

УДК 541.64:547.458.81

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА ОКСИДОМ АЗОТА (IV) НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2003 г. Н. К. Юркштович, А. К. Чеховский, Н. В. Голуб, Ф. Н. Капуцкий

Учреждение Белорусского государственного университета  
“Научно-исследовательский институт физико-химических проблем”  
220080 Минск, ул. Ленинградская, 14

Поступила в редакцию 08.08.2002 г.  
Принята в печать 24.12.2002 г.

Изучено влияние воздействия растворов оксида азота (IV) в  $\text{CCl}_4$  различной концентрации на изменение содержания карбоксильных групп, структуры, механических свойств и устойчивости вискозных кордных и хлопковых нитей в фосфатном буферном растворе ( $\text{pH } 7.5$ ). Установлено, что разрывное напряжение, устойчивость к гидролизу окисленных целлюлозных нитей зависит от степени их окисления и структурной упорядоченности. Удовлетворительными механической прочностью и устойчивостью к гидролизу в фосфатном буфере обладают вискозные кордные нити, окисленные при  $289 \pm 1$  К 5%-ным раствором  $\text{N}_2\text{O}_4$  в  $\text{CCl}_4$  и содержащие до 1.5% групп  $\text{COOH}$ .

Известно, что в процессе окисления целлюлозы оксидом азота (IV) изменяются не только ее химические, физико-механические, но и медико-биологические свойства. Окисленная оксидом азота (IV) целлюлоза – монокарбоксилцеллюлоза (МКЦ) способна рассасываться в тканях организма, стимулировать рост грануляционной ткани, обладает гемостатическим, бактерицидным действием. Совокупность физико-химических, механических и медико-биологических свойств и многообразие физических форм МКЦ явились основанием для разработки на ее основе пролонгированных лекарственных препаратов широкого спектра терапевтического действия [1, 2], хирургического шовного материала [3]. Однако широкому внедрению рассасывающихся нитей на основе МКЦ в хирургическую практику препятствует недостаточная механическая прочность и высокая скорость биодеградации в организме.

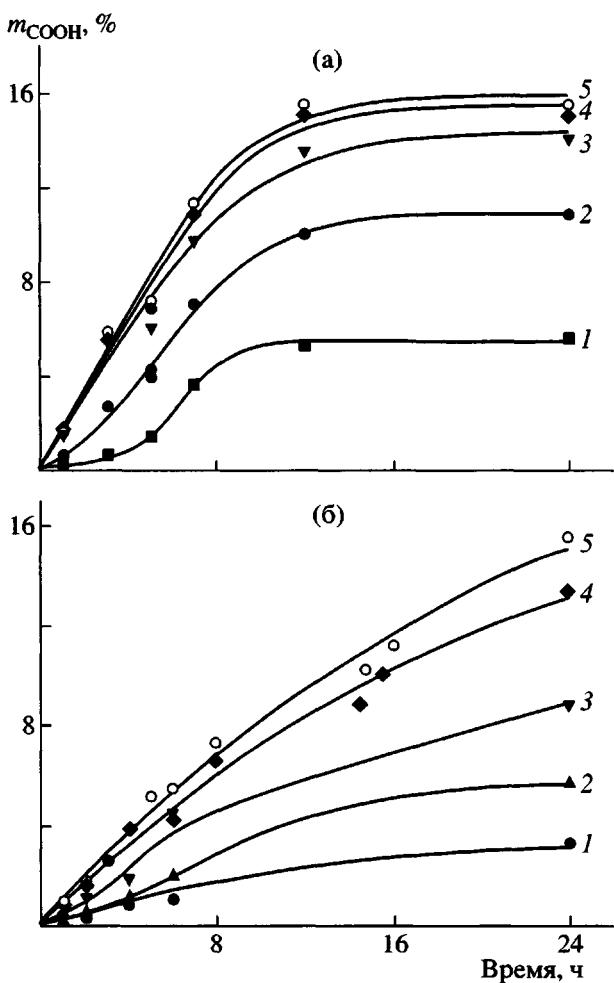
Механические свойства нитей МКЦ и скорость биодеградации в организме зависят от содержания в их составе карбоксильных групп и условий окисления [3, 4]. Минимальное падение механической прочности нитей из МКЦ происходит в случае проведения процесса окисления раствор-

рами оксида азота (IV) в органических растворителях (тетрахлорметан, трихлорфторметан и т.д.) при  $-11\dots+21^\circ\text{C}$  [4]. Нити, полученные таким образом, теряют свою прочность в тканях организма в течение примерно 5 дней. Детальных данных о влиянии состава окисляющей смеси на механическую прочность окисленных нитей в работе [4] не приводится.

В данной работе ставилась цель – определить оптимальный состав растворов  $\text{N}_2\text{O}_4\text{--CCl}_4$ , при котором достигаются минимальные потери механической прочности окисленных вискозных и хлопковых нитей и скорости изменения их разрывной нагрузки *in vitro*. Изучено влияние концентрации оксида азота (IV) в тетрахлорметане на содержание карбоксильных групп, структуру, разрывную прочность в сухом виде, узле, устойчивость окисленных целлюлозных нитей в фосфатном буферном растворе.

Следует отметить, что темп падения разрывной нагрузки окисленных оксидом азота (IV) целлюлозных нитей в фосфатном буферном растворе при  $\text{pH } 7.4\text{--}7.5$  и температуре 310 К является экспресс методом оценки скорости их биодеградации [4, 5].

E-mail: yurkshtovich@tut.by (Юркштович Николай Константинович).



**Рис. 1.** Зависимость содержания карбоксильных групп в вискозных (а) и хлопковых волокнах (б) от продолжительности окисления. Концентрация раствора  $N_2O_4$  в  $CCl_4$  5 (1), 10 (2), 20 (3), 25 (4) и 30% (5).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МКЦ получали окислением целлюлозы в виде хлопковых ( $d = 0.62 \pm 0.02$  мм) и вискозных кордных нитей ( $d = 0.62 \pm 0.02$  мм) 5–30%-ными растворами оксида азота (IV) в тетрахлорметане. Процесс проводили при  $289 \pm 1$  К в течение различного времени (до 24 ч). Сорбированный в процессе реакции оксид азота (IV) и  $CCl_4$  частично удаляли вентилированием на воздухе в течение 20–30 мин. Нити тщательно промывали дистиллированной водой до отсутствия качественной реакции на анионы  $NO_2^-$  и  $NO_3^-$  (проба с дифениламином) и сушили на воздухе. Содержание карбоксильных групп определяли в соответствии с методикой [6].

Дифракционные кривые записывали на дифрактометре ДРОН-3.0 ( $CuK\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) и степень кристалличности рассчитывали так же, как в работе [7].

Разрывные нагрузки сухой нити  $P$  и в узле  $P_{yz}$  измеряли согласно работе [8] на разрывной машине РМ-3-1. Среднее арифметическое результатов испытаний и коэффициент вариации прочностной нагрузки нитей вычисляли, как в работе [8]. Зависимость  $P$  от содержания карбоксильных групп  $m_{COOH}$  строили по данным начального участка кривых  $m_{COOH}-t$  (рис. 1), характеризующих степени окисления во времени.

Устойчивость нитей в фосфатном буферном растворе (pH 7.5) в течение заданного времени при  $310 \pm 1$  К характеризовали отношением  $P_0/P_{исх} \times 100\%$ , где  $P_0$  – разрывная нагрузка сухих окисленных целлюлозных нитей после выдерживания в фосфатном буферном растворе, Н;  $P_{исх}$  – разрывная нагрузка исходных целлюлозных нитей, Н.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные на рис. 1 данные свидетельствуют о том, что с ростом концентрации оксида азота (IV) увеличиваются скорость окисления целлюлозных нитей и содержание карбоксильных групп. Максимальная СЗ по карбоксильным группам целлюлозных нитей при использовании 30%-ного раствора оксида азота (IV) равна 0.58 ( $m_{COOH} = 15.8\%$ ), что составляет около 62% от теоретически возможной.

Следует отметить, что кривые  $m_{COOH}-t$  для хлопковых и вискозных нитей отличаются крутизной подъема, что указывает на их различную реакционную способность. Скорость окисления вискозных кордных нитей выше, чем хлопковых, особенно в начале реакции. Из рис. 1 следует, что при сравнительно низких концентрациях окислителя (5–10%-ные растворы  $N_2O_4-CCl_4$ ) максимальное содержание карбоксильных групп в вискозном волокне существенно больше – 5.2–11.2% (СЗ равна 0.19–0.42), чем в хлопковом – 3.3–5.6% (СЗ равна 0.12–0.21). Видно, что заметное накопление карбоксильных групп в хлопковых волокнах начинается при концентрациях раствора 20–30%. Эти данные иллюстрируют роль надмолекулярной структуры целлюлозы в реакции окисления [9] и свидетельствуют о том, что именно вискозная нить является наиболее подходящим материалом для по-

лучения МКЦ в мягких условиях проведения процесса, т.е. при низкой концентрации окислителя (5–10%).

Различие в доступности окислителя по отношению к реакционным центрам в хлопковых и вискозных нитях было оценено из рентгеновских дифрактограмм на разных стадиях окисления, которые приведены на рис. 2. Из сравнения дифрактограмм окисленных нитей с примерно равным содержанием карбоксильных групп следует, что при малых концентрациях окислителя (5–10%-ные растворы  $N_2O_4$  в  $CCl_4$ ) вискозное волокно претерпевает заметно большую аморфизацию по сравнению с хлопковым.

Видно, что хлопковые нити имеют дифрактограмму, характерную для структуры целлюлозы I (рис. 2а, кривая 1), а вискозные кордные волокна – целлюлозы II и целлюлозы I (рис. 2б, кривая 1). Методом внутреннего стандарта [7] найдено, что степень структурной упорядоченности исходной хлопковой нити составляет 0.69. Из рис. 2а следует, что в разбавленных растворах  $N_2O_4$  (5–10%) процесс окисления локализован в аморфных областях полимера и на поверхности кристаллитов. Дифрактограммы окисленных хлопковых нитей (рис. 2а, кривые 2 и 3), полученные воздействием на них 5% и 10%-ных растворов оксида азота (IV), практически не отличаются от дифрактограммы исходной целлюлозы. Установлено, что они имеют примерно одинаковую степень кристалличности (0.69 и 0.67 соответственно). Незначительное расширение дифракционных максимумов на дифрактограмме окисленного в 10%-ном растворе  $N_2O_4$  в  $CCl_4$  волокна по сравнению с дифрактограммой исходной нити свидетельствует о несущественном уменьшении размеров кристаллитов целлюлозы по мере ее окисления. Нити, окисленные 30%-ным раствором  $N_2O_4$ , более аморфизованы, что вызвано разупорядочивающим действием высококонцентрированных растворов за счет более глубокого проникновения окислителя в объем целлюлозного образца.

Из рис. 2б видно, что на кривой исходного вискозного кордного волокна не наблюдается трех максимумов, характерных для целлюлозы II, а имеется лишь один максимум довольно высокой интенсивности в области  $2\theta = 21^\circ - 22^\circ$ . Поэтому рассчитать степень кристалличности по методу внутреннего стандарта, а также методом Ант-Буригена [9] не представлялось возможным. Согласно литературным данным [10], объемное со-

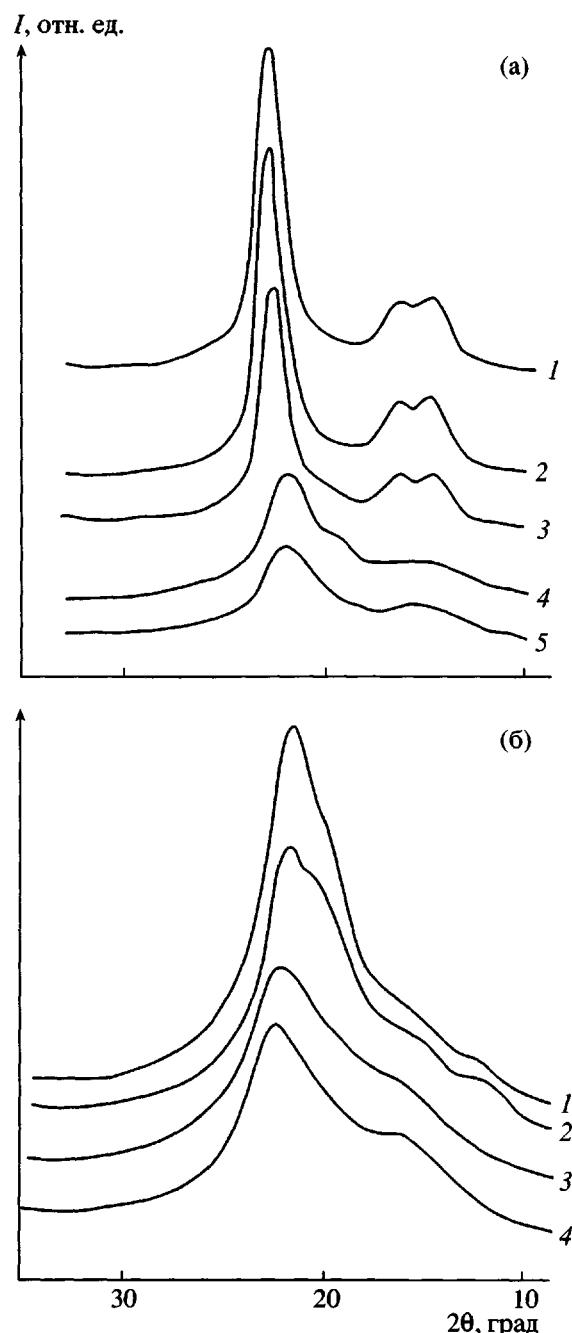


Рис. 2. Рентгенограммы исходных (1) и окисленных (2–5) в системе  $N_2O_4-CCl_4$  хлопковых (а) и вискозных нитей (б). а:  $m_{COOH} = 3.6$  (2), 5.9 (3, 4) и 15.3 % (5); использованы 5% (2), 10% (3) и 30%-ные растворы (4, 5). б:  $m_{COOH} = 3.2$  (2), 6.3 (3) и 9.9% (4); использованы 5% (2) и 10%-ные растворы (3, 4).

держание кристаллитов в гидратцеллюлозных волокнах колеблется в пределах 33–45%. Как следует из рис. 2б, в процессе окисления структурные изменения вискозных нитей более значительны:

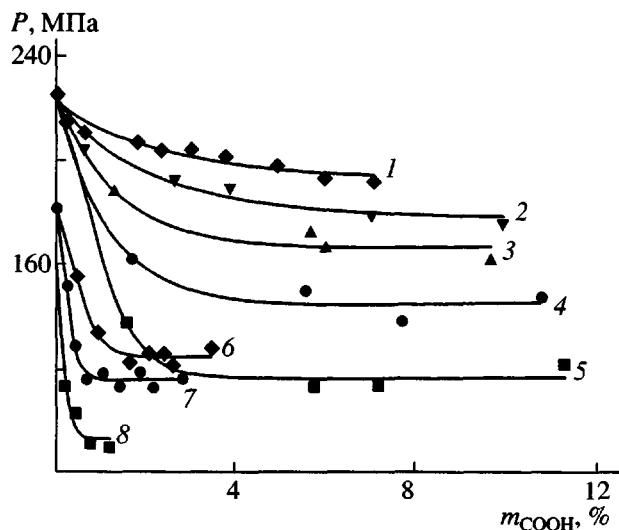


Рис. 3. Зависимость разрывного напряжения вискозных (1–5) и хлопковых нитей (6–8) от содержания карбоксильных групп. Концентрация окисляющего агента 5 (1), 10 (2, 8), 20 (3, 7), 25 (4) и 30% (5, 6).

при повышении концентрации окислителя от 5 до 10% (содержание групп COOH 3.2–9.9%) высота пика при  $2\theta = 21^\circ$ – $22^\circ$  снижается и последовательно смещается в область  $2\theta = 22^\circ$ – $23^\circ$ . Этот факт позволяет судить о том, что в том же направлении увеличивается и содержание в вискозных нитях упорядоченной структуры целлюлозы I: наличие ее заметно не только по росту интенсивности рефлекса (002), но и по появлению пологого плеча на дифрактограммах в области  $2\theta = 15^\circ$ – $16^\circ$  ( $10\bar{1}$  – рефлекс целлюлозы I). Отсюда следует, что окисление вискозных нитей разбавленными растворами  $N_2O_4$  в  $CCl_4$  протекает не только в аморфной части, но и в области кристаллической структуры целлюлозы II.

Особенности структуры окисленных целлюлозных нитей показывают, что при невысоких концентрациях оксида азота (IV) хлопковые нити окисляются менее равномерно, чем вискозные. Для хлопковых нитей, окисленных 5–10%-ными растворами, около 70% кристаллической области волокон практически не содержит карбоксильных групп, в то время как в аморфной (приблизительно 30% от общего объема) их содержание превышает среднестатистическое. При повышении концентрации окислителя от 10 до 30% происходят более глубокие изменения структуры хлопковых нитей, характеризующиеся большей однородностью степени окисления, оказывающей влияние на их механические свойства.

Результаты изменения разрывного напряжения окисленных вискозных и хлопковых нитей с различным содержанием карбоксильных групп приведены на рис. 3. Уменьшение разрывного напряжения окисленных нитей по сравнению с исходными определяется не только содержанием групп COOH, но и структурными изменениями целлюлозного волокна. Видно, что отличительной особенностью этих зависимостей является наличие перегиба при содержании карбоксильных групп в образцах в интервале 0.6–3.0%. Интерес представляет и тот факт, что при окислении нитей растворами низких концентраций наиболее резкое падение разрывной прочности характерно для хлопковых нитей. По мере увеличения концентрации оксида азота (IV) от 5 до 30% разрывное напряжение хлопковых волокон незначительно растет (кривые 6–8), а вискозных падает (кривые 1–5).

Известно, что разрушение полимерных материалов происходит в наименее упорядоченных областях структуры полимера [11, 12]. Поэтому уменьшение разрывной прочности целлюлозных нитей в начальный период реакции может быть непосредственно связано с изменением структуры в аморфных областях целлюлозы: дезориентацией и деструкцией находящихся в ней макромолекул.

Как уже отмечалось, значительное падение прочности хлопковых нитей, окисленных растворами низких концентраций, определяется их структурной и химической неоднородностью, что приводит к увеличению напряжения как в объеме полимера, так и по длине макромолекул [12]. Следует отметить, что в работе не рассчитывались ММ окисленных целлюлозных нитей методом вискозиметрии в связи с их гидролизом в щелочных средах [13]. Вместе с тем влияние степени полимеризации (СП) на изменение механических свойств волокон МКЦ в данном случае не ощущимы, так как потеря разрывной прочности окисленных нитей из хлопковой целлюлозы (СП равна 1000–3000) выше, чем вискозного корда (СП исходного волокна лежит в пределах 350–450).

Незначительное увеличение прочности хлопковых нитей с одинаковым содержанием карбоксильных групп по мере повышения концентрации окислителя от 10 до 30% (рис. 3, кривые 6, 7) происходит за счет плавного разрушения надмолекулярной структуры волокна, что создает более однородное распределение напряжений по длине макромолекул. Кроме того, окисление нитей более

Некоторые механические характеристики и устойчивость в фосфатном буферном растворе (рН 7.5) окисленных целлюлозных волокон

Материал	Концентрация раствора $N_2O_4$ в $CCl_4$ , %	$m_{COOH}$ , %	$P$ , МПа	$P_{uz}$ , МПа	Устойчивость нитей к действию фосфатного буферного раствора, %		
					3 суток	10 суток	14 суток
Вискозная кордная нить ( $d = 0.62 \pm 0.02$ мм)	5	0	234	124	97.8	97.0	95.6
		1.5	211	118	66.5	57.7	51.1
		2.3	205	111	59.8	39.7	28.9
		3.1	204	106	45.1	37.0	23.1
		3.8	196	104	51.1	25.3	11.5
	10	3.2	193	102	46.2	0	-
		6.3	192	97	0	-	-
Хлопковая нить ( $d = 0.62 \pm 0.02$ мм)	5	0	174	104	100	100	100
		0.25	136	75	70.3	60.6	54.2
		0.9	122	64	63.9	50.3	40.6
		1.8	100	54	52.9	33.5	31.0
		3.4	62	50	35.5	14.2	9.5
	20	4.0	50	30	29.0	7.7	6.5
		1.4	121	75	64.5	47.7	39.4

концентрированными растворами оксида азота (IV) вызывает развертывание спирально-скрученных хлопковых волокон и, следовательно, некоторое увеличение степени ориентации макромолекул. В результате влияния этих двух факторов разрывная нагрузка хлопковых нитей может возрастать и частично компенсировать потерю ее из-за разориентации и деструкции макромолекул аморфной части полимера.

Разрывная прочность вискозных нитей, имеющих гладкую (не спиральную) форму и более низкую степень кристалличности, уменьшается с ростом концентрации растворов оксида азота (IV), используемых для их окисления, за счет прогрессирующего разрушения исходной структуры.

Таким образом, оптимальными концентрациями растворов окислителя, при которых разрывная прочность минимально уменьшается, являются 5–10% для вискозных нитей и 20–30% для хлопковых. Из экспериментальных данных (рис. 3) следует, что при оптимальных условиях проведения процесса потеря разрывной прочности  $\Delta P$  вискозных нитей с содержанием карбоксильных групп 1.5–7.1% составляет всего 9.9–21.4%, что ниже известной из литературы ( $\Delta P = 19.9$ –28.9%). Падение разрывной прочности хлопковых нитей, содержащих карбоксильные группы в пределах 1.9–7.3%,

более значительно (24.2–37.7%) и превышает этот показатель, приведенный в работе [4].

В таблице приведены результаты исследования влияния концентрации оксида азота, содержания карбоксильных групп в составе окисленных целлюлозных нитей на их устойчивость в фосфатном буферном растворе. Видно, что в зависимости от вида нитей потеря прочности в буферном растворе проходит с различной скоростью. Остаточная разрывная прочность вискозных нитей с содержанием карбоксильных групп 1.5% после выдерживания в фосфатном буферном растворе в течение 14 суток составляет 51%, для хлопковых нитей это значение равно 31%. Из полученных нами результатов следует, что потеря разрывной прочности хлопковых нитей с ростом содержания в них карбоксильных групп происходит в большей степени, чем вискозных, и практически не зависит от условий окисления. Так, скорость падения разрывной прочности хлопковых нитей, окисленных 5% и 20%-ными растворами оксида азота (IV) и содержащих 1.4–1.8% карбоксильных групп, примерно одинакова.

Устойчивость вискозных нитей зависит от концентрации раствора, в котором проводилось их окисление: сопоставление остаточной разрывной прочности вискозных нитей с одинаковым со-

держанием карбоксильных групп, окисленных 5% и 10%-ными растворами  $N_2O_4$  в  $CCl_4$ , свидетельствует о том, что при практически одинаковом разрывном напряжении гидролитическая устойчивость в последнем случае более низкая. Мы полагаем, что наблюдаемое различие в поведении целлюлозных нитей в буферном растворе связано с неоднородностью их структуры. Известно [14], что потеря разрывного напряжения окисленных нитей после хранения в буферном растворе при pH 7.5 является результатом гидролитического распада макромолекул в аморфной части вследствие распределения в них карбоксильных и кетонных групп.

Таким образом, из полученных нами данных следует, что механические свойства, устойчивость к гидролизу окисленных в системе  $N_2O_4$ - $CCl_4$  целлюлозных нитей зависит от концентрации окислителя, степени их окисления и изменения надмолекулярной структуры. Для получения рассасывающихся хирургических нитей в указанной системе наиболее подходящим материалом является вискозное кордное волокно с характерной для него степенью кристалличности. Вискозные нити на основе МКЦ с содержанием карбоксильных групп 1.5%, полученные окислением 5%-ным раствором  $N_2O_4$  в  $CCl_4$ , обладают сравнительно высокой прочностью на разрыв 210 МПа, в узле 119 МПа и потерей прочности 49% на 14 сутки выдерживания их в фосfatном буферном растворе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л. Лекарственные препараты на основе производных целлюлозы. Минск: Университетское, 1989.
2. Юркштович Т.Л., Стельмакх В.А., Капуцкий Ф.Н., Печурова Л.И. // Тез. докл. Междунар. науч. конф. "Новые лекарственные средства: синтез, технология, фармакология, клиника". Минск, 2001. С. 174.
3. Ясницкий Б.Г., Цукенова Г.М., Шалимов А.А., Оридорога Ю.А., Фурманов Ю.А., Сильченко В.П., Шалимов С.А., Хаджай Я.И., Оболенцева Г.В., Воробьев Н.Е. А. с. 993951 СССР // Б.И. 1983. № 5.
4. Yasnitsky B.G., Tsukanova G.M., Oridoroga V.A., Furmanov I.A. Pat. 4347057 USA. 1982.
5. Кузьмина Н.Л., Бибер Б.Л., Абакумова Г.Л., Бершадская Э.Н. Проблемы получения и применения хирургических швовых нитей. М.: НИИТЭХИМ, 1989.
6. Капуцкий В.Е., Юркштович Т.Л., Балабаева М.Д., Капуцкий Ф.Н., Тикавая С.Н. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 1968. № 1. С. 15.
7. Иослович М.Я., Веверис Г.П. // Химия древесины. 1983. № 2. С. 10.
8. Лабораторный практикум по текстильному материаловедению. М.: Легпромбытиздат, 1987.
9. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988.
10. Панков С.П. Теоретические основы производства химических волокон. М.: Химия, 1990.
11. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский О.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
12. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985.
13. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л., Аким Э.Л. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Лесная пром-сть, 1965.
14. Каверзнева Е.Д., Кисть С.А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956. № 5. С. 604.

### Effect of Structural and Chemical Modification of Cellulose Fiber with Nitrogen(IV) Oxide on Mechanical Properties

N. K. Yurkshtovich, A. K. Chekhovskii, N. V. Golub, and F. N. Kaputskii

Research Institute of Physicochemical Problems, Belarussian State University,  
ul. Leningradskaya 14, Minsk, 220080 Belarus

**Abstract**—The effect of treatment with nitrogen(IV) oxide solutions in  $CCl_4$  at various concentrations on a change in the amount of carboxylic groups, structure, mechanical properties, and stability of cord viscose and cotton threads in a phosphate buffer (pH 7.5) was studied. It was found that the breaking tensile stress and resistance to hydrolysis of oxidized cellulose threads depended on the extent of their oxidation and structural ordering. The viscose cord threads that were oxidized at  $289 \pm 1$  K with a 5%  $N_2O_4$  solution in  $CCl_4$  and contained up to 1.5% COOH groups had a satisfactory mechanical strength and stability to hydrolysis in the phosphate buffer.