

О.П.ШМАТЕНКО, канд. фармац. наук, доцент, В.О.ОРИДОРОГА, д-р фармац. наук, професор

Українська військово- медична академія

СТРУКТУРНІ ЗМІНИ В ЦЕЛЮЛОЗНИХ МАТЕРІАЛАХ У ХОДІ ЇХ ВЗАЄМОДІЇ З ГАЗОПОДІБНИМ ОКСИДОМ АЗОТУ (IV)

ПОВІДОМЛЕННЯ IV

Ключові слова: структурні зміни, оксид азоту (IV), бавовняні та віскозні матеріали, сорбція—хемосорбція, сновні зміни, побічні зміни, деструктивні зміни, растрова електронна мікроскопія, ІЧ-спектроскопія, деформація волокон, кристалічність

Як відмічалось у попередніх роботах авторів, при взаємодії бавовняної та віскозної целюлози (ІІ) з газоподібним оксидом азоту (ІV) відбуваються процеси специфічної сорбції—хемосорбції N_2O_4 з подальшим окисненням целюлозних кілець по $-C_6H_2OH$ -групах до $-C_6OON$ -груп. Okрім зазначених основних перетворень, також відбуваються і побічні — нітроетерифікація гідроксильних груп $-C^2$, $-C^3$ і $-C^6$ —атомів до $-ONO_2$ —груп. Крім того, спостерігаються деструктивні зміни як в макромолекулярній, так і в надмолекулярній структурі досліджуваних целюлозних матеріалів. Тому подальші дослідження спрямовано на вивчення цих змін.

Матеріали і методи дослідження

Для встановлення можливих структурних змін ми використовували різноманітні методи дослідження, зокрема: для вивчення макроструктури — растрову електронну мікроскопію; для вивчення надмолекулярної структури — ІЧ-спектроскопію, встановлення ступеня набухання, рентгенофазовий аналіз та ін.

У з'язку з тим, що об'єктами наших досліджень були марля бавовняна і віскозний трикотаж, наводимо характеристику волокон та їх складових.

Бавовняні волокна — це видовжені клітини завдовжки в середньому 25—45 мм, завтовшки — 15—25 мкм. У міру дозрівання стінки клітин потовщуються, серцевинний канал звужується, звивистість зменшується. Форма волокна визначає ступінь зрілості: сплющені, стрічкоподібна — у недозрілого; еліпсоподібна або кругла — у зрілого. Дозріле бавовняне волокно скручене навколо своєї поздовжньої осі, як зображене на мікрофотографіях 1 та 2 (м/ф 1—2). Кожне волокно має тонку (0,1 мкм), практично прозору первинну стінку, утворену восками і пектинами, та вторинну (1—6 мкм), яка складається на 95 % за масою з целюлози. При дослідженні цих волокон растровою електронною мікроскопією фактично вивчають вторинну стінку.

Віскозні волокна отримують хімічною переробкою деревини, основу якої становить целюлоза. При цьому отримують волокна очищеної гідратцелюлози зі ступенем полімеризації від 250—280 до 280—320, з яких формують тонкі текстильні нитки. Зразки бавовняної та віскозної целюлози обробляли газоподібним N_2O_4 при температурі 23 °C і атмосферному тиску, потім продували від надлишкової кількості сорбованого N_2O_4 , промивали водою очищеною і висушували до повітряно-сухого стану.

Дослідження поверхні вихідних і окиснених до різного вмісту карбоксильних груп (КГ) бавовняних та віскозних волокон проводили на скануючому електронному мікроскопі BN-300 при збільшенні від 290 до 1700. Вміст КГ визначали кальцій-ацетатним методом [3]. Отримані знімки представлені на м/ф 1—13.

Результати дослідження та їх обговорення

На м/ф 1 і 2 представлено поверхню вихідних зразків бавовняних волокон, на яких видимі дефекти практично відсутні. За зовнішнім виглядом — це сплющені стрічкоподібні утворення. При невеликих ступенях окиснення морфологічна картина волокон практично не змінюється, однак зі збільшенням вмісту КГ (м/ф 3–7) вторинна їх стінка починає деформаційно видозмінюватись: на її поверхні з'являються зморшкуваті ділянки (м/ф 3), поздовжні та поперечні тріщини, які при поступовому збільшенні кількості та розмірів, утворюють заглиблення завдовжки до кількох мікрон (м/ф 4–6), здуття і відшарування елементів структури (м/ф 7).

Морфологічна картина поверхні віскозних волокон має борозенчастий тип (м/ф 9); характер її змін у процесі окиснення приблизно такий самий, як і для бавовняних волокон. Спостерігається практична відсутність змін при незначних ступенях окиснення (5–7 % КГ) і значний прояв при вмісті КГ понад 11 % (м/ф 10, 11): руйнування окремих борозенок або їх згладжування, загинання окремих ділянок у вигляді пелюсток і навіть появи дірок (м/ф 11) внаслідок викришування міжфібрілярного матеріалу, як при абразивному стирянні.

У процесі окиснення віскозних матеріалів суттєво змінюється форма поперечного зразу утворюючих волокон. Як видно на м/ф 13, відбувається зменшення розмірів їх поперечного розтину і вторинної стінки, що, вірогідно, зумовлено зсіданням її мікрофібрілярної структури внаслідок релаксації внутрішніх напруг та взаємодії КГ з водою, при цьому вторинна стінка в площині розтину відповідно зменшується на 30–35 %, що має призводити до зміни фізико-механічних характеристик волокон і утворених ними матеріалів.

Таким чином, причиною збільшення ступеня деформації поверхні волокон є накопичення КГ. При цьому зміни поверхні виникають не в процесі окиснення, а на наступних стадіях (продування, промивання та сушіння) і є результатом механічної дії або опору хімічним процесам, які призводять до зміни структури хемосорбційного комплекс-продукту. Взаємодія утворених КГ з водою при промиванні відбувається з великою швидкістю, утворюється значна кількість Н-зв'язків, більш міцних, ніж у вихідній целюлозі, що сприяє зближенню та ущільненню макромолекул. Механічні зусилля, що при цьому виникають, настільки великі, що призводять до усадки волокон матеріала, який окиснюється, опір волокон приладу для фіксації целюлозного матеріалу призводить до деформації поверхні його волокон.

Таким чином, макроструктура досліджуваних волокон в ході їх окиснення N_2O_4 практично не змінюється; ступінь деформації поверхні залежить від механічного опору хімічним процесам та перебудови окисненого комплекс-продукту.

Для проведення ІЧ-спектральних досліджень зразки вихідних і окиснених до певного вмісту КГ целюлозних волокон готували таким чином: після окиснення їх промивали водою, висушували і подрібнювали до порошкоподібного стану, а потім відсіювали фракцію з розміром часток до 50 мікрон, 0,1 г відокремленої фракції запресовували з калію бромідом та знімали ІЧ-спектри в ділянці $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ($40000 - 400 \cdot 10^{-2} \text{ m}^{-1}$). Спектрограми були отримані на спектрографі фірми «Shimadzu» (Японія). Вони представлені на рис. 1 та 2, а в табл. 1 наведено віднесення смуг поглинання, що спостерігались, опрацьовані за даними [1, 2], та характеристика їх інтенсивності. З рис. 1 і 2 видно, що спектри вихідних зразків марлі та віскозного трикотажу, які містили кожний по 17 смуг поглинання, практично повторюють один одного. Єдиною їх відмінністю є деяка нечіткість окремих смуг у спектрі віскозного трикотажу, що пояснюється безладом у взаємодії між макромолекулярними ланцюгами, що є результатом взаємодії з N_2O_4 . Дійсно, ступінь кристалічності бавовняних волокон завжди була більшою, ніж для гідратцелюлозних волокон. У ході окиснення в обох целюлозних матеріалах



м/ф 1 – вихідний зразок бавовняних волокон
(х 290)



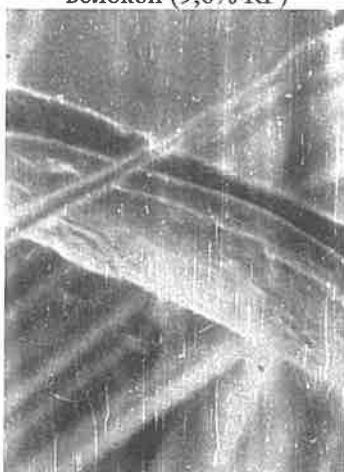
м/ф 2 – вихідний зразок бавовняних волокон (х 1600)



м/ф 3 – окиснений зразок бавовняних волокон (9,6% КГ)



м/ф 4 – окиснений зразок бавовняних волокон (14% КГ)



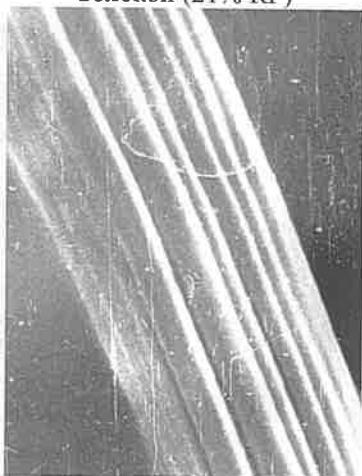
м/ф 5 – окиснений зразок бавовняних волокон (14% КГ)



м/ф 6 – окиснений зразок бавовняних волокон (21% КГ)



м/ф 7 – окиснений зразок бавовняних волокон (21% КГ)



м/ф 9 – вихідний зразок віскозних волокон (х1600)



м/ф 11 – окиснений зразок віскозних волокон (18% КГ)



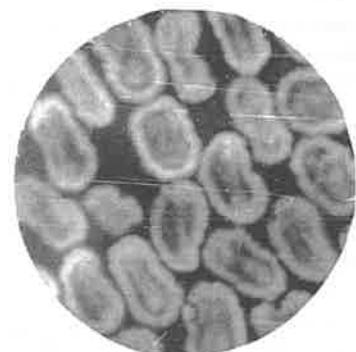
м/ф 8 – окиснений зразок бавовняних волокон (7,2% КГ)



м/ф 10 – окиснений зразок віскозних волокон (13% КГ)



м/ф 12 – поперечний зріз вихідних зразків віскозних волокон ($\times 400$)



м/ф 13 – поперечний зріз окиснених зразків віскозних волокон (7,5% КГ)

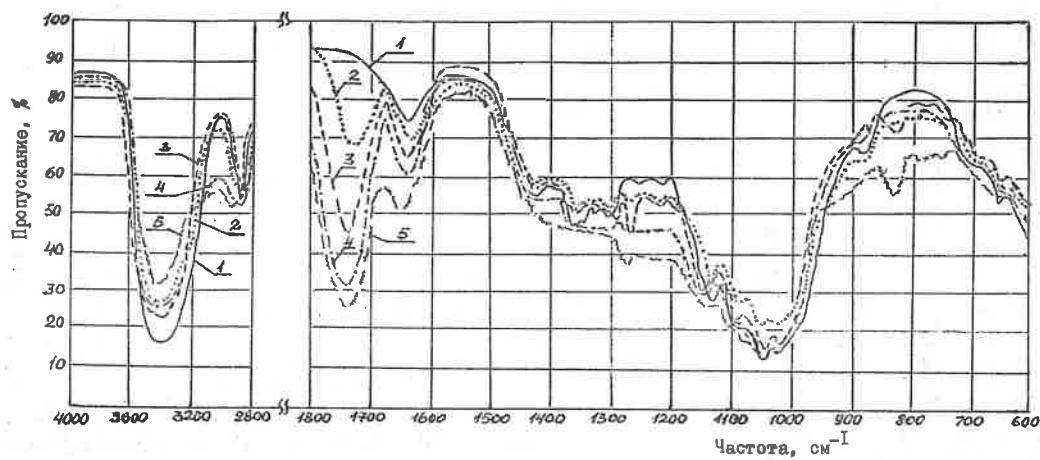


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідної бавовняної марлі (1) та окисненої (2 – з вмістом 2,8 % КГ; 3 – 7,0 % КГ; 4 – 12,0 % КГ; 5 – 19,3 % КГ) при температурі 50 °С і тиску 1,8 atm протягом відповідно 40, 90, 125, 210 хв

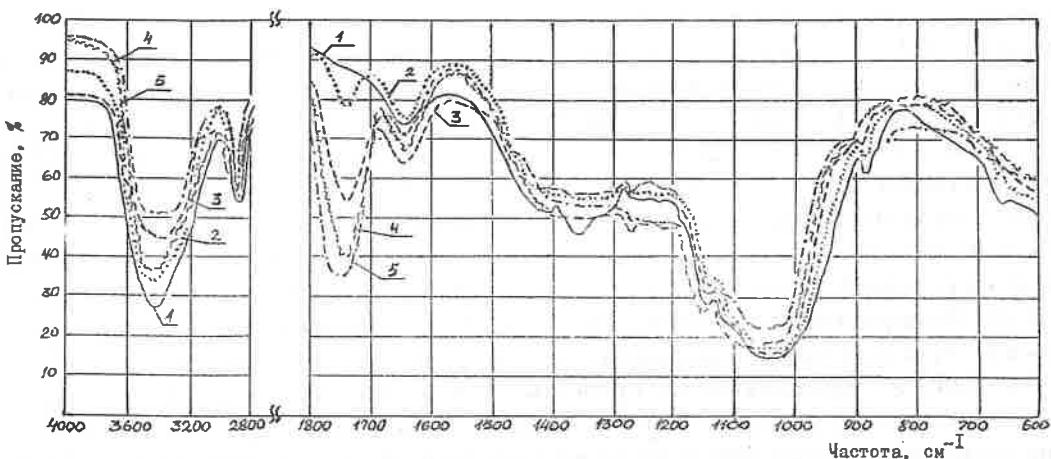


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідного віскозного трикотажу (1) і окисненого (2 – з вмістом 3,2 % КГ; 3 – 8,4 % КГ; 4 – 13,3 % КГ; 5 – 19,0 % КГ) при температурі 40 °С і тиску 1,2 atm протягом 15, 40, 120, 180 хв відповідно

з'являються два види нових функціональних угруповань – карбоксильні (смуга 1740 cm^{-1}) та нітroeфірні (смуги 850 і 1280 cm^{-1}). Інтенсивність цих смуг, а також смуги структурно-зв'язаної води при 1640 cm^{-1} зростає зі збільшенням вмісту КГ. Для інших смуг, за винятком смуги при 2900 cm^{-1} , інтенсивність якої не зміню-

Таблиця 1

Віднесення смуг поглинання і характеристика їх інтенсивності в ІЧ-спектрах вихідних зразків бавовняної марлі та віскозного трикотажу і зразків, окиснених N_2O_4

№ п\п	Хвильове число, cm^{-1}	Віднесення смуг за даними [1]	Характеристика смуг у спектрах			
			марлі	окисненої 19,3 % КГ	вихідної	окисненої 21,0 % КГ
1	3400	OH	D.c.	зниження на 30%	D.c.	зниження на 50%
2	2900	OH	C.	C.	C.	C.
3	1740	C=O	Немає	D.c.	Немає	D.c.
4	1640	H ₂ O	C.	D.c.	C.	D.c.
5	1420	(CH ₂) _n +(CH)	Ср.	М.в., зникає	Ср.	М.в., зникає
6	1372	(OH)+(CH)+(CH ₂)	Ср.	М.в., зникає	Ср.	М.в., зникає
7	1337	(OH)+(CH)	D.сл.	Немає	D.сл.	Немає
8	1315	(CH)	D.сл.	Немає	D.сл.	Немає
9	1280	ONO ₂	Немає	D.сл.	Немає	D.сл.
10	1205	(OH)+(CH)	Немає	Немає	Немає	Немає
11	1160	(OH)+(CH ₂)	D.сл.	Немає	D.сл.	Немає
12	1120	Кільце пир.	Ср.	Сл.	Ср.	Сл.
13	1060	C-O-C	Сл.	Немає	Сл.	Немає
14	1035	(C-C)+(C-OH)+(OH)+(CH)	Сл.	Немає	Сл.	Немає
15	970	C-O-C	Сл.	М.в.	Сл.	М.в.
16	898	(C-O-C)+(CH)	Ср.	Немає	Ср.	Немає
17	850	ONO ₂	Немає	Немає	Немає	Немає
18	667		Немає	Немає	Немає	Немає
19	630		D.сл.	Немає	D.сл.	Немає

D.c. — дуже сильна; c — сильна; ср. — середньо виражена; сл. — слабко виражена; д.сл. — дуже слабко виражена; м.в. — мало виражена.

ється, спостерігається зниження цього показника. Для основної смуги спектра при 3400 cm^{-1} , зумовленої OH-групами, зниження інтенсивності, у порівнянні з вихідним зразком, становить для бавовняних волокон 30 % і для віскозних — 45 % та пояснюється частковою витратою $-\text{CH}_2\text{OH}$ -груп на утворення КГ. Часткове зміщення її у довгохвильову ділянку і значне розширення свідчить про виникнення асоціативних міжмолекулярних енергетично більш насыщених H-зв'язків між КГ і OH-групами, які утворюються при промиванні комплекс-продукту водою.

З накопиченням КГ зникає чіткість більшості смуг, інтенсивність їх знижується, а смуги в середній частині спектра від 1450 до 1200 cm^{-1} практично зникають і на їх місці з'являється одна дифузійна смуга, аналіз якої для віднесення ускладнений. На нашу думку, ці зміни зумовлені деструктивними процесами в надмолекулярній структурі целюлозних матеріалів, у результаті чого знижується ступінь її упорядкованості (кристалічність). Для визначення подібних змін авторами [1, 4] рекомендовано використовувати відношення інтенсивностей смуг при 1372 і 2900 cm^{-1} , враховуючи, що для останньої вона не змінюється в різноманітних перетвореннях, а для першої — знижується. Якщо використовувати цей спосіб для аналізу отриманих спектрів, то зроблене вище припущення є правильним, оскільки інтенсивність смуги при 1372 cm^{-1} зі збільшенням ступеня окиснення зменшується. Водночас, оскільки при вмісті КГ 18—20 % ця смуга практично зникає, то запропонований спосіб може бути використаний лише для якісної характеристики ступеня кристалічності досліджуваних матеріалів.

Таким чином, ІЧ-спектральні дослідження довели, що в ході окиснення целюлозних матеріалів функціональний склад окисненого продукту не залежить від

умов процесу, при цьому відбуваються значні зміни в надмолекулярній структурі, внаслідок чого знижується упорядкованість її макромолекулярних ланцюгів.

В и с н о в к и

1. Макроструктура бавовняних та віскозних волокон при їх взаємодії з газоподібним N_2O_4 практично не змінюється; ступінь деформації їх поверхні залежить від механічного опору хімічним процесам та перебудови окисленого комплекс-продукту.

2. ІЧ-спектральне дослідження продуктів окиснення бавовняних і віскозних волокон газоподібним N_2O_4 свідчить, що при цьому відбуваються деструктивні зміни в надмолекулярній структурі целюлози, що призводить до зниження її кристалічності.

1. Ермоленко И.Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. — Минск: Изд-во АН БССР, 1978. — 291 с.
2. Жбанков Р.Г., Королевич М.В. Алгоритм расчета интенсивности полос в ИК-спектрах сложных молекул валентно-оптическим методом. — Минск: Наука и техника, 1987. — 28 с.
3. Сарыбаева Р.И., Шелохова А.С. Химия азотокислых эфиров целлюлозы. — Фрунзе: Илим, 1985. — 164 с.
4. Zimnitsky D.S., Yurkshtovich T.L., Bychkovsky P.M. // Journ. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. — 2004. — Vol. 42, №19. — P. 4785—4791.

Надійшла до редакції 22.10.2010.

A.P.Shmatenko, B.A.Oridoroga

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ В ХОДЕ ИХ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ С ГАЗООБРАЗНЫМ ОКСИДОМ АЗОТА (IV)

С о б щ е н и е IV

Ключевые слова: структурные изменения, оксид азота (IV), хлопковые и вискозные материалы, сорбция—хемосорбция, основные изменения, побочные изменения, деструктивные изменения, растровая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, деформация волокон, кристалличность

Представлены результаты исследования структуры хлопковых и вискозных волокон при их взаимодействии с газообразным оксидом азота (IV). Выявлено, что макроструктура волокон при этом практически не изменяется. ИК-спектральное исследование продуктов окисления хлопковых и вискозных волокон позволяет сделать выводы о деструктивных изменениях в надмолекулярной структуре целлюлозы, что приводит к снижению ее кристалличности.

A.P.Shmatenko, B.A.Oridoroga

STRUCTURAL CHANGES IN CELLULOSE MATERIALS DURING THEIR CO-OPERATING WITH GASEOUS OXIDE OF NITROGEN (IV)

Р е п о р т V

Key words: structural changes, nitric (IV) oxide, cotton and viscose materials, persorption-chemipersorption, basic changes, accessory changes, destructive changes, scanning electron microscopy, IR-spectroscopy, deformation of the fibers, crystallinity

S U M M A R Y

The results of research of structure of cotton and viscose fibres are presented at their co-operating with the gaseous oxide of nitrogen (IV). It is exposed, that the macrostructure of fibres here does not change practically. IR-spectral research of oxides cotton and viscose fibres allows to draw conclusion about destructive changes in the supermolecular structure of cellulose, that results in the decline of its crystallinity.