

Рекомендована д-м хім. наук, проф. В. П. Новіковим

УДК 615.273.5.014.4

ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ «СТАРІННЯ» МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЮЛОЗНИХ ПРЕПАРАТІВ

© О. П. Шматенко, В. О. Оридорога, В. В. Трохимчук

Українська військово-медична академія, Київ

Одеський державний медичний університет

Резюме: досліджено закономірності «старіння» монокарбоксилцелюлозних препаратів при зберіганні протягом 5 років при кімнатній температурі. Результати ІЧ-спектральних, термографічних та хімічних методів дослідження свідчать про окиснювальні перетворення із накопиченням карбоксильних та альдегідних груп. Зниження температурних максимумів, що відповідають процесам дегідратації, декарбонізації і розриву β-1,4-глікозидних зв'язків, зростання вмісту водорозчинної фракції, а також різке зменшення розривної міцності майже в 3 рази, підтверджує проходження деструктивних перетворень в досліджуваних препаратах.

Ключові слова: монокарбоксилцелюлозні препарати, ІЧ-спектроскопія, термографічні методи, дегідратація, декарбонізація, деструктивні перетворення.

Вступ. Відомо, що практично всі речовини в природі піддаються «старінню». Під цим процесом слід розуміти зміни речовин, що відбуваються самовільно або під впливом зовнішніх факторів, яких неможливо позбутись, та є результатом їх взаємодії з навколишнім середовищем. Перетворення, що при цьому спостерігаються, залежать як від внутрішніх факторів, зумовлених властивостями та структурою речовин окремих систем, так і від зовнішніх, що визначаються умовами навколишнього середовища (температура, вологість, освітлення тощо).

Згідно з відомостями, наведеними в роботах [1, 4-6], структура монокарбоксилцелюлозних (МКЦ) препаратів представлена піранозними кільцями, що містять карбоксильні (КГ), альдегідні (АГ) та нітроефірні групи, з'єднаними β-1,4-глікозидними зв'язками. Можливо припустити, що причинами «старіння» досліджуваних препаратів будуть перетворення перерахованих вище угруповань, при чому вони можуть бути взаємопов'язаними, що ускладнює механізми їх проходження.

Методи дослідження. Об'єктами дослідження були зразки бавовняної марлі та віскозних бинтів, оброблені газоподібним оксидом азоту (IV) при температурі 23 °С і атмосферному тиску до вмісту КГ 16-22 ваг.%, очищені від надлишку сорбованого оксиду азоту промиванням водою.

Оксид азоту (IV) являв собою рівноважну суміш $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$.

Упаковка при дослідженні загальних закономірностей старіння являла собою скляні флакони, закриті гумовими пробками і алюмінієвими ковпачками під обкатку. Зберігання зразків

препаратів проводили протягом 5 років при кімнатній температурі.

ІЧ-спектроскопію здійснювали наступним чином: порошок дослідних зразків, подрібнених до частинок розміром 50 мкм, пресували в таблетки з калію бромідом, спектр знімали в області 4000-400 cm^{-1} за допомогою спектрографа фірми «Skinradzu», Японія.

Диференційно-термографічний аналіз зразків здійснювали, використовуючи дериватограф системи Ф. Паулік, Ф. Ердеї фірми «МOM», Угорщина, за наступною методикою: наважки матеріалів, подрібнених до порошку, поміщали до тигля і нагрівали зі швидкістю 4 °/хв до 600 °С (еталон – прожарений при 1200 °С алюмінію оксид).

Вміст КГ визначали кальцій-ацетатним методом, вміст АГ – методом йодометрії, зв'язаного азоту (ЗА) – методом Деварда-К'ельдаля [7].

Результати й обговорення. Спостереження свідчать, що при тривалому зберіганні в герметичному упакуванні обидва зразки поступово змінюють колір від білого до буро-коричневого, втрачають механічну міцність та набувають специфічного запаху.

Аналіз ІЧ-спектрів зразків марлі бавовняної, обробленої газоподібним оксидом азоту (IV), наведених на рисунку 1, дозволяє зробити висновки про збереження характеру спектра. Отже, при «старінні» не виникають нові функціональні угруповання, разом з тим змінюється інтенсивність смуги при 1740 cm^{-1} , що належить, за даними І. Н. Ермоленка та Р. Г. Жбанкова, до поглинання =C=O-груп, які належать КГ і АГ [2, 3]. Аналогічні зміни спостерігаються в спектрі

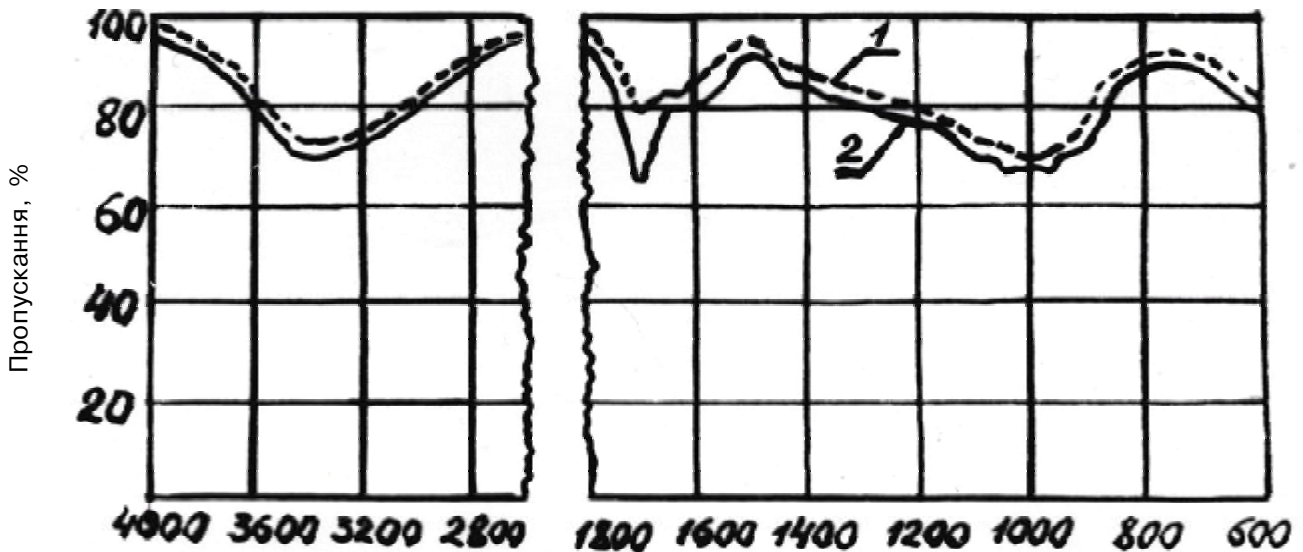


Рис. 1. ІЧ-спектри зразків марлі бавовняної, обробленої газоподібним оксидом азоту (IV), свіжоприготовленої (спектр 1) і зразків, що зберігались протягом 5 років при кімнатній температурі (спектр 2).

оброблених газоподібним оксидом азоту (IV) зразків віскозних бинтів, що зберігались в тих же умовах, що дозволяє вважати, що «старіння» МКЦ-препаратів супроводжується окиснювальними перетвореннями з накопиченням КГ та АГ.

На рисунку 2 наведені термограми оброблених газоподібним оксидом азоту (IV) зразків марлі бавовняної свіжоприготовленої (пунк-

тирні криві) та марлі, що зберігалась 5 років при кімнатній температурі (суцільні криві). Як видно за кривими зміни температури (Т) та її диференційній кривій (ДТА), в зразках, що піддавались «старінню», температурні максимуми всіх перетворень, в тому числі і десорбції води (при 120°C), декарбонізації (при 175°C), внутрішньомолекулярної дегідратації (при 190°C) та розриву β-1,4-зв'язків між кільцями

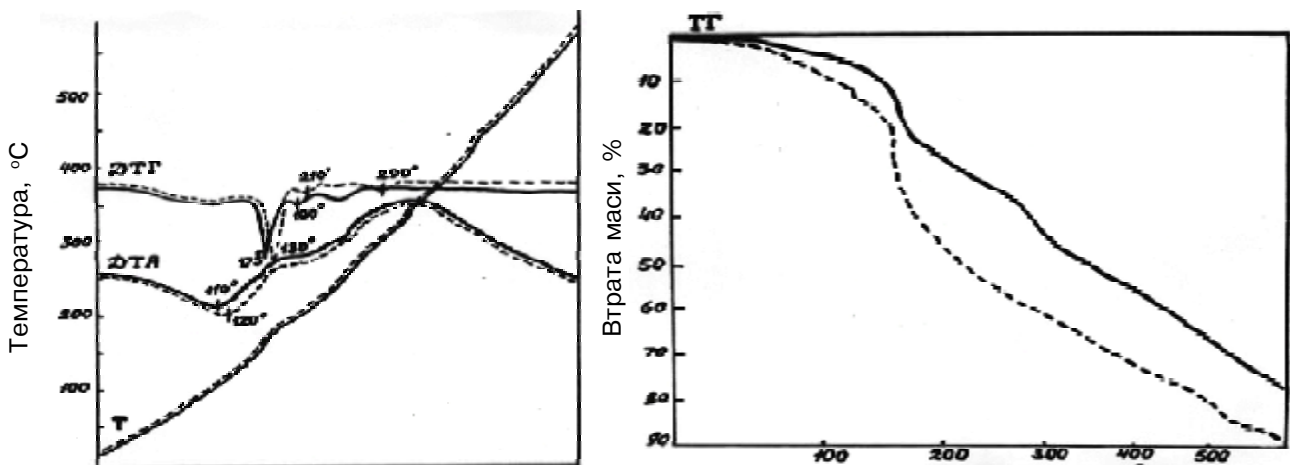


Рис. 2. Термограми зразків марлі бавовняної, обробленої газоподібним оксидом азоту (IV), свіжоприготовленої (пунктирні криві) та зразків, які зберігались протягом 5 років при кімнатній температурі (суцільні криві).

(при 220°C), зниженні порівняно з перетвореннями у свіжовиготовлених зразках – 120°C, 180°C, 210°C та 290°C відповідно. Зниження температурних максимумів перетворень, що спостерігаються, може пояснюватись частковим руйнуванням та розпушенням надмолекуляр-

ної і молекулярної структури МКЦ, внаслідок розриву частини міжмолекулярних Н-зв'язків, також т β-1,4- зв'язків зі зниженням ступеня полімеризації (СП), що підтверджується збільшенням кількості водорозчинних фракцій в процесі «старіння» (рис. 3, кр. 5).

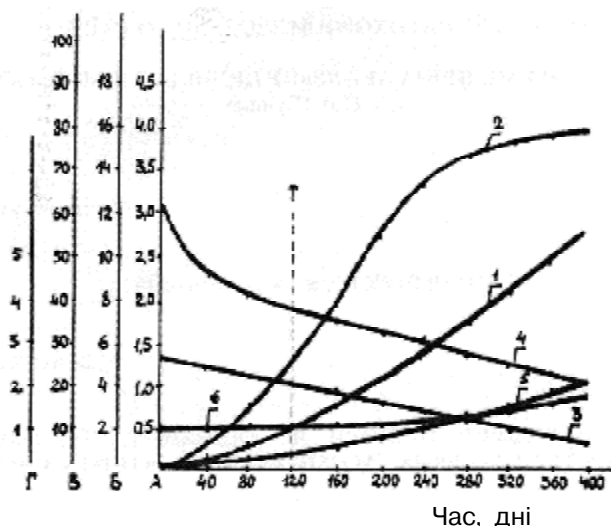


Рис. 3. Динаміка змін основних типових показників МКЦ-препаратів при зберіганні: шкала А – зміна концентрацій, моль, % (КГ – крива 1, АГ – крива 2, ЗА – крива 3); шкала Б – значення розривної міцності, кгс (крива 4); шкала В – вміст водорозчинних фракцій, % (крива 5); шкала Г – кольоровість, бали (крива 6).

Привертає увагу, що крива зміни маси свіжо-приготовлених зразків (кр. ТГ пунктиром) має більш крутий хід, порівняно з такою ж кривою для зразків, що зберігались протягом тривалого часу (кр. ТГ суцільна), особливо на стадіях, які відповідають процесам дегідратації та декарбонізації. Це, вірогідно, є наслідком часткової дегідратації МКЦ в процесі зберігання (рисунки 4, кр. 1), а також можливого процесу осмолювання (карамелізації), проходження якого спостерігається як при зберіганні, так і при нагріванні під час досліджень, внаслідок менш жорсткої структури зразків, що зістарились.

Таким чином, результати термографічних досліджень свідчать, що при «старінні» в значному ступені відбуваються деструктивні процеси.

На рисунку 3 наведено типові криві зміни вмісту КГ (кр. 1), АГ (кр. 2), ЗА (кр. 3), водорозчинної фракції (кр. 5), а також зміни розривної міцності (РМ) (кр. 4) і кольору (кр. 6) зразків марлі бавовняної, оброблених газоподібним оксидом азоту (IV), упакованих в скляні флакони при зберіганні 400 діб в умовах кімнатної температури. Як видно з рисунка, з часом в зразках зростає вміст КГ, АГ, водорозчинних фракцій та зменшується вміст ЗА. Швидкість зміни їх вмісту в таких умовах мало залежить від часу зберігання зразків, а РМ, порівняно з вихідним значенням, знижується майже в 3 рази; збільшується також інтенсивність кольору зразків, досягаючи за умовною шкалою кольоровості значення двох балів. Отримані результати свідчать про те, що в МКЦ-препаратах при зберіганні протікають окиснювальні процеси, що підтверджується зростанням вмісту КГ і АГ. Одночасно відбуваються деструктивні перетворення, наявність яких засвідчується зниженням температурних максимумів, що відповідають процесам дегідратації, декарбонізації та розриву β -1,4-глікозидних

зв'язків, а також підтверджується різким падінням РМ та зростанням вмісту водорозчинної фракції. Привертає увагу той факт, що накопичення АГ відбувається значно швидше, ніж накопичення КГ, тоді як при окисненні целюлози основним результатом є накопичення КГ (вмісту КГ 16-24 ваг.% відповідає 0,2-0,5 ваг.% АГ).

Відсутність точок перетину кр. АГ і КГ, постійне зростання кр. АГ свідчить, що утворення АГ не є проміжною стадією утворення КГ, тобто ці процеси не консекутивні, а паралельні.

Хід кривих накопичення АГ та КГ свідчить про поступове прискорення цих процесів, що може бути свідченням накопичення при «старінні» продуктів, які каталізують вищезначені процеси. Таким продуктом може бути кислота азотна, утворена при гідролізі нітроєфірних угруповань, що підтверджується зниженням вмісту в препаратах ЗА.

Період різкого зростання швидкості накопичення АГ практично збігається з періодом швидкого падіння РМ, що є опосередкованим показником проходження деструктивних процесів (період, умовно позначений знаком Т). В наступний період швидкості накопичення АГ та падіння РМ практично постійні, поки РМ не досягне нульового значення – зразок самовільно розпадається в порошок. Такий збіг характеру кривих дає підстави припустити, що накопичення АГ є наслідком не лише окиснювальних процесів, але і гідролітичного розщеплення за β -1, 4-глікозидними зв'язками та піранозними кільцями. Це припущення узгоджується з характером ходу кривих АГ, РМ та ЗА, а також з фактом участі води в окиснювальних деструктивних процесах.

Зміни, що відбуваються в зразках віскозних бинтів, оброблених газоподібним оксидом азоту (IV), а також в обох зразках при більш низьких температурах аналогічні, але проходять значно повільніше, а тому менш виразні.

Висновки. Проведені дослідження свідчать, що при «старінні» МКЦ-препаратів значною мірою проходять деструктивні окислювальні процеси, які призводять до накопичення КГ і АГ. Звертає на себе увагу той факт, що накопичення АГ відбувається значно швидше, ніж накопи-

чення КГ. Отримані результати дозволяють припустити, що поступове прискорення цих процесів обумовлено накопиченням при «старінні» продуктів, що каталізують дані процеси, наприклад, кислоти азотної, утвореної при гідролізі нітроефірних угруповань.

Література

1. Гальбрайх Л. С. Целлюлоза и её производные // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 11. – С. 47-53.
2. Ермоленко И. Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. – Минск: АН БССР, 1978. – 291 с.
3. 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.
4. Ирклей В. М., Клейнер Ю. Я., Вавринюк О. С. Кинетика деструкции целлюлозы в щелочной среде //

Химические волокна. – 2005. – № 6. – С. 32-37.

5. Панов В. П., Жбанков Р. Г. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в углеводах. – Минск: Наука и техника, 1988. – 135 с.

6. Юркштович Н. К., Чеховский А. К., Голуб Н. В., Капуцкий Ф. Н. Влияние структурной и химической модификации целлюлозного волокна оксидом азота (IV) на физико-механические свойства // Высокмолекулярные соединения. – 2003. – № 45(5). – С. 773 – 778.

7. Doree C. (1977) The methods of cellulose chem. Charman a Halln., 283 p.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ «СТАРЕНИЯ» МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПРЕПАРАТОВ

А. П. Шматенко, В. А. Оридорога, В. В. Трохимчук

*Украинская военно-медицинская академия, Киев
Одесский государственный медицинский университет*

Резюме: изучены закономерности «старения» монокарбоксилцеллюлозных препаратов при хранении на протяжении 5 лет при комнатной температуре. Результаты ИК-спектральных, термографических и химических методов исследования свидетельствуют об окислительных превращениях с накоплением карбоксильных и альдегидных групп. Снижение температурных максимумов, соответствующих процессам дегидратации, декарбонизации и разрыва β -1,4-гликозидных связей, возрастание содержания водорастворимой фракции, а также резкое падение разрывной прочности почти в 3 раза, подтверждает протекание деструктивных превращений в изучаемых препаратах.

Ключевые слова: монокарбоксилцеллюлозные препараты, ИК-спектроскопия, термографические методы, дегидратация, декарбонизация, деструктивные превращения.

COMMON REGULARITIES OF “AGEING” OF MONOCARBOXYLCELLULOSE PREPARATIONS

O. P. Shmatenko, V. O. Orydoroha, V. V. Trohymchuk

*Ukrainian Military and Medical Academy, Kyiv
Odessa State Medical University*

Summary: laws of “ageing” of monocarboxylcellulose preparations have been studied at storage throughout 5 years at a room temperature. Results of IR-spectral, thermographic and chemical methods of research testify to oxidising transformations with accumulation carboxylic and aldehyde groups. Decrease in the temperature maxima corresponding to processes dehydration, decarbonization and rupture β -1,4-glucoside connections, increase of the maintenance of water-soluble fraction, and also sharp falling of explosive durability almost in 3 times, confirms course of destructive transformations in studied preparations.

Key words: monocarboxylcellulose preparations, IR-spectroscopy, thermographic methods, dehydration, decarbonization, destructive transformations.