

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ЭТЕРИФИКАЦИИ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ДИОКСАНЕ МЕТОДАМИ КР И РФЭС

Левданский А.В.¹, Белова Г.С.², Романченко А.С.¹
Научный руководитель д-р хим. наук, проф. Кузнецов Б.Н.^{1,2}
¹Институт химии и химической технологии СО РАН,
²Сибирский федеральный университет

В настоящее время сульфаты целлюлозы широко используются в качестве основы для парфюмерных и косметических препаратов, загустителей, сорбентов, ионообменных материалов и др. Они обладают антикоагулянтными свойствами и могут применяться для профилактики и лечения тромбозов. Основным используемым в клинической практике полисахарид гепарин имеет побочные эффекты. Его получение из тканей крупного рогатого скота повышает риск загрязнения патогенными. Поэтому в последнее время большой интерес вызывает использование сульфатов целлюлозы в качестве альтернативы гепарину.

В продолжение работы по исследованию сульфатов целлюлозы, полученных новым способом, обработкой хлорсульфоновой кислотой в диоксане, их состав и строение изучены методами КР-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Введение сульфатной группы в структуру целлюлозы подтверждается появлением в КР-спектрах натриевых солей сульфатированных образцов МКЦ новых полос поглощения в областях $417-420\text{ см}^{-1}$, $588-590\text{ см}^{-1}$, $840-845\text{ см}^{-1}$, $1073-1075\text{ см}^{-1}$, $1269-1279\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, 2). Полоса поглощения в области $417-420\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям SO_3 групп $\delta(\text{SO}_3)$, а полоса при $588-590\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к деформационным колебаниям $\delta(\text{O}=\text{S}=\text{O})$. Эти полосы встречаются в виде триплетов. Полоса поглощения в области $840-845\text{ см}^{-1}$ присуща $\text{C}-\text{O}-\text{S}$ валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{S})$. Полоса поглощения в диапазоне $1073-1075\text{ см}^{-1}$ доминирует в спектре и присуща симметричным валентным колебаниям $\nu_s(\text{O}=\text{S}=\text{O})$. Другой пик при $1269-1279\text{ см}^{-1}$ является сигналом ассиметричных валентных колебаний $\nu_{as}(\text{O}=\text{S}=\text{O})$.

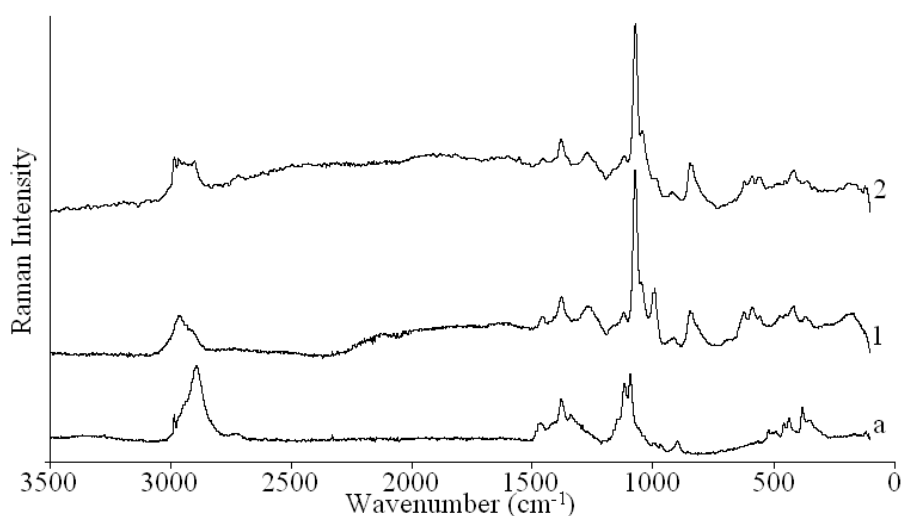


Рисунок 1. КР-спектры образцов: а – исходной МКЦ из соломы пшеницы; 1,2 – сульфатированных образцов МКЦ из соломы пшеницы.

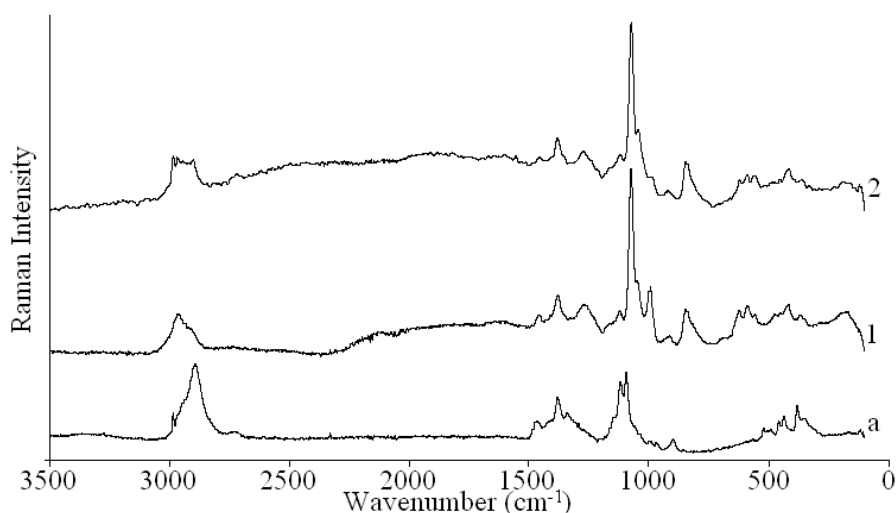


Рисунок 2. КР-спектры образцов: б – исходной МКЦ из древесины осины; 3,4 – сульфатированных образцов МКЦ из древесины осины.

Интенсивные полосы в областях $1095-1096\text{ см}^{-1}$, 1121 см^{-1} , $1148-1152\text{ см}^{-1}$ присущие валентным (полносимметричным) колебаниям цикла и симметричным валентным колебаниям гликозидных связей $\nu_s(\text{COC})$ наблюдаются в исходной МКЦ, однако в сульфатированных образцах из-за введения сульфатных групп их интенсивности снижаются, и наблюдается только один слабый сигнал с максимумом при $1120-1124\text{ см}^{-1}$. Кроме того, в результате замещения атомов водорода в гидроксильных группах на сульфатные и разрушения водородных связей, которые были связаны с этими атомами водорода, изменяются интенсивности пиков валентных колебаний CH и CH_2 групп. Так в спектре исходной МКЦ в области 2894 см^{-1} наблюдается доминирующий пик, относящийся к валентным колебаниям CH групп, но после сульфатирования его интенсивность падает и в области $2961-2966\text{ см}^{-1}$ появляется новый пик валентных колебаний CH_2 групп.

Методом РФЭС проведено исследование поверхности образцов МКЦ до и после сульфатирования. На рисунках 3,4 представлены обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры МКЦ из соломы пшеницы и древесины осины.

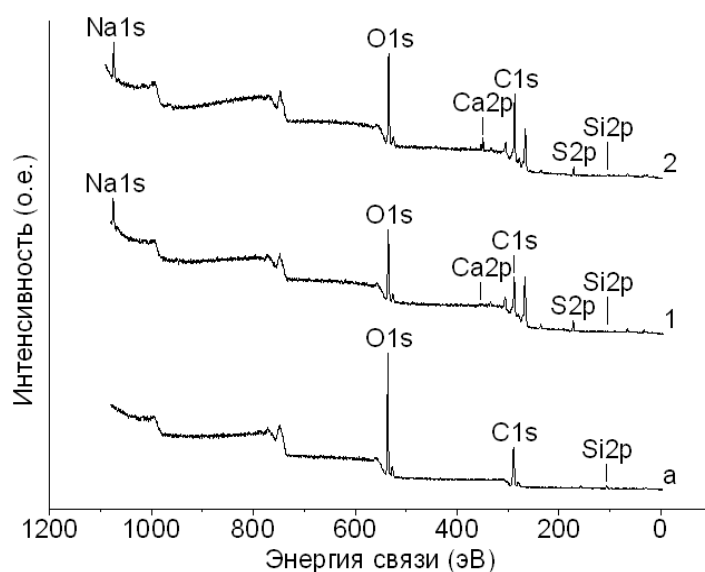


Рисунок 3. Спектры РФЭС образцов: а – исходной МКЦ из соломы пшеницы; 1,2 – сульфатированной МКЦ из соломы пшеницы

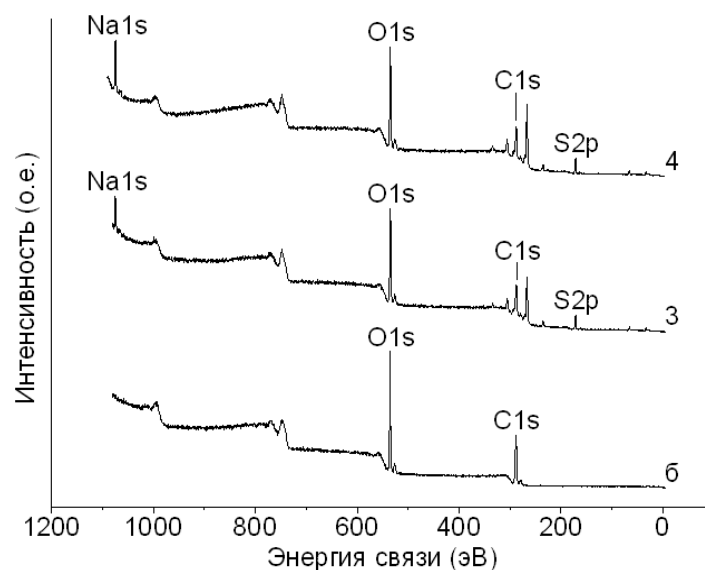


Рисунок 4. Спектры РФЭС образцов: б – исходной МКЦ из древесины осины; 3,4 – сульфатированной МКЦ из древесины осины

Основные линии, присутствующие в спектрах соответствуют углероду и кислороду. В спектре образца МКЦ из соломы пшеницы также присутствует линия, соответствующая кремнию, вероятно входящему в состав исходной соломы пшеницы. Данные анализа атомного состава образцов МКЦ из соломы пшеницы и древесины осины приведены в таблице 1.

Таблица 1. Данные атомного состава поверхности образцов исходной и сульфатированной МКЦ

№	Образец	Состав, % (ат.)					
		C	O	S	Na	Si	Ca
а	МКЦ из соломы пшеницы	53,3	43,8	0	0	2,9	0
б	МКЦ из древесины осины	64,4	35,6	0	0	0	0
1	Сульфат МКЦ из соломы пшеницы	53,8	33,3	5,6	5,3	1,4	0,6
2	Пленка сульфата МКЦ из соломы пшеницы	52,4	34,4	4,0	5,1	1,8	2,3
3	Сульфат МКЦ из древесины осины	46,1	39,5	7,5	6,8	0	0
4	Пленка сульфата МКЦ из древесины осины	43,0	38,6	9,7	8,6	0	0

Основываясь на этих данных можно сказать, что исходные образцы МКЦ несколько отличаются по содержанию углерода и кислорода в поверхностном слое. На поверхности МКЦ из соломы пшеницы по сравнению с МКЦ из древесины осины содержится меньше углерода (соответственно 53,3 % (ат.) и 64,4 % (ат.)) и больше кислорода (соответственно 43,8 % (ат.) 35,6 % (ат.)).

Для изучения поверхностного слоя методом РФЭС использовали образцы натриевой соли сульфата целлюлозы в виде порошка и пленок. Сульфатирование МКЦ хлорсульфоновой кислотой в диоксане и последующее выделение сульфата МКЦ в виде натриевой соли приводит к введению сульфатных групп в структуру МКЦ, в связи с чем, в спектрах появляются соответствующие линии, отвечающие сере и натрию (соответственно 168 эВ и 1070 эВ) (рис. 3,4). На поверхности образцов сульфатированной МКЦ из соломы пшеницы, также присутствуют небольшие количества кремния и появляются следы кальция, вероятно входящего в состав исходной соломы пшеницы.

По данным РФЭС, содержание серы в поверхностном слое сульфатированной МКЦ из соломы пшеницы составляет 4,0-5,6 % (ат.), а сульфатированной МКЦ из древесины осины – 7,5-9,7 % (ат.). Содержание натрия на поверхности образцов стехиометрически соответствует содержанию серы.

РФЭС S2p линии серы. Для всех сульфатированных образцов рентгеновские фотоэлектронные спектры 2p линий серы имеют одинаковый вид (рис. 5,6).

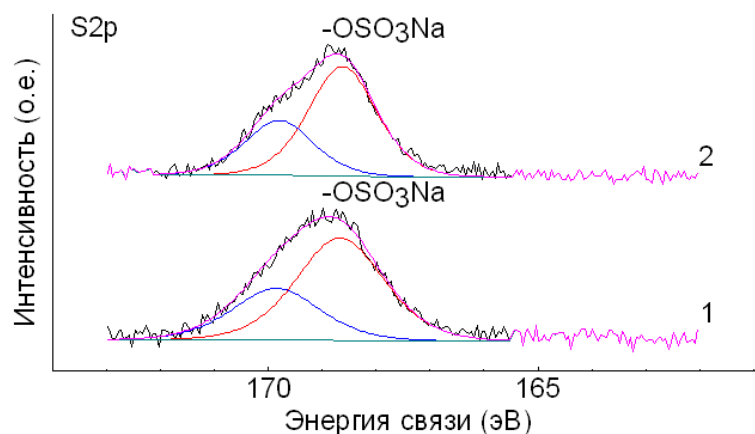


Рисунок 5. РФЭС спектры 2p линий серы сульфатированных образцов МКЦ из соломы пшеницы 1,2

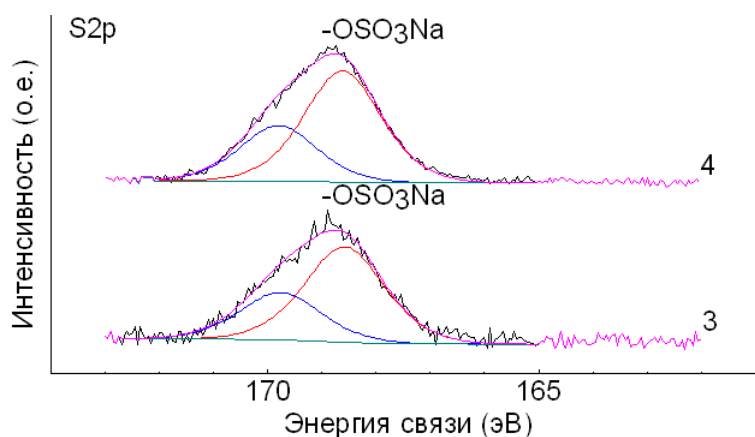


Рисунок 6. РФЭС спектры 2p линий серы сульфатированных образцов МКЦ из древесины осины 3,4

Вся интенсивность приходится на две компоненты дублета S2p_{3/2} и S2p_{1/2} с энергией связи 168,6-168,7 эВ, что соответствует шестивалентной сере связанной с кислородом, в данном случае это –OSO₃Na группы. Поскольку иных компонент в спектрах не наблюдается, правомерно предположить, что в пределах анализируемого слоя (порядка 2 нм) сера присутствует только в виде сульфатной формы.

Таким образом, данные РФЭС показывают, что при взаимодействии МКЦ с сульфатирующим агентом происходит введение сульфатной группы в структуру поверхностного слоя МКЦ.