

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ  
ПРЕПАРАТОВ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ  
ДЕКСТРАНА**

***В. П. Киселев, Е. М. Шахова, Э. З. Файнберг,  
А. Д. Вирник, З. А. Роговин***

Ранее некоторыми из нас рентгенографическим и термомеханическим методами было показано, что при кристаллизации декстрана в зависимости от условий обработки могут быть получены несколько кристаллических модификаций, каждая из которых характеризуется определенной совокупностью межплоскостных расстояний [1]. Наличие той или иной структурной модификации отражается на растворимости декстрана и скорости растворения в различных растворителях (вода, формамид, диметилсульфоксид), а также на реакционной способности при этерификации, протекающей в гетерогенной среде [1, 2].

При фазовом превращении полимера происходит скачкообразное изменение ряда его свойств, в частности, удельного объема (плотности), энергии межмолекулярного взаимодействия. Поэтому представляло интерес определение плотности препаратов различных структурных модификаций декстрана и их теплот растворения в некоторых растворителях (вода, 10%-ный раствор NaOH в воде).

В качестве объекта исследования были использованы препараты различных структурных модификаций декстрана, условия получения которых приведены в таблице. При изучении растворимости и реакционной способности при этерификации в гетерогенной среде в работах [1, 2] были использованы препараты различных структурных модификаций декстрана, предварительно подвергнутых размолу (размер частиц 100–150  $\mu\text{м}$ ). Рентгенографические и термомеханические исследования показали, что при такой интенсивности размола фазовое состояние полимера не изменяется. Поэтому в данной работе мы считали целесообразным определить плотности как неразмолотых, так и размолотых препаратов различных структурных модификаций декстрана. Как было показано в [1], препараты различных структурных модификаций декстрана с размерами частиц 100–150  $\mu\text{м}$  растворяются в воде с различной скоростью (для неразмолотых препаратов это различие еще более значительно). Поэтому мы определили теплоты растворения в воде только тех препаратов кристаллических модификаций декстрана, которые полностью растворяются.

В 10%-ном растворе NaOH все препараты различных структурных модификаций декстрана растворяются полностью, поэтому этот растворитель был также использован нами.

Теплоты растворения препаратов декстрана определяли в адиабатическом калориметре по методике [3], преимуществом которой является возможность определения тепловых эффектов медленно протекающих процессов. Определение плотности препаратов декстрана проводили методом гидростатического взвешивания. В качестве иммерсионной среды, инертной по отношению к декстрану, был использован *n*-ксилол, который хорошо смачивает декстран \*.

Как видно из таблицы, аморфный декстран заметно отличается от кристаллического. Он имеет более высокое значение теплоты растворения в 10%-ном растворе NaOH и в воде и меньшее значение плотности, чем кристаллические препараты декстрана. После размола плотность препаратов кристаллического декстрана снижается, что дает возможность сделать вывод о некотором нарушении кристаллической структуры, однако значения плотности остаются выше, чем у препарата аморфного декстрана. Наблюдаемое существенное различие в плотности и теплотах растворения аморфного декстрана и кристаллических препаратов декстрана, так же как и данные рентгенографического и термомеханического методов анализа, свидетельствует о наличии фазового перехода при обработке декстрана

\* Учитывая, что декстран хорошо смачивается *n*-ксилолом, можно сказать, что найденное значение плотности близко к истинному.

**Условия получения препаратов различных структурных модификаций декстрана, их плотности и теплоты растворения**

Препарата № декстрана	обработка	Условия получения препаратов декстрана						Характеристика препаратов декстрана						
		состав смеси		условия обработки		условия сушки		фазовое состояние полимера *	типа кристаллической модификации *	плотность, г/см <sup>3</sup>	теплота растворения препаратов с размером частиц 100—150 мкм, ккал/г			
		декстран, г	жидкость, мл	T, °C	время, часы	T, °C	время, часы				препаратов с размером частиц 100—150 мкм	в 10%-ном NaOH	в воде	
1	Быстрое осаждение из водного раствора в метанол	1	10	—	—	20	12	Аморфный	—	1,304	1,303	44,9	29,5	—
2	Нагрев аморфного декстрана (препарата 1)	—	—	180	20	—	—	Кристаллический	I	1,372	— ***	37,5	27,2	15,0
3	Нагрев в присутствии формамида с последующей сушкой	1	1	80	2	40	1600	»	I	1,536	1,341	34,3	9,76	28,6
4	Нагрев в присутствии воды с последующей сушкой	1	1	80	2	20	240	»	II	1,473	1,360	39,6	— **	23,2
5	Нагрев в присутствии ДМСО с последующей сушкой	1	1	80	2	40	800	»	Промежуточная	1,519	1,351	— ***	— ***	—

\* Фазовое состояние и тип кристаллической модификации были определены в работе [1] на основании данных, полученных рентгенографическим и термомеханическим методами анализа.

\*\* Препарат 4 в условиях эксперимента растворяется неполностью.

\*\*\* Исследования не проводились.

\*\*\*\* Степень кристалличности определена Ф. А. Фазлыевым, которому авторы выражают благодарность.

степень кри-  
сталличности  
препарата с  
размером ча-  
стиц 100—  
150 мкм \*\*\*\*, %

в указанных выше (таблица) условиях. Теплоты растворения кристаллических препаратов декстрана в 10%-ном растворе NaOH и особенно в воде отличаются между собой, что можно объяснить разной степенью упорядоченности макромолекул в использованных препаратах декстрана, а также их различной полиморфной модификацией.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
22 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Киселев, И. Ю. Царевская, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., A18, 234, 1976.
2. В. П. Киселев, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., B18, 372, 1976.
3. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., 18, 44, 1956.

УДК 541.64:536.495:547.258.11

### СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ИЗОЦИАНАТА ТРИФЕНИЛОЛОВА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

В. Н. Седельникова, Л. М. Терман, С. В. Колесов,  
К. С. Минскер, Г. А. Разуваев

Стабилизирующая активность оловоорганических изоцианатов в процессе термодеструкции ПВХ обусловлена не только эффективным связыванием выделяющегося HCl, но и взаимодействием с образующимися сопряженными двойными связями в полимере [1, 2]. С помощью пиролизной газовой хроматографии и турбидиметрического титрования было найдено,

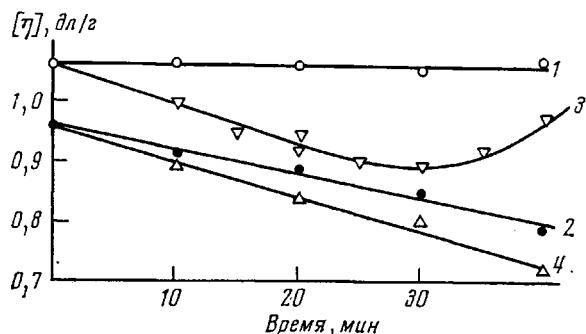


Рис. 1. Изменение характеристической вязкости в процессе термодеструкции ПВХ без добавок (1, 2) и с добавкой  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  (3, 4) до (1, 3) и после озонирования (2, 4)

что это взаимодействие протекает с разрушением полиеновых участков макромолекул ПВХ и понижением молекулярной массы полимера [3].

Для количественного изучения этого процесса мы использовали метод озонирования и последующего окислительного расщепления образцов полимера, деструктированного различное время [4, 5]. Результаты измерения характеристической вязкости ПВХ с добавкой  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  и без нее в процессе термодеструкции при  $180^\circ$  приведены на рис. 1. В то время, как  $[\eta]$  ПВХ в процессе термодеструкции остается постоянной (рис. 1, кривая 1), в присутствии  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  (рис. 1, кривая 3) на начальной стадии