

В.О. Оридорога¹, В.В. Трохимчук¹, О.П. Шматенко²

ТЕРМОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЮЛОЗИ, ОТРИМАНИХ ПРИ ПІДВИЩЕНИХ ТИСКУ Й ТЕМПЕРАТУРИ

¹Українська військово-медична академія, м. Київ,

²Одеський державний медичний університет

Ключові слова: монокарбоксилцелюлоза, термографічний аналіз, окислення, піроліз, термічна деструкція, термостійкість.

Ключевые слова: монокарбоксилцеллюлоза, термографический анализ, окисление, пиролиз, термическая деструкция, термостойчивость.

Key words: monocarboxylcellulose, thermograph analysis, oxidation, pyrolysis, thermal degradation, thermostability.

Проведено термографічні дослідження зразків монокарбоксилцелюлози з вмістом карбоксильних груп від 3,5 до 18%. Отримані результати дозволили зафіксувати процеси ендотермічного й екзотермічного видалення води, а також термічної деструкції першого та другого порядків. Встановлено, що збільшення ступеня окислення більше 9,6% призводить до аморфізації, що знижує термостійкість зразків монокарбоксилцелюлози.

Проведены термографические исследования образцов монокарбоксилцеллюлозы, содержащих от 3,5 до 18% карбоксильных групп. Полученные результаты позволили зафиксировать процессы эндотермического и экзотермического удаления воды, а также термической деструкции первого и второго порядков. Установлено, что увеличение степени окисления более 9,6% приводит к аморфизации, что снижает термостойчивость образцов монокарбоксилцеллюлозы.

The thermograph reseaches of monocarboxylcellulose samples, containing from 3,5 to 18% carboxyl groups, are carried out. The obtained results made it possible to fix the flow of the processes of endothermic and exothermic drainage, and also thermal degradation of the first and second orders. It was determined that the rise of the oxidation degree more than 9,6% causes amorphization, which reduces the thermostability of monocarboxylcellulose samles.

Сучасною тенденцією розвитку ринку перев'язувальних засобів є все ширше застосування модифікованих матеріалів на основі целюлози та віскози [1]. До перспективних перев'язувальних матеріалів належать і окисленні похідні целюлози, зокрема монокарбоксилцелюлоза (МКЦ), засобом з якої притаманна гемостатична дія у поєднанні зі здатністю до розсмоктування [3]. У попередніх дослідженнях [6] встановлено, перев'язувальні засоби на основі МКЦ можна отримувати окисленням целюлозних матеріалів газоподібним оксидом азоту (IV). Цей процес проходить у дві стадії: 1) сорбція оксиду азоту целюлозою з утворенням хемосорбційного комплексу, всередині якого відбувається друга стадія – окислення $-C^6H_2OH$ -угруповань елементарних ланок до $-C^6OON$ -груп (карбоксильних груп (КГ)) [7]. Термографічне дослідження зразків МКЦ, отриманих при взаємодії вихідної целюлози з оксидом азоту (IV), дозволить оцінити ступінь деструктивних перетворень, що мають місце в процесі окислення. Одночасно з ІЧ-спектроскопією, рентгенофазовим вивченням та іншими методами термографічні дослідження доповнюють загальну картину змін, що відбуваються в структурі целюлози при утворенні МКЦ. Зміни максимумів температур піролізу на основних його етапах [2] свідчать про процеси, що проходять у зразках, а вони – про зміни надмолекулярної структури похідних целюлози.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У якості об'єктів дослідження використано зразки вихідних целюлозних матеріалів – серветок з марлі медичної відповідно до ДСТУ 9412-93, а також зразки МКЦ, отримані при взаємодії оксиду азоту (IV) і целюлози при температурі

40°C і тиску 1,8 ата, ступінь окислення яких становила 3,5; 5,6; 9,6; 13,6 та 18% КГ, що відповідає 0,13; 0,21; 0,38; 0,54 та 0,79 молей КГ на моль глюкопіранозного кільця (м КГ/м ГПК), отримані за 15, 30, 40, 60 і 120 хв окислення.

Оксид азоту (IV) використано згідно ГОСТ В 17056-72. Речовина являє собою рівноважну суміш $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$.

Для проведення дослідження зразки подрібнювали до порошкоподібного стану, просіювали крізь сито з діаметром отворів 250 мкм та поміщали в платиновий тигель дериватографа системи Ф. Паулік, Л. Паулік, Ф. Ердеї фірми МОМ (Угорщина).

Методика диференційно-термічного і диференційно-термогравіметричного аналізу наступна: наважки зразків МКЦ в платиновому тиглі нагрівали зі швидкістю 4°C/хв до 600°C, використовуючи при цьому в якості еталону оксид алюмінію (III), прожарений при температурі 1200°C. Отримані термограми оцінювали за характером та інтенсивністю максимумів термічних перетворень за кривими зміни температури (Т) і ваги (ТГ), а також їх диференційних кривих (ДТА) і (ДТГ) відповідно. При віднесенні максимумів і визначенні певних перетворень у ході піролізу целюлози керувались відомостями, наведеними в роботах [2,4].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Отримані термограми представлено на рис. 1. Як видно на термограмі вихідної целюлози (кр. 1, рис. 1), розрізняють наступні процеси, визначені за даними [2,4]:

- 1) ендотермічне видалення сорбованої води в межах 50–150°C;
- 2) екзотермічне видалення води в межах 160–190°C;

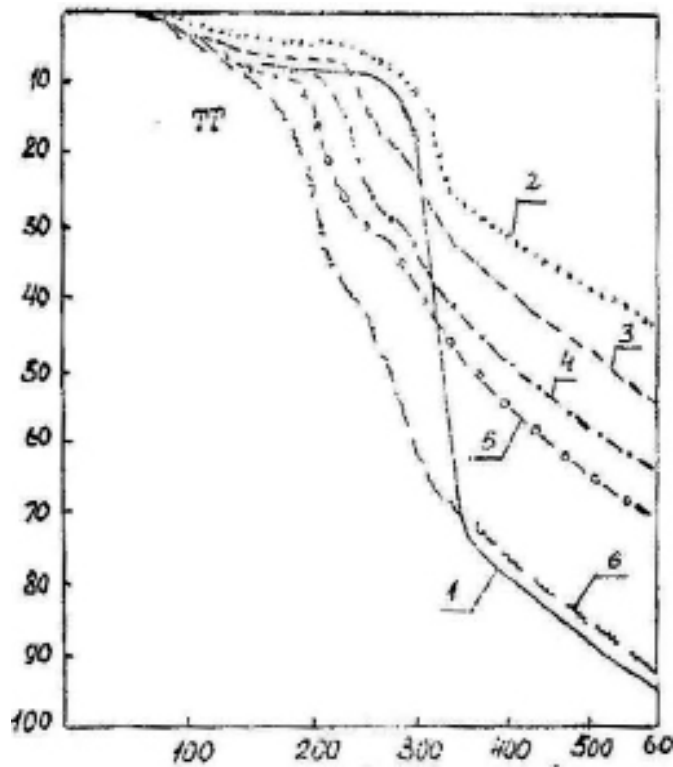
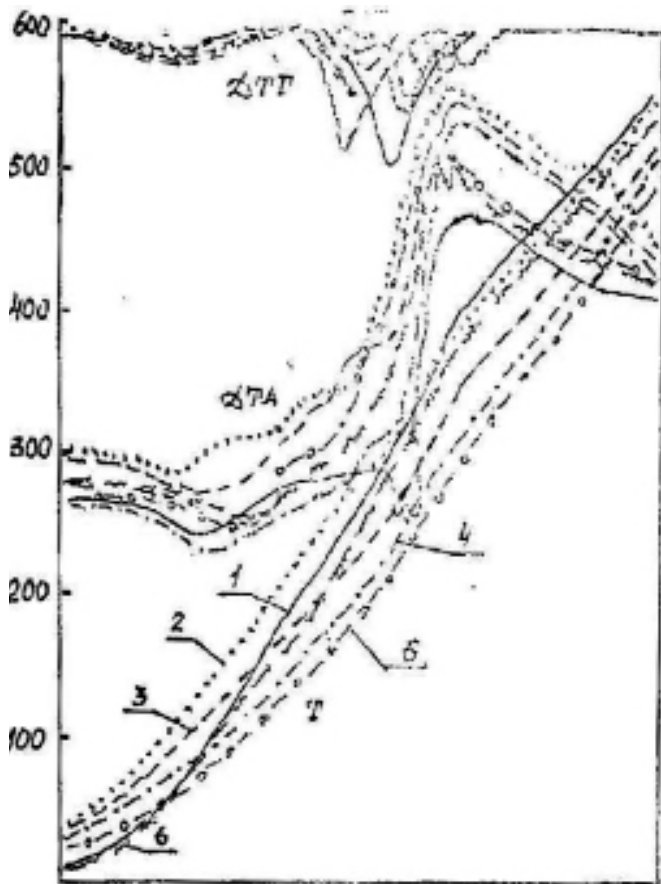


Рис. 1. Термограми зразків марлі вихідної (1) та окисленої до 3,5% (2); 5,6% (3); 9,6% (4), 13% (5) та 18% (6) КГ.

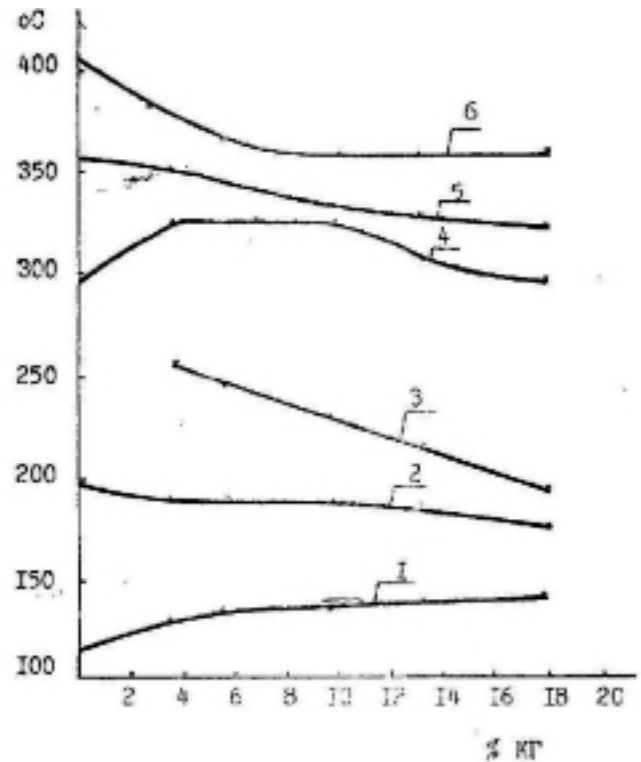


Рис. 2. Характер змін максимумів термічних перетворень в зразках МКЦ, що містять різну кількість КГ: 1 – видалення сорбованої води; 2 – внутрішньомолекулярна дегідратація; 3 – декарбосиловання; 4 – термодеструкція 1-го порядку; 5 – термодеструкція 2-го порядку; 6 – повна деструкція.

3) екзотермічна деструкція 1 порядку в межах 280–345°C, пов'язана зі швидким газовиділенням, в ході якої відбувається розрив зв'язків β -1-4-, -C-O-, -C-C- та ін.;

4) термічна деструкція 2 порядку спостерігається при температурі вище 400°C і зумовлюється проходженням процесів, що призводять до повної деструкції целюлози, ароматизації і графітізації продуктів, утворених при цьому.

На термограмах МКЦ (кр. 2–6, рис. 1) також спостерігаються 1 та 2 процеси; при проходженні останнього з'являється екзотермічний максимум процесу декарбосиловання; мінімум, що характеризує його на кривій ДТТ, зі збільшенням ступеня окислення, поглиблюється в бік низьких температур. Як видно з рис. 2, (кр. 3) побудованого за максимумами кривих ДТА, зміщення температур цього мінімуму, в залежності від ступеня окислення, має прямо-лінійний характер і описується рівнянням:

$$ДТТ_{\min} = 269 - 4,7 \cdot C,$$

де C – вміст КГ, що знаходиться в межах $2\% < C < 18\%$.

Отже, підставляючи в це рівняння відомий вміст КГ, можна визначити температуру, за якої буде спостерігатись мінімум декарбосиловання на кр. ДТТ і почнеться наступна за ним деструкція 1 порядку.

З рис. 2 видно, що для зразків МКЦ з вмістом КГ 3,5–9,6% термічна деструкція 1 порядку (кр. 4) починається при майже однакових температурах, але більш низьких, ніж для вихідної целюлози. Поява плато на кр. 4 може свідчити про значне ущільнення надмолекулярної структури цих зразків, що є



результатом окислення і, вірогідніше за все, відбувається за рахунок утворення міцних Н-зв'язків нового типу між утвореними КГ та ОН-групами елементарних кілець целюлози. Проведені раніше ІЧ-спектральні дослідження та результати рентгенофазового аналізу підтверджують це припущення. Подальше збільшення ступеня окислення призводить до розрихлення (аморфізації) целюлозного матеріалу і зниження температури початку термічної деструкції 1 порядку. Ці експериментальні дані мають особливе значення і знаходять підтвердження при дослідженні процесів набухання окислених целюлозних матеріалів у воді, зміни їх відносного подовження та розривної міцності від ступеня окислення [5].

По завершенню деструкції 1 порядку починається процес деструкції 2 порядку, що, судячи з тангенсу кута нахилу кривої ТГ в даному проміжку температур, відбувається типово для всіх зразків МКЦ та наближається до такої у вихідної целюлози.

Аналогічні за характером і температурними межами термічні перетворення проходять і у зразках гідратцелюлозних окислених (віскозних) матеріалів, отриманих при підвищених значеннях температури і тиску, а також при атмосферному тиску і температурі 23°C.

ВИСНОВКИ

У результаті термографічних досліджень встановлено, що при вмісті в МКЦ від 3 до 9,6% КГ має місце ущільнення її надмолекулярної структури; подальше збільшення ступеня

окислення призводить до аморфізації, що знижує термостійкість зразків. Отримані результати узгоджуються з результатами ІЧ-спектральних і рентгеноструктурних досліджень МКЦ.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Бабичева Е.* Обзор рынка перевязочных средств Украины за 1 полугодие 2007 года / *Е. Бабичева* // Провизор. – 2007. – №24. – С. 20–22.
2. *Берестнев В.А.* Макроструктура волокон и элементарных нитей и особенности их разрушения / *Берестнев В.А., Флексер Л.А., Лукьянова Л.М.* – М.: Легк. и пищев. пром., 1982. – 248 с.
3. *Бледнов А.В.* Перспективные направления в разработке новых перевязочных средств / *А.В. Бледнов* // Новости хирургии. – 2006. – Т.14, №1. – С. 9–19.
4. *Бобровский А.П.* Декристаллизация и деполимеризация природной целлюлозы под действием окислов азота / *А.П. Бобровский, Е.В. Герт, Ф.Н. Капуцкий* // Вестник Белорус. Унив. Сер. 2. – 1980. – №1. – С. 22–26.
5. *Гальбрайт Л.С.* Целлюлоза и ее производные / *Л.С. Гальбрайт* // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №11. – С. 47–53.
6. *Оридорога В.О.* Основні закономірності взаємодії газоподібного оксиду азоту (IV) з целюлозними матеріалами при отриманні монокарбоксицелюлозних гемостатичних препаратів / *В.О. Оридорога, О.П. Шматенко, Р.Л. Прутула Р.Л.* [та ін.] // Фармац. журн. – 2009. – №4. – С. 90–93.
7. *Шматенко О.П.* Дослідження впливу температури і тиску на окислення целюлозних матеріалів газоподібним оксидом азоту (IV) / *О.П. Шматенко, В.О. Оридорога* // Фармац. журн. – 2010. – №3. – С. 37–41.

Відомості про авторів:

Шматенко О.П., к. фарм. н., доцент, начальник каф. військової фармації Української військово-медичної академії.

Оридорога В.О., д. фарм. н., професор, доцент каф. військової фармації Української військово-медичної академії.

Трохимчук В.В., д. фарм. н., професор, зав. каф. організації та управління фармацією ОДМУ.

Адреса для листування:

Шматенко Олександр Петрович. 04213, м. Київ, просп. Героїв Сталінграду, буд. 64/56, кв. 82.

Тел.: (044) 248 10 92.

E-mail: ruslanvf@ukr.net

Рецензенты: проф. С.И. Коваленко

проф. Л.Л. Давтян

Поступила в редакцию 16.11.2010 г.