

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 2

УДК 541.64 : 547.458 : 542.65

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЕКСТРАНА И ТРИАЦЕТАТА ДЕКСТРАНА

*И. Ф. Скокова, М. И. Родионова, Г. И. Лапшина,
К. П. Хомяков, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, П. В. Козлов*

Показано, что декстран штамма *Leuconostoc Mesenteroides* СФ-4 является кристаллизующимся полимером с температурой стеклования 140° и температурой текучести 180°. Обработка декстрана водой и формамидом способствует кристаллизации полисахарида и понижает температуру его кристаллизации. Триацетат декстрана является кристаллическим полимером. Температура перехода триацетата декстрана в вязкотекущее состояние составляет 210°. Обработка триацетата декстрана симметричным тетрахлорэтаном способствует процессам докристаллизации полимера.

Как известно, декстран по своему химическому строению аналогичен целлюлозе, отличаясь от нее лишь типом химической связи между ангидро-D-глюкопиранозными звеньями, соединенными в декстране в основном α -1,6-глюкозидными связями [1]. Изменение взаимного расположения гидроксильных групп в элементарном звене макромолекул декстрана должно оказывать влияние на интенсивность внутри- и межмолекулярного взаимодействия и на процессы структурообразования.

Процессы фазовых превращений в жесткоцепных полимерах, характеризующихся наличием сравнительно сильного внутри- и межмолекулярного взаимодействия, затруднены кинетически. Разрыв водородных связей внутри и между макромолекулами жесткоцепного полимера, например путем этерификации гидроксильных групп, приводит к понижению температуры стеклования T_c , что облегчает кристаллизацию таких полимеров. Так, например, хорошо известен ряд эфиров целлюлозы, полученных в кристаллическом состоянии [2]. Учитывая широкое применение декстрана и его производных, представляло интерес исследовать фазовые переходы декстрана и его эфиров.

Использовали декстран, полученный частичным кислотным гидролизом нативного декстрана, синтезированного при помощи штамма *Leuconostoc Mesenteroides* СФ-4, и его уксусно-кислый эфир. Молекулярный вес декстрана, определенный вискосиметрическим методом в водном растворе и рассчитанный по формуле $[\eta] = 9,66 \cdot 10^{-4} M^{0.5}$ [3], составлял 48 000; среднечисленный молекулярный вес декстрана – 32 000.

Триацетат декстрана синтезировали гетерогенным ацетилированием декстрана смесью уксусного ангидрида (60%), бензола (40%) с использованием в качестве катализатора $HClO_4$ (1% от веса полимера), модуль ванны 30. Перед ацетилированием декстран активизировали обработкой ледяной уксусной кислотой при 20° в течение 24 час. Количество связанной уксусной кислоты в препарате уксусно-кислого эфира декстрана составляло 62,5%. Молекулярный вес триацетата декстрана, определенный вискосиметрическим методом в растворе симметричного тетрахлорэтана и рассчитанный по формуле $[\eta] = 1 \cdot 10^{-3} M^{0.5}$ [4], составлял 48 000.

Термомеханические испытания проводили на динамометрических весах Каргина с нагрузкой 8,3 Г/м². Время воздействия нагрузки на образец составляло 15 сек., скорость повышения температуры – 1 и 0,2 град/мин. Образцы в виде таблеток готовили прессованием 0,250 г полимера при давлении 1000 кГ/см² и температуре 150° (для декстрана и триацетата декстрана). Образцы выдерживали при указанной температуре 5–10 мин., затем в течение 5 мин. охлаждали с помощью воздушного вентилятора до 30–40°.

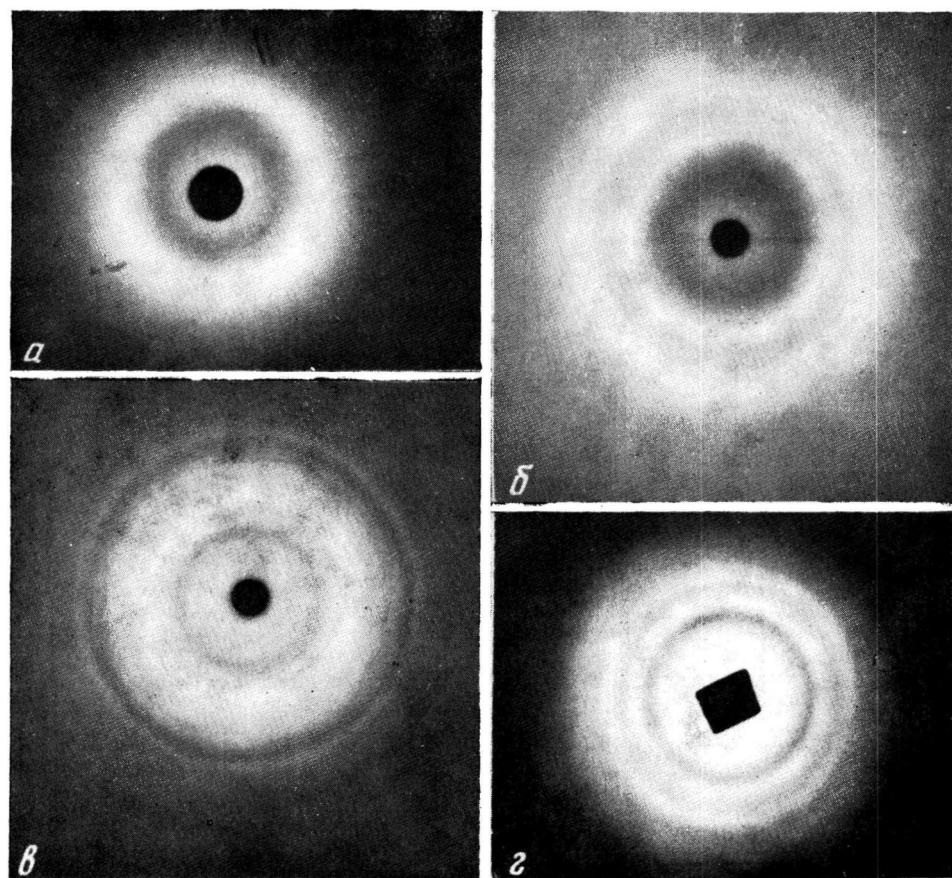


Рис. 2. Рентгенограммы образцов декстрана исходного (а), после термообработки от комнатной температуры до температур вязкотекучего состояния при скорости нагревания 0,2 град/мин (б) и охлажденного от температур вязкотекучего состояния до комнатной температуры (в) и триацетата декстрана (г)

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре УРС-50 и рентгеноисковой камере РКБ-86 с использованием фильтрованного никелем Cu_{α} -излучения при режиме работы трубы 55 кв и 10 ма. Скорость поворота счетчика дифрактометра составляла 1 град/мин.

Образцы для дифрактометра готовили холодным прессованием измельченного полимера под давлением 250 кг/см², таблетки имели толщину 3–4 мм и размеры 20×20 мм².

Запись ИК-спектров поглощения проводили на регистрирующем спектрофотометре UR-20 при следующих условиях: спектральную ширину щели устанавливали по программе 4, скорость сканирования – 160 см⁻¹/мин, масштаб регистрации – 10 мм/100 см⁻¹.

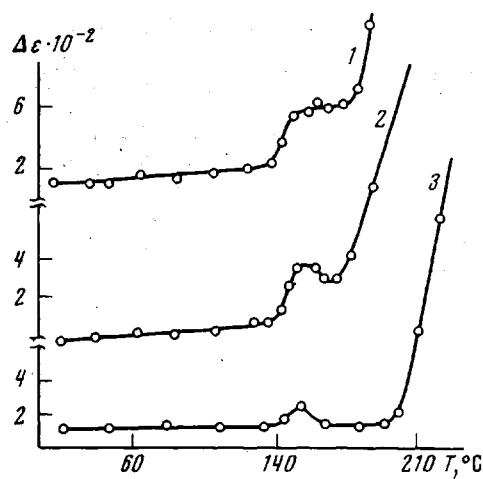


Рис. 1. Термомеханические кривые образцов дексстрана исходного (1, 2) и охлажденного от температур вязкотекучего состояния до комнатной температуры (3) при скоростях нагревания 1 (1, 3) и 0,2 град/мин (2)

Процесс термомеханических испытаний при температуре в области 160° на термомеханической кривой наблюдается понижение величины деформации полимера (рис. 1, кривая 2). Образования сшивок при термообработке дексстрана не происходит, что подтверждено проверкой растворимости полимера после термомеханических испытаний. Рентгенограммы дексстрана, прогретого до 170° в процессе термомеханических испытаний со скоростью нагревания 0,2 град/мин, характеризуются наличием нескольких интерференционных колец (рис. 2, б). Следовательно, дексстрон кристаллизуется в процессе термомеханических испытаний при скорости повышения температуры 0,2 град/мин (см. вклейку к стр. 367).

Полисахарид кристаллизуется также и при охлаждении от температур вязкотекучего состояния до комнатной температуры. На рентгенограмме образца дексстрана, полученного таким способом, виден ряд четких интерференционных колец (рис. 2, в). При термомеханических испытаниях закристаллизованного указанным выше способом дексстрана на кривой 3 (рис. 1) наблюдается небольшой «горб», который обусловлен, по-видимому, процессами дополнительной кристаллизации полимера [5]. Рентгенограммы таблеток дексстрана до и после максимума на термомеханической кривой закристаллизованного полимера не отличаются друг от друга. Температура плавления дексстрана, закристаллизованного при охлаждении из вязкотекучего состояния, составляет 200° (по перегибу термомеханической кривой).

Дальнейшим этапом исследования было изучение фазовых переходов полностью замещенного эфира дексстрана — уксусноокислого эфира поли-

Кристаллизацию полимеров путем обработки различными жидкостями проводили следующим способом. Измельченный полимер (2,5–3 г) помещали в жидкость так, чтобы весь полимер был смочен ею, и выдерживали при определенной температуре 2 часа, затем полимер высушивали при комнатной температуре.

Как видно из рис. 1, термомеханическая кривая дексстрана, полученная при скорости нагревания 1 град/мин, типична для полимеров в аморфном состоянии. При температуре выше 140° (температура стеклования дексстрана) наблюдается плато высокоеэластической деформации, а выше 180° — область вязкотекущего состояния полисахарида. Рентгенограмма исходного дексстрана (рис. 2, а) характеризуется наличием широкого диффузного гало. При сравнительно меньшей скорости нагревания образцов дексстрана (0,2 град/мин) в про-

цессе термомеханических испытаний

сахарида. Рентгенограмма, приведенная на рис. 2, *г*, показывает, что триацетат декстрана (степень замещения 3) является кристаллическим полимером. Характер термомеханической кривой триацетата декстрана (рис. 3) типичен для кристаллических полимеров. Температура плавления триацетата декстрана, определенная по перегибу термомеханической кривой, составляет 210° . Повторное термомеханическое испытание образцов триацетата полисахарида при той же скорости нагревания не привело к изменению формы термомеханической кривой. Рентгенограмма триацетата декстрана после термообработки не отличается от рентгенограммы исходного препарата.

Кристаллические структуры декстрана могут быть получены и при обработке полисахарида некоторыми жидкостями. Фазовое состояние полисахаридов в этом случае было охарактеризовано рентгенографическим методом. Можно отметить, что нагревание декстрана в жидкостях, в которых полимер набухает, например в воде и в формамиде, приводит к кристаллизации полисахарида при значительно меньших температурах термообработки по сравнению с термообработкой без жидких сред.

При сопоставлении дифрактограмм образцов триацетата декстрана, обработанных водой при 80° , симметричным тетрахлорэтаном при 80° и бутанолом при 50° , обнаруживается наибольшее число рефлексов на дифрактограмме триацетата полисахарида, обработанного симметричным тетрахлорэтаном (рис. 4). По-видимому, нагревание эфира декстрана

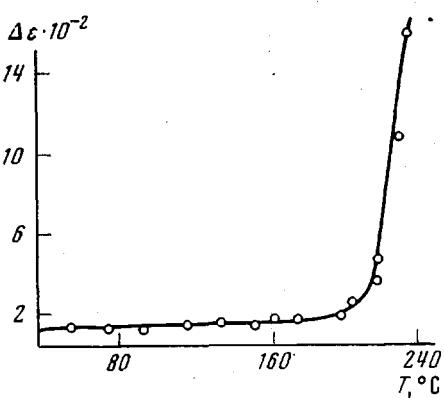


Рис. 3. Термомеханическая кривая триацетата декстрана, полученная при скорости нагревания 1 град/мин

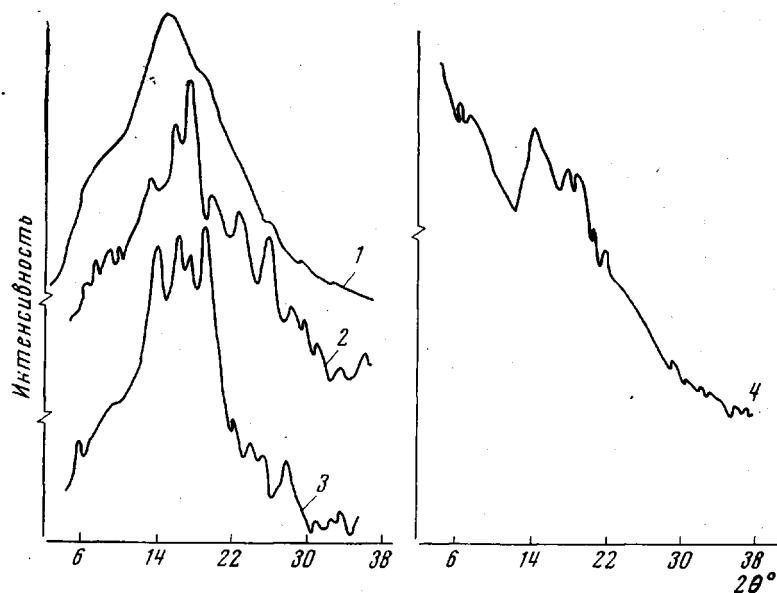


Рис. 4. Дифрактограммы образцов декстрана исходного (1), закристаллизованного при обработке формамидом (2) и водой (3), и триацетата декстриана, обработанного симметричным тетрахлорэтаном (4)

в среде симметричного тетрахлорэтана приводит к дополнительной кристаллизации полимера.

Данные о влиянии условий обработки (температуры и жидких сред) полисахаридов на их фазовое состояние приведены в таблице.

Рассмотрение ИК-спектров поглощения декстрана и триацетата декстрана до и после обработки (температура и жидкие среды) позволяет

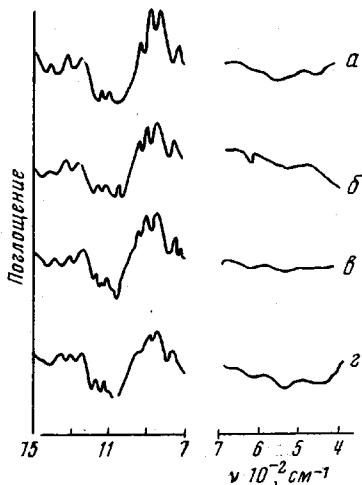


Рис. 5

Рис. 5. ИК-спектры поглощения образцов декстрана исходного (а), закристаллизованного при термообработке (160°) (б) и при обработке формамидом (в) и водой (г)

Рис. 6. ИК-спектры поглощения образцов триацетата декстрана исходного (а) и обработанного симметричным тетрахлорэтаном (б)

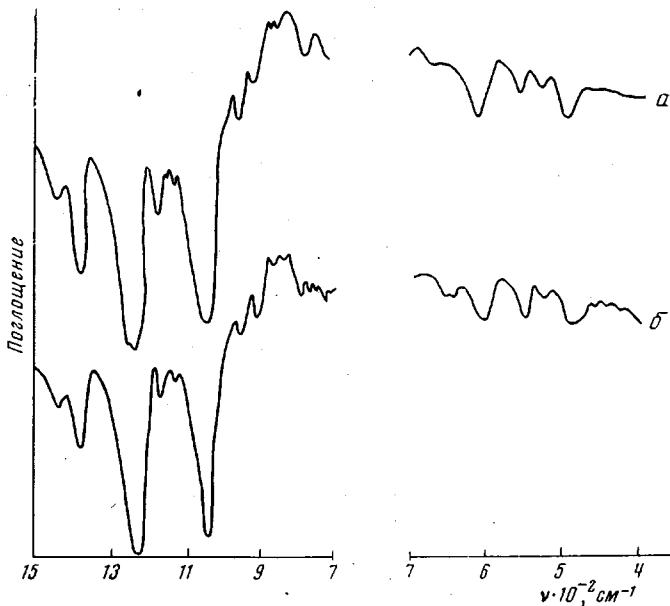


Рис. 6

сделать вывод о том, что процессы кристаллизации и дополнительной кристаллизации полисахаридов приводят к появлению новых полос поглощения (рис. 5, 6). Так, ИК-спектр декстрана, закристаллизованного в процессе термообработки (рис. 5, б), характеризуется появлением новой полосы поглощения в области 1040 см^{-1} , а ИК-спектр поглощения декстрана, обработанного формамидом (рис. 5, в), — появлением новых полос поглощения при 1120 и 1040 см^{-1} , раздвоением полосы при 710 см^{-1} на две полосы при 705 и 715 см^{-1} . Новая полоса при 1047 см^{-1} наблюдается в ИК-спектре поглощения декстрана, обработанного водой

Влияние условий обработки на фазовое состояние полимеров

Полисахарид	Фазовое состояние исходных полимеров	Условия обработки в течение 2 час.		Фазовое состояние полимеров после обработки
		T, °C	жидкая среда	
Декстрин	Аморфное	160	—	Кристаллическое
		80	Вода	То же
		80	Формамид	»
		50	Бутанол	Аморфное
Триацетат декстрина	Кристаллическое	80	Вода	Кристаллическое I *
		80	Симметричный тетрахлорэтан	Кристаллическое II *
		50	Бутанол	Кристаллическое I

* Кристаллическая структура I характеризуется рентгенограммой с одинаковым по сравнению с исходным образом числом рефлексов. Кристаллическая структура II характеризуется увеличением числа рефлексов на рентгенограмме относительно рентгенограммы исходного образца.

(рис. 5, г). ИК-спектр поглощения триацетата декстрина, обработанного симметричным тетрахлорэтаном (рис. 6, б), характеризуется появлением новых полос поглощения в области 640–800 cm^{-1} [6].

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
5 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. M. E. Преображенская, Е. Л. Розенфельд, Биохимия, 31, 962, 1966.
2. П. В. Козлов, В. Б. Рыжов, Т. В. Коротаева, М. И. Родионова, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
3. В. Я. Черняк, Т. В. Полушкина, Мед. пром-сть СССР, 1961, № 8, 39.
4. J. H. Flynn, L. A. Wall, W. L. Morrow, J. Res. Natl. Bur. Standards, A71, 25, 1967.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
6. Р. Г. Жбанков, В. П. Комар, М. И. Родионова, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 8, 157, 1966.