

УДК 541.64:547.458

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,  
ДЕКСТРАНА И ИХ ЭФИРОВ**

*Л. Я. Курдюкова, О. А. Бондаренко, И. Ф. Скокова,  
Э. З. Файнберг, А. Д. Вирник, З. А. Роговин,  
[Н. В. Михайлов]*

Сняты изотермы сорбции и десорбции паров воды целлюлозой, декстраном и их эфирами. Определены теплоты взаимодействия полисахаридов и их эфиров с водой, ДМФА и 10%-ным раствором щелочи. Показано, что декстран обладает менее упорядоченной структурой, чем целлюлоза. При ацетилировании и цианэтилировании декстрана происходит значительное упорядочение структуры полимера.

Интересным направлением современной химии полисахаридов является исследование влияния различий в строении макромолекул полисахаридов на их химические и физико-химические свойства, а также на свойства их производных.

Одним из широко применяемых в настоящее время полисахаридов является декстран, который по своему составу аналогичен целлюлозе и отличается от нее лишь типом химической связи между ангидро-D-глюкопиранозными звеньями, которые в декстране соединены в основном  $\alpha$ -1,6-глюкозидными связями. Сравнительное исследование процессов этерификации и алкилирования целлюлозы и декстрана позволило выявить ряд интересных закономерностей, определяемых строением того и другого полисахарида [1, 2].

Различие в расположении гидроксильных групп в элементарном звене макромолекулы целлюлозы и декстрана должно оказать влияние на интенсивность межмолекулярного взаимодействия и, соответственно, на физико-химические свойства указанных полисахаридов и их эфиров.

В отличие от целлюлозы физико-химические свойства декстрана и его эфиров изучены недостаточно. В работе [3] термомеханическим и рентгенографическим методами было показано, что декстран является аморфным полимером, который способен кристаллизоваться лишь при определенных условиях термообработки или при набухании в некоторых жидкостях.

Полностью замещенные цианэтиловые и уксуснокислые эфиры декстрина являются кристаллическими полимерами. Тринитрат декстрана, как показали рентгенографические исследования, является аморфным полимером. Поэтому представляло интерес провести сравнительное исследование физико-химических свойств целлюлозы, декстрана и их эфиров.

В данной работе основное внимание было удалено изучению взаимодействия полимеров с водой (исследование сорбции паров воды и определение теплот взаимодействия с водой).

#### Объекты и методы исследования

В работе использованы два препарата целлюлозы — хлопковый пух и сульфитная целлюлоза, а также декстран, полученный путем частичного кислотного гидролиза нативного декстрина, синтезированного с помощью штамма «Leuconostoc Me-

*sentroides*

и полностью замещенные азотнокислые, уксуснокислые и цианэтиловые эфиры целлюлозы и декстрага.

Полностью замещенные эфиры полисахаридов были выбраны в качестве объектов исследования для того, чтобы устранить влияние различий в гидрофильности исходных полимеров.

Триацетаты декстрага и целлюлозы (хлопковый пух) синтезировали гетерогенным ацетилированием полисахаридов смесью, содержащей уксусный ангидрид (60%), бензил (40%) и  $\text{HClO}_4$  в качестве катализатора (1% от веса полимера). Температура реакции  $40^\circ$ , модуль ванны 30.

Перед ацетилированием исходные полисахариды активировали ледяной уксусной кислотой в течение 24 час. при  $20^\circ$ .

Цианэтиловые эфиры декстрага и целлюлозы (сульфитная целлюлоза) были синтезированы алкилированием полисахаридов, растворенных в 10%-ном растворе  $\text{NaOH}$ , акрилонитрилом; температура реакции  $20^\circ$ , продолжительность 24 часа. Концентрация полисахаридов в растворе 2%, количество акрилонитрила – 20 молей на 1 моль полимера.

Тринитраты полисахаридов были получены при нитровании целлюлозы и декстрага в гетерогенной среде смесью 64%  $\text{HNO}_3$ , 26%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 10%  $\text{P}_2\text{O}_5$  при  $0^\circ$  в течение 3 час., модуль ванны 30.

Значения молекулярных весов изучаемых полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Молекулярные веса исследуемых образцов

Полимер	Метод определения молекулярного веса	Формула для расчета молекулярного веса	$M \cdot 10^{-3}$
Хлопковый пух	Вискозиметрически в медно-аммиачном растворе	$P = \frac{2000 \cdot \eta_{уд}}{c(1 + 0,29 \eta_{уд})}$	190
Сульфитная целлюлоза	То же	То же	57
Декстрон	Вискозиметрически в водном растворе	$[\eta] = 9,66 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$	48
Триацетат декстрага	Вискозиметрически в растворе симметричного ТХЭ	$[\eta] = 1 \cdot 10^{-3} M^{0,5}$	48
Триацетат целлюлозы	Вискозиметрически в смеси растворителей метиленхлорид (80%) и этанол (20%)	$[\eta] = 0,0156 P^{0,834}$	115
Цианэтиловый эфир декстрага	Осмометрически в растворе в ДМФА	—	47
Цианэтиловый эфир целлюлозы	То же	—	44
Нитрат декстрага	Осмометрически в растворе в ацетоне	—	60
Нитрат целлюлозы	То же	—	300

Изотермы сорбции и десорбции паров воды измеряли с помощью весов Мак-Бена при  $25^\circ$ . Точность измерения абсолютных величин сорбции составляла 0,05 вес.%, давления – 0,05 тор.

Перед началом измерений образцы вакуумировали при комнатной температуре в течение 40 час. до статического давления  $1 \cdot 10^{-4}$  тор, а сорбат (воду) дважды перегоняли и тщательно очищали от газов.

Теплоты взаимодействия полимеров с водой, ДМФА, 10%-ным раствором  $\text{NaOH}$  определяли в адиабатическом калориметре. Относительная ошибка измерений для наблюдаемых тепловых эффектов в 0,3–2,0%.

Результаты и их обсуждение

Поскольку декстрон растворяется в воде, изотерма сорбции была снята для него не полностью, а только до значения  $p/p_0 = 0,83$ . Как видно из данных, приведенных на рис. 1, сорбционная способность декстрага значительно выше, чем образцов целлюлозы, что, очевидно, объясняется более низкой упорядоченностью его структуры по сравнению с целлюлозой.

Значительно более сложной задачей является объяснение результатов, полученных при изучении сорбции паров эфирами целлюлозы и декстрага. Процесс сорбции определяется как строением исходных полисахари-

дов, так и характером структурных превращений, происходящих в полимере в процессе синтеза и выделения эфиров полисахаридов.

Из приведенных на рис. 1 изотерм видно, что особенно резко снижение количества сорбируемой воды по сравнению с исходными полисахаридами происходит для полностью замещенных уксуснокислых и цианэтиловых эфиров декстрана — их сорбционная способность снижается в 5—10 раз,

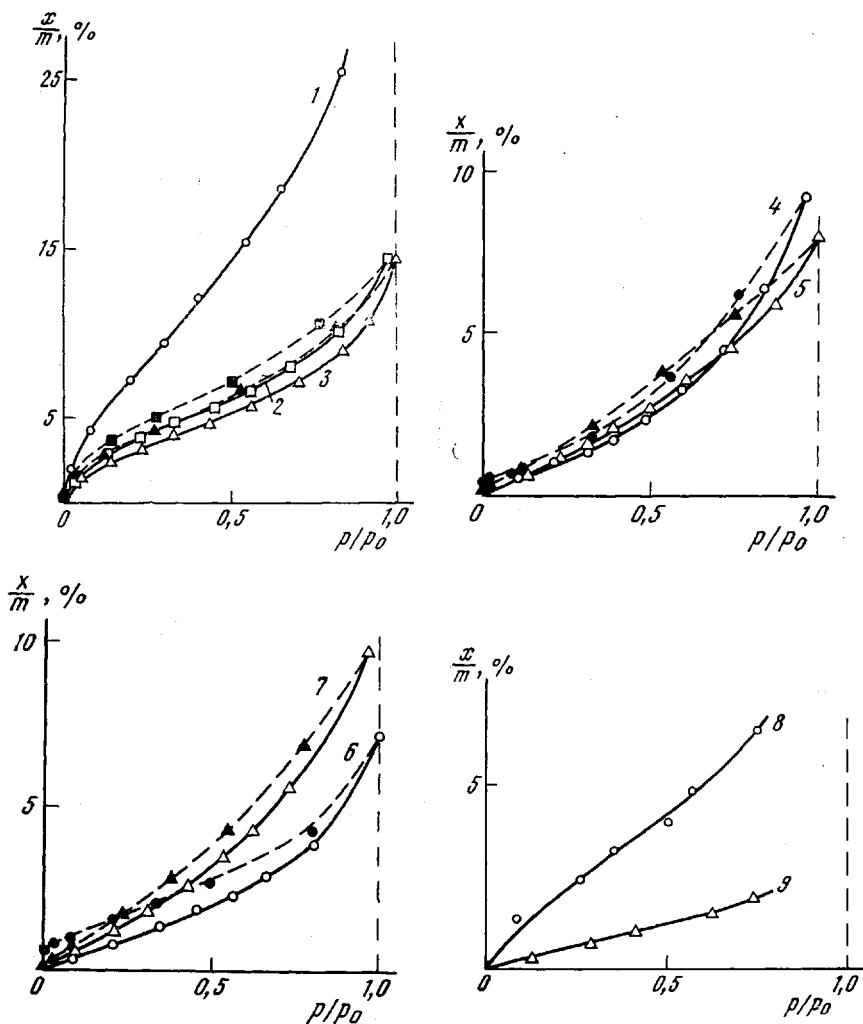


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды декстраном (1), сульфитной целлюлозой (2), хлопковым пухом (3); триацетатами декстрана (4) и целлюлозы (5); трицианэтиловыми эфирами декстрана (6) и целлюлозы (7), тринитратами декстрана (8) и целлюлозы (9). Темные точки — десорбция

в то время как для нитрата декстрана и изучаемых эфиров целлюлозы — только в два-три раза.

Для всех полимеров, за исключением декстрана и нитратов полисахаридов, были измерены изотермы десорбции. Во всех случаях наблюдается гистерезисная петля. Для сульфитной и хлопковой целлюлозы, а также для цианэтилового эфира целлюлозы десорбция паров воды, несмотря на наличие большого гистерезиса, является обратимым процессом, в то время как для уксуснокислого и цианэтилового эфиров декстрана и ацетата целлюлозы неполностью обратимым (0,2—0,6 % воды остаются сорбированными). Обычно наличие такого необратимого гистерезиса характерно для сильно взаимодействующих систем.

Более наглядное представление о степени взаимодействия полимеров с водой дает зависимость величины относительного гистерезиса от относительной упругости пара (рис. 2). Величина относительного гистерезиса, полученная экстраполяцией на нулевое содержание сорбированной

воды, пропорциональна взаимодействию полимера с сорбатом. Величина относительного гистерезиса уменьшается в ряду трицианэтиловый эфир декстрана — триацетат декстрана — триацетат целлюлозы — трицианэтиловый эфир целлюлозы, т. е. оба эфиры декстрана имеют большую величину относительного гистерезиса, чем эфиры целлюлозы.

Из изотерм сорбции для изученных образцов по уравнению Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ) были рассчитаны так называемые «водные поверхности», значения которых приведены в табл. 2. «Водные поверхности» уксусно-кислого и цианэтилового эфиров декстрана в пять-шесть раз меньше, а у нитрата целлюлозы только в три раза меньше, чем у декстрана. Для уксусно-кислого и цианэтилового эфиров целлюлозы снижение «водной поверхности» происходит в 1,5 раза, а для нитрата целлюлозы — в три раза по сравнению с исходным полисахаридом.

Как видно из приведенных данных, результаты, полученные при изучении сорбции паров воды, находятся в хорошем соответствии с данными о теплотах взаимодействия для декстрана и целлюлозы с водой и 10%-ным раствором NaOH, а их эфиров — с водой. Взаимодействие полностью замещенных эфиров полисахаридов с водой обусловлено, вероятно, тем, что атомы кислорода ангидро-D-глюкопиранозных звеньев макромолекул полимеров и глюкозидных связей могут участвовать в образовании водородных связей с молекулами воды.

С целью подтверждения полученных результатов были определены  $Q$  для уксусно-кислых и цианэтиловых эфиров целлюлозы и декстрана с ДМФА. Выбор этого реагента обусловлен тем, что цианэтиловые эфиры как декстрана, так и целлюлозы растворяются в ДМФА, а ацетаты

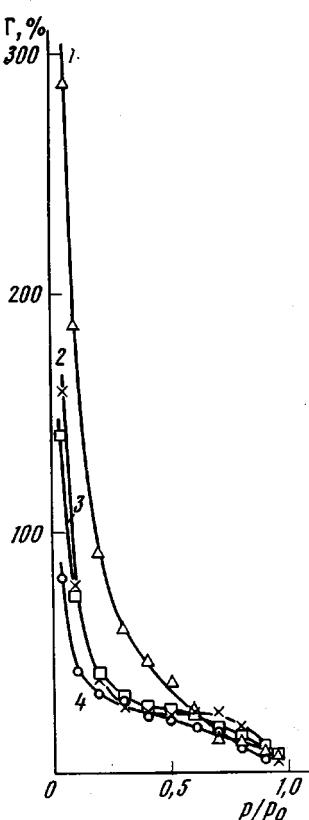


Рис. 2. Зависимость величины относительного гистерезиса  $\Gamma$  от относительной упругости пара для трицианэтилового эфира декстрана (1), триацетата декстрана (2), триацетата целлюлозы (3) и трицианэтилового эфира целлюлозы (4)

полисахаридов значительно набухают в нем. Благодаря высоким значениям  $Q$  исследуемых полимеров с ДМФА можно сделать более обоснованный вывод о различиях в структуре исследуемых полимеров.

Наиболее интересные результаты могут быть получены для цианэтиловых эфиров целлюлозы и декстрана, так как оба эти эфира растворимы в ДМФА. Это дает возможность путем определения теплот растворения в ДМФА судить о степени упорядоченности структуры цианэтиловых эфиров полисахаридов, так как для полимеров одинакового химического состава различия в теплотах растворения определяются особенностями их структуры. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, цианэтиловый эфир декстрана обладает более упорядоченной структурой, чем цианэтиловый эфир целлюлозы. Теплоты набухания в ДМФА уксусно-кислых эфиров целлюлозы и декстрана близки между собой. Значение теплот растворения в ДМФА (цианэтиловых эфиров целлюлозы и декстрана) и набухания в ДМФА (уксусно-кислых эфиров целлюлозы и декстрана) находятся

в хорошем соответствии с данными, полученными при изучении сорбции паров воды и теплот взаимодействия указанных эфиров полисахаридов с водой. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что наиболее значительное изменение структуры полимера происходит при синтезе цианэтилового эфира декстрана. Высокие значения теплот взаимодействия декстрана с водой и особенно с 10%-ным раствором NaOH указывают на возможность повышения структурной упорядоченности декстрана при воздействии этих реагентов.

Таблица 2

Значения «водных поверхностей»  $S_{H_2O}$  и теплот взаимодействия  $Q$  декстрана, целлюлозы и их эфиров с водой, ДМФА 10%-ным раствором NaOH \*

Полимер	$S_{H_2O}$ по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	$Q, \text{кал}/\text{г}$		
		набухание в воде	растворе- ние в ДМФА	набухание в 10%-ном растворе NaOH
Декстрин	230	29,5	—	50
Нитрат декстрина	80	—	—	—
Уксуснокислый эфир декстрина	45	3,0	9,4	—
Цианэтиловый эфир декстрина	40	1,8	4,5	—
Сульфитная целлюлоза	95	12,0	—	—
Хлопковый пух	80	10,0	—	18
Нитрат целлюлозы	25	—	—	—
Уксуснокислый эфир целлюлозы	60	3,0	9,5	—
Цианэтиловый эфир целлюлозы	65	3,6	9,7	—

\* Определение  $Q$  нитратов полисахаридов с водой и ДМФА не проводили из-за экспериментальных затруднений.

Подтверждением этого положения могут служить результаты, полученные при изучении фазовых превращений декстрина при обработке его водой. Вероятно, этим объясняется кристалличность цианэтилового эфира декстрина, синтез которого осуществляется в 10%-ном растворе NaOH.

Как было показано выше, гидрофильность нитратов декстрина и изученных эфиров целлюлозы снижается в меньшей степени, чем уксуснокислых и цианэтиловых эфиров декстрина. Этот факт, по-видимому, можно объяснить тем, что при синтезе уксуснокислых и цианэтиловых эфиров декстрина происходит кристаллизация полимера, а О-нитрование декстрина не сопровождается изменением фазового состояния полимера: нитрат декстрина, как и исходный декстрин, находится в аморфном состоянии.

Московский текстильный институт  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
20 IV 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

- И. Ф. Скокова, К. П. Хомяков, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б13, 24, 1971.
- И. Ф. Скокова, В. П. Комар, К. П. Хомяков, А. Д. Вирник, Р. Г. Жбанков, З. А. Роговин, Cellulose Chem. Technol., 5, 569, 1971.
- И. Ф. Скокова, Диссертация, 1972.