмечены высокая лечебная эффективность и комфортность ее использования при лечении дерматита, экземы, псориаза и ее преимущества по сравнению с традиционными мазями, выпускаемыми фармацевти-

ческой промышленностью на гидрофильной, жировой и комбинированной гидрофильно-липофильной основах.

В настоящее время определены наиболее оптимальные составы гидрофильных мазевых основ, способы их совмещения с лекарственными субстанциями и предложены составы композиций для использования как по традиционному назначению, так и для создания мазей с пролонгированным действием (за счет комплексообразования САЦ с лекарственной субстанцией), комбинированным действием (например, путем сочетания свойств антибиотика и активированного угля), а также для создания сухих салфеток (для лечебной и хирургической практики), содержащих все компоненты гидрофильных мазей, за исключением воды. Новые мазевые основы могут представить практический интерес для промышленного выпуска лекарственных препаратов не только медицинского, но и ветеринарного назначения.

В настоящее время в республике на Na—САЦ и отдельные лекарственные препараты, изготовленные на основе этого полимера, получены временные фармакопейные статьи (Натриевая соль сульфоацетата целлюлозы ВФС РБ 0490-2000; Угольные таблетки «Ультрасорб» и «Углесорб» ВФС 42 Б-257-98 и ВФС РБ 0491-2000; «Гель преднизолона 0,5 %» ВФС РБ 0535-2001). Министерством здравоохранения Беларуси предприятиям ГП «Диалек» и РУП «Белмедпрепараты» разрешен их промышленный выпуск и реализация в качестве лекарственного средства для медицинского применения.

Препараты для очистки воды

«Угольный сорбент дисперсионный» и «Угольный коагулянт»

Для получения питьевой воды из загрязненных и сверхзагрязненных источников нами на основе порошковой формы модифицированного Na—САЦ активированного угля разработаны таблетированные и гранулированные препараты для очистки воды «Угольный сорбент дисперсионный» и «Угольный коагулянт». Особенность действия этих препаратов состоит в том, что при диспергировании в воде они образуют мелкодисперсную суспензию угольных частиц, которые по истечении непродолжительного времени (3—15 мин) можно скоагулировать с образованием осадка, включающего в себя почвенные, органические, неорганические и микробиологические загрязнители, присутствующие в воде.

Совместное использование этих препаратов и дезинфицирующих таблеток «Аква tabs», являющихся источником активного хлора, а также специально изготовленных многослойных фильтров позволяет проводить комплексную окислительно-сорбционную, коагуляционную и фильтрационную очистку загрязненной воды и получать очищенную воду, полностью соответствующую требованиям СанПиНа 10-124 РБ 99 «Вода питьевая». Такой способ очистки реализован нами при разработке и изготовлении водоочистных систем: индивидуального портативного комплекта и мобильной автономной водоочистной установки (МABOУ).

В настоящее время на Na—САЦ и новые сорбционно-коагуляционные препараты, изготовленные с ее использованием, разработаны и утверждены технические

условия: «Соль натриевая сульфоацетата целлюлозы» ТУ РБ 100050710.067-2003; «Сорбент угольный дисперсионный» ТУ ВУ 100050710.099-2006; «Коагулянт угольный» ТУ РБ 100235722.128-2003; «Комплект для очистки загрязненных поверхностных и подземных вод» ТУ РБ 100235722.129-2003.

В результате проведенных исследований разработан метод гомогенного синтеза полностью растворимого в воде сложного смешанного эфира целлюлозы — сульфата ацетата с выходом 95—98 %. С помощью химического анализа и ЯМР ^{13}C спектроскопии показано, что локализация сульфатных групп преимущественно осуществляется в положении C_6 , а ацетатных — в положении C_2 элементарного звена САЦ.

Установлено, что гомогенно синтезированный САЦ вследствие высокого содержания сульфатных групп обладает свойствами сильной поликислоты и способен к эффективному обмену протона на ионы металлов Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} с образованием устойчивых солевых форм. Проведена оценка растворимости и фазового состояния САЦ в водных, водно-органических и органических средах в широком интервале концентраций компонентов. Установлено, что все солевые формы САЦ полностью растворяются в воде и водно-солевых средах, а в водно-органических — ограниченно. Концентрация, соответствующая максимальной растворимости солевой формы САЦ в воде, закономерно уменьшается с ростом радиуса компенсирующего противоиона в ряду



Впервые в водных растворах солевых форм САЦ (за исключением калиевой формы) зафиксировано образование высокоорганизованных структур ЖК природы. Приведены однозначные доказательства формирования ЖК состояния в концентрированных растворах САЦ и определены концентрационно-температурные границы его существования. Реологическим признаком самопроизвольного ЖК упорядочения в концентрированных растворах САЦ являлся типичный для ЖК систем экстремальный характер концентрационной зависимости вязкости. Показано, что критическая концентрация, соответствующая появлению ЖК структур в растворе, уменьшается с увеличением радиуса катиона солевой формы САЦ.

На основании данных термического анализа и ИК-спектроскопии выдвинута гипотеза о том, что в механизме формирования ЖК фазы в растворах САЦ определяющую роль играет различная структурная упорядоченность молекул воды в ближнем окружении компенсирующего противоиона солевых форм.

С помощью метода вискозиметрии оценены характеристическая вязкость $[\eta]$, константа Хаггинса k_H и концентрация кроссовера $c_{кр}$ различных солевых форм САЦ в водно-спиртовых и водно-солевых растворах. Подтверждена применимость эмпирического критерия в виде произведения трех гидродинамических величин $[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр}$, позволяющего прогнозировать возможность реализации ЖК состояния в концентрированных растворах САЦ. Для систем полимер — растворитель проявление лиотропного мезоморфизма наблюдается при соблюдении условия $[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр} < 1$. Показано, что данный критерий имеет

прогнозирующую силу и для растворов других ионогенных и неионогенных производных целлюлозы.

Организовано опытно-промышленное производство сульфата ацетата целлюлозы в форме натриевой соли и определены области его практического использования. САЦ рекомендован для получения быстродиспергируемых таблетированных, гранулированных и гидрофильных мазевых лекарственных препаратов, а также эффективных препаратов для очистки воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петропавловский Г. А.* Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы. Л., 1988.
2. *Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В.* Химия древесины и синтетических полимеров: учеб. для вузов. СПб., 1999.
3. *Роговин З. А.* Химия целлюлозы. М., 1972.
4. *Heinze T., Liebert T.* // *Progr. Polym. Sci.* 2001. Vol. 26. P. 1689—1762.
5. *Гриншпан Д. Д.* Неводные растворители целлюлозы. Минск, 1991.
6. Способ получения водорастворимого ацетата целлюлозы: пат. 2074194 Рос. Федерация, МКИ С 08 В 3/06 / Т. В. Ильичева, Р. И. Фельдман, К. С. Никольский; № 94012961; заявл. 12.04.94; опубл. 27.02.97.
7. Process for preparing sulfuric acid esters of cellulose: пат. 2753337 США, МКИ С 08 G, НКИ 536/59 / Е. D. Klug (США); заявитель Hercules Inc. — №382003; заявл. 23.09.53; опубл. 03.07.56.
8. *Жбанков Р. Г., Козлов П. В.* Физика целлюлозы и ее производных. Минск, 1983.
9. *Усманов Т. И. и др.* // Химия древесины. 1987. № 5. С. 81—87.
10. *Kamide K., Okajima K.* // *Polym. J.* 1981. Vol. 13, № 2. P. 163—166.
11. Location of sulfate groups on sulfoacetate derivatives of cellulose / M. Thomas [et al.] // *Carbohydr. Res.* 2003. Vol. 338, № 8. P. 761—770.
12. *Kowsaka K., Okajima K., Kamide K.* // *Polym. J.* 1991. Vol. 23, № 7. P. 823—836.
13. *Самарин А. Ф., Штаркман Б. Л.* // Высокомол. соед. Б. 1985. Т. 27, № 4. С. 271—274.
14. *Папков С. П.* Фазовые равновесия в полимерных системах, содержащих жидкокристаллическую фазу // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н. А. Платэ. М., 1988. Гл. 2. С. 43—71.
15. *Werbawij R. S., D. G. Gray* // *Mol. Cryst. and Liquid. Cryst. Lett.* 1976. Vol. 34, № 4. P. 97—103.
16. *Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Папков С. П.* // Высокомол. соед. А. 1984. Т. 26, № 3. С. 451—471.
17. *Chanzy H. et al.* // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1982. Vol. 20, № 10. P. 1909—1924.
18. *Папков С. П., Куличихин В. Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., 1977.
19. *Куличихин В. Г., Голова Л. К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9—27.
20. *Беляков В. А., Сонин А. С.* Оптика холестерических жидких кристаллов. М., 1982.
21. *Авакумова Н. И. и др.* Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В. Ф. Куренкова. 2-е изд. М., 1990.
22. *Крестов Г. А. и др.* Ионная сольватация / АН СССР, Ин-т химии невод. растворов; Отв. ред. Г. А. Крестов. М., 1987.
23. *Макашун В. Н.* Химия неорганических гидратов. Минск, 1985.
24. *Casey G. A. et al.* // *J. Polym. Sci. P. B: Polym. Phys.* 1995. Vol. 33, № 10. P. 1537—1544.

25. Панков С. П. // Высокомолекул. соед. Б. 1982. Т. 24, № 11. С. 869—873.
26. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, Cornell Univ. Press, 1953.
27. Роуленд С. и др. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуленда; Пер. с англ. А. Л. Иорданского. М., 1984.
28. Hatakeyama T., Yoshida H., Hatakeyama H. // Polymer. 1987. Vol. 28, № 7. P. 1282—1286.
29. Hatakeyama T., Yoshida H., Hatakeyama H. // Thermochim. Acta. 1995. Vol. 266. P. 343—354.
30. Frank H. S., Evans M. W. // J. Chem. Phys. 1945. Vol. 13, № 11. P. 507—532.
31. Рабинович В. А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л., 1985.
32. Водородная связь / АН СССР, Ин-т хим. физики; Отв. ред. Н. Д. Соколова. М., 1981.
33. Юдахина Л. А., Кузьмина А. В. Методы определения предельного числа вязкости. Фрунзе, 1980.
34. Dort I. // Polymer. 1988. Vol. 29, № 3. P. 490—499.