МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЕ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА

На правах рукописи
УДК: 64.661.728.82

СИДИКОВ АБДУЖАЛОЛ СИДИКОВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АЦЕТОСМЕШАННЫХ ЭФИРОВ

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Ташкент-2012

Работа выполнена на кафедре «Аналитическая, физическая и коллоидная химия» Ташкентского химико-технологического института.

Научный консультант:	доктор химических наук, профессор Рахманбердиев Гаппар
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Шарипов Хасан Турапович
	доктор технических наук, профессор Сарымсаков Абдушукур Абдухалилович
	доктор химических наук, профессор Каримов Зокиржон
Ведущая организация:	Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности

Защита состоится «____» _____________2012 года в ____ часов на заседании Объединенного специализированного совета Д.067.02.09 при Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека по адресу: 100174, г. Ташкент, Вузгородок, химический факультет, аудитоия 225.
Телефон: (998-71) 214-52-36, факс: (998-71) 246-53-21, 246-02-24.
e-mail**:** rector@nuuz.uzsci.net

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета НУ РУз имени М.Улугбека по адресу: 100174, г. Ташкент, Вузгородок

Автореферат разослан «____» _____________ 2012 г.

Учёный секретарь Объединенного
специализированного совета
кандидат химических наук А.Х. Хаитбоев

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. На современном этапе развития химической промышленности Республики Узбекистан целлюлоза и ее производные играют огромную роль. Среди производных целлюлозы наибольший интерес представляют сложные эфиры, которые находят широкое применение при производстве различных волокон, пленок и пластмассовых изделий.

Известно, что макромолекулы целлюлозы имеют многочисленные гидроксильные группы, которые придают ей гидрофильность и в то же время способствуют нерастворимости её в воде и в других органических растворителях за счёт возникновения прочных водородных связей между макромолекулами. В процессе этерификации очень важное влияние оказывает состояние целлюлозы, определяющее ее реакционный способность. Целлюлоза, предназначенная для химической переработки, должна обладать достаточно высокой реакционной способностью и удовлетворять ряду качественных показателей, предъявляемых к ней.

Относительно низкая реакционная способность хлопковой целлюлозы по сравнению с древесной потребовала разработки новых способов активации путем направленного изменения ее надмолекулярной структуры.

Регулирование структуры целлюлозы с целью повышения её реакционной способности можно осуществлять посредством подбора соответствующих условий её выделения, а так же с помощью последующих физических или химических обработок.

В связи с этим большое внимание уделяется предварительным активирующим обработкам, способствующим повышению реакционной способности целлюлозы к реакциям этерификации. В результате активации в её структуре создаются большие внутренние поверхности, а так же увеличивается протяжённость субмикроскопических капилляров, что сопровождается преодолением сильных межмолекулярных взаимодействий гидроксильных групп макромолекул целлюлозы. Наличие водороднқх связей влияет не только растворимсть целлюлозы, но и также на процессы этерификации.

В последнее время уделяют большое внимание к исследованию водных растворов целлюлозы. Поэтому многие технологические процессы переработки целлюлозы были бы существенно облегчены, если бы их можно было проводить в водной среде, свободной от вредных или дорогостоящих ингредиентов. В настоящее время появилась тенденция использования водорастворимых производных целлюлозы в качестве полимерной матрицы для получения физиологически активных полимерных материалов. В связи с этим, в диссертационной работе приведены результаты по синтезу и исследованию физико-химических и термодинамических свойств растворов некоторых водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы.

Выбор ацетосмешанных эфиров целлюлозы в качестве объектов исследования является не случайным. Изучение ацетосмешанных эфиров целлюлозы, которые сочетают в себя различные свойства, связанные с межмолекулярным взаимодействием, характером распределения замещающих групп, степенью кристалличности или аморфности и т. д., позволяет выявить те основные причины, которые определяют растворимость в воде тех или иных производных целлюлозы.

В самом деле, макромолекулы многих водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы дифильные, т.е., они содержат одновременно гидрофильные и гидрофобные функциональные группы. Изучение их свойств даёт богатую информацию о поведении их макромолекул в растворе в зависимости от природы введенных функциональных групп. Изменением соотношения полярных и неполярных функциональных групп в макромолекулах можно получить ряд водорастворимых эфиров целлюлозы с различными свойствами. Результаты исследования таких систем могут быть использованы для дальнейшего развития теории водных растворов дифильных полимеров и нахождения их областей практического применения.

В связи с этим, расширение арсенала известных водорастворимых эфиров целлюлозы новыми представителями и исследование термодинамических, коллоидно-химических и конформационных свойств их растворов, получение на их основе новых полимерных материалов, обладающих ценными свойствами, является одним из актуальных и перспективных задач в области химии полисахаридов.

Необходимо отметить, что водорастворимые смешанные эфиры целлюлозы, содержащие различные реакционноспособные функциональные группы, также позволяют осуществить целый ряд полимераналогичных превращений с целью получения продуктов с заданными свойствами.

Степень изученности проблемы. Зависимость надмолекулярной и морфологической структуры хлопковой целлюлозы от способа ее получения, а также при некоторых активационных обработках исследована недостаточно. Термодинамические, коллоидно-химические и конформационные свойства растворов водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы практически не изучены. Не были исследованы растворимость ацетосмешанных эфиров целлюлозы в воде и зависимость свойства их растворов от химического и физического строения, а также от природы введенных функциональных групп. Не были проведены исследования по получению физиологически активных полимерных материалов пролонгированного действия с заданными свойствами на основе водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы и низкомолекулярных лекарственных препаратов.

Связь диссертационной работы с Государственными научно-техническими программами. Данная диссертационная работа выполнена в рамках научных исследований, проводимых на кафедрах «Аналитическая, физическая и коллоидная химия» и «Технология целлюлозы и деревообработки» Ташкентского химико-технологического института по теме: «Разработка теоретических основ синтеза водорастворимых производных целлюлозы», контракта №34/96, а также является составной частью научно-исследовательского проекта «Синтез водорастворимых сложных эфиров целлюлозы и физиологически активные полимеры на их основе» ГКНТ № Ф-3.28 и Ф-3.28.1.

Целью диссертационной работы является: установление зависимости реакционной способности, качественных показателей и ацетилируемости хлопковой целлюлозы, а также свойств получаемых эфиров от её надмолекулярной и морфологической структуры; установление зависимости физико-химических, термодинамических, коллоидно-химических и конформационных свойств водных растворов эфиров целлюлозы от химического строения их макромолекул; синтез новых водорастворимых ацетосмешанных производных целлюлозы; получение водорастворимых, малотоксичных и обладающих пролонгированным действием рассасывающихся полимерных материалов, обладающих физиологической активностью, на основе водорастворимых производных целлюлозы и некоторых низкомолекулярных лекарственных препаратов.

В связи с этим были решены следующие задачи:

- исследование надмолекулярной и морфологической структуры хлопковой целлюлозы, подвергнутой различным активационным обработкам современными физико-химическими методами, с целью установления взаимосвязи реакционной способности целлюлозы в реакциях этерификации (ацетилирование) с ее надмолекулярной и морфологической структурой;

- установление зависимости ацетилируемости целлюлозы от её реакционной способности;

- синтез водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы с различным содержанием неионогенных и ионогенных функциональных групп;

- исследование влияние природы замещенных функциональных групп на растворимость в воде полученных ацетосмешанных эфиров целлюлозы;

- исследование зависимости термодинамических, коллоидно-химических и оптических свойств водных растворов полученных ацетосмешанных эфиров целлюлозы от природы и степени замещения функциональных групп в ацетилцеллюлозе;

- синтез физиологически активных полимеров, разработка и исследование свойств противоопухолевых глазных лекарственных пленок пролонгированного действия на основе водорастворимых эфиров целлюлозы;

- разработка временного технологического регламента на получение глазной лекарственной пленки на основе водорастворимой ацетилцеллюлозы и проспидина.

Объекты и предмет исследования. Объектами исследования явились целлюлоза, промышленный образец вторичной ацетилцеллюлозы и ряд синтезированных водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы и физиологически активные полимеры, полученные на их основе.

Предметом исследования является- установление зависимости реакционной способности хлопковой целлюлозы от ее надмолекулярной и морфологической структур в различных реакциях этерификации. Исследование методов активации, повышающих реакционную способность целлюлозы. Получение и изучение термодинамических, коллоидно-химических и оптических свойств растворов ряда водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы. Установление закономерностей растворимости их в воде в зависимости от природы вводимых функциональных групп имеют большое теоретическое значение, и играет большой роль в объяснении механизма растворения высокомолекулярных соединений. Исследование возможности получения физиологически активных полимерных материалов на основе синтезированных водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы и некоторых лекарственных препаратов и нахождение области их применения.

Применённые в работе методики могут быть использованы для разработки новых физиологически активных водорастворимых полимерных материалов пролонгированного действия и полимеров с заданными свойствами.

Методы исследования. В работе использованы электронная и оптическая микроскопия, ИК-спектроскопия, рентгенография, сорбция паров воды, вискозиметрия, калориметрия, определение плотности различных активированных образцов целлюлозы, кондуктометрия, потенциометрия, дисперсия оптического вращения и метод наибольшего давления пузырька.

Основные положения, выносимые на защиту:

- исследование термодинамических, коллоидно-химических и оптических свойств синтезированных ацетосмешанных эфиров целлюлозы;

- результаты систематических исследований зависимости реакционной способности целлюлозы и свойств получаемых эфиров от её надмолекулярной и морфологической структуры;

- установление зависимости ацетилируемости хлопковой целлюлозы от способа её активации, количества и вида применяемого катализатора;

- получение водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы, содержащих в своих макромолекулах различные количества неионогенных и ионогенных функциональных групп;

- исследование влияния замены определенной части гидроксильных групп в ацетилцеллюлозе другими функциональными группами на растворимость эфиров целлюлозы в воде, жесткость и конформацию их макромолекул;

- получение противоопухолевых водорастворимых полимерных материалов пролонгированного действия на основе водорастворимой ацетилцеллюлозы и низкомолекулярных лекарственных веществ методами химической и физической модификации;

- разработка временного технологического регламента на получение глазной лекарственной пленки.

Научная новизна работы. Впервые проведены исследования термодинамических, коллоидно-химических и оптических свойств водных растворов полученных ацетосмешанных эфиров целлюлозы. Установлено, что свойства их водных растворов зависят от природы и соотношения содержащихся неионогенных и ионогенных функциональных групп в их макромолекулах. Путем исследования оптических свойств показано, что конформация макромолекул ацетосмешанных эфиров целлюлозы зависит от природы введенных функциональных групп.

Получило дальнейшее развитие научное направление в исследовании термодинамических и коллодно-химических свойств растворов полимеров и получены новые данные по термодинамике водорастворимых ацетосмешанных (дифильных) эфиров целлюлозы. В работе установлены закономерности растворения ацетосмешанных эфиров целлюлозы в воде в зависимости от природы замещенных функциональных групп и их количества. Выявленные закономерности имеют важное теоретическое значение в понимании механизма растворимости в воде высокомолекулярных соединений.

Впервые проведены систематические исследования по изменению морфологической и надмолекулярной структуры хлопковой целлюлозы при ее активационной обработке с применением способов электронной микроскопии, рентгенографии, ИК-спектроскопии, сорбции паров воды и других физико-химических методов. В результате установлена взаимосвязь качественных показателей и реакционной способности целлюлозы к реакцию ацетилирования от состояния ее надмолекулярной структуры. Показано, что реакционная способность целлюлозы, т.е. плотность, пористость, кристалличность, площадь гидроксильных групп, связанных водородной связью, зависят как от способа получения, так и от вида активационных обработок, что заметно влияет на реакцию этерификации и на свойства получаемых продуктов.

Синтезирован ряд водорастворимых ацетосмешанных эфиров с дифильными макромолекулами, т.е. с неионогенными и ионогенными функциональными группами на их основе впервые получены новые водорастворимые полимерные поликомплексы некоторыми низкомолекулярными лекарственными и определена зависимость их устойчивости от pH раствора.

Получены новые малотоксичные, рассасывающиеся полимерные материалы, обладающие пролонгированным действием и противоопухолевыми свойствами, в виде пленок, волокон и порошков на основе водорастворимой ацетилцеллюлозы и химически связанного сарколизина, а также включённого в ее структуру проспидина. Разработан технологический регламент на получение рассасывающейся противоопухолевой глазной пленки на основе водорастворимой ацетилцеллюлозы и низкомолекулярного лекарственного препарата проспидина, которая с успехом прошла апробация в практической медицине.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Выявленные закономерности могут служить теоретической основой для понятия механизма растворения дифильных полимеров в воде.

Синтезированные водорастворимые ацетосмешанные эфиры целлюлозы могут служить в качестве полимерной матрицы для пролонгации действия низкомолекулярных лекарственных веществ, а также в качестве пленочных покрытий при производстве лекарственных таблеток.

Впервые получены противоопухолевые водорастворимые полимерные материалы пролонгированного действия на основе водорастворимой ацетилцеллюлозы и низкомолекулярных лекарственных препаратов сарколизина и проспидина методами химической и физической модификации. Полученные препараты – сарколизин пролонгированного действия и глазные лекарственные пленки проспидина были успешно испытаны в Республиканской онкологической клинике на белых мышах и кроликах и рекомендованы к применению в медицинской практике.

Реализация результатов. Синтезированные водорастворимые ацетосмешанные эфиры целлюлозы могут служить в качестве полимерной матрицы для пролонгации действия низкомолекулярных лекарственных веществ и в пленочных покрытий лекарственных таблеток. Кроме того, они могут быть использованы в качестве эффективных добавок (стабилизаторами) для буровых растворов. Полученные научные результаты могут быть использованы при чтении лекций студентам магистратуры по предметам «Физика и химия полимеров» и «Физиологически активные полимеры».

Апробация работы. Основные положения диссертации и результаты исследования докладывались и обсуждались на: 1-й Всесоюзном конференции (Рига, 1975); Международном симпозиуме по макромолекулярной химии (ИЮПАК) (Ташкент, 1978); IV-Всесоюзной конференции (Рига, 1981); V- Всесоюзном конференции по химии и физики целлюлозы (Ташкент, 1982); 2-м научном семинаре (Рига, 1983); Second international symposium (ESKISEHIR-TURKEY, 1996); Международной конференции (Ташкент, 1997); 2-Республиком научно-техническом коллоквиуме (Ташкент, 1998); Международном конференции (Ташкент, 1998); Международном симпозиуме (Ташкент, 1999); 4th International symposium Turkey, 2001); Международном конференции (Алматы-Шымкент, 2002); 5th International symposium (Ташкент, 2003); Международном научно-технической конференции (Минск, 2004); Республиканской научно-технической конференции (Карши, 2004); 2, 3 и 4- Всероссийских конференциях (Барнаул, 2005, 2007 и 2009 гг.); Республиканских научно-технических конференциях (Ташкент, 2005, 2008, 2009, 2011); Республиканских научно-технических конференциях с участием зарубежных учёных (Ташкент, 2007, 2008); Международном конференции (Ташкент, 2008); XIV Международном научно-практической конференции (Россия, Суздаль 2010); Республиканской научной конференции, посвященной 95-летию академика Х.У. Усманова (Ташкент, 2011).

Опубликованность результатов. По материалам диссертации на страницах зарубежных и Республиканских изданий опубликовано 56 научных работ, из них 26 статей, 3 патента РУз и 27 в сборниках научных статьей и тезисов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 136 страницах компьютерного набора текста, содержит 43 таблиц и 42 рисунков. Состоит из введения, обзора литературы и семи глав, в которых обсуждаются полученные результаты, заключения и выводов, списка использованной литературы, а также приложения, в котором приводятся технологический регламент получения глазной лекарственной плёнки и акты испытаний.

Автор выражает благодарность проф. Х.И.Акбарову за оказанные научные консультации при выполнении данной диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы цель работы, актуальность проблемы, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе дан краткий обзор существующих представлений по изменению морфологической, надмолекулярной и тонкой структуры целлюлозы при различных обработках; современное состояние термодинамической теории растворов полимеров и результаты её применения к растворам целлюлозы и её производных; современные представления о структуре адсорбционных слоев полимеров.

Во второй главе приведены результаты исследования надмолекулярной структуры реакакционноспособной хлопковой целлюлозы в процессах её получения из линта и при некоторых активационных обработках с целью повышения качества материалов, получаемых из целлюлозы и её производных.

Известно, что морфологическое и надмолекулярное строение целлюлозы определяет ее реакционную способность в различных реакциях этерификации и формирует свойства получаемых изделий на ее основе.

Исследовано влияние некоторых активационных обработок на надмолекулярную структуру и, следовательно, реакционную способность хлопковой целлюлозы.

В качестве активизирующих агентов были использованы моно-, ди- и триэтаноламины. Оказалось, что наиболее эффективным активизирующим агентом при прочих равных условиях, является моноэтаноламин, благодаря подвижности и наиболее легкой проникновению его молекул в межмолекулярное пространство целлюлозного волокна. Поэтому более подробно изучалась активирующая способность именно МЭА.

Проведены эксперименты по повышению реакционной способности целлюлозы с использованием технологии, существующей в производстве, путём добавления моноэтаноламина (МЭА) на стадиях варки линта или в стадии щелочения целлюлозы. Опыты показали, что введение МЭА как в процессе варки так в процессе щелочения приводит к существенному увеличению реакционной способности целлюлозы, причем наилучший эффект наблюдается при добавке МЭА на стадии щелочения (3% от общего количества). Исходя из представленных данных, по получению высококачественной целлюлозы МЭА добавлялся далее только в стадии щелочения.

Добавленный МЭА не влияет на содержание α-целлюлозы и степень полимеризации, при этом сокращается время ацетилирования, улучшается фильтруемость и соответственно показатель качества целлюлозы. Так, если исходная целлюлоза имеет ПК-6,7, то использование для щелочения 1%-ного раствора МЭА повышает ПК до 9,4-10,8; а для 3%-ного раствора до 16-17,6.

Механизм действия аминоспиртов при активации целлюлозы в том, что электроотрицательные атомы азота в молекулах способствуют образованию водородных связей с гидроксильными группами целлюлозы, т.е. происходит разрыв водородных связей между соседними целлюлозными цепями, что приводит к межфибриллярному набуханию и разрыхлению структуры целлюлозы, которая сохраняется и после вытеснения МЭА.

Относительно высокий показатель качества имела целлюлоза, обработанная при 25°С (ПК=9,6). Это объясняется тем, что при пониженных температурах подвижность молекул МЭА уменьшается, вследствие чего их диффузия вглубь волокна замедляется, а при повышенных температурах набухаемость целлюлозы в основаниях, в том числе и в МЭА, ухудшается.

Удаление нейтрализованного МЭА уксусной кислотой различными растворителями при одинаковых условиях активации приводит к различным значениям показателя качества целлюлозы. Так, в случаях вытеснения МЭА с нейтрализацией водой прозрачность «сиропа» триацетата целлюлозы увеличивается от 62 до 74%, а показатель качества с 6,0 до 9,6 %. В случае вытеснения сменой растворителя с нейтрализацией уксусной кислотой прозрачность увеличивается от 50 до 89 %, а показатель качества от 6,4 до 40,6 %.

Таким образом, на основании этих данных можно заключить, что наибольшего повышения качества целлюлозы можно добиться вытеснением МЭА сменой растворителей с предварительной нейтрализацией его уксусной кислотой. В результате введения в поры целлюлозы уксусной кислоты происходит увеличение объема молекулы МЭА за счет образования уксуснокислого моноэтаноламина. Реакция сопровождается выделением теплоты нейтрализации. За счет указанных факторов происходит, по-видимому, ослабление межмолекулярных водородных связей, что способствует разрыхлению надмолекулярной структуры и уменьшение плотности целлюлозы.

Активацию хлопковой целлюлозы проводили также предварительной обработкой 18% раствором едкого натра с последующей инклюдацией ДМФ.

Микроскопические, электронно-микроскопические, рентгенографии-ческие, ИК–спектроскопические исследования, изучение сорбционной способности, плотности, а также теплот смачиваемости мерсеризованной и инклюдированной ДМФ образцы целлюлозы показали, что процессы мерсеризации и особенно инклюдации не только способствуют меж- и внутрифибриллярному набуханию целлюлозы, но и даже разрушают ее упаковку.

Если для исходной хлопковой целлюлозы значение СК составляет 79%, то после тех или иных обработок заметно снижается, в частности, для мерсеризованных и инклюдированных волокон составляет 63 и 60%, соответственно, значение площади гидроксильных групп ($S_{он}$), связанных водородной связью, для хлопковой целлюлозы составляет 76 $см^2$, а после щелочной обработки и последующей инклюдации, соответственно, уменьшается до 56 и 48 $см^2$. Следовательно, можно полагать, что вышеуказанные обработки приводят к разрыхлению даже кристаллических участков микрофибрилл целлюлозы.

В результате щелочной обработки и инклюдации, сорбционная способность и теплоты смачивания водой образцов целлюлозы увеличиваются, а плотность снижается, что свидетельствует о заметном разрыхлении надмолекулярной структуры целлюлозы в результате разрыва водородных связей между их макромолекулами.

Было исследовано влияние обработки хлопкового волокна жидким аммиаком, с последующим инклюдированием гомологическим рядом спиртов на надмолекулярную структуру целлюлозы методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенографии и др.

Обработка жидким аммиаком значительно снижает СК, $S_{он}$ и плотность целлюлозы, а значение интегральной теплоты смачивания возрастает, что обусловлено рекристаллизацией кристаллических участков микрофибрилл с образованием Ц-III. После инклюдации целлюлозы высшими спиртами значения этих показателей значительно изменяются. Это свидетельствует о том, что надмолекулярная структура целлюлозы при указанных обработках существенно разрыхляется, причем наиболее сильное активирующее действие нониловый спирт.

Полученные результаты позволяют заключить, что указанные выше обработки приводят к разрыхлению надмолекулярной структуры волокна в целом, а при обработке жидким аммиаком и последующей инклюдации более глубоко затрагиваются и кристаллические участки микрофибрилл целлюлозы.

С целью увеличения реакционная способности впервые была обработана целлюлоза водным раствором карбоната аммония. В результате электролитической диссосации в воде образуются ионы аммония (NH_4^+) и карбоната (CO_3^{2-}), которые легко проникают в рыхлые участки структурных элементов вторичной стенки целлюлозы (межслоевые пространства и аморфные участки микрофибрилл).

При взаимодействии этих ионов с водой (гидролиз) образуются слабые электролиты – гидроксид аммония и угольная кислота, которые разлагаются на газообразные вещества (NH_3 и CO_2), которые способствуют разрыву водородных связей между макромолекулами целлюлозы и увеличению размеров пор волокна.

Если в исходном образце целлюлозы объем капилляров радиусом 260-1000 A^0 составлял всего 0,0064 $см^3/г$, то в образце, полученном обработкой 0,5%ным раствором карбоната аммония, объем таких капилляров составляет

0,0142 см^3/г. В исходном образце отсутствуют поры радиусом 1000-4000 А^0, в то же время у целлюлозы с ПК=10,5 объем таких капилляров составляет 0,0152см^2/г, а с ПК=20,4 0,0168 см^3/г.

Увеличение концентрации раствора незначительно влияет на объем пор с указанными радиусами. Подобная же зависимость наблюдается и с капиллярами радиуса 4000-12000А^0.

Обработка целлюлозы водным раствором карбоната аммония не затрагивает кристаллических участков микрофибрилл, разрушает только водородные связи между макромолекулами, в результате чего значение S_{OH} уменьшается. Установлено, что разрыв водородных связей происходит исключительно между слоями и в рыхлых участках микрофибрилл. Примушеством этого метода является то, что исключается процесс очистки целлюлозы от активатора.

В третьей главе приведены результаты исследования влияния активации целлюлозы и катализатора на процесс ацетилирования.

Согласно поставленной цели, помимо необходимых показателей качества, принятых для характеристики ацетатов целлюлозы, определяли количество и состав нерастворимой части (микрогель-частицы), поскольку характеристики являются основными показателями стабильности формования волокон.

Было показано, что при ацетилировании в среде уксусной кислоты в присутствии в качестве катализатора серной кислоты и её смеси с хлорной кислотой получается больше микрогель-частиц по сравнению с ацетилированием в среде метиленхлорида. По-видимому, в среде уксусной кислоты катализатор распределяется по целлюлозе равномерно, в результате чего получается более однородный продукт.

Добавление катализатора (H_2SO_4 или H_2SO_4+$HClO_4$) в процессе активации целлюлозы (формальдегидом или ацетамидом) приводит к сокращению времени ацетилирования с сохранением основных физико-химических свойств получаемых ТАЦ.

Известно, что с увеличением концентрации катализатора или температуры процесс ацетилирования можно ускорить, но при этом усиливаются деструктивные процессы.

Установлено, что применение значительно меньших количеств катализаторов и подбор соответствующей температуры позволяют получить триацетаты целлюлозы с качественными показателями, удовлетворяющие требованиям действующих стандартов.

Четвертая глава посвящена получению водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы. Синтезированы следующие водорастворимые ацетосмешанные эфиры целлюлозы, имеющие в своих макромолекулах как ионогенные, так и неионогенные функциональные группы, глубоким гидролизом высокозамещенных эфиров: водорастворимая ацетилцеллюлоза (ВРАЦ), содержащая 18% связанной уксусной кислоты, водорастворимый ацетатфталат целлюлозы (ВАФЦ), содержащий 24-25% связанной уксусной кислоты и 9-10% фталильных групп, водорастворимый ацетоаммоний-фосфат целлюлозы (ВААФ$_О$Ц), содержащий 20% связанной уксусной кислоты и 8% фосфатных групп; водорастворимая ацетокарбоксиметилцеллюлоза (ВАКМЦ) в Н- и Na- формах, содержащую 28-30% связанной уксусной кислоты и 0,7% карбоксиметильных групп, водорастворимый ацетофосфат целлюлозы и т.д. Степень полимеризации указанных выше смешанных эфиров целлюлозы составляла 190-220 (табл.1).

Таблица 1

Характеристика водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы.

№ п/п	Наименование эфира целлюлозы	Условное обозначение	Формула элементарного звена	Степень замещения		Молекулярная масса элементарного звена
				x	y	
1	Метилцеллюлоза	МЦ	$C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_3)_x$	1,85	0	198
2	Карбоксиметилцеллюлоза	КМЦ	$C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COONa)_x$	0,76	0	222
3	Ацетилцеллюлоза	АЦ	$C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCOCH_3)_x$	0,55	0	182
4	Ацетометилцеллюлоза	АМЦ	$C_6H_7O_2(OH)_{3-x-y}(OCOCH_3)_x(OCH_3)_y$	0,77	0,50	200
5	Ацетокарбоксиметилцеллюлоза	АКМЦ	$C_6H_7O_2(OH)_{3-x-y}(OCOCH_3)_x(OCH_2COONa)_y$	1,0	0,05	210
6	Ацетофталатцеллюлоза	АФЦ	$C_6H_7O_2(OH)_{3-x-y}(OCOCH_3)_x(COO\text{-}C_6H_4)_y$	0,85	0,15	200
7	Ацетомалеанатцеллюлоза	АМаЦ	$C_6H_7O_2(OH)_{3-x-y}(OCOCH_3)_x(OCOCH{=}CH\text{-}COOH)_y$	0,85	0,15	212
8	Ацетофосфатцеллюлоза	АФоЦ	$C_6H_7O_2(OH)_{3-x-y}(OCOCH_3)_x(-OPO_3H_2)_y$	0,50	0,22	180
9	Аминоацетатцеллюлоза	ААЦ	$C_6H_7O_2(OH)_{3-x-y}(OCOCH_3)_x(-NH_2)_y$	0,45	0,25	220

В пятой главе были изучены термодинамические свойства растворов водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы.

Улучшение растворимости целлюлозы в воде при частичном замещении ее гидроксильных групп на другие радикалы обусловлено разрушением прочных водородных связей, блокирующих взаимодействие целлюлозы с водой. Растворимость производных целлюлозы зависит не только от количества, но и от свойств замещающей функциональной группы.

Были изучены сорбционные свойства и термодинамика взаимодействия водорастворимых смешанных эфиров целлюлозы с водой. На основании изотерм сорбции паров воды для всех исследуемых образцов установлено, что смешанные эфиры целлюлозы имеют высокую сорбционную емкость в воде, а величина равновесной сорбции зависит от природы замещающего радикала и уменьшается в ряду ВАМЦ>ВАФЦ> ВААЦ>ВРАЦ.

Изотермы сорбции использовали для расчета термодинамического сродства воды к смешанным эфирам целлюлозы. Рассчитывали разность химических потенциалов 1г воды в фазе набухшего полимера $\Delta\mu^{0}_{1}$. Расчет вели по уравнению- $$\Delta\mu_1 = \frac{RT}{M_1}\ln\frac{P_1}{P_1^0},$$

где: M_1 – молекулярная масса сорбента.

Затем по уравнению Гибсса-Дюгема определяли значения $\Delta\mu_2$ и по уравнению $\Delta g^m=\omega_1\Delta\mu_1+\omega_2\Delta\mu_2$ рассчитывали среднюю энергию Гиббса смешения полимера с водой.

Зависимость Δg^m от объемной доли полимера в системе полимер-вода приведена на рис.1.

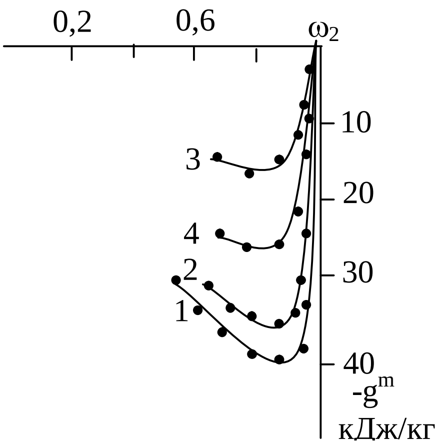


Рис.1. Концентрационная зависимость средней свободной энергии смешения Δg^m воды с:
1- ВАМЦ; 2- ВАФЦ; 3-ВААЦ; 4- ВРАЦ.

Для всех изученных систем $\Delta g^m< 0$, т.е. процесс сорбции воды протекает самопроизвольно. Однако, для аминоацетата целлюлозы абсолютное значение энергии Гиббса по сравнению с исходным водорастворимым ацетатом целлюлозы уменьшается, т.е. термодинамическое сродство полимера к воде или его гидрофильность ухудшаюься. Введение в макромолекулу ацетилцеллюлозы фталильных и малеиновых групп значительно увеличивает сродство ацетата целлюлозы к воде. По-видимому, из-за относительно большего объёма фталилных и малеиновых групп надмолекулярная структура ацетилцеллюлозы разрыхляется в большей степени, чем в случае замещения гидроксильных групп на аминные.

Как показали исследования, равновесный эффект взаимодействия воды с ацетосмешанными эфирами целлюлозы экзотермичен.

Различие между исследуемыми системами обусловлено термодинамическими параметрами взаимодействия, которые несут основную информацию о механизме взаимодействия и причинах сродства между компонентами системы (табл.2).

Как видно из табл.2, соотношение величин ΔH^m и $T\Delta S^m$ таково, что энергия Гиббса смешения исследуемых эфиров целлюлозы с водой отрицательна во всей области составов и вид приведенной концентрационной зависимости свидетельствует о термодинамической устойчивости растворов (рис.1).

Таблица 2.

Термодинамические параметры смешения для систем ацетосмешанные эфиры целлюлозы-вода при 293 К

Образец	-ΔG	-ΔH	ΔH	TΔS
	кДж/кг полимера			
ВАМЦ	30,8	3,2	-	28,8
ВРАЦ (исх.)	32,6	4,1	-	28,5
ВААЦ	33,1	4,4	1,2	29,7
ВАФоЦ	37,2	8,5	-	28,7
Н-ВКМЦ	43,7	8,6	-	35,1
ВАМЦ	45,4	9,7	-	35,7
ВАФЦ	45,7	10,2	-	35,5
Na-АКМЦ	49,1	24,4	-	34,8

На улучшение растворяющей способности воды для ВРАЦ с введением в него фталильных и малеиновых групп указывают увеличение отрицательных значений энергетической составляющей потенциала Гиббса и уменьшение параметра взаимодействия Флори-Хаггинса χ_i (рис.2).

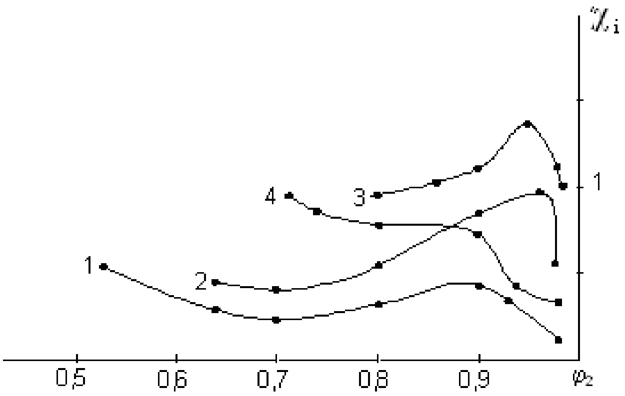


Рис.2. Зависимость параметра взаимодействия Флори-Хаггинса χ_i от объемной доли полимеров: 1-ВАМЦ; 2-ВАФЦ; 3-ВААЦ; 4- ВРАЦ.

Непосредственное применение уравнение Флори-Хаггинса к исследуемым эфирам целлюлозы показывает, что величина χ_i не является постоянной, а зависит от содержания влаги, особенно в начальный период сорбции. Обычно для предела растворяющей способности жидкости величина χ_i равна 0,5

Вода является растворителем для исследуемых эфиров целлюлозы и значения $ч_i$ должны лежать ниже 0,5, чего в действительности не наблюдается. Указанные изменения связаны с отклонением структуры реального раствора от принятой в исходной модели.

Совместимость систем ВАМЦ-вода и ВАФЦ-вода определяется изменением энтальпийного фактора смешения и его вклад в свободную энергию образования систем становится преобладающим. В этом случае высокие значения ΔH^m, связанные с энергетическим взаимодействием между молекулами сорбата и активными группами сорбента, определяют преимущественную локализацию молекул сорбата в пространстве. Для системы ВААЦ-вода имеется выигрыш в свободной энергии смешения растворителя с эфиром целлюлозы, который определяется, в основном, энтропией смешения. Положительные значения и возрастание энтропии свидетельствуют о преимущественном разупорядочении структур полимера и растворителя.

Таким образом, термодинамический анализ показал зависимость сродства системы водорастворимый ацетат целлюлоза – вода от введенной в нее новой функциональной группы и изменение конкурирующего взаимодействия однородных и разнородных молекул. Сорбция воды в ацетомалеинате и ацетофталате целлюлозы обусловлена, главным образом, наличием термодинамического сродства, приводящего к гидрофильной гидратации, сопровождающейся значительным тепловым эффектом. Система аминоацетилцеллюлоза-вода характеризуется ослаблением энергетического взаимодействия и усилением энтропийных эффектов и, следовательно, относительно меньшим сродством эфира к воде**.**

Сочетание общепринятой теории растворов с кластерной позволяет интерпретировать результаты исследований сорбции воды в полярных полимерах. Общее количество воды в полимере может быть представлено в виде суммы равномерно распределенной и кластерной. Установить начало кластеризации и оценить величины образующихся ассоциатов можно оценить по соотношению Цимма-Ландберга. Согласно теории, величина G_{11}/V_1 характеризует интенсивность ассоциации молекул сорбата начало, которого соответствует $G_{22}/V_1>1$, что свидетельствует о преимущественном взаимодействии сорбированных молекул между собой.

В таб.3 приведены результаты теоретических расчетов термодинамических параметров, характеристик капиллярно-пористой структуры и функции кластеробразования по экспериментальным данным сорбционных и пикнометрических исследований, из которых видно, что наиболее развитой поверхностью обладает исходное хлопковое волокно и АЦ с γ =1,6. Термодинамические расчеты показали, что основной вклад в энергию взаимодействия в случае хлопкового волокна и хлопковой целлюлозы вносит энтропийная составляющая энергии Гиббса, а в случае МКЦ, льна и древесной целлюлозы преобладает энтальпийный вклад. Интенсивное кластеробразование наблюдается для всех образцов целлюлозы и хлопковых волокон.

Радикально меняется сорбция воды целлюлозой при частичной замене гидроксильных групп. Существенную роль играют гидрофильность и кристаллическая структура. Низкозамещенные ацетилцеллюлозы имеют высокую сорбционную способность по сравнению с высокозамещенными, а у МКЦ самая низкая сорбционная способность. Наибольшая гидрофильность наблюдается у ацетилцеллюлозы с γ =1,6 и γ =0,55, для которых значения термодинамических параметров взаимодействия полимер-растворитель наиболее отрицательные и значение χ_i низкие, т.е. близкие к идеальным системам. Введение гидрофильных функциональных групп в макромолекулы ВРАЦ приводит к снижению способности паров воды к кластеробразованию.

Полученные результаты показывают, что в случае низкозамещенных образцов ацетилцеллюлозы кластеризация наблюдается лишь в области

Таблица 3

Значения термодинамических параметров, характеристик капиллярно-пористой структуры и функции кластеробразования образцов целлюлозы и ее ацетатов.

№	Образцы	$R_{ср,}$ A^0	W_o, $см^3/г$	$S_{уд}$, $м^2/г$	$-\Delta G_i$ Дж /г	χ_i	$\Delta G_{11}/V_1$
1	Хлопковое волокно	26,44	0,24	178,9	24,30	1,29	7,72
2	Хлопковая целлюлоза	21,86	0,13	116,0	7,00	1,45	10,90
3	Льняная целлюлоза	25,73	0,17	132,2	11,90	1,55	6,95
4	Древесная целлюлоза	30,70	0,22	145,9	21,30	1,86	7,20
5	МКЦ	17,20	0,12	143,7	16,20	1,67	10,59
6	ВРАЦ γ = 0,55	32,98	0,18	111,6	24,8	1,20	-3,20
7	АЦ γ = 0,90	57,24	0,32	111,8	11,0	0,80	-3,00
8	АЦ γ = 1,2	32,56	0,12	76,8	18,2	1,00	-2,50
9	АЦ γ = 1,6	15,48	0,26	335,9	37,0	1,10	-2,10
10	АЦ γ = 2,1	39,08	0,18	76,8	18,2	1,20	7,50
11	ВАМЦ	34,6	0,19	114,3	30,8	1,5	-2,8
12	ВААЦ	36,2	0,21	117,1	33,1	1,3	-3,8
13	ВАФоЦ	36,7	0,23	115,3	35,5	0,9	-3,8
14	ВАФЦ	34,4	0,26	120,2	45,7	0,9	-3,9
15	Н-ВАКМЦ	38,1	0,22	118,4	43,7	1,0	-2,8
16	ВАМЦ	33,2	0,24	119,5	45,4	0,9	-3,6
17	Na-ВАКМЦ	34,8	0,27	124,6	49,1	0,8	-4,7

высокой активности паров воды, что, по-видимому, связано с образованием водородных связей между макромолекулами полимера и молекулами воды, и возможностью образования подвижных фрагментированных кластеров, присутствие которых снижает агрегацию образованных кластеров.

Были исследованы конформационные свойства макромолекул ацетосмешанных эфиров целлюлозы в растворе.

По зависимости характеристической вязкости водных растворов ацетосмешанных эфиров целлюлозы от температуры определено влияние природы замещенной функциональной группы на величину среднеквадратичных расстояний между их концами ($\langle h^2 \rangle^{1/2}$), также рассчитана константа Хаггинса, значения которой указывают на размеры клубков макромолекул и энергию активации вязкого течения.

Когда элементарные звенья полимерной цепочки содержат ионогенные боковые группы, то она приобретает ряд характерных электрических, конформационных и гидродинамических свойств.

Частичное замещение гидроксильных групп ВРАЦ такими ионогенными группами, как фталильные, карбоксиметильные или фосфатные, приводит к повышению вязкости растворов получаемых ацетосмешанных эфиров целлюлозы**.** Среди исследованных образцов сравнительно низкое значение характеристической вязкости имеет раствор ВАМЦ (1,48), а наибольшее – ВААФоЦ (2,21). Так, ВААФоЦ является солью, макромолекулы которой легко диссоцируют на фосфатные анионы, последние сильно гидратируются, в результате чего вязкость возрастает. Карбоксильные же группы Н-ВАКМЦ незначительно диссоцируются, следовательно, её макромолекулы гидратируются слабо. Так как Na-ВАКМЦ в растворе легко диссоцируется, при замене Н на Na вязкость раствора заметно увеличивается. Так как показатель кислотности фталевой кислоты выше, чем уксусной вязкость раствора ВАФЦ (1,85) выше, чем Н-ВАКМЦ (1,75).

Увеличение температуры приводит к понижению вязкости исследуемых растворов, что связано с разрушением гидратной оболочки макромолекул и структуры растворителя.

Влияние природы замещенной группы на размеры клубка макромолекул эфиров в растворе оценивали по величине среднеквадратичных расстояний между их концами (рис.3).

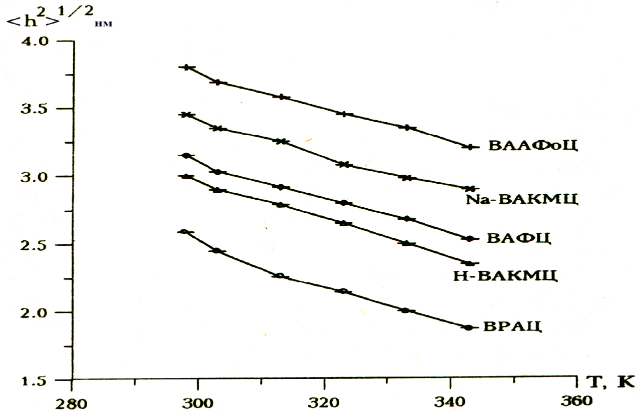


Рис.3. Зависимость среднеквадратичного размера макромолекулярного клубка эфиров целлюлозы $\langle h^2\rangle^{1/2}$ *от температуры в водном растворе*

Размер клубков макромолекул смешанных эфиров целлюлозы больше, чем у ВРАЦ и прямо пропорционален вязкости их растворов, так как с увеличением полярности заместителей расстояние между концами макромолекул увеличивается.

С повышением температуры растворов размеры клубков макромолекул эфиров целлюлозы уменьшаются. По-видимому, повышение температуры приводит к разрушению гидратных оболочек функциональных групп макромолекул, в результате чего их гибкость увеличивается.

Для оценки равновесной гибкости макромолекул исследуемых производных целлюлозы рассчитали значении константы Хаггинса К.

Известно, что значение константы Хаггинса прямо пропорционально гибкости макромолекул полимеров, т.е. чем ниже ***К***, тем меньше гибкость макромолекулы. Например, при карбоксиметилировании ВРАЦ значение *К* падает с 0,40 до 0,38, а при фталировании – до 0,34. Наиболее жесткой является макромолекула ВААФоЦ, у которой константа Хаггинса при температуре 298К имеет значение 0,26. Макромолекулы ВАФЦ (0,34) и

Na-ВАКМЦ (0,30) занимают промежуточное положение по гибкости среди смешанных эфиров целлюлозы.

С повышением температуры во всех случаях наблюдается некоторое возрастание константы Хаггинса, что свидетельствует об увеличении равновесной гибкости макромолекул в результате разрушения их гидратных оболочек. Рассчитанные значения *К* хорошо коррелируются с вычисленными значения $\langle h^2 \rangle^{1/2}$.

С повышением температуры вязкость растворов уменьшается, т.е. температурный коэффициент вязкости положительный. Значения энергия активации вязкого течения растворов эфиров целлюлозы также зависят от природы замещенной функциональной группы, причем, чем выше ее полярность, тем больше энергия активации вязкого течения.

Таким образом, вязкость растворов водорастворимых смешанных эфиров целлюлозы, конформация и гибкость их макромолекул зависят от природы заместителей. По значению вязкости растворов и жесткости макромолекул исследованные эфиры целлюлозы можно расположить в ряд ВАМЦ < ВРАЦ<ВААЦ< Н-ВАКМЦ < ВАФЦ < Na-ВАКМЦ < ВААФоЦ. Отсюда можно заключить, что ВАМЦ и ВРАЦ не являются электролитами, а полиэлектролитные свойства приведенных смешанных эфиров целлюлозы увеличиваются слева направо.

Известно, что конформационные изменения состояние d-глюкопиронозного цикла макромолекул водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы (кресло-ванна) в растворе определяет их оптическую активность.

Величину оптической плотности определяли методом дисперсии оптического вращения (ДОВ). Применительно к целлюлозе и ее производным этот метод мало изучен, а, для водорастворимых эфиров целлюлозы с различными функциональными группами он вообще не был применен. В этой связи представляло интерес изучить, как влияет замена в глюкопиранозном цикле макромолекул целлюлозы одних функциональных групп другими на оптическую активность растворов водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы.

Для объяснения причины зависимости оптической активности растворов производных целлюлозы при замене одних функциональных групп на другие в их макромолекулах, совместно с сотрудниками кафедры «Высокомолекулярные соединения» Саратовского государственного университета были изучены методом ДОВ растворы водорастворимых производных целлюлозы и для сравнения растворы d-глюкозы и целлобиозы в различных растворителях. По данным ДОВ рассчитаны вращательные константы эфиров целлюлозы.

Показано, что соединения одного функционального состава и растворенные в одном растворителе отличаются по величине и знаку удельного вращения. Различие в оптической плотности одного функционального состава – глюкозы, целлобиозы и целлюлозы в одном растворителе можно объяснить пространственным положением функциональных групп, конформацией и повторной изомерией. В данном случае оптическая активность будет определяться конформационным состоянием пиранозного цикла и поворотной изомерией.

Необходимо отметить, что оптическая активность одного и того же соединения в разных растворителях различна. Так как растворители никаких изменений в соединениях, кроме перераспределения электронной плотности в цикле не могут привести, то изменение его конформации вызвать не могут, следовательно, различие в оптической активности исследуемых систем в разных растворителях подтверждает взаимосвязь оптической активности со конформацию глюкопиранозного цикла.

В шестой главе приведены результаты исследования по влиянию природы введенных функциональных групп в структуру макромолекул ВРАЦ на поверхностно-активные свойства получаемых ацетосмешанных эфиров целлюлозы, поскольку, установленные закономерности могут быт полезными при изучении коллоидно-химических и термодинамических свойств растворов дифильных полимеров.

Известно, что целлюлоза не обладает поверхностной активностью по отношению к воде, т.е. является поверхностно безразличным веществом.

С целью сравнения свойств растворов синтезированных эфиров целлюлозы с другими известными эфирами целлюлозы были исследованы свойства водных растворов метилцеллюлозы и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

Практически для всех исследованных эфиров целлюлозы значение поверхностного натяжения, характеризующие кинетику формирования поверхностного слоя, зависит от концентрации раствора и температуры (рис.4).

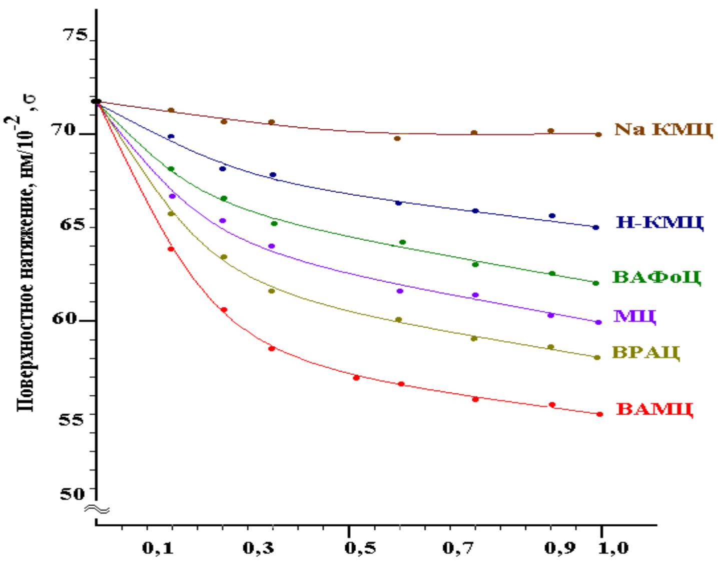


Рис.4. Зависимость поверхностного натяжения (σ) водных растворов эфиров целлюлозы от концентрации

В меньшей степени эта зависимость проявляется для простых и сложных моносмешанных эфиров целлюлозы, содержащих в своем составе только ионогенные заместители (КМЦ), а также для смешанных эфиров целлюлозы, содержащих наряду с ионогенными определённое количество неионогенных заместителей (АМЦ, АКМЦ). Величина поверхностного натяжения раствора также зависит от продолжительности формирования адсорбционного слоя на границе раздела фаз раствор-газ (адсорбционное равновесие) для МЦ и АФоЦ, т.е. для тех эфиров, которые в значительной степени снижают поверхностное натяжение воды.

Результаты исследования показали, что КМЦ, АКМЦ, АМаЦ и АФЦ не обладают или незначительно обладают поверхностной активностью на границе раздела фаз водный раствор – насыщенный пар. Наибольшей поверхностной активностью обладают АМЦ, МЦ и АЦ, а АФоЦ и ААЦ занимают промежуточное положение. Следовательно, эфиры целлюлозы снижают поверхностное натяжение на границе раздела водный раствор – насыщенный пар в том случае, если в их составе имеются эфирные группы, не диссоцирующие в воде на ионы ($-OCH_3$; $-OCOCH_3$, $-OC_2H_5$). Эфиры целлюлозы, содержащие только ионогенные группы, практически не обладают поверхностной активностью.

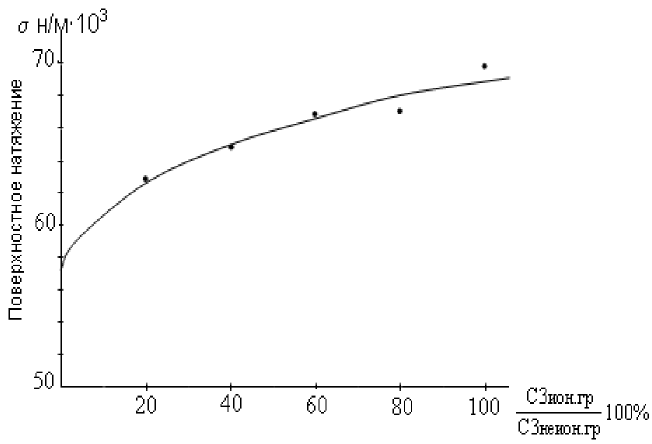


Рис.5. Зависимость поверхност-ного натяжения водного раствора ацетилкарбоксиметилцеллюлозы от соотношения ионогенных групп в макромолекуле

На примере ацетилкарбоксиметилцеллюлозы исследовали зависимость поверхностного натяжения водного раствора от соотношения степени замещения ионогенных и неиогенных групп в ангидроглюкозном звене целлюлозы (рис.5). С увеличением содержания неионогенных групп поверхностное натяжение раствора уменьшается, т.е. адсорбционная способность макромолекул увеличивается.

Таким образом, изменяя соотношение количества ионогенных и неионогенных групп в макромолекулах ацетосмешанных эфиров целлюлозы можно регулировать их растворимость и значения поверхностного натяжения растворов.

Была сравнительно исследована удельная адсорбция водорастворимых смешанных эфиров целлюлозы на границе раздела фаз «водный раствор - насыщенный пар растворителя» на примере трех разных по химической структуре замещающих функциональных групп водорастворимых смешанных эфиров целлюлозы таких как ВАМЦ, ВАКМЦ и ВРАЦ, обладающих определенной поверхностной активностью.

Для расчета удельной адсорбции изучаемых эфиров целлюлозы было использовано уравнение Гиббса.

Поверхностная активность обычных ПАВ тем выше, чем больше адсорбционный потенциал, который в свою очередь возрастает с увеличением углеводородного радикала.

Если природа полярной группы в случае типичных ПАВ слабо влияет на поверхностные свойства, то для эфиров целлюлозы адсорбционная активность определяется именно природой замещающей функциональной группы.

Выше было показано, что поверхностной активностью обладают моноэфиры целлюлозы (например, МЦ), которые содержат в своем составе только неионогенные замешенные функциональные группы, и смешанные эфиры целлюлозы, содержащие наряду с неионогенными функциональными группами определенное количество неионогенных функциональных групп. Обнаружено, что эфиры целлюлозы, содержащие только неионогенные функциональные группы, адсорбируются лучше, чем ее смешанные эфиры (рис.6).

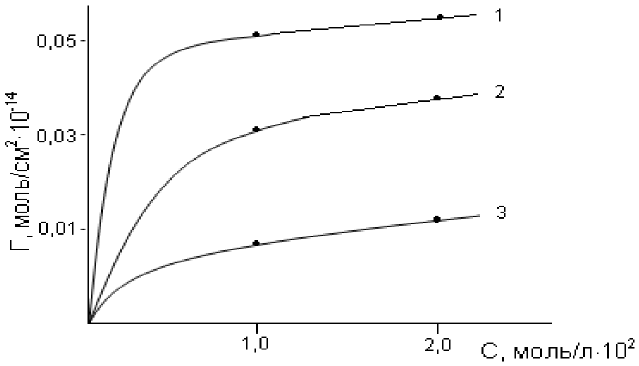


Рис.6. Изотермы адсорбции водорастворимых смешанных эфиров целлюлозы на поверхности раздела «водный раствор - насыщенный пар растворителя»: 1- ВАМЦ, 2-ВРАЦ, 3-ВАКМЦ

Неионогенные эфиры ВАМЦ и ВРАЦ лучше адсорбируются чем, ВАКМЦ, содержащий ионогенные (карбоксиметильные) функциональные группы (табл.4). С повышением температуры наблюдается уменьшение поверхностного натяжения растворов эфиров целлюлозы. Поверхностное натяжение раствора Na-ВАКМ с повышением температуры в начальных стадиях уменьшается и остается практически постоянным, по-видимому, увеличение степени диссоциации карбоксильной группы с образованием -COO^- и Na^+ ионов способствуют увеличению поверхностного натяжения воды.

Таблица 4

Зависимость поверхностного натяжения растворов смешанных эфиров целлюлозы от температуры (С=1,0 г/дл)

№	Образцы / Т,К	ВАМетЦ	ВРАЦ	ВАФоЦ	Н-ВАКМЦ
1	298	55,6	63,4	62,8	65,7
2	303	53,7	61,2	59,6	63,6
3	318	51,5	59,5	58,4	63,8
4	328	50,6	58,4	57,7	64,1
5	338	50,1	57,8	57,2	64,3

Далее были рассчитаны термодинамические параметры адсорбции синтезированных эфиров. Были также определены значения свободной энергии ΔG_a адсорбции (табл.5).

Сравнительный анализ табличных данных свидетельствуют о росте поверхностной активности с увеличением содержания гидрофобных радикалов ($-CH_3$) в макромолекулах смешанных эфиров целлюлозы. Надо отметить, что во всех случаях с увеличением гидрофобных групп в макромолекуле и температуры поверхностная активность возрастает.

Значения величин констант Генри и Люнгмюра увеличиваются, как с увеличением содержания гидрофобных групп в макромолекулах изучаемых эфиров целлюлозы, так при возрастании температуры. Размеры посадочных площадок молекул для всех исследуемых образцов почти одинаковы и возрастают с повышением температуры. Значения ΔH_a для всех эфиров целлюлозы положительные. Однако, для данного класса ПАВ изменение свободной энергии системы ΔG_a оказалось отрицательным, что указывает на термодинамическую выгодность растворения их в воде. Характерно, что изменение энтропии адсорбции для исследуемых соединений одинаково и близко к нулю. Полученные результаты свидетельствуют, что адсорбция эфиров целлюлозы на границе жидкость-газ является энтальпийно контролируемым процессом, что обусловлено наличием ряда функциональных групп в составе макромолекул.

В седьмой главе была исследована возможность образования молекулярных комплексов водорастворимых эфиров целлюлозы с низкомолекулярными физиологически активными веществами.

Интермолеклярные, интерполимерные комплексы, а также молекулярные комплексы полимеров с низкомолекулярными соединениями по существу являются новыми полимерными материалами, хотя и получены в большинстве случаев из известных веществ при смешении растворов взаимодействующих компонентов в общем растворителе.

Поэтому процессы образования молекулярных или супермолекулярных комплексов также можно рассматривать как способ модификации традиционных полимеров.

С целью исследования возможности использования ВРАЦ в качестве полимерной матрицы для пролонгации действия лекарственных веществ были проведены исследования в этом направлении. В качестве лекарственного вещества был выбран проспидин, широко используемый в онкологии, поскольку он не имеет реакционноспособных групп для образования химической связи.

Для установления характера связи между их молекулами в растворе и в лекарственной форме, полученной на их основе, было изучено влияние проспидина на гидродинамические свойства раствора ВРАЦ.

Изучение гидродинамического поведения растворов смесей ВРАЦ и проспидина различных концентраций показало, что их вязкости существенно различаются. Раствор ВРАЦ имеет большую приведённую вязкость по сравнению с растворами смесей, а с увеличением содержания проспидина в смеси наблюдается ее уменьшение (рис.7).

Таблица 5.

Термодинамические параметры адсорбции смешанных эфиров целлюлозы на границе раздела жидкость-газ

№	Образцы	Т, К	$K_r\ 10^3$	Д, $нм^2$/моль	$K_л$	$Г\infty\ 10^{20}$	$S_j\ 10^{20}$	-ΔG кдж/мол	ΔH_aкдж/моль	ΔS_a дж/моль
1	НВАКМЦ	298	1,32	3,10	76	1,82	88	9,68	16,15	86,7
		308	1,39	3,76	78	1,94	89	10,82		87,6
		318	1,45	4,24	92	1,82	93	11,71		86,6
		328	1,46	4,52	93	1,63	97	12,15		86,5
		338	1,46	4,37	94	1,44	102	13,60		88,0
2	ВАФоЦ	298	5,71	14,31	291	1,90	86	11,02	10,46	73,0
		308	5,76	14,62	302	1,87	89	11,77		72,1
		318	5,62	14,76	310	1,61	112	13,00		73,8
		328	6,28	16,15	386	1,46	102	13,98		74,5
		338	6,78	17,12	402	1,47	114	14,28		73,2
3	ВРАЦ	298	7,18	15,70	217	1,72	92	12,64	8,34	70,5
		308	7,23	16,51	265	1,71	89	13,25		70,1
		318	7,52	17,73	286	1,68	94	14,42		71,6
		328	8,12	17,92	298	1,65	98	15,14		71,3
		338	8,36	18,34	333	1,61	107	15,45		70,4
4	ВАМетЦ	298	12,14	24,31	550	1,92	87	19,68	6,15	86,7
		308	12,35	24,75	561	1,85	91	20,83		87,6
		318	12,83	24,96	565	1,82	94	21,40		86,6
		328	13,27	25,38	578	1,78	97	22,25		86,5
		338	13,50	26,12	583	1,87	112	23,60		88,0

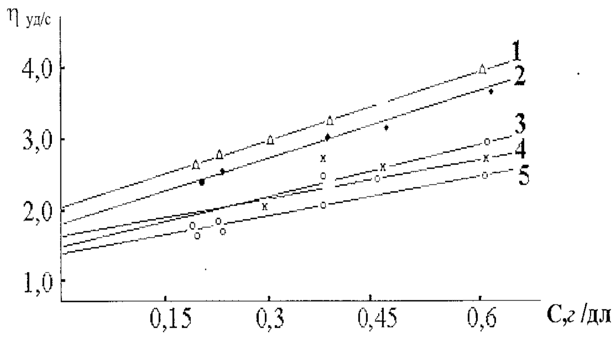


Рис.7.Зависимость привдённой вязкости растворов ВРАЦ (1) от концентрации проспидина (2-2%; 3-5%; 4-7%; 5-10%)

По-видимому, это связано с разрушением гидратной оболочки макромолекул ВРАЦ боле полярными молекулами проспидина, в результате чего увеличивается гибкость и вероятность сворачивания в клубок.

На рис.8 приведены кривые зависимости приведённой вязкости раствора проспидина по мере добавления раствора ВРАЦ (кр.1) и наоборот (кр.2).

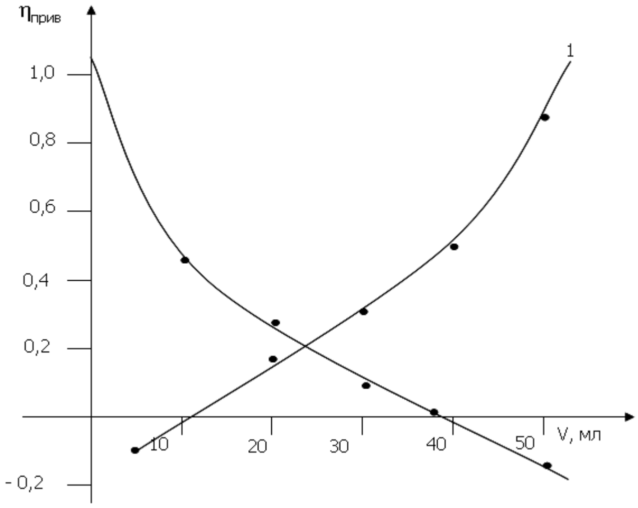


Рис.8. Зависимость приведённой вязкости растворов смесей проспидина и ВРАЦ от объёма добавляемых ВРАЦ (1), проспидина (2).

Из рисунка видно, что при добавлении раствора ВРАЦ к раствору низкомолекулярного проспидина вязкость растёт плавно. В случае обратного добавления наблюдается уменьшение приведённой вязкости за счёт разбавления. По характеру кривых трудно судить о наличии межмолекулярных взаимодействий между молекулами ВРАЦ и проспидина.

Отсюда можно сделать вывод, что в растворе между ВРАЦ и проспидином отсутствуют заметные межмолекулярные взаимодействия, которые приводили бы к образованию поликомплекса.

Молекула проспидина имеет катионы азота, через которые он можнт образовывать комплекс с карбоксилсодержащими производными целлюлозы как в случае синтетического водорастворимого полимера ПМАК.

С целью подтверждения вышесказанного исследован процесс комплексобразования между водорастворимой ацетилфталат целлюлозой (ВАФЦ) и проспидином. Макромолекулы ВАФЦ имеют реакционноспособные карбоксильные группы и соответственно они являются полианионами.

Процесс комплексообразования ВАФЦ с проспидином изучали в водной среде методами вискозиметрии и потенциометрии.

Одним из основных вопросов при связывании органических молекул полимерами является выяснение природы этих связей и возможных центров, обеспечивающих эти взаимодействия. Такую информацию можно получить при помощи ИК-спектроскопии. ИК - спектры образцов полученного комплекса (ВАФЦ проспидин) показали смещение полосы поглощения карбоксильной группы в области 1580 $см^{-1}$ в более низкую область на 1520 $см^{-1}$. Такое существенное смещение полосы, по-видимому, можно объяснить образованием комплекса вследствие взаимодействия карбоксильных анионов ВАФЦ с катионами азота в молекуле проспидина.

Возникновение солевых связей в растворе так же легко обнаруживается методом потенциометрического титрования.

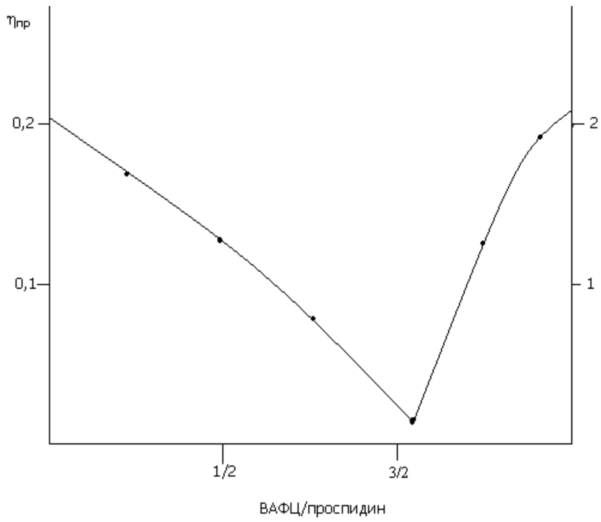


Рис.9. Зависимость приведённой вязкости растворов от соотношения компонентов

Было показано, что по мере смешивания их водных растворов происходит постепенное помутнение смеси. Когда соотношение их концентрации превышает 0,1 осн.моль/л наблюдается интенсивное помутнение, затем расслоение раствора, выпадение образовавшегося поликомплекса в осадок (рис.9). Это объясняется тем, что молекула проспидина имеет два катиона азота и с карбоксил анионом ВАФЦ образует сплошную пространственную сетку. Такие же данные были получены и при комплексобразовании проспидина с полиметакриловой кислотой.

Из рис.9 видно, что с увеличением содержания проспидина в растворе ВАФЦ её вязкость уменьшается, и минимум приведённой вязкости приходится на соотношение компонентов ВАФЦ-проспидин 2,3:1. Это объясняется тем, что по мере добавления проспидина в растворе происходит образование комплекса, гидратация макромолекул ВАФЦ уменьшается, а при дальнейшем увеличении количества проспидина наблюдается выпадение комплекса в осадок.

Было проведено потенциометрическое титрование 0,005 осн.моль/1 раствором проспидина ВАФЦ и обратное (рис.10).

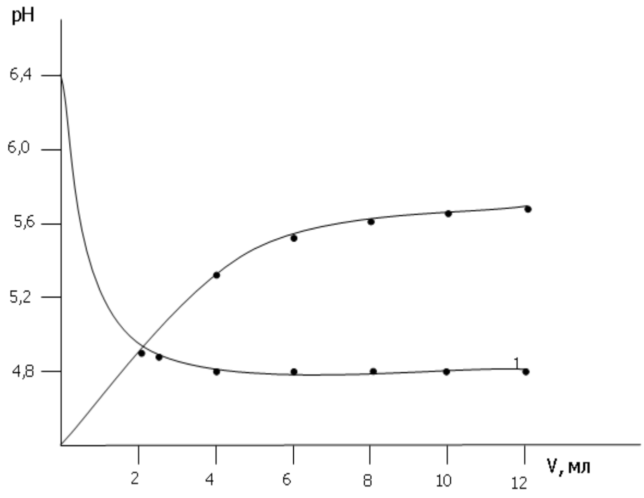


Рис.10. Кривые потенциометрического титрования:1-проспидина раствором ВАФЦ; 2 - ВАФЦ раствором проспидина

При титровании раствора ВАФЦ раствором проспидина pH смеси увеличивается до соотношения компонентов 1:2,3 (проспидин:ВАФЦ) и далее почти не изменяется. Причём, по мере титрования происходит помутнение раствора. С увеличением содержания проспидина в смеси кривые располагаются ниже, кривые пологие, что свидетельствует об образовании комплекса. При этом концентрация ионов водорода в растворе увеличивается.

Для выяснения устойчивости поликомплексов к воздействию pH среды было проведено их потенциометрическое титрование раствором кислоты или щелочи (рис.11).

При титровании поликомплекс 0,1 н КОН скачок pH происходит от 5,0 до 12,5 и затем практически не меняется.

При титровании кислотой значение pH среды снижается от 5,0 до 3,8 и далее не снижается. Отсюда можно сделать вывод о том, что образовавшийся комплекс устойчив в области pH от 3,8 до 12,5. За пределами же этих значений pH раствор осветляется, что указывает на разрушение поликомплекса с образованием исходных продуктов.

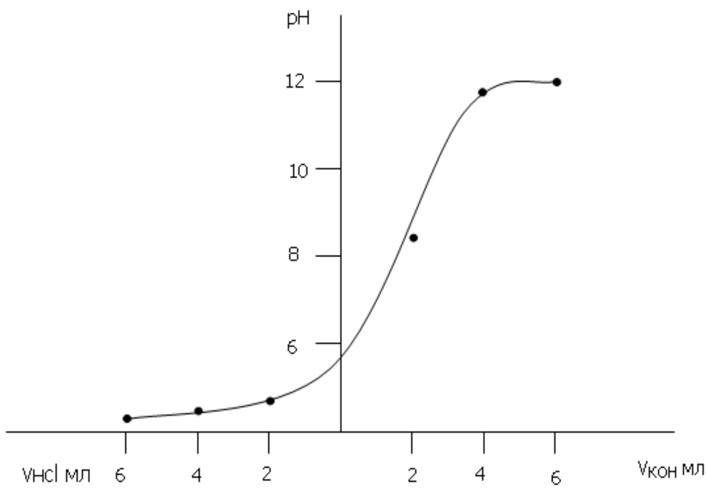


Рис.11.Кривые потенциометрического титрования раствора поликомплекса ВАФЦ - проспидин

На основании полученных данных были рассчитаны значения pK по формуле:

$$PK = PH - Lg\frac{\alpha}{1-\alpha}$$

где: α - степень протонирования поликомплекса;

рК- константа протонирования поликомплекса.

Зависимость рК от α приведена на рис.15.

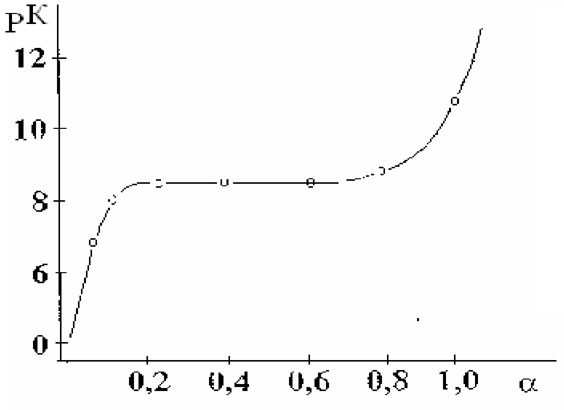


Рис.12. Зависимость рК от степени диссосации поликомплекса

Пологая часть кривой соответствует малым степеням ионизации, при α>0,15 наблюдается почти горизонтальный участок и больших степенях ионизации (α>0,8) происходит резкий рост рК. Разрушение структурированного состояния ВАФЦ с проспидином выражается наличием плато на кривой.

Таким образом, связывание ВАФЦ с проспидином осуществляется за счёт электростатического взаимодействия функциональных групп их молекул. Такие комплексы в будущем представляют большой интерес как потенциальные объекты для получения полимерных поликомплексов низкомолекулярных лекарственных препаратов с выраженным пролонгированным действием.

Известно, что лагоден является лекарственным препаратом и обладает эффективным гемостатическим свойством. Для расширения спектра фармакологического воздействия и уменьшения токсичности лекарственных препаратов перспективно использование их комплексов с синтетическими или природными полимерами. В связи с этим было изучено взаимодействие лагодена с водорастворимой ацетилдиэтиламмонийхлоридацетил-целлюлозой (ВАДАХАЦ).

Химическая структура ВАДЭАХАЦ и лагодена, у которых имеются аммониевые и карбоксильные ионы, предполагают возможность межмолекулярных взаимодействий между их молекулами с образованием полимерного поликомплекса.

$C_6H_7O_2\,(OH)_{3\text{-}X\text{-}У}\,[OCOCH_2\,N^{+}H\,(C_2H_5)_2\,CI\,]_X\,(OCOCH_3)_У + x\ R\text{-}COO^{-}\,Na^{+} \rightarrow$

$\rightarrow C_6H_7O_2\,(OH)_{3\text{-}X\text{-}У}\,[OCOCH_2\,N^{+}H\,(C_2H_5)_2\,R\text{-}COO^{-}]_X\,(OCOCH_3)_У + x\ NaCI$

ИК-спектры полимерных комплексов ВАДЭАХАЦ и лагодена показали смещение полосы поглощения, соответствующей колебаниям карбоксильной группы (1590 см$^{-1}$), в низкочастотную область на 15-20см$^{-1}$. Такое смещение можно объяснить возникновением электростатического взаимодействия между катионами азота макромолекул ВАДЭАХАЦ и анионами карбоксильной группы лагодена (-HN^{+} . $^{-}$O – C = O).

Процесс комплексообразования в водной среде изучали методами вискозиметрии, кондуктометрии и потенциометрии.

Результаты вискозиметрических исследований показали, что вязкость водных растворов смесей ВАДЭАХАЦ с лагоденом различных концентраций меньше, чем вязкость раствора ВАДЭАХАЦ (рис.13), из которого видно, что чем больше содержание лагодена, тем меньше вязкость раствора. Это, по-видимому, связано с образованием поликомплекса между катионами аммония макромолекулы полимера и карбоксилат анионами молекул лагодена, в результате чего происходит разрушение гидратной оболочки, увеличение гибкости макромолекул и сворачивания их в «клубок».

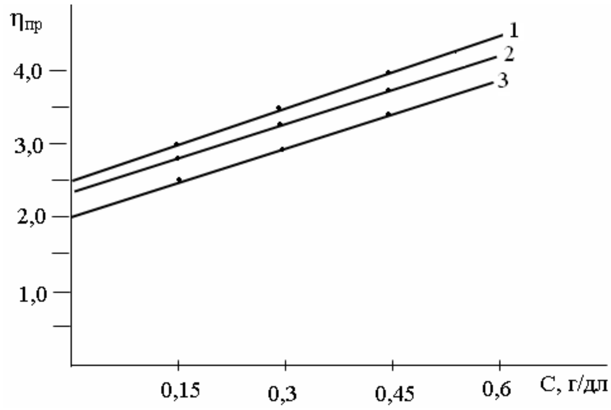


Рис.13. Вязкость водного раствора ВАДЭАХАЦ без (1) и с лагоденом : 2- 0,1 г/дм, 3- 0,3 г/дм.

Для определения оптимального соотношения ВАДЭАХАЦ с лагоденом, при котором комплексобразование происходит со всеми катионами полиэлектролита, проводили кондуктометрическое титрование его раствора раствором лагодена (рис.14).

Как видно из рис.14, раствор ВАДЭАХАЦ обладает низкой электрической проводимостью. По мере добавления раствора лагодена электрическая проводимость постепенно возрастает, что объясняется увеличением в растворе количества боле подвижного иона Na^{+}. При дальнейшем добавлением раствора лагодена начиная с 5 мл электрическая проводимость раствора растёт быстрее. Это указывает на то, что при равных соотношениях полимера с лагоденом происходит полное комплексобразование и избыточное количество лагодена (электролита) способствует более быстрому росту электрической проводимости.

Образование поликомплекса в растворе было также доказано потенциометрическим титрованием раствора ВАДЭАХАЦ раствором лагодена и наоборот (рис.14).

Известно, что водные растворы четвертичных аммониевых солей имеют слабокислую среду ($pH<7$), а солей органических кислот щелочных металлов слабощелочную ($pH>7$).

Как вино из рис.14, при титровании раствора ВАДЭАХАЦ раствором лагодена значение pH среды увеличивается до полного комплексобразования (до pH=7). Избыточное количество лагодена способствует увеличению pH среды до 7,6; т.к. водный раствор лагодена имеет слабощелочную среду.

При обратном титровании pH уменьшается от 7,6 до 6,2. Полная комплексобразование наблюдается при pH=7 и соотношении компонентов – 1:1 (моль).

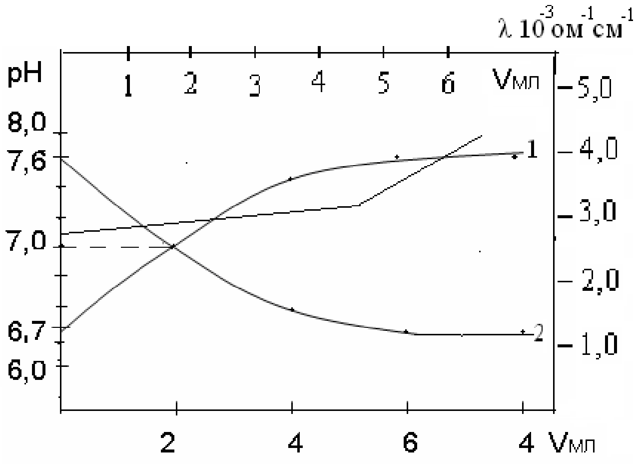


Рис.14. Кривые потенциометрического титрования: 1–раствора ВАДЭАХАЦ (2 мл. 0,05 осн. моль/л.), раствором лагодена (0,05 моль/л) (1) и наоборот (2); 3-кривая кондуктометрического титрование раствора ВАДЭАХАЦ с лагоденом

Для определения устойчивости поли комплекса к воздействию pH среды было проведено потенциометрическое титрование его водного раствора 0,1 моль/л растворами соляной кислоты и гидроксида натрия (рис.15).

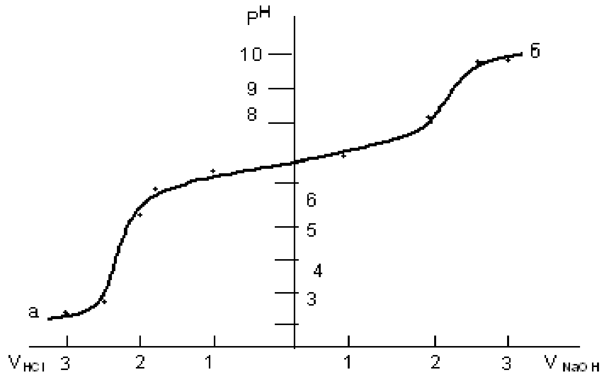


Рис.15. Кривые потенциометриического титрования раствора поликомплекса HCl (а) и NaOH (б)

При титровании раствора поликомплекса раствором NaOH скачок значений pH наблюдается от 7,8 до 10 и затем практически не меняется.

Таким образом, процесс комплексобразования осуществляется вследствие электростатического взаимодействия между аммониевыми катионами полимера и карбоксил анионами лагодена.

Восьмая глава посвящена применению водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы для получения физиологически активных полимерных материалов.

Известно, что действие некоторых лекарственных веществ можно продлить, если их вводить в раствор вместе с полимерами. При этом, как показали исследования, чем выше молекулярная масса полимера и его концентрация, тем длительнее действуют такие препараты и больше снижаются их токсичность и побочное действие, улучшается растворимость в воде.

К числу таких полимеров относятся полисахариды: они входят в состав живых организмов, хорошо усваиваются или совмещаются с ними и обеспечивают их относительную безвредность.

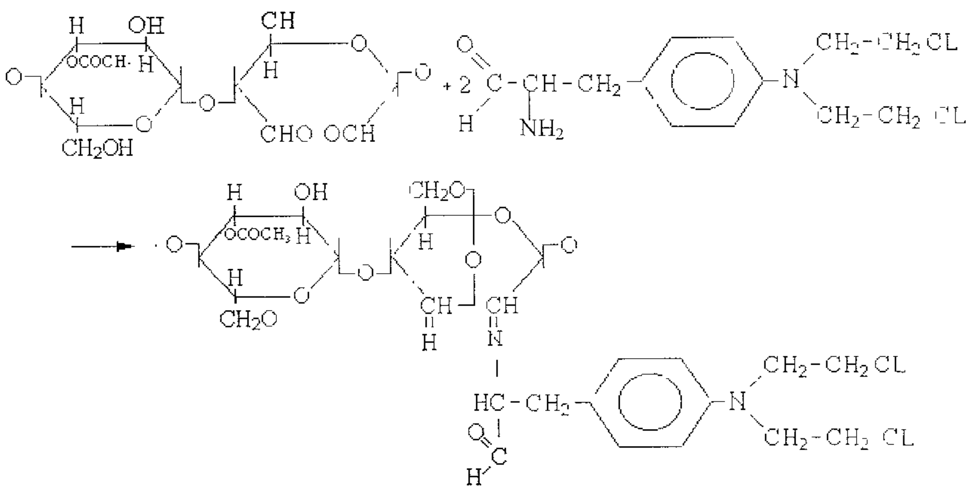
Поэтому одним из главных направлений использования ВРАЦ является её применение как полимерной основы для получения физиологически активных полимеров с целью пролонгации лекарственных веществ, в защитных покрытиях лекарственных таблеток различного назначения, а так же рассасывающихся шовных, тампонажных и плёночных материалов.

Известно, что наряду с глазными заболеваниями возрастает заболеваемость опухолями органов зрения, особенно у детей. Работы по использовании ГЛП с противоопухолевыми препаратами для лечения онкологических больных с опухолями органов зрения в литературе отсутствуют. Применение плёнок на основе водорастворимых производных целлюлозы открывает большие возможности.

В связи с этим одной из целей данной диссертационной работы были создание противоопухолевого препарата пролонгированного действия на основе ВРАЦ и сарколизина, а также глазной лекарственной пленки (ГЛП) на основе ВРАЦ и проспидина.

Сарколизин является мощным цитологическим веществом широкого спектра действия. Однако, его универсальное действие на опухоли, к сожалению, как и действие других противоопухолевых медикаментов, кратковременно.

Для пролонгации действия сарколизина он был включён в структуру ВРАЦ. Сарколизин к ВРАЦ присоединили по альдегидным группам, введённых путём воздействия йодной кислоты. Образец ВРАЦ с содержанием альдегидных групп обрабатывали водным раствором сарколизина, осаждали в ацетоне и сушили. Реакцию проводили при температуре 293-298К в нейтральной среде при модуле ванны 1:50 и концентрации сарколизина 2%. Продукт очищали двукратным переосаждением в ацетоне.



Изменение содержания сарколизина во ВРАЦ в зависимости от количества альдегидных групп приведено в таблице 6.
Однако, необходимо отметить, что увеличение альдегидных групп свыше определённого предела (более 40 на 100 АГЗ) нецелесообразно, поскольку при этом полученные продукты теряли растворимость в воде и растворе Рингера. Это, по-видимому, объясняется двумя причинами: во-первых, снижением количества связанной уксусной кислоты, и, во-вторых, образованием полуацетальных связей внутри одной молекулы и между соседними макромолекулами.

Таблица 6

Состав продуктов взаимодействия окисленной ВРАЦ с сарколизином

Время окисления, мин.	Количество альдегид групп на 100АГЗ	Содержание связанной уксусной кислоты, %	Содержа-ние азота, %	Содержание сарколизина, %	Раствори-мость в растворе Рингера
30	14,0	18,2	1,0	3,1	Р
60	18,5	18,0	2,8	6,8	Р
120	36,0	17,5	13,6	11,6	Р
180	44,0	14,4	13,8	12,8	Н

Полученный противоопухолевый препарат - сарколизин пролонгированного действия оказывает заметное ингибирующее действие на развитие злокачественных опухолей и по своему лечебному эффекту превосходит сарколизин.

Проспидин- дихлор N , N[1], ди *(у*- хлор -(3 оксипропил) К, К, -диспиротрипипрозин в дозе 145мг/кг вызывает торможение роста опухолей на 60-65%. Однако, его универсальное действие на опухоль кратковременно. В этой связи большое значение имеет применение проспидина непосредственно в области опухоли.

Для удлинения времени действия и эффективного использования проспидина его вводили в структуру водорастворимой ацетилцеллюлозы способом «включения» и на её основе были получены тонкие и гибкие плёнки, из которых проспидин медленно диффундирует в очаг поражения в течение 24 часов с одновременным рассасыванием последней.

Процесс приготовления ГЛП заключался в следующем: в водный отфильтрованный 10%-ный раствор ВРАЦ вводились различные количества (от 3 до 10%) лекарственного препарата - проспидина.

Раствор путём интенсивного перемешивания тщательно гомогенизировался, отфильтровывался, подвергался обезвоздушиванию и наносился ровным слоем на стеклянную подложку, установленную на уравнительных плитках. Плёнки формировались медленным испарением растворителя при комнатной температуре. Высушенные плёнки с остаточной влажностью 8-10% снимали с подложки и переносили под специальные штампы, с помощью которых получали ГЛП размером 9,0 х 4,0 мм.

Плёнки имели прочность на разрыв 8-10 кг/мм при удлинении 14-16% и каждая содержали 6,0 мг проспидина. Полученные таким образом плёнки досушивались в вакууме в течение 2-3 часов до остаточной влажности 4-5% и затем были переданы в Институт онкологии и радиологии АН РУз для дальнейших испытаний.

Полученный противоопухолевый препарат-проспидин пролонгированного действия (ППД) в виде плёнки закладывался в конъюнктивальный мешок кроликов и был испытан в экспериментальных условиях для изучения его побочных и противоопухолевых свойств.

Проведенные фармакологические исследования ГЛП на мелкопитающихся в тесте учёта получения хромосом в клетках костного мозга мышей мутагенного действия ВРАЦ с проспидином не было обнаружено. ГЛП на основе ВРАЦ с проспидином не являются канцерогенным препаратом и не оказывают угнетающего действия, как на кроветворение, так и на общее развитие животных.

ВЫВОДЫ

1. Физико-химическими методами проведены систематические исследования морфологической и надмолекулярной структуры хлопкового волокна и целлюлозы при некоторых их обработках с целью повышения их реакционной способности к реакциям ацетилирования. Показано, что глубоким изменениям структуры, как поверхности, так и внутренних структурных элементов целлюлозы приводит процесс варки хлопкового линта, а последующие процессы отбелки и кисловки незначительно влияют на упаковку микрофибрилл целлюлозы. Добавление моноэтаноламина в стадии варки или щелочения приводит к усилению межфибриллярного набухания целлюлозы.

2. Исследованием морфологической и надмолекулярной структуры хлопковой целлюлозы установлено, что если активационные обработки целлюлозы в растворах моноэтаноламина, дибутилфосфата, этилдигидроксифосфорной кислоты и $(NH_4)_2CO_3$ приводят к межфибриллярному набуханию, то обработка в жидком аммиаке или в 18% ном растворе гидроксида натрия, включая процессы инклюдации со спиртами, приводят как к меж-, так и внутрифибриллярному набуханию структурных элементов, что доказывается повышением реакционной способности целлюлозы к ацетилированию. Активация карбонатом аммония отличается тем, что не требуется последующей промывки целлюлозы.

3. Разработаны научные основы синтеза новых водорастворимых ацетосмешанных эфиров с дифильными макромолекулами, т.е., с ионогенными и неионогенными функциональными группами, таких как ацетокарбоксиметилцеллюлоза, ацетометилцеллюлоза, ацетофталатцеллюлоза, ацетофосфатцеллюлоза, ацетомалианатцеллюлоза, ацетодиэтиламмонийацетилцеллюлоза и аминоацетилцеллюлоза.

4. Впервые развито научное направление в исследовании термодинамических, коллоидно-химических и оптических свойств растворов водорастворимых ацетосмешанных (дифильных) эфиров целлюлозы и установлена зависимость их свойств от строения макромолекулы эфира целлюлозы, от природы функциональных групп и их количества.

5. Термодинамическими методами показано, что растворимость и свойства водных растворов ацетосмешанных эфиров целлюлозы зависят от природы и соотношения содержания неионогенных и ионогенных заместителей в их макромолекулах. Путем исследования оптических свойств показано, что конформация макромолекул ацетосмешанных эфиров

целлюлозы зависит только от природы введенных функциональных групп.

Установлено, что при частичном замещении гидроксильных групп некоторыми ионогенными функциональными группами можно получить продукты, растворимые в воде, в результате дополнительного влияния этих групп в результате их электростатического отталкивания. Показано, что метоксильные группы, способные образовывать с молекулами воды оксоновые соединения, также улучшают растворимость в воде ацетосмешанных эфиров целлюлозы, т.е. водорастворимые продукты получаются при большем количестве метоксильных групп (γ=50) по сравнению с карбоксильными (γ=5).

Изменяя соотношение количества ионогенных и неионогенных групп в макромолекулах ацетосмешанных эфиров целлюлозы можно регулировать их растворимость. Выявленные закономерности имеют важное теоретическое значение в понимании механизма растворимости в воде дифильных высокомолекулярных соединений.

6. Установлено, что вязкость растворов водорастворимых смешанных эфиров целлюлозы, конформация и гибкость их макромолекул зависят от природы введенных функциональных групп. По значению вязкости растворов и жесткости макромолекул, исследованные водорастворимые эфиры целлюлозы можно расположить в следующий ряд: ацетометилцеллюлоза < ацетилцеллюлоза <а миноацетатцеллюлоза <Н-ацетокарбоксиметилцеллюлоза < ацетофталатцеллюлоза <Na-ацетокарбокси-метил-целлюлоза <Na-ацетофосфатцеллюлоза, где ацетометилцеллюлоза и ацетилцеллюлоза не являются электролитами, а полиэлектролитные свойства приведенных смешанных эфиров целлюлозы увеличиваются слева направо. Показано, что замена в глюкопиранозном цикле макромолекулы целлюлозы одних функциональных групп другими приводит к конформационным изменениям, которые и определяют оптическую активность их растворов.

7. Показано, что водорастворимые Na-карбоксиметилцеллюлоза, ацетокарбоксиметилцеллюлоза, ацетомалеинатцеллюлоза и Na-ацетофосфат-целлюлоза практически не обладают поверхностной активностью на границе раздела фаз «водный раствор – насыщенный пар». Если наибольшую поверхностную активность имеют водорастворимые ацетометилцеллюлоза, метилцеллюлоза и ацетилцеллюлоза, то ацетофосфатцеллюлоза и аминоацетатцеллюлоза занимают промежуточное положение. Следовательно, эфиры целлюлозы снижают поверхностное натяжение на границе раздела водный раствор – насыщенный пар в том случае, когда в макромолекуле имеются замещенные группы, не диссоцирующие в воде на ионы ($-OCH_3$; $-OCOCH_3$, $-OC_2H_5$).

Таким образом, изменяя соотношение количеств ионогенных и неионогенных групп (гидрофильно-гидрофобного баланса) в макромолекулах ацетосмешанных эфиров целлюлозы можно регулировать их растворимость и поверхностную активность.

8. Впервые получены новые водорастворимые молекулярные полимерные комплексы наоснове полимеров ионогенных ацетосмешанных

эфиров целлюлозы с низкомолекулярными лекарственными препаратами (проспидин и лагоден). На основе полученных молекулярных комплексов созданы мало токсичные, рассасывающиеся полимерные материалы, обладающие пролонгированными противоопухолевыми действиями.

Установлено, что если между макромолекулами водорастворимой ацетилцеллюлозы и молекулами лагодена или проспидина обнаруживается слабое межмолекулярное взаимодействие, то между водорастворимой ацетофталатцеллюлозы с проспидином и водорастворимой ацетодиэтил-аммонийхлоридацетилцеллюлозы с лагоденом образуются достаточно устойчивые молекулярные комплексы. Комплексообразование осуществляется за счёт электростатического взаимодействия функциональных групп макромолекул полимеров с молекулами низкомолекулярных лекарственных веществ, которые устойчивы в пределе pH 3,8-12,5.

9. Создан противоопухолевый препарат сарколизин пролонгированного действия путем его химического присоединения к альдегидной группе, окисленной иодной кислотой, водорастворимой ацетилцеллюлозы. Установлено, что максимальное количество, сарколизина при котором препарат не теряет растворимость в воде и растворе Рингера составляет 11,6%. Показано, что препарат сохраняет свои цитологические свойства до 15 суток.

10. Получены акты лабораторных испытаний:

- на рассасывающийся противоопухолевый глазной лекарственный препарат пролонгированного действия в виде композиции ВРАЦ - лекарственный препарат проспидин и разработан технологический регламент на его получение;

- на пленкообразующие свойства и использование в качестве наполнителя лекарственных таблеток водорастворимых ацетофталата, -ацетофосфата и ацетодиэтиламмонийхлоридацетилцеллюлозы;

- на стабилизирующие и загущающие свойства ацетокарбоксиметил-целлюлозных буровых растворов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Статьи, опубликованные в журналах

1. К.Х. Разиков, Сидиков А.С., Э.Т.Тягай, З.А.Азимов. Исследование надмолекулярной структуры целлюлозы, обработанной жидким аммиаком с последующим инклюдацией высшими спиртами. Ж.П.Х.1975, т.49, -С.1183-1187.

2. Кадырова С., Сидиков А.С., Тягай Э.Д., Бернштейн Е.И., Айходжаев Б.И., Разиков К.Х., Усманов Х.У. Исследование структурных изменений целлюлозы при обработке её моноэтаноламином. Высокомол. соедин. 1976., Б. 18, № 9, -С.658-661.

3. Сидиков А.С., Тураев Э, К.Х.Разиков, Т.М. Миркамилов, Х.У. Усманов. Изменение микроструктуры линта в процессах его переработки в целлюлозу. Ж.П.Х. 1978, т.51, вып 5, -С.1165-1168.

4. Тураев Э., Сидиков А.С., Т.М. Миркамилов, К.Х. Разиков, Х.Л. Аким. Влияние некоторых реагентов, добавляемых при кислородно-щелочной варке хлопкового линта, на микроструктуру и качество целлюлозы. Ж.П.Х. т. 51, вып. 5, 1978, -С.1161-1164.

5. Мягкова Н.В, Сагдиева З.Т., Рахманбердиев Г., Сидиков А.С. Термодинамические свойства растворов водорастворимых смешанных эфиров целлюлозы. Химия природ. соедин., Т., 1996. №1, -С.102-106.

6. G.R. Rakhmanberdiev, N.A. Fedyakova, N.V. Myagkova, and A. Sidikov. Optical rotatory of water-soluble cellulose derivatives. Chemistry of natural compounds. New York. 1997. -P.734-736.

7. Сидиков А.С., Юсупов Р.Д., Арсланов Ш.С., Рахманбердиев Г. Кинетика гидролиза смешанных эфиров целлюлозы. Химия природ. соедин., 1997, №1, -С.102-106.

8. Сидиков А.С., Никольский Х.С., Арслонов Ш.С., Бозоров О.Н., Рахманбердиев Г. Кинетика ацетилирования хлопковой целлюлозы в присутствии бинарных катализа торов. Узб.хим.журн.,1997, №3, -С.31-35.

9. Юсупова Н.Ф., Сидиков А.С., Рахманбердиев Г., Сагдиева З.Т., Мягкова Н.В. Свойства растворов противоопухолевого глазного препарата пролонгированного действия. Кимё ва фармация, Т.,1998, №1, -С.6-9.

10. Сидиков А.С. Синтез и исследование новых водорастворимых эфиров целлюлозы. “Узбекистон мустакиллиги, унинг фани ва техн. ривожл. кафолати” 2-Республ.илм. коллокв. Маърузалари тўплами, Т.,1998, -С.91-93.

11. Сидиков А.С., Рахманбердиев Г., Арсланов Ш.С. Термоокислительная деструкция водорастворимой ацетилцеллюлозы и её карбоксилсодержащих производных. Химия природ. соедин. Т,1998, №5, -С.703-705.

12. Юсупова Н.Ф., Сидиков А.С., Рахманбердиев Г., Муратова Т.Т. Сарколизин пролонгированного действия. Кимё ва фармация. Т. 1999, №3, -С.46-48.

13. A.S. Sidikov, E.N. Yusupkhodzhaeva, G.R. Rakhmanberdiev, and Sh.S. Arslanov. Properties solutions of water-soluble mixed esters of cellulose. Chemistry of natural compounds. New York. 2000. -P.668-670.

14. Сидиков А.С. Влияние надмолекулярной структуры на реакционную способность целлюлозы при её этерификации. Олий ўкув юртлари ахбороти. Т., 2000, № 1-2, -С.22-25.

15. A.S. Sidikov, O.N. Bozorov, R.S. Saifutdinov, G.R. Rakhmanberdiev, and T.M. Mirkhamilov. Effect of supramolekular and morphological structure on cellulose characteristics. Chemistry of natural compounds. New York. 2001. -P.616-619.

16. Сидиков А.С., Рахманбердиев Г. Изменение надмолекулярной структуры целлюлозы при активационных обработках фосфорорганическими соединениями. Химия природ. соедин., Т., 2000, № 6, С.497-499.

17. Акмалова Г.Ю., Арсланов Ш.С., Сидиков А.С., Рахманбердиев Г. Изменение надмолекулярной структуры ацетата целлюлозы в процессе регенерации. Химия природ. соедин., Т., 2000. Спец. вып. –С.33-34.

18. Сидиков А.С., Юсупходжаева Э.Н., Рахманбердиев Г.Р., Арсланов Ш.С. Зависимость поверхностной активности водорастворимых эфиров целлюлозы от их химического состава. Кимё ва кимёвий технология. 2007, №1, -С.43-45.

19. Сидиков А.С., Рахманбердиев Г., Муратов А. Изменение надмолекулярной структуры хлопковой целлюлозы в процессах активационных обработок. Кимё ва кимё технологияси. 2007, №2, -С.28-32.

20. Сидиков А.С., Юсупходжаева Э.Н., Рахманбердиев Г.Р. Термодинамические свойства растворов производных целлюлозы. Композиционные материалы. 2007, № 3, -С.47-49.

21. Сидиков А.С., Бозоров О.Н., Тиллашайхов М.С., Сайфутдинов Р.С., Рахманбердиев Р.Г. Активация хлопковой целлюлозы для ацетилирования. Композиционные материалы. № 3, 2008, -С.37-41.

22. Бозоров О.Н., Сидиков А.С., Тиллашайхов М.С., Сайфутдинов Р.С., Рахманбердиев Р.Г. Влияние активации и катализатора на процесс ацетилирования целлюлозы. Композиционные материалы. № 4, 2008, с.58-62.

23. Юсупходходжаева Э.Н., Сидиков А.С., Рахманбердиев Г.Р. Поверхностные и оптические свойства водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы //Кимё ва кимё технологияси. -Ташкент, 2010. -№ 4. -С. 39-41.

24. Рахманбердиев Г, Юсупова Н.Ф., Муратова Т.Т., Сидиков А.С. Полисахаридная основа для глазных лекарственных пленок. Химия природ. соедин. Спец. Вып. Т, 1998, -С.158-160.

25. Юсупова Н.Ф, Сидиков А.С., Рахманбердиев Г. Взаимодействие водорастворимого ацетатфталата целлюлозы с проспидином. Химия природ. соедин. Спец. Вып. Т., 1999, -С.55-57.

26. Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Умаров Б.У., Сагдуллаев Б.У., Халиков А., Сидиков А.С. Кластерообразование в образцах целлюлозы и её ацетатах различной степени замещения. Химия природ. соедин. Спец. выпуск, 2002, -С.39-40.

Патенты Республики Узбекистан

27. Ш.С.Арсланов Г.Рахманбердиев, Т.М.Миркамилов, А.С.Сидиков, Н.Ф.Юсупова Г.Ю.Акмалова. Способ получения низкозамещенного ацетофталата целлюлозы. Патент РУз. НДР 4592. Бюлл.1996. № 3, -С.78.

28. Т.Т.Муратова, Н.Юсупова, Н.Муратходжаев, Г.Рахманбердиев, Сидиков А.С. Полимерный рассасывающийся противоопухолевый препарат. Патент РУз IНДР 9600501.1 от 28 мая 1996.

29. Г.Рахманбердиев, А.С.Сидиков, Э.Юсупходжаева Б.Хасанов Способ получения фосфорсодержащего смешанного эфира целлюлозы Патент РУз IНДР 9900616.1 от 06.08.1999.

2. Статьи, опубликованные в сборниках трудов и тезисов

30. Сидиков А.С., Саидова Ш.У. Усманов Х.У., Разиков К.Х. Влияние некоторых активационных обработок на надмолекулярную структуру целлюлозы. Тезисы докл. «Физические и физико-химические аспекты

активации целлюлозы», Рига, октябрь, 1981. Изд-во Зинатне. -С.85-87.

31. Сидиков А.С.,.Камилов Ю. Исследование взаимосвязи количества гель–частиц с надмолекулярной структурой целлюлозы Тезисы докл. V- Всесоюзной конф. по химии и физики целлюлозы. Ташкент, октябрь 1982, -С.18.

32. Сидиков А.С., Ю.М. Комилов. Зависимость количества гель-частиц от надмолекулярной структуры целлюлозы. Химия и химическая технология природных и синтетических полимерных материалов. Сб.науч.трудов, Т., изд. Таш ПИ, 1986, - С.19-23.

33. Юсупова Н.Ф., Сидиков А.С., Рахманбердиев Г. Глазные лекарственные пленки с проспидином. Актуал. проблемы офтальмологии, Сб.научн.тр., Т., 1996. –С.82-84.

34. Rahmanberdiev G., Yusupova N.F., Muratova T.T., Sidikov A.S. The preparatus against cancer with prololonged on the faze of acethilcelluloze. Second international symposium of the natural compounds (SCNC) ESKISEHIR-TURKEY, 1996. -p.113.

35. Н.Ф.Юсупова, Сидиков А.С., Миркамилов Т.М., Рахманбердиев Г. Получение водорастворимого азотсодержащего смешанного эфира целлюлозы Межд. конф. «Некоторые проблемы химии и физики полисахаридов». Т., 1997, -С.47.

36. Сидиков А.С., Зайнутдинов У.Н., Рахманбердиев Г. Гемостатический материал на основе растительного сырья. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Материалы 2- Всероссийской конф. Книга 2. Барнаул. 2005, - С.703-707.

37. Сидиков А.С., Юсупходжаева Э.Н., Рахманбердиев Г. Термодинамические свойства водорастворимых смешенных эфиров целлюлозы. //«Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» Материалы 3- Всероссийской конф. Книга 1. Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та, 2007, -С.164-168.

38. Сидиков А.С., Рахманбердиев Г.Р. Активация хлопковой целлюлозы в технологическом процессе ее выделения. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Материалы 4- Всероссийской конф. Книга 1. Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та, 2009, -С.61-63.

39. Рахманбердиев Г, Сидиков А.С., Юсупходжаева Э.Н. Коллоидно-химические свойства разбавленных растворов некоторых водорастворимых производных целлюлозы //Материалы Межд. симп. «Наука о полимерах на пороге XXI века». -Ташкент, 1999. -С. 103-104.

40. Сидиков А.С. Получение водорастворимой ацетофосфата целлюлозы из некондеционного ацетата целлюлозы. Ишлаб чиқариш корхоналарининг экологик муммолари ечимини топишда кимёвий технологияларни қўллаш. Ресруб. илмий-амалий конф. материаллари тўплами. Қарши, 2004, -188-190 б.

41. Сидиков А.С., Юсупходжаева Э.Н., Рахманбердиев Г. Получение водорастворимого фосфата ацетатцеллюлозы из некондиционного продукта. //Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари. Академик А.Ғ. Ғаниевнинг 75 йиллигига бағишланган 2-Респуб. илмий-амалий конф. –Термиз, 2005.

-С.475-476.

42. Сидиков А.С. Определение образования полимерной соли физико – химическими методами. «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» Академик А.Г. Ганиевнинг 75 йиллигига багишланган 2- Респуб. илмий – амалий конф. Термиз, 2005, 235 б.

43. Сидиков А.С., Мавлянова М., Г.Р. Рахманбердиев. Получение водорастворимого фталата ацетата целлюлозы из некондиционного продукта. «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» Академик А.Г. Ганиевнинг 75 йиллигига бағишланган 2- Респуб. илмий- амалий конф. Термиз, 2005, -485 б.

44. Сидиков А.С., Юсупходжаева Э.Н. Получение водорастворимого фосфата ацетатцеллюлозы из некондиционного продукта. «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» Академик А.Г. Ганиевнинг 75 йиллигига багишланган 2- Респуб. илмий – амалий конф. Термиз, 2005, -192 б.

45. Сидиков А.С. Надмолекулярная структура хлопковой целлюлозы после мерсеризации и инклюдации./Сб. труд. Респуб. науч.-тех. конф. «Современные технологии переработки местного сырья и продуктов» .Т.1. 2005, -С.73-75.

46. Исследование термодинамических свойств раствора смешанных эфиров целлюлозы //Получение нанокомпозитов, их структура и свойства Материалы науч.-тех. конф. с участием зарубежных ученых. –Ташкент, 2007. –С. 155-157.

47. Сидиков А.С. Рахманбердиев Г., Юсупходжаева Э.Н., Кияев Д. Коллоидно-химические свойства растворов водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы //Сб. тез. докл. Международной конф. «Наноструктура в полисахаридах: формирование, структура, свойства, применение». -Ташкент, 2008. -С. 154-157.

48. Сидиков А.С., Рахманбердиев Г.Р., Махмудова Э., Сайфутдинов Р.С. Структурные превращения целлюлозы в технологических процессах ее получения /Маҳаллий хом ашёлар ва маҳсулотларни қайта ишлашннинг технологиялари. Сборник трудов Респуб. науч.-тех. конф. Т., 2008, -С.62-64.

49. Сидиков А.С., Бозоров О.Н., Сайфутдинов Р., Рахманбердиев Г.Р., Тиллашайхов М.С. Новый способ активации хлопковой целлюлозы для ацетилирования./Материалы респуб. науч.-тех. конф. с участием зарубежных учёных «Композиционные материалы: структура, свойства и применение». Т. 27-28 июня 2008, -С.157-159.

50. Сидиков А.С., Рахманбердиев Г.Р. Активация хлопковой целлюлозы в технологическом процессе ее выделения /Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. Материалы 4- Всероссийской конф. Книга 1. Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та, 2009, -С.61-63.

51. Сидиков А.С., Рахманбердиев Г.Р. Сайфутдинов Р.С. Зависимость качественных показателей целлюлозы от ее надмолекулярной и морфологической структуры./Целлюлоза ва унинг хосилаларини кимёси ва технологияси. Илмий-техник анжуманнинг мақолалар тўплами. Тошкент-2009, -б.73-75.

52. Сидиков А.С., Юсупходжаева Э.Н., Рахманбердиев Г.Р. Термодинамика кластеробразования в различных образцах целлюлозы и ее производных./Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химии, физики и технологии полимеров». Тез. докл. Т. 2009, -С.156-158.

53. Унарова Ш., Арсланов Ш.С., Сидиков А.С. Гель-частицы в растворах некоторых технических целлюлоз и их надмолекулярная структура. Материалы XIV Международной науч.-практ. конф. «Эфиры целлюлозы и крахмала, другие химические реагенты и материалы в эффективных технологических жидкостях для строительства, эксплуатации и капитального ремонта нефтяных и газовых скважин». РФР, Суздаль. 2010. -С.304-311.

54. Сидиков А.С., Юсупходжаева Э.Н., Мавлянова М.Н. Поверхностная активность водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы. Тезис Респуб. науч.-тех. конф. «Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности». Ташкент.2011. –С.89-90.

55. Сидиков А.С., Юсупходжаева Э.Н., Рахманбердиев Г. Поверхностная активность водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы Тезисы Респуб. науч. конф., повещенной 95-летию академика Усманова Х.У. Ташкент, 2011. –С.123-125.

56. Сидиков А.С., Юсупходжаева Э.Н., Рахманбердиев Г. Термодинамика взаимодействия водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы с водой. Тезисы Респуб. науч. конф., повещенной 95-летию академика Усманова Х.У. Ташкент, 2011. –С.165-167.

РЕЗЮМЕ

диссертации Сидикова А.С. на тему: «Физико-химические и термодинамические свойства растворов целлюлозы и ее водорастворимых ацетосмешанных эфиров» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Ключевые слова: хлопковая целлюлоза, реакционная способность, надмолекулярная структура, ацетилирования, ацетилцеллюлоза, ацетосмешанные эфиры, сорбция, термодинамические свойства, термодинамическое сродство, вязкость, поверхностная активность, оптическое свойство, комплексообразование, кондуктометрия, потенциометрия, пролонгированное действие, глазная лекарственная пленка.

Объект исследования: целлюлоза, промышленный образец вторичной ацетилцеллюлозы и ряд водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы и физиологически активные полимеры, полученные на их основе.

Цель работы: установление зависимости реакционной способности, качественных показателей и ацетилируемости хлопковой целлюлозы, а также свойств получаемых эфиров от её надмолекулярной и морфологической структуры; синтез новых водорастворимых ацетосмешанных производных целлюлозы; установление зависимости физико-химических, термодинамических, коллоидно-химических и конформационных свойств водных растворов от химического строения их макромолекул; получение водорастворимых, малотоксичных и обладающих пролонгированным действием, рассасывающихся полимерных материалов, обладающих физиологической активностью, на основе водорастворимых производных целлюлозы и некоторых низкомолекулярных лекарственных препаратов.

Методы исследования: электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, рентгенография, сорбция, вискозиметрия, калориметрия, кондуктометрия, потенциометрия, дисперсия оптического вращения и метод наибольшего давления пузырька.

Полученные результаты и их новизна: впервые проведены систематические исследования по изменению морфологической и надмолекулярной структуры хлопковой целлюлозы при ее активационных обработках. Показано, что реакционная способность целлюлозы, т.е. плотность, пористость, степень кристалличности, площадь гидроксильных групп, связанных водородной связью зависят как от способа получения, так и от вида активационных обработок.

Синтезирован ряд водорастворимых ацетосмешанных эфиров целлюлозы с дифильными макромолекулами, т.е. с неионогенными и ионогенными функциональными группами. Впервые проведены исследования термодинамических, коллоидно-химических и оптических свойств водных растворов полученных ацетосмешанных эфиров целлюлозы. Установлено, что свойства водных растворов ацетосмешанных эфиров зависят от природы и соотношения содержащихся неионогенных и ионогенных функциональных групп в их макромолекулах. Впервые

получены новые водорастворимые полимерные поликомплексы некоторых низкомолекулярных лекарственных препаратов с синтезированными ионогенными ацетосмешанными эфирами целлюлозы и определена зависимость их устойчивости от pH раствора.

Получены новые малотоксичные, рассасывающиеся полимерные материалы, обладающие пролонгированным и противоопухолевым свойствами на основе водорастворимой ацетилцеллюлозы и химически связанного сарколизина, а также включённого проспидина в структуру полимера.

Научная и практическая значимость результатов исследования: синтезированные водорастворимые ацетосмешанные эфиры целлюлозы могут служить в качестве полимерной матрицы для пролонгации действия низкомолекулярных лекарственных веществ, а также в качестве пленочных покрытий при производстве лекарственных таблеток.

Облсть применения: химическая, медицинская и фармацевтическая отраслей, а также в бурении нефте-газовых скважин. Полученные научные результаты могут быть использованы при чтении лекции студентам магистратуры по предметам «Физика и химия полимеров» и «Физиологически активные полимеры».

Кимё фанлари доктори илмий даражасига талабгор А.С. Сидиковнинг 02.00.04–Физикавий кимё ихтисослиги бўйича « Целлюлоза ва унинг сувда эрийдиган ацетатли аралаш эфирлари эритмаларининг физик-кимёвий, термодинамик ва оптик ҳоссалари» мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Калит сўзлар: пахта целлюлозаси, реакцион қобилият, устмолекуляр структура, ацетиллаш, ацетилцеллюлоза, ацетатли аралаш эфирлар, сорбция, термодинамик ҳоссалар, термодинамик мойиллик, қовушқоқлик, сирт фаоллик, оптик ҳосса, комплекс ҳосил қилиш, кондуктометрия, потенциометрия, таъсир муддати узайтирилган, пленкали кўз дориси.

Тадқиқот объектлари: целлюлоза, промышленный образец иккиламчи ацетилцеллюлозанинг саноат намунаси, целлюлозанинг сувда эрийдиган ацетатли аралаш эфирлари ва улар асосида олинган физиологик фаъол полимерлар.

Ишнинг мақсади: целлюлозани реакцин қобилиятини, сифат кўрсатгичларини, ацетилланиш ҳусусиятини, ҳамда олинадиган эфирларининнинг ҳоссаларини унинг устмолекуляр ва морфологик структурасига боғлиқлиги аниқлаш; целлюлозанинг янги сувда эрийдиган ацетатли аралаш эфирларини синтез қилиш; ацетатли аралаш эфирларни сувдаги эритмаларини физик-кимёвий, термодинамик, коллоид-кимёвий ва конформацион ҳоссаларини уларнинг макромолекулаларини кимёвий тузилишига боғлиқлигини ўрганиш; целлюлозанинг сувда эрийдиган эфирлари ва кичик молекулали дори моддалар асосида захарлилиги кам, таъсир муддати узайтирилган, ҳамда организмга сингиб кетадиган физиологик фаол полимер материаллар олиш.

Тадқиқот методлари: Электрон микроскопия, ИК-спектроскопия, рентгенография, сорбция, вискозиметрия, калориметрия, кондуктометрия, потенциометрия, оптик буриш дисперсияси, пуффакка энг кўп босим бериш.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: целлюлозани реакцион қобилиятини оширишда берилган ишловлар натижасида унинг устмолекуляр ва морфологик структурасини ўзгаришини биринчи маротаба мунтазам ўрганилди. Целлюлозанинг реакцион қобилияти, яъни унинг зичлиги, ғоваклиги, кристаллик даражаси, ўзаро водород боғлар орқали боғланган гидроил группаларнинг миқдори уни олиш усулига ҳамда активлаш ишловининг турига боғлиқлиги аниқланди.

Целлюлозанинг янги сувда эрийдиган макромолекуласида ионоген ва ноионоген функционал группалари бўлган ацетатли аралаш эфирлари синтез қилинди ҳамда биринчи маротаба уларнинг сувдаги эритмаларини термодинамак, коллоид-кимёвий ва оптик ҳоссалари ўрганилди. Ацетатли аралаш эфирларнинг эритмаларининг ҳоссалари макромолекуладаги ионоген ва ноиноген функционал группаларнинг табиатига ва миқдорига боғлиқлиги аниқланди. Синтез қилинган ацетатли аралаш эфирлар ва айрим кичик молекулали дори припаратлари асосида биринчи маротаба янги сувда эрийлиган поликомплекслар олинда, ҳамда уларнинг барқарорликларини эритманинг муҳитига боғлиқлиги кўрсатилди. Сувда эрийдиган ацетилцеллюлоза ва кимёвий боғланган сарколизин ва полимер таркибига киритилган проспидин асосида янги захарлиги кам, осон сўрилувчи полимер материаллари яратилди.

Олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти: олинган целлюлознинг сувда эрийдиган ацетатли аралаш эфирлари дори моддаларни таъсир маддатини оширишла полимер матрицаси сифатида, ҳамда дори таблеткаларини тўлдирувчи ва қопловчи пленка сифатида ишлатлиш мумкин.

Қўлланилиш соҳаси: кимё, медицина ва фамацевтика саноатлари, ҳамда нефте-газ қувурларини бурғулашда қўлланилиши мумкин. Олинган илмий натижалардан магистратура талабаларига «Полимерлар физикаси ва кимёси» ва «Физиологик актив полимерлар» фанларидан маъруза дарсини ўтишда фойдаланиш мумкин.

RESUME

Thesis of Sidikov A.S. on the scientific degree competition of the doctor of chemical science on specialty 02.00.04 - Physical chemistry subject: «Physico-chemical and thermodynamic properties of solutions of cellulose and its water-soluble aceto-mixed aethers»

Keywords: cotton cellulose, reactionary ability, permolecular structure, acetylation, cellulose acetate, aceto-mixed aethers, sorption, thermodynamic properties, thermodynamic affinity, viscosity, superficial activity, optical property, complexing, conductometry, potentiometry, the prolonged action, an eye medicinal film.

Subjects of the inquiry: cellulose, the industrial sample secondary ацетилцеллюлозы and a number water-soluble aceto-mixed aethers of cellulose and physiologically active polymers obtained on their basis.

Aim of the inquiry: an establishment of dependence of reactionary ability, quality indicators and acetylation of cotton cellulose, and also properties of obtained aethers from it permolecular and morphological structure; synthesis new water-soluble aceto-mixed cellulose derivatives; an establishment of dependence physical and chemical, thermodynamic, colloid-chemical and conformational properties of water solutions from a chemical structure of their macromolecules; obtain water-soluble, few toxic and possessing the prolonged action, the resolving polymeric materials possessing physiological activity, on the basis of water-soluble derivatives of cellulose and some low-molecular medical products.

Method of inquiry: electronic microscopy, IR-spectroscopy, X-radiography, sorption, viscosimetry, calorimetry, conductometry, potentiometry, a dispersion of optical rotation and a method of the greatest pressure of a blister.

The achieved results and their novelty: for the first time regular researches on change morphological and permolecular structures of cotton cellulose are carried out at it activation processings. It is shown, that reactionary ability of cellulose, i.e. density, porosity, degree crystallinity, the area of hydroxyl groups connected by hydrogen connection depend both on a way of reception, and from a kind activation processings.

A number water-soluble aceto-mixed aethers of cellulose with diphylic macromolecules, i.e. with nonionic and ionogenic functional groups is synthesized. For the first time researches of thermodynamic, colloid-chemical and optical properties of water solutions of obtained aceto-mixed cellulose aethers are carried out. It is established, that properties of water solutions aceto-mixed aethers depend by nature and parities containing nonionic and ionogenic functional groups in their macromolecules. For the first time new water-soluble polymeric polycomplexes of some low-molecular medical products with synthesised ionogenic aceto-mixed aethers of cellulose are obtained and dependence of their stability from pH a solution is defined.

There are obtained new few toxic, the resolving polymeric materials possessing prolonged and antineoplastic properties on the basis of water-soluble cellulose acetate and chemically connected sarcolysine, and also included prospidinum in polymer structure.

The scientific and practical importance of results of research: synthesized water-soluble aceto-mixed cellulose aethers can serve as a polymeric matrix for prolongation of action of low-molecular medicinal substances, and also as film coverings by manufacture of medicinal tablets.

Sphere of usage: chemical, medical and pharmaceutical branches, and also in drilling petro-gas well. The obtained scientific results can be used at reading of lecture to students of a magistracy in subjects «Physics and chemistry of polymers» and «Physiologically active polymers»**.**