

УДК 541.64:536.7

О ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ДЕКСТРАНА

*В. П. Киселев, И. Ю. Царевская, А. Д. Вирник,
З. А. Роговин*

Получены образцы декстрана различных структурных модификаций, которые исследованы рентгенографическим и термомеханическим методами. Рассчитаны межплоскостные расстояния в кристаллитах различных структурных модификаций декстрана. Показано, что при кристаллизации декстрана в зависимости от условий обработки могут образовываться несколько кристаллических модификаций, препараты декстрана различных кристаллических модификаций отличаются по растворимости и скорости растворения в воде и формамиде. Показано, что при формировании аморфного декстрана реакция протекает с большей скоростью и при этом образуется эфир с более высокой степенью замещения, чем при формировании препаратов кристаллического декстрана.

Как известно, фазовое состояние и структура полимера в значительной мере определяют физические свойства полимера и влияют на ход химических реакций, протекающих в гетерогенной среде. Поэтому существенный интерес представляло установление способности к кристаллизации декстрана [1] — полисахарида, который в последние годы находит все возрастающее применение для различных целей [2—5]. Декстрон — аморфный полимер, который самопроизвольно, но крайне медленно (высокая температура стеклования T_c), переходит в кристаллическое состояние. Этот переход может быть значительно ускорен, если декстрон нагреть при температуре, лежащей выше T_c , или обработать его некоторыми растворителями. Проведенное исследование показало, что для декстрана характерны, по крайней мере, две кристаллические модификации, которые обнаружены рентгенографически по изменению межплоскостных расстояний в образцах кристаллического декстрана, полученных при различных условиях обработки. Наличие той или иной кристаллической модификации в декстране отражается на его растворимости в различных растворителях, скорости растворения, а также на скорости его этерификации (например, формилирования). Полученные результаты изложены в данной работе.

Исследовали декстрон, полученный частичным кислотным гидролизом нативного декстрана, образованного из сахарозы штаммом «Leuconostoc Mesenteroides СФ-4». Молекулярная масса декстрана, определенная вискосиметрически в водном растворе и рассчитанная по формуле [6] $[n]=9,66 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,5}$, составляет 48 000, $M_n=32\ 000$ (осмометрически). При исследовании декстрана методом периодического окисления установлено, что на окисление элементарного звена расходуется 1,92 моля HIO_4 и при этом выделяется 0,95 моля HCOOH . Таким образом, использованный препарат декстрана является слабо разветвленным полимером: 95% ангидро-D-глюкопиранозных звеньев, входящих в состав полисахарида, не содержат боковых звеньев. Рентгенографические исследования проводили в рентгеновской камере УРС-60 с использованием фильтрованного никелем $\text{Cu}\alpha$ -излучения; термомеханические испытания — на динамометрических весах Каргина с нагрузкой 8,3 Г/мм²; время воздействия нагрузки на образец — 15 сек.; скорость повышения температуры — 1 град/мин. Образцы в виде таблеток готовили прессованием 0,25 г полимера при давлении 250 кГ/см² при комнатной температуре в течение 10 мин.

Формилирование муравьиной кислотой широко используется для изучения структуры различных препаратов целлюлозы [7]. Формилирование препаратов раз-

Таблица 1

Условия получения препаратов различных структурных модификаций декстрана

Образец, №	Обработка	Состав смеси		Условия обработки		Условия сушки		Фазовое состояние полимера	$T_{\text{пл.}}$, °C
		декстрон, г	жидкость, мл	T, °C	время, часы	T, °C	время, часы		
1	Быстрое осаждение из водного раствора в метанол	1	10	—	—	20	12	Аморфный	—
2	Нагрев аморфного декстрана (препарата 1)	—	—	180	20	—	—	Кристаллический	250
3	Нагрев в присутствии формамида с последующей сушкой	1	1	80	2	40	1600	»	248
4	Нагрев в присутствии ДМСО с последующей сушкой	1	1	80	2	40	800	»	250
5	Нагрев в присутствии воды с последующей сушкой	1	1	80	2	20	240	»	230
6	Выдерживание в присутствии воды с последующей сушкой	1	10	20	2	20	240	»	238
7	Нагрев в присутствии воды с последующей сушкой	1	1	80	2	20	12	Аморфный	—
8	Выдерживание в присутствии воды с последующей сушкой	1	10	20	2	20	12	»	—

личных структурных модификаций декстрана для предотвращения возможности растворения образующихся формиатов в реакционной смеси проводили в гетерогенной среде смесью 99,7%-ной муравьиной кислоты и ацетона (объемное соотношение 1:1). Температура реакции 50°, модуль ванны 20. После проведения реакции в течение определенного времени полимер отфильтровывали и промывали ацетоном до нейтральной реакции. Содержание связанный муравьиной кислоты определяли омылением формиатов декстрана 0,25 н. NaOH в течение 24 час. при 20° [8].

Изучение растворимости препаратов различных структурных модификаций декстрана проводили в следующих условиях: препарат декстрана заливали 50-кратным объемом воды или формамида и растворяли без перемешивания при температуре 20° в течение определенного времени. Препараты различных структурных модификаций декстрана получали из исходного полимера в описанных ниже условиях. Аморфный препарат был получен при быстром осаждении исходного декстрана из водного раствора метанолом. В настоящее время для декстрана известно три растворителя: формамид, ДМСО и вода, поэтому именно эти жидкости были использованы при получении кристаллических модификаций декстрана. Для изучения влияния условий обработки декстрана пластифицирующей жидкостью на фазовое состояние полимера обработку аморфного декстрана водой проводили при 80 и 20° и испаряли воду в течение различного времени. Кристаллизация декстрана была осуществлена также при нагреве аморфного полимера. Условия обработки и сушки декстрана при получении его структурных модификаций приведены в табл. 1.

Рентгенограмма препарата декстрана, полученного при быстром осаждении декстрана из водного раствора в метанол (образец 1, табл. 1), представляет собой широкое диффузное гало, типичное для аморфного полимера (рис. 1, а).

Термомеханическая кривая (ТМК) образца 1 (рис. 2, а) также характерна для аморфного полимера. Переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое осуществляется для декстрана при $T_c=140^\circ$, а вязкотекущее состояние при $T_v=215^\circ$.

Нагревание аморфного декстрана (образец 1, табл. 1) при температуре выше T_c (нагрев 20 час. при 180°) с последующим охлаждением приводит к кристаллизации полимера (образец 2, табл. 1). На рентгенограмме этого образца появляются четкие интерференционные кольца. ТМК (рис. 2, г) имеет вид, типичный для полимеров в кристаллическом состоянии ($T_{пл}=250^\circ$). Исследование образцов

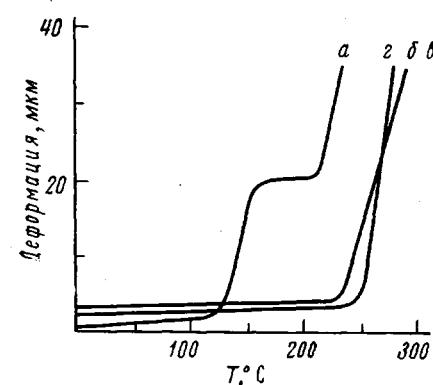


Рис. 2. Термомеханические кривые препаратов декстрана; образцы 1 (а), 3 (б), 5 (с), 2 (д)

3–6 декстрана рентгенофографическим и термомеханическим методами показало, что при обработке декстрана указанными жидкостями и последующем медленном удалении растворителя при сушке также происходит кристаллизация декстрана (рис. 1, б, в; рис. 2, б, в). Существенным фактором, определяющим возможность кристаллизации декстрана, является скорость испарения воды: при одинаковых условиях обработки водой (табл. 1, образцы 5–8) в случае быстрого высушивания препаратов декстрана (образцы 7 и 8) образуются полимеры, рентгенограммы которых представляют диффузное гало. Учитывая, что аморфный декстран кристаллизуется после нагрева в течение 20 час. при 180°, указанной обработке были подвергнуты также образцы 7 и 8. После этого на рентгенограммах препаратов декстрана (образцы 7а и 8а табл. 2) появились четкие интерференционные кольца, характерные для кристаллического полимера.

Так как в процессе термомеханических испытаний может происходить деструкция декстрана, препарат аморфного декстрана был подвергнут нагреву в воздушном термостате до 250° (1 град/мин). Полученный полимер по элементному составу не отличался от исходного декстрана, не содержал карбонильных групп, а также C=C-связей. После нагрева в ука-

К ст. В. Н. Киселева и др.

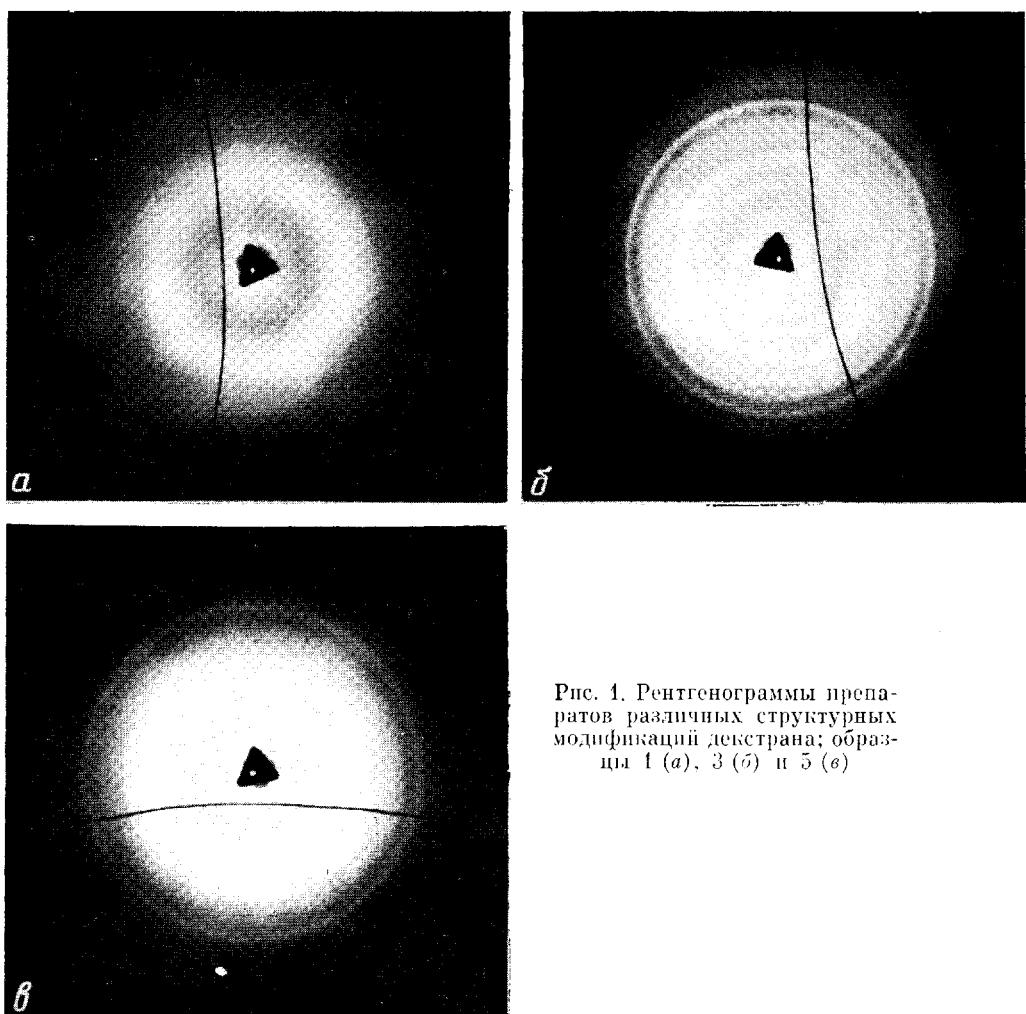


Рис. 1. Рентгенограммы препаратов различных структурных модификаций дексстрана; образцы 1 (a), 3 (b) и 5 (c)

Таблица 2

Межплоскостные расстояния в кристаллитах препаратов различных структурных модификаций декстрана

Номера колец на рентгенограммах	Межплоскостные расстояния (\AA) для образцов								
	2	3	4	5	6	4а	6а	7а	8а
1	—	—	—	6,56	—	—	—	6,56	—
2	3,5	3,5	—	—	—	3,5	3,5	—	3,5
3	—	—	—	—	3,36	—	—	—	—
4	3,19	3,19	—	3,19	—	3,19	—	3,19	3,19
5	—	—	2,9	—	—	—	—	—	—
6	2,82	2,82	—	2,82	—	2,82	2,82	2,82	2,82
7	—	—	2,67	—	2,67	—	—	—	—
8	2,57	2,57	—	—	—	2,57	2,57	—	2,57
9	—	—	—	—	—	—	—	2,53	—
10	—	—	—	2,48	—	—	—	—	—
11	—	2,39	—	—	—	2,39	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	2,28	—	—
13	—	—	2,22	—	2,22	—	—	—	—
14	2,13	2,13	2,13	—	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
15	1,98	1,98	—	—	—	1,98	—	1,98	1,98
16	—	—	—	1,89	1,89	—	1,89	1,89	—

Приложение. Препараты 4а, 6а, 7а и 8а получены нагреванием препаратов, 4, 6, 7 и 8 при 180°.

занных условиях степень полимеризации практически не изменилась. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, при кристаллизации декстрана в зависимости от условий обработки могут образовываться несколько структурных модификаций, отличающихся межплоскостными расстояниями. Образцы декстрана, закристаллизованные в результате нагрева при 180° или обработки формамидом (образцы 2 и 3, табл. 1), имеют одинаковые межплоскостные расстояния. Эти образцы условно можно отнести к кристаллической модификации I. В отличие от рентгенограмм указанных образцов на рентгенограммах декстрана, закристаллизованного обработкой в водной среде при 80° с последующим медленным высыпыванием (образец 5), отсутствуют интерференционные кольца, для которых вычислены межплоскостные расстояния 3,5; 2,57; 2,13; 1,98 \AA и появляются новые интерференционные кольца, для которых вычисленные межплоскостные расстояния равны 6,56; 2,48; 1,89 \AA . Этот образец можно условно считать кристаллической модификацией II.

Межплоскостные расстояния в кристаллитах декстрана 4 и 6 существенно отличаются от межплоскостных расстояний кристаллических модификаций I и II. Однако у декстрана 6 (закристаллизованного в водной среде при 20°) имеется межплоскостное расстояние, равное 1,89 \AA , характерное для кристаллической модификации II. Нагрев при 180° аморфного декстрана (образец 8) приводит к образованию кристаллической модификации I (образец 8а, табл. 2). Нагрев образца 7 приводит к образованию смешанной кристаллической модификации (образец 7а), у которой наряду с межплоскостными расстояниями кристаллической модификации I (2,13 и 1,98 \AA) и межплоскостными расстояниями, свойственными обеим кристаллическим модификациям (3,19 и 2,82 \AA), имеются межплоскостные расстояния 6,56 и 1,89 \AA , характерные только для модификации II. Этот факт может объясняться, по-видимому, тем, что (хотя рентгенограмма образца 7 представляет собой гало) в результате обработки декстрана водой при 80° даже при быстрой сушке происходит некоторое упорядочение структуры полимера, в результате которой образуется небольшое количество незначительных по размеру кристаллитов модификации II. При последующем нагреве при 180° они играют роль зародышей структурообразования

модификации I, но не превращаются в модификацию I. После нагрева в течение 20 час. при 180° образцов 3 и 5 их рентгенограммы не меняются. Это показывает, что кристаллические модификации I и II являются стабильными. Нагрев при 180° образцов 4 и 6 приводит к образованию кристаллической модификации I, однако у образца 6 сохраняется межплоскостное расстояние 1,89 Å, соответствующее кристаллической модификации II.

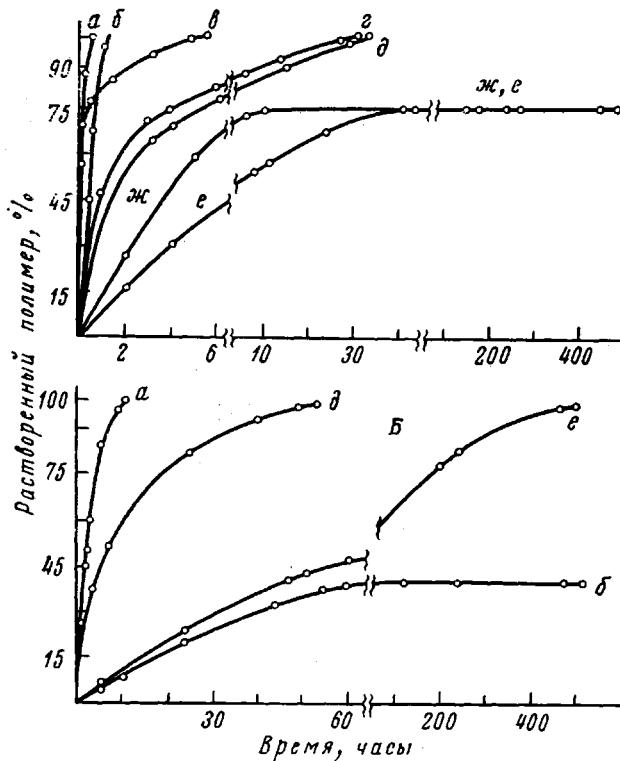


Рис. 3. Кинетика растворения препаратов декстрана;
образцы 1 (а), 3 (б), 2 (в), 8 (г), 7 (д), 5 (е), 6 (ж)

Существенный интерес представляло изучение влияния структуры полученных кристаллических препаратов декстрана на растворимость их в различных растворителях и на скорость растворения, а также на их реакционную способность при формилировании. Для этих целей необходимо было использовать образцы с одинаковым размером частиц, для этого образцы декстрана размалывали на мельнице и с помощью калиброванных сит отбирали фракцию с размерами частиц 100–150 мкм. Рентгенографическим и термомеханическим методами было установлено, что при такой интенсивности размоля структура декстрана не изменяется. Как видно из данных, приведенных на рис. 3, образцы кристаллических модификаций I и II существенно отличаются по способности растворяться в воде и формамиде: образцы декстрана кристаллической модификации I быстро растворяются в воде (рис. 3, А, кривые б, в) и значительно медленнее в формамиде, причем декстрон, закристаллизованный в среде формамида, растворяется в формамиде только на 40%. Образцы, полученные при кристаллизации декстрана из водной среды, полностью растворяются в формамиде (рис. 3, Б, кривая е) и только на 75% растворяются в воде (рис. 3, А, кривые ж, е). Для выяснения причины указанного явления требуется проведение специальных исследований. Следует отметить, что хотя образцы декстрана, полученные при обработке декстрана водой с последующей бы-

строй сушкой, являются аморфными полимерами, они растворяются в воде медленнее, чем декстран кристаллической модификации I (рис. 3, A, кривые γ , δ).

Результаты, полученные при формилировании препаратов различных структурных модификаций декстриана в указанных выше условиях, обеспечивающих протекание реакции в гетерогенной среде, приведены на рис. 4. Как видно, образец аморфного декстриана формилируется значительно быстрее, чем образцы кристаллического, полученные различными методами. При формилировании аморфного декстриана образуется более высоко замещенный формиат декстриана. Это показывает, что в образцах кристаллического декстриана значительно меньше участков структуры, доступных для проникновения муравьиной кислоты. Следует отметить, что декстран кристаллической модификации II (рис. 4, кривая ε) формилируется медленнее, чем декстриан кристаллической модификации I (рис. 4, кривые δ , ε), причем в результате реакции образуется формиат декстриана с меньшей степенью замещения.

Авторы выражают благодарность Д. Я. Цванкину за участие в обсуждении результатов работы.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
2 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Скокова, М. И. Родионова, Г. И. Лапшина, К. П. Хомяков, А. Д. Вирник, П. В. Козлов, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б17, 387, 1975.
2. В. Б. Козинер, Успехи совр. биологии, 62, 197, 1968.
3. Б. Дегерман, Гель-хроматография, «Мир», 1970.
4. B. Gorlich, Arch. Pharmaz. und Ber. Deutsch. Pharmaz. Ges., 302, N 7, 1969; Mitt. Deutsch. Pharmaz. Ges., 39, N 7, 149, 1969.
5. Z. A. Rogovin, A. D. Virnik, K. P. Khomjakov, O. P. Laletina, M. A. Penenzhik, J. Macromolec. Sci., A6, 569, 1972.
6. В. Я. Черняк, Т. В. Полушкина, Мед. пром-сть СССР, 1961, № 8, 39.
7. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972, стр. 81.
8. Т. С. Сыдыков, Диссертация, 1967.

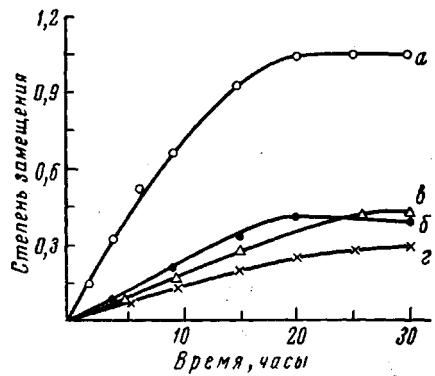


Рис. 4. Формилирование препаратов декстриана; образцы 1 (a), 2 (b), 3 (c), 5 (d)