

УДК 541.64:547.458.81:535.5

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПАРОВ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ<sup>1</sup>

© 2001 г. А. Б. Шиповская\*, Г. Н. Тимофеева\*\*

\*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410026 Саратов, ул. Астраханская, 83

\*\*Научно-исследовательский институт химии при Саратовском государственном университете  
410026 Саратов, ул. Астраханская, 83

Поступила в редакцию 14.08.2000 г.  
Принята в печать 13.12.2000 г.

Растворители, образующие лиотропную ЖК-фазу с целлюлозой и ее производными, в парообразном состоянии активно воздействуют на процессы структурообразования в ацетатах целлюлозы и их оптическую активность. Это сопровождается существенным изменением не только величин удельного оптического вращения, но и его знака, и свидетельствует о том, что под влиянием паров активной среды холестерическая спираль эфира целлюлозы переходит из правовращающей плоскость поляризации в левовращающую. Влияние паров растворителей на полимер подчинено закономерности "доза-эффект" с большим влиянием на структуру и на оптическую активность малых количеств растворителя.

Ацетаты целлюлозы, благодаря наличию в моносахаридных глюкопиранозных циклах хиральных центров, относятся к классу оптически активных полимеров и способны вращать плоскость поляризации света, проходящего через их растворы или пленки.

Несмотря на то, что в литературе имеются весьма ограниченные сведения относительно оптической активности производных целлюлозы, тем не менее известны попытки установления связи между оптической активностью и строением макромолекул производных целлюлозы [1–3]. Известно, что удельное оптическое вращение растворов сложных эфиров целлюлозы зависит от ряда факторов: природы этиерифицирующего агента [3], химического строения полимера, а именно соотношения незамещенных первичных и вторичных гидроксильных групп [4], природы растворителя [5], температуры [2] и т.д.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33058а).

E-mail: ShipovskayaAB@info.sgu.ru (Шиповская Анна Борисовна).

Однако интерес непосредственно к процессам структурообразования в растворах производных целлюлозы был превалирующим и диктовался в основном необходимостью их изучения в связи с широким практическим использованием этих полимеров [6, 7]. Многочисленные исследования касались роли химического строения эфиров целлюлозы, повышенной жесткости цепи, характера взаимодействия полимера с растворителями, в способности образовывать в растворах ЖК-фазу [8, 9].

В связи с этим до сих пор при изучении процессов структурообразования в ацетатах целлюлозы почти не принимался во внимание тот факт, что сложные эфиры целлюлозы, как и многие другие природные полимеры, обладают оптической активностью и, как будет показано ниже, способны изменять ее в широких пределах. До настоящего времени целая область полисахаридов остается практически не исследованной с позиции уникальной способности этих полимеров вращать плоскость поляризации света, а также возможности варьирования оптической активности.

Из-за высоких температур плавления, лежащих значительно выше температур термического разложения, большинство производных цел-

люлозы не могут переходить в ЖК-состояние в расплавах и образуют только лиотропные ЖК-системы. Однако необходимость использования высоких концентраций полимера, и, следовательно, приготовления высоковязких растворов, создают трудности при получении истинных ЖК-систем, их идентификации и переработки, что послужило поводом к изысканию других способов реализации ЖК-состояния.

Ранее при исследовании условий образования лиотропной ЖК-фазы в ацетатах целлюлозы было установлено [10], что пары растворителей, в которых целлюлоза и ее производные образуют ЖК-растворы (назовем их специфическими), вызывают структурные изменения в конденсированных полимерных системах, сопровождающиеся ориентационными явлениями [11, 12]. Например, под влиянием паров этих растворителей в ацетатных нитях и пленках протекает процесс сорбции, не подчиняющийся закону Фика и характеризующийся аномальными кривыми набухания [13, 14], наблюдается самопроизвольное удлинение ацетатных нитей [11] (ранее этот эффект был обнаружен другими авторами либо при достижении температуры стеклования [15], либо непосредственно в жидкой среде [16, 17]). Кроме того, впервые был обнаружен эффект самопроизвольной "усадки" волокон и пленок [11] и достигнута устойчивая оптическая анизотропия в ацетатных пленках [18], сопровождающаяся снижением угла разориентации и повышением механических характеристик нитей [12]. Следует подчеркнуть и тот важный факт, что воздействие паров активных специфических растворителей на структуру полимера оказывается на его оптической активности, изменяя ее в широких пределах [18].

Установленные явления и закономерности необычного влияния паров растворителей на структуру ацетатных волокон и пленок позволили провести данное исследование с порошкообразным полимером. Цель настоящей работы – изучение влияния паров растворителей, образующих лиотропную ЖК-фазу с производными целлюлозы, на процессы структурообразования в ацетатах целлюлозы и их оптическую активность.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные образцы порошкообразных ацетатов целлюлозы с размером частиц 1–2 мм, полученные на АО "Химволокно" (г. Энгельс) и используемые для производства ацетатных нитей: диацетат (ДАЦ) и триацетат целлюлозы (ТАЦ) с содержанием 55.1 и 61.5% связанной уксусной кислоты.  $M_n$  образ-

цов ДАЦ и ТАЦ равна  $8.2 \times 10^4$  и  $7.5 \times 10^4$ , их насыпная плотность составляла 1.32 и 1.28 г/см<sup>3</sup> соответственно.

Для обработки порошкообразного полимера парами в качестве сорбата применяли растворители, способные образовывать лиотропную мезофазу с целлюлозой и ее производными [9, 19]: нитрометан, трифтормуксусную (ТФУК), муравьиную (МК) и уксусную (УК) кислоты, DMAA, DMSO квалификации ч.д.а. Нитрометан – электронодонорный, диполярный, аprotонный растворитель; ТФУК, МК и УК – диполярные, амфи-протонные растворители; DMAA и DMSO – аprotонные, диполярные растворители [20]. Кроме того, известно [21], что нитрометан и кислоты преимущественно сольватируют гидроксильные группы в ацетатах целлюлозы, а DMAA и DMSO – эфирные.

Паровую обработку порошкообразных полимеров осуществляли в изобарно-изотермических условиях, варьируя температуру от 5 до 80°C, в герметически закрытом сосуде, частично заполненным исследуемым растворителем. На расстоянии 5 см от поверхности жидкости помещали в ситах порошкообразный ацетат целлюлозы и проводили набухание до поглощения паров растворителя от 0.1 до 40 мас.%. Количество сорбированных полимером паров  $C_p$  определяли весовым методом. Точность измерений составляла  $\pm 0.0002$  г.

Для изучения оптической активности полимера готовили растворы на основе контрольных и модифицированных парами образцов ацетатов целлюлозы в технологических растворителях квалификации ч. д. а.: в смеси ацетона с водой (95 : 5) для ДАЦ, и в смеси метиленхлорида с этанолом (90 : 10) для ТАЦ.

Оптическое вращение растворов определяли на круговом поляриметре типа СМ-2 при длине волны  $\lambda_{Na} = 589$  нм и температуре 20°C. Источником света служила лампа ДНАС18-04.2. Концентрация исследуемых растворов составляла 0.005 г/мл. Оценку оптической активности проводили по методике [22]. Удельное оптическое вращение  $[\alpha]$  определяли по соотношению

$$[\alpha]_{20^\circ C}^{589 \text{ нм}} = \frac{\alpha}{l_c},$$

где  $\alpha$  – измеряемый угол вращения плоскости поляризации,  $l$  – длина кюветы,  $c$  – концентрация раствора. Погрешность измерений не превышала  $\pm 0.04$  град.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех изученных бинарных систем полимер – специфический растворитель в температурном диапазоне 5–80°C наблюдали аномальную, не подчиняющуюся закону Фика, кинетику сорбции [23]. На рис. 1–3, 4а приведены типичные для многих изученных систем кривые набухания.

Для системы ТАЦ – пары ТФУК по мере увеличения температуры форма кинетических кривых меняется (рис. 1), переходя от экстремальной зависимости при 8°C (кривая 1), через S-образную при 20–25°C (кривые 2 и 3) к псевдоэкстремальному типу при 35°C (кривая 4). Коэффициенты диффузии, рассчитанные по начальному и конечному участкам кривой 4, различаются на порядок. Для систем ДАЦ–пары УК или МК (рис. 2, кривые 1–3) наблюдали в основном S-образную и экстремальную кинетику сорбции.

Для всех кислот характерна достаточно высокая сорбционная активность по отношению к ацетатам целлюлозы, но сорбционная способность последних к парам ТФУК значительно выше. В парах ТФУК даже при низких температурах не достигается равновесная степень набухания, а при поглощении более 20 мас.% паров полимер начинает растворяться.

При набухании ТАЦ в парах нитрометана (рис. 3), как и в парах ТФУК, реализуются три вида аномальных кривых сорбции с той разницей, что с повышением температуры трансформация S-образной кривой 1 к псевдоэкстремальному типу (кривая 3), осуществляется через экстремальную (кривая 2).

Как видно из рис. 1–3, процесс сорбции не подчиняется закону Фика. Такие же кривые были получены и при набухании ацетатов целлюлозы в парах DMAA и DMSO в интервале 20–80°C. В отличие от описанных выше систем процесс поглощения этих растворителей полимером протекает очень медленно и отличается меньшим количеством сорбированных паров.

Для систем ацетат целлюлозы – пары специфических растворителей (в частности для системы ДАЦ–нитрометан) также были получены аномальные кривые набухания [24, 25], для описания которых использовали развиваемые нами представления.

Как известно, диффузия растворителя в полимере сильно зависит от его структуры [26]: фиксовская сорбция наблюдается в материале, структура которого не изменяется во времени или изменяется очень быстро по сравнению со скоростью диффу-

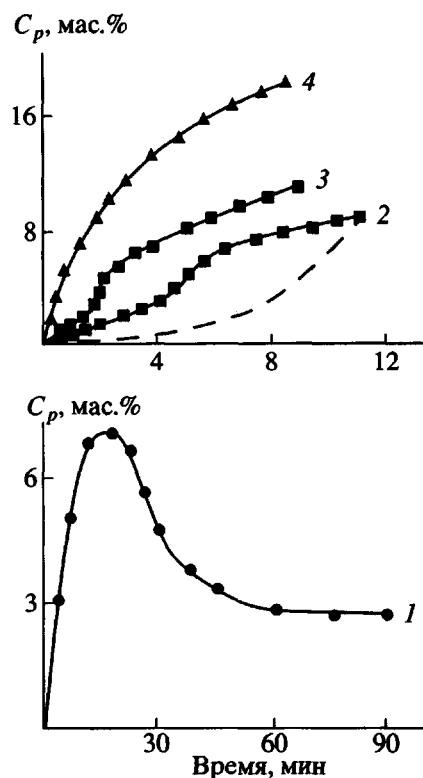


Рис. 1. Кинетика набухания триацетата целлюлозы в парах трифтторуксусной кислоты при 8 (1); 22 (2), 25 (3) и 35°C (4). Штриховой линией показана кривая десорбции при 22°C.

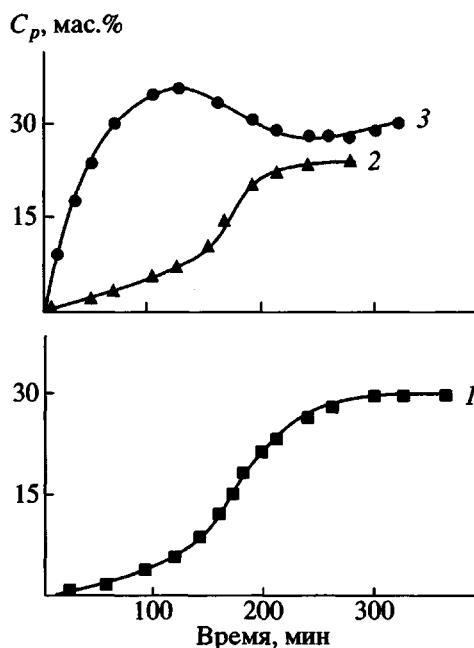


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции диацетатом целлюлозы паров уксусной кислоты при 18°C (1) и муравьиной кислоты при 16 (2), 19°C (3).

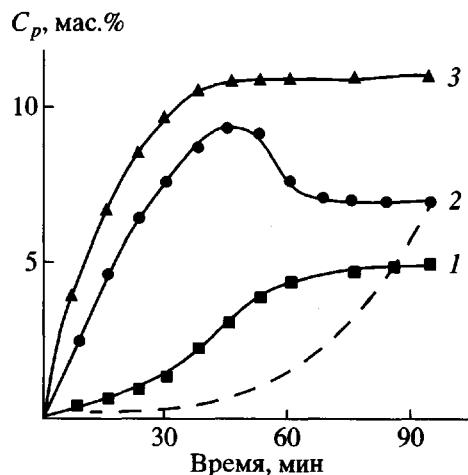


Рис. 3. Кинетика набухания триацетата целлюлозы в парах нитрометана при 25 (1), 43 (2) и 50°C (3). Штриховой линией показана кривая десорбции при 43°C.

зии. Аномальная кинетика сорбции может быть обусловлена релаксационными процессами, происходящими в полимере, и неравновесной исходной структурой полимерной матрицы [27, 28].

Из рис. 1–3 видно, что после точек перегиба и экстремума на кривых сорбции изменяется механизм набухания [23]. Это подтверждается тем, что для всех изученных систем наблюдали явление гистерезиса в процессе сорбция–десорбция. Обратный процесс – десорбция растворителя в изобарно-изотермических условиях протекает очень быстро, кривая десорбции уже не имеет аномального характера и оказывается расположенной под кривой набухания (штриховые линии на рис. 1 и 3). Сорбция первых, небольших порций паров растворителя вызывает, вероятно, разрушение межмолекулярных связей в ацетатах целлюлозы. Под влиянием последующих поглощенных доз структура полимера изменяется, что находит отражение в увеличении угла наклона кривой сорбции и соответственно в скорости набухания. Переходная область на кривых набухания, как правило, лежит в пределах поглощения паров 2–10 мас.%. В отдельных системах (ДАЦ–ТФУК, ТАЦ–ТФУК, ДАЦ–нитрометан, ТАЦ–нитрометан, ДАЦ–УК, ДАЦ–МК) дальнейшее набухание полимеров (>15–20 мас.%) сопровождается растворением.

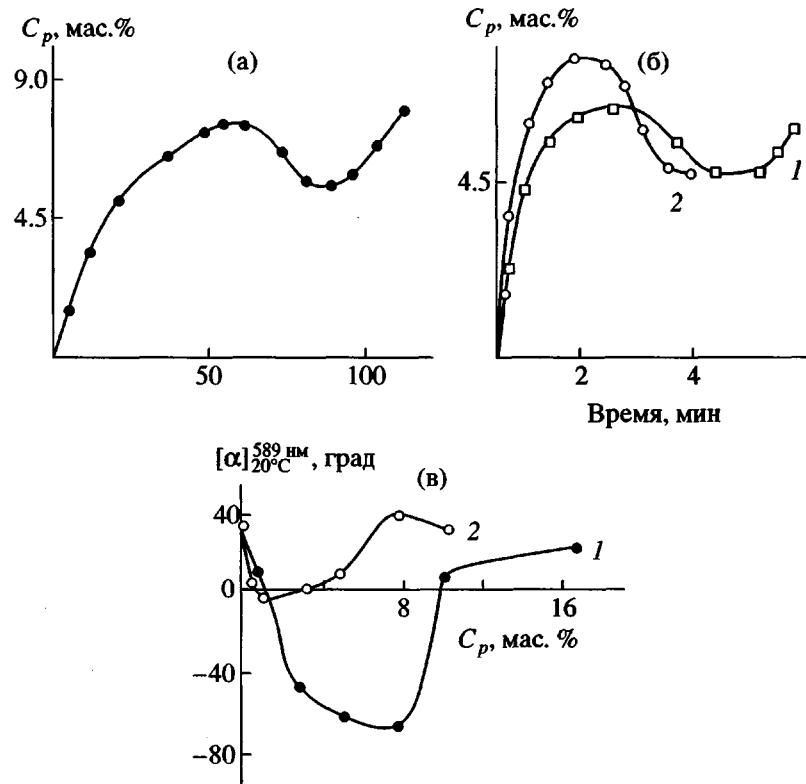


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции диацетатом целлюлозы паров нитрометана при 20°C: а – порошкообразный полимер, б – волокно (1) и пленка (2) [13, 24, 25], в – изменение удельного оптического вращения растворов ДАЦ в смеси ацетона с водой от количества поглощенных полимером паров нитрометана (1) и от количества нитрометана, добавленного в раствор (2).

Разрыв системы межмолекулярных контактов, сдерживающих подвижность макромолекул, позволяет им ориентироваться [29], вплоть до реализации ЖК-состояния [30]. С этим, вероятно, связан процесс самопроизвольного удлинения ацетатных нитей в жидких средах [16, 17], а также и в парах одного из исследованных специфических растворителей – нитрометана [11]. Согласно Flory [16], эффект самопроизвольного удлинения может служить доказательством перехода системы полимер-растворитель в нематическую фазу. Это подтверждается тем, что в пленках той же природы и в таких же условиях (под влиянием паров специфических растворителей) возникает оптическая анизотропия [18].

В подавляющем большинстве случаев набухание полимера в парах растворителей – сложный процесс, включающий не только разрыв межмолекулярных контактов, но и одновременное взаимодействие растворителя с функциональными группами полимера, например, сольватация, что приводит к разрушению внутримолекулярных взаимодействий. При осуществлении только первого процесса, а именно, разрушении межмолекулярных связей, возникают условия для формирования системы жестких (за счет внутримолекулярных Н-связей), не связанных друг с другом ориентированных макромолекул эфиров целлюлозы. Именно такие условия могут привести к получению ЖК-структур в растворах производных целлюлозы [9]. Однако для большинства полимеров с развитой системой внутримолекулярных контактов это или неосуществимо вообще, или осуществляется лишь в течение очень короткого промежутка времени, или, наконец, реализуется при поглощении ограниченных количеств растворителя, достаточных только для разрыва межмолекулярных связей.

С этой точки зрения наиболее информативной представляется система ДАЦ – пары нитрометана. На рис. 4а представлена кривая набухания ДАЦ в парах нитрометана при комнатной температуре. Как видно, кривая имеет экстремальный характер, причем экстремум появляется при поглощении ~6–7 мас.% паров. Затем на этой кривой наблюдается небольшой спад и плато, после чего величина  $C_p$  вновь начинает расти. Как нам представляется, именно для этой системы характерно различие перечисленных выше процессов взаимодействия полимера с растворителем. Первым при набухании разрушаются межмолекулярные контакты, но остаются внутримолекулярные, обеспечивая сохранение высокой природной жесткости эфироцеллюлозных цепей (этим объясняется, в частности, явление самопроизвольного удлинения ацетатных волокон [11]). Спад на кривой на-

бухания обусловлен выжиманием растворителя из полимерной матрицы в результате самоорганизации макромолекул. Дальнейшее возрастание степени сорбции вызвано набуханием и сольватацией полимера уже с иной, отличной от исходной, структурой. На этой стадии возможно разрушение и внутримолекулярных связей. Плато на кривой, вероятно, означает равновесие этих двух процессов.

Экстремальный характер кривых набухания порошкообразного полимера в парах нитрометана идентичен наблюдавшемуся ранее для нитей и пленок (рис. 4б) с небольшим смещением максимумов вдоль оси времени (для сравнения были использованы данные работ [13, 24, 25]). Полученный результат подтверждает единый механизм взаимодействия этого полимера сарами специфического растворителя. Здесь необходимо отметить следующее важное обстоятельство. При исследовании набухания ацетатных волокон в парах нитрометана был обнаружен не только эффект самопроизвольного удлинения, но и обратный ему эффект [11]. В тех же условиях, т.е. в парах нитрометана, удлиненное волокно (до 120–140%), оставаясь в таком положении несколько секунд, возвращалось в исходное состояние. При этом нить совершила работу, поднимая на высоту 1.5–1.7 см груз массой 7 и 12 мг (при использовании волокон с линейной плотностью 6.7 и 11 текс соответственно). Как описывалось в работе [11], традиционное понятие “усадка” здесь неприемлемо, поскольку началом уменьшения линейных размеров служит длина не исходного, а спонтанно удлиненного волокна. После достижения исходного положения нить сильно набухала и растворялась. Спад величины сорбции и плато на кривой набухания (рис. 4б) совпадали с самопроизвольным удлинением и обратным ему процессом.

Объяснения наблюдаемого эффекта могут быть приведены, основываясь на представлениях об асимметрии строения макромолекул или их доменов, с учетом возможного перехода глюкопиранозного цикла в энергетически выгодную транс-форму.

Известно, что эфиры целлюлозы, как и биополимеры, являются оптически активными веществами, благодаря наличию хиральных центров в глюкопиранозном цикле макромолекул полисахаридов. Оптическое вращение производных целлюлозы определяется двумя аддитивными факторами: наличием асимметрических центров в пиранозных циклах макромолекулы и пространственной конформацией полиглюкозидной цепи [22]. Реализация в ЖК-растворах ацетатов целлюлозы спиральных конформаций приводит к большим

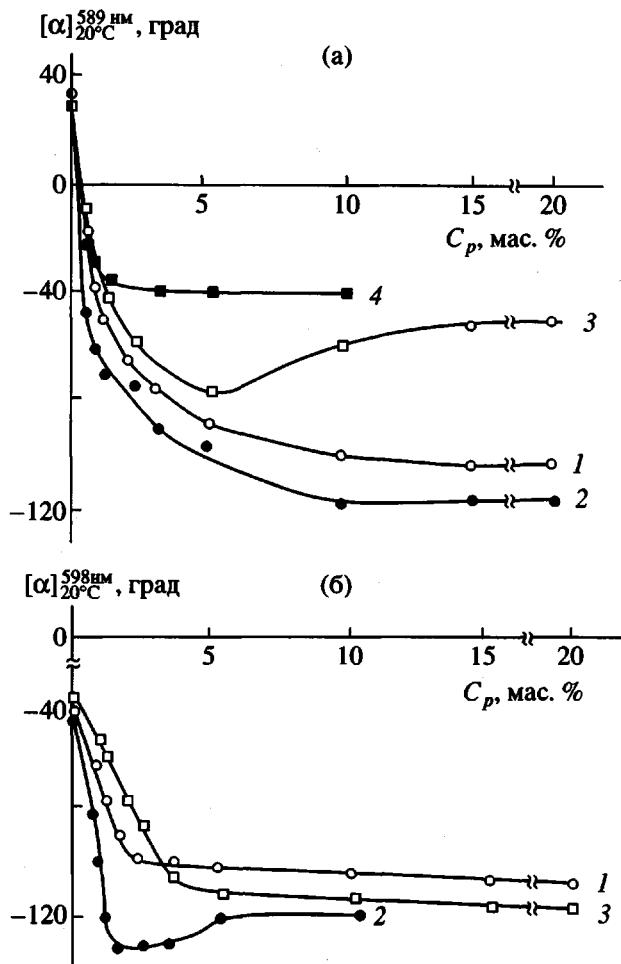


Рис. 5. Зависимость удельного оптического вращения разбавленных растворов ДАЦ в ацетоново-водной смеси (а) и ТАЦ в смеси метиленхлорида с этианолом (б) от степени поглощения полимером паров трифтторуксусной (1), уксусной (2), муравьиной (3) кислот и диметилацетамида (4).

по абсолютной величине значениям удельного оптического вращения [9], которые, кроме того, подтверждают холестерический тип ЖК-структур производных целлюлозы [31].

Поскольку оптическая активность очень чувствительна к тонким структурным переходам в полимере [22], для оценки этой связи были исследованы оптические свойства образцов ацетатов целлюлозы как контрольных, так и модифицированных парами специфических растворителей.

Изучение оптической активности ацетатов целлюлозы подтвердило сильное влияние природы применяемого для паровой обработки растворителя на величину, и на знак оптического вращения [32]. Оказалось, что путем воздействия парами специфических растворителей на производные целлюлозы можно изменить структуру полимера таким

образом, что холестерическая спираль может переходить из правовращающей плоскость поляризации в левовращающую [33]. Вероятно, именно этим можно объяснить явление самопроизвольного удлинения ацетатных волокон и обратный ему процесс "усадки".

На рис. 4в (кривая 1) и рис. 5 показано изменение удельного оптического вращения  $[\alpha]$  для модифицированных парами эфиров целлюлозы. Контрольные образцы ДАЦ в ацетоне с водой характеризуются положительными величинами удельного оптического вращения:  $[\alpha] = +30$  град. Как видно, для образцов, сорбировавших пары специфических растворителей, характерно не только изменение абсолютных значений удельного оптического вращения, но и знака  $[\alpha]$ .

Поглощение ДАЦ небольших количеств (до 1–2 мас.%) паров нитрометана, ТФУК, УК, МК и ДМАА сопровождается резким изменением оптической активности, и при этом знак  $[\alpha]$  меняется на противоположный, т.е. наблюдается переход из положительной области значений  $[\alpha]$  в отрицательную. Увеличение степени сорбции паров полимером до ~5 мас.% продолжает сопровождаться дальнейшим возрастанием отрицательных величин  $[\alpha]$ . Наконец, поглощение ≥10 мас.% паров кислот и ДМАА (рис. 5а, кривые 1–4) уже не изменяет дополнительно ни величину, ни знак  $[\alpha]$ , и на кривых  $[\alpha] = f(C_p)$  появляется плато. Сорбция ДАЦ больших доз нитрометана (рис. 4в, кривая 1) приводит к возврату величин  $[\alpha]$  в область положительных значений.

Как видно из рисунков, наблюдается корреляция (по крайней мере, при поглощении малых доз паров растворителя) между структурными изменениями в полимере и его оптической активностью. Резкое изменение величин  $[\alpha]$  полисахаридов происходит уже на самых начальных стадиях набухания, при поглощении не более 3–5 мас.% паров, когда, вероятно, вследствие разрыва межмолекулярных связей в структуре полимера происходят основные пространственные перестройки. Поглощение полисахаридом >10 мас.% паров существенно не изменяет оптического вращения, а набухание осуществляется полимером уже с измененной структурой.

Модификация парами растворителей полностью замещенного ТАЦ (рис. 5б) не изменяет направления вращения плоскости поляризации, однако приводит к реализации очень больших (120 градусов и более) отрицательных значений  $[\alpha]$ .

В других системах, где в качестве сорбата использовали ДМАА и ДМСО, постоянство значе-

ний  $[\alpha]$  наблюдается уже при поглощении  $\sim 1\%$  паров (рис. 5а, кривая 4).

Известно, что используемые в настоящей работе в качестве сорбата растворители селективно взаимодействуют с функциональными группами полимера: например, кислоты и нитрометан преимущественно сольватируют в эфирах целлюлозы группы OH [21]. Можно полагать, что пары растворителя на первой стадии своего активного влияния на структуру полимера взаимодействуют с гидроксильными группами, которые всегда имеются в значительном количестве в эфирах целлюлозы. Это приводит к разрыву межмолекулярных водородных связей, тем самым интенсифицируя переход линейных макромолекул в более вытянутые конформации (особенно активными в этом направлении являются именно апротонные, диполярные растворители). Такое воздействие вызывает резкое изменение оптической активности, что подтверждается ростом отрицательных величин  $[\alpha]$ . Процесс сольватации растворителем освобожденных функциональных групп в глюкопиранозных циклах макромолекул знаменует уже вторую стадию, которая осуществляется полимером с измененной структурой и, как правило, завершается его растворением.

Для сравнения и подтверждения эффективного влияния паров на пространственную структуру полимера и связанную с ней оптическую активность была исследована оптическая активность ацетата целлюлозы при введении специфических жидкостей в виде добавок в раствор полимера в количествах, соответствующих поглощенным парам, на примере системы ДАЦ–нитрометан (рис. 4в). Оказалось, что добавка нитрометана в раствор ацетата целлюлозы в ацетоне с водой тоже влияет на оптическую активность (кривая 2), но наблюдаемые эффекты в 10 и более раз слабее по сравнению с обработкой полимера парами модификатора (кривая 1). Отсюда следует, что воздействие паров мезофазогенных растворителей значительно эффективнее, чем добавок и, что очень важно, паровая обработка полимера чувствительна к количеству сорбированного растворителя и подчинена закономерности доза–эффект. Это в свою очередь позволяет направленно изменять величину  $[\alpha]$  в очень широких пределах. С таким выводом хорошо согласуются структурные изменения в системе (рис. 4а, 4б), отражающиеся на кривых сорбции порошкообразным полимером, ацетатными пленкой и волокном паров нитрометана [11, 13, 24, 25].

Обнаруженный эффект сильного воздействия малых доз паров специфических растворителей на структуру и оптическую активность ацетатов

целлюлозы позволяет сделать вывод о том, что найден новый путь направленного варьирования структурой полимера не только на надмолекулярном, но и на тонком конформационном уровне, открывающий широкие возможности для создания на основе ацетатов целлюлозы полимерных материалов разного функционального назначения с заранее заданными свойствами [32, 33].

Выражаем глубокую благодарность В.Г. Куличихину и А.Е. Чалых за полезное обсуждение полученных результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Duclaux M.J., Dobry A.* // Bull. Soc. Chem. France. 1934. V. 54. № 5. P. 967.
2. *Баженов Н.М., Волькенштейн М.В.* // Изв. АН СССР. 1952. № 2. С. 334.
3. *Федякова Н.А., Рахманбердиев Г.Р.* // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 3. С. 496.
4. *Malm C.J., Tanghe L.J., Laird B.C., Smith C.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 1. P. 80.
5. *Fort R.J., Moore W.R., Tidswell B.M.* // Chem. Ind. A. 1964. № 3. P. 108.
6. *Папков С.П.* Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1974.
7. *Kesting R.E.* Synthetic Polymeric Membranes. New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1985.
8. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
9. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
10. *Тимофеева Г.Н.* // Физическая модификация полимеров / Под ред. Гембицкого Л.С. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1983. С. 28.
11. *Тимофеева Г.Н., Толкунова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 869.
12. *Timofeeva G.N., Sevostyanov V.P., Shipovskaya A.B., Losgacheva V.P.* // Abstrs. 14 Int. Liq. Cryst. Conf. Pisa, 1992. V. 2. P. 758.
13. *Тимофеева Г.Н., Проценко Н.В., Федусенко И.В.* // Хим. волокна. 1989. № 2. С. 13.
14. *Timofeeva G.N., Shipovskaya A.B.* // Abstrs. Int. Conf. on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics. Moscow, 1998. P. 396.
15. *Фридман О.Н., Наймарк Н.И., Малинин Л.Н., Владимиров Ю.И.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 512.
16. *Flory P.J.* // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. № 1. P. 60.
17. *Evseev A.K., Panov Yu.N., Frenkel S.Ya.* // Acta Polymetica. 1983. V. 34. № 7. P. 381.

18. Тимофеева Г.Н., Федусенко И.В., Лашек Н.А., Шиповская А.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1093.
19. Крестов Г.А., Мясоедова В.В., Алексеева О.В., Белов С.Ю. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 1. С. 174.
20. Reichardt Ch. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: VCH, 1988.
21. Buntjakov A.S., Averyanova V.M. // J. Polym. Sci. C. 1972. № 38. P. 109.
22. Kettering Ch.F. Newer Methods of Polymer Characterization. New York; London; Sydney: Wiley, 1964. P. 90.
23. Шиповская А.Б. Дис. ... канд. хим. наук. Саратов: Саратовский гос. ун-т, 1996.
24. Азизов Ш.А., Садыкова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 429.
25. Федусенко И.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов: Саратовский гос. ун-т, 1993.
26. Попова Е.Д., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2574.
27. Малкин А.Я., Чалых Е.А. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979. С. 256.
28. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998. С. 197.
29. Шиповская А.Б., Севостьянов В.П., Федусенко И.В., Тимофеева Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 1. С. 107.
30. Frenkel S. Ya. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. № 1/2. P. 117.
31. Vogt U., Zugenmaier P. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1983. V. 4. № 12. P. 759.
32. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Тез. докл. VI Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Йошкар-Ола, 1999. С. 49.
33. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Тез. докл. II Всерос. симп. "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черноголовка, 2000. С. С4-87.

## Structure and Optical Activity of Cellulose Acetates as Affected by Vapors of Some Solvents

A. B. Shipovskaya\* and G. N. Timofeeva\*\*

\*Chernyshevsky State University,  
ul. Astrakhanskaya 83, Saratov, 410026 Russia

\*\*Research Institute of Chemistry, Chernyshevskii State University,  
Astrakhanskaya ul. 83, Saratov, 410026 Russia

**Abstract**—It is shown that vapors of solvents that are capable of forming lyotropic LC phases with cellulose and its derivatives efficiently affect the processes of structure formation in cellulose acetates and their optical activity. This effect is accompanied by a change in not only the specific optical rotation but also in its sign, thereby suggesting that when exposed to solvent vapors the cholesteric helix of cellulose ester converts so that it rotates the plane of light polarization to the left instead of rotating it to the right. The influence of solvent vapors on these polymers obeys the laws of the doze effect with the small amounts of solvent showing a stronger effect on its structure and optical activity.