

## ДОСЛІДЖЕННЯ УСАДКИ ЦЕЛЮЛОЗНИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ЇХ ВЗАЄМОДІЇ З ОКСИДОМ АЗОТУ (IV)

### ПОВІДОМЛЕННЯ V

**Ключові слова:** усадка, взаємодія, сорбція, окиснення, промивання, температура розсклювання, комплекс-продукт, руйнування

Загальновідомо, що всі целюлозні матеріали, в тому числі бавовняна марля та віскозні тканини, що підлягають у процесі виробництва і експлуатації волого-тепловій обробці, дають усадку, ступінь преребігу якої залежить від структури виробів та волокон, що їх утворюють, значення температури, кількості вологи, тривалості впливу двох останніх факторів. Нині основними причинами усадки текстильних матеріалів прийнято вважати такі: 1) набухання волокон; 2) зворотний реакційний процес, який зумовлює зникнення деформації розтягнення волокон, ниток і текстильних матеріалів, набутої на стадіях виробництва [2].

За даними різних авторів [1, 6] відомо, що при взаємодії целюлозних матеріалів з оксидом азоту (IV) –  $N_2O_4$  наявне окиснення  $-C^6H_2OH$ -груп до  $-C^6OOH$ -груп з утворенням монокарбоксилцелюлози (МКЦ). Перев'язувальним засобом на основі МКЦ притаманна гемостатична дія, при чому вони мають здатність до розсмоктування в тканинах організму. В процесі їх виробництва спостерігається значна усадка окиснених целюлозних матеріалів [4, 5], що досягає від 30 % до 70 %, як за довжиною, так і шириною.

Зменшення розмірів окиснених матеріалів погіршує їх товарний вигляд, а при розкרוванні на серветки – знижує їх вихід; крім того усадка призводить до деформації застосовуваного обладнання. Тому усадка небажана і її намагаються усунути різноманітними способами: фіксують полотно марлі по периметру каркаса за допомогою штирів [2] або намотують на колесо типу «білячого» [5]. На жаль, у цих та інших роботах будь-які відомості про причини усадки та способи її запобігання відсутні.

#### Об'єкти і методи дослідження

Для з'ясування причин усадки целюлозних матеріалів при їх взаємодії з  $N_2O_4$  нами проведені спеціальні дослідження з використанням установки, наведеної на рис. 1, що складається з реакційного посуду, в який поміщали зразок целюлозного матеріалу, закріплюючи його з одного боку до кришки, з іншого – за допомогою проволочки з нержавіючої сталі завтовшки 0,1 мм, через другу кришку з'єднували з пружинним динамометром. Дослідження проводили в статичних умовах при температурі 22–23 °С.

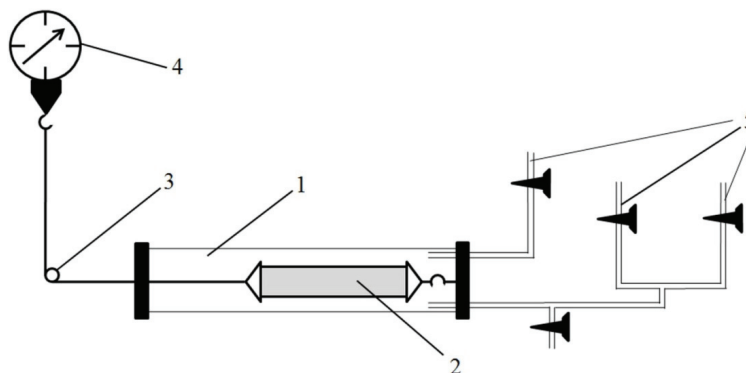


Рис. 1. Установка для вивчення усадки целюлозних матеріалів

(1 – реакційний посуд; 2 – зразок целюлозного матеріалу; 3 – перекидний блок;

4 – динамометр; 5 – комунікації для підведення вакууму, газоподібного оксиду, повітря, води очищеної)

### Результати дослідження та їх обговорення

Результати поетапних досліджень наведені в табл. 1 та на рис. 2 і 3.

З даних таблиці випливає, що вихідні целюлозні матеріали при поетапній обробці піддаються усадці двічі. Першого разу на стадії сорбції  $N_2O_4$  спостерігається первинна усадка, а потім при руйнуванні утвореного комплекс-продукту водою – вторинна усадка. Про це саме свідчать величини усадочних напруг, які становлять відповідно 0,065 – 0,070 г/см<sup>2</sup> і 0,235 – 0,237 г/см<sup>2</sup>. Кількісні їх відмінності для первинної та вторинної усадок зумовлено різними механізмами їх перебігу.

*Дослідження усадки целюлозних матеріалів під час їх поетапної обробки при отриманні МКЦ при температурі 22–23 °С*

№з/п	Стадії взаємодії	Тривалість		Величина залишкового напруження, г/см <sup>2</sup>	
		стадії, год	усадки, хв	марлі медичної	віскозного трикотажу
1	Сорбція $N_2O_4$	0,5	15	0,065	0,070
2	Окиснення	22	0	0	0
3	Продування після окиснення: а) повітрям осушеним; б) азотом газоподібним	1,0	0	0	0
		1,0	0	0	0
		1,0	0	0	0
4	Промивання водою очищеною	1,0	5,0	0,235	0,237
5	Сушіння повітрям, нагрітим до температури 60–70 °С	0,1	0	0	0

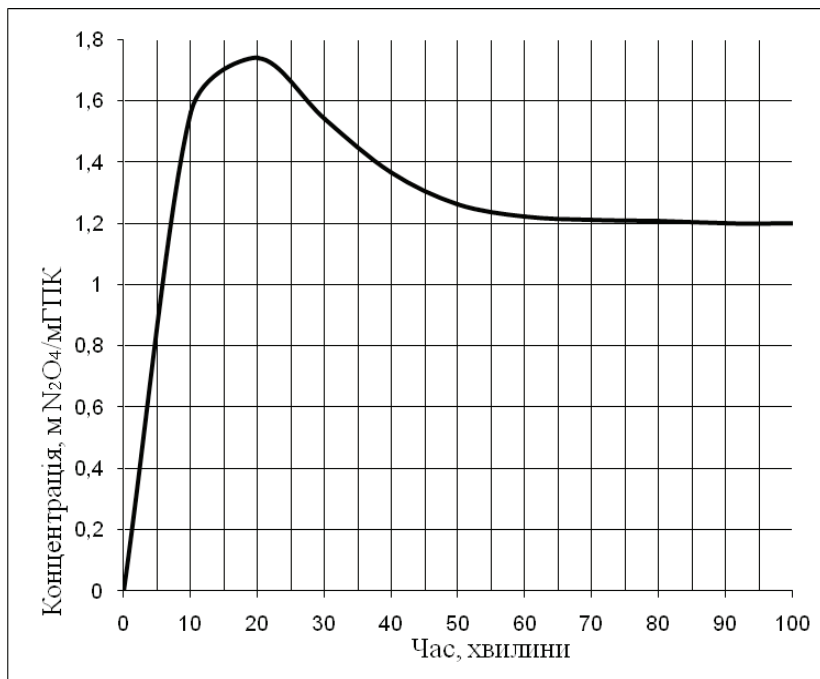


Рис. 2. Кінетична крива сорбції  $N_2O_4$  целюлозними матеріалами при температурі 22 °С і атмосферному тиску

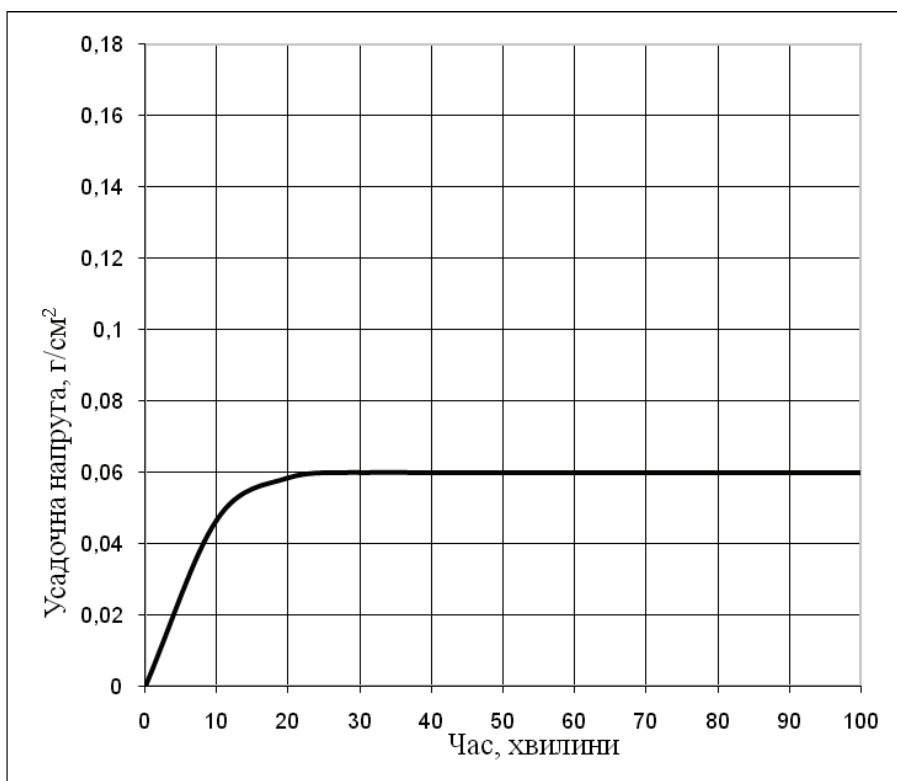
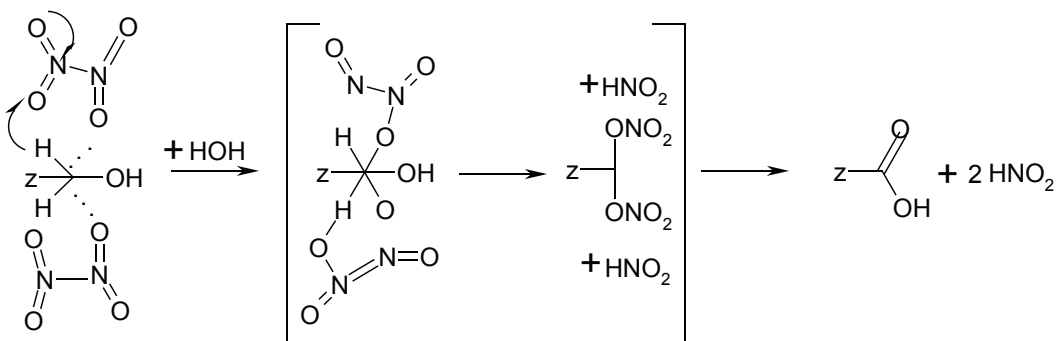


Рис. 3. Кінетична крива зміни усадочної напруги целюлозного матеріалу при температурі 22 °С і атмосферному тиску

Як випливає з рис. 2 та 3, час досягнення максимумів первинної усадки з сорбційною смістю  $N_2O_4$  збігається. Враховуючи це, можна вважати причиною первинної усадки сорбційний процес і перебудову структури зв'язків у целюлозі, пов'язані з утворенням хемосорбційного комплексу. Для підтвердження цього нами була вивчена можливість усадки в попередньо зневодненій целюлозі. З'ясувалось, що вона відсутня. Раніше нами було доведено [3], що суха целюлоза не сорбує  $N_2O_4$ , отже молекули  $N_2O_4$ , сорбційно проникаючи до структури целюлози, полегшують перебіг у ній релаксаційних процесів. Оскільки целюлоза є волокнистим полімером, перебіг цих процесів є можливим лише за умови розкловування полімеру, тобто зниження температури розкловування нижче за температуру досліду. Температура розкловування повітряно-сухих целюлозних матеріалів становить 120–130 °С [1], сорбція парів води знижує цей показник до 25 °С. Із цього випливає, що молекули  $N_2O_4$ , при сорбуванні целюлозою, виконують роль агента, який знижує температуру склування нижче за температуру експерименту, тобто до 22–23 °С. Таким чином, зниження температури склування призводить до сегментальної (молекулярної) рухливості в полімері та сприяє переходу його у високоеластичний стан, таким чином забезпечуючи ефект пластифікації, полегшуючи розкловування.

Як випливає з таблиці, наступне за сорбцією окиснення целюлозних матеріалів не супроводжується усадкою, що може свідчити про відсутність суттєвих змін у структурі хемосорбційного комплексу та підтверджує раніше зроблене припущення стосовного того, що окиснення відбувається всередині хемосорбційного комплексу без обміну з газовою фазою як гомогенна твердофазна реакція. Продування окисненої целюлози сухим повітрям або азотом також не супроводжується усадкою.

Під час промивання водою комплекс МКЦ– $N_2O_4$  руйнується з утворенням МКЦ та  $HNO_2$  за схемою:



Одночасно відбувається вторинна усадка окисненого матеріалу, при цьому величина усадочного напруження в 2 рази більше, а швидкість її перебігу в 3 рази вище, ніж для первинної усадки. Як зображено на рис. 4, величина усадочного напруження на цій стадії перебуває у прямолінійній залежності від вмісту КГ в окисненій целюлозі. Це дає підстави вважати, що однією з причин виникнення усадки є хімічна взаємодія комплекс-продукту з водою, а також подальша взаємодія КГ с водою.

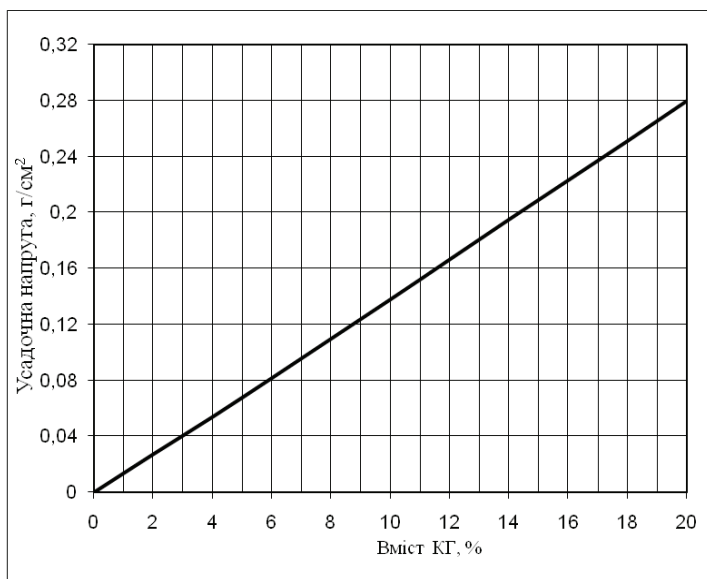


Рис. 4. Залежність усадочної напруги, що виникає в окисненому целюлозному матеріалі при промиванні водою, від ступеня окиснення

Як було нами раніше зазначено за результатами ІЧ-спектрального дослідження зразків МКЦ, розширення смуги при  $3200\text{ см}^{-1}$  може бути результатом утворення між КГ і молекулами води численних більш міцних Н-зв'язків, які сприяють зшиванню розпушених макромолекулярних ланцюгів, ущільнюючи їх.

Нами не спостерігалась усадка МКЦ на стадії сушіння, хоча, як відзначають деякі автори [4], при цьому може бути наявним ущільнення структури за рахунок замикання макромолекул водневими зв'язками.

Таким чином, усадка целюлозних волокон у процесі отримання МКЦ відбувається: 1) під час сорбції  $\text{N}_2\text{O}_4$  целюлозою і переходом останньої в новий фізичний стан, тобто розсклювання та перебіг релаксації деформаційних напруг; 2) на стадії руйнування хемосорбційного комплексу і виділення МКЦ, під час якої відбувається взаємодія КГ з молекулами води, що супроводжується утворенням великої кількості Н-зв'язків.

#### В и с н о в к и

Досліджено усадку целюлозних матеріалів під час їх взаємодії з  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Установлено, що вона має місце під час сорбції молекул  $\text{N}_2\text{O}_4$  і відбувається за рахунок релаксаційних процесів, зумовлених пластифікуючим впливом  $\text{N}_2\text{O}_4$  на структуру целюлози та розсклюванням її;

вдруге усадка наявна при руйнуванні (промиванні) комплекс-продукту водою, в процесі якого виділяється МКЦ і виникає велика кількість водневих зв'язків, більш міцних, ніж у вихідних целюлозних матеріалах.

1. Гальбрайт Л.С. // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 11. – С. 47–53.
2. Кунин Г.Н., Соловьев А.Л. Текстильное материаловедение. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 271 с.
3. Оридорога В.О., Шматенко О.П., Притула Р.Л. [та ін.] // Фармац. журн. – 2009. – № 4. – С. 90–93.
4. Панков С.П. Полимерные волокнистые материалы. – М.: Химия, 1986. – 224 с.
5. Перепёлкин К.Е. Структура и свойства волокон. – М.: Химия, 1985. – 208 с.
6. Zimmitsky D.S., Yurkshovich 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.

А.П. Шматенко, В.А. Оридорога

ИССЛЕДОВАНИЕ УСАДКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ОКСИДОМ АЗОТА (IV)

Сообщение V

**Ключевые слова:** усадка, взаимодействие, сорбция, окисление, промывание, температура стеклования, комплекс-продукт, разрушение

Изучена усадка целлюлозных материалов в ходе их взаимодействия с газообразным оксидом азота (IV). Выявлено, что она имеет место во время сорбции молекул оксида азота (IV) и происходит за счет релаксационных процессов, обусловленных пластифицирующим влиянием оксида азота на структуру целлюлозы. Вторичная усадка наблюдается при разрушении получаемого продукта водой с образованием большого количества водородных связей.

A.P.Shmatenko, B.A.Oridoroga

STUDY OF SHRINKAGE OF CELLULOSE MATERIALS AT THEIR CO-OPERATING WITH OXIDE OF NITROGEN (IV)

Report 5

**Key words:** shrinkage, interaction, absorption, oxidation, washing, vitrification temperature, complex-product, destruction

Shrinkage of cellulose materials is studied during their co-operating with the gaseous nitric (IV) oxide. It is exposed, that it takes place during the persorption of molecules of nitric (IV) oxide and takes place due to relaxation processes, caused by plasticizing influence of oxide of nitrogen on the structure of cellulose. Second shrinkage is observed at destruction of the finished product water with formation of large number of hydrogen connections.