

Мононити на основе поливинилового спирта, допированные йодом

Н. Н. Божко, В. П. Столяров, В. В. Волков, В. Г. Назаров

Предложен и реализован способ получения йодсодержащих мононитей на основе поливинилового спирта (ПВС). Площадь сечения получаемых мононитей зависит от используемой для их формования технологической оснастки. Содержание йода в сухих мононитях может быть различным, что обусловлено его начальным содержанием в исходных йодсодержащих студнях, а также количеством йода, добавляемого в водный раствор ПВС. Определены деформационно-прочностные характеристики полученных йодсодержащих мононитей. Установлена их зависимость от состава прядильной массы, условий и особенностей формирования студнеобразных заготовок. С учётом известных антисептических свойств йодсодержащих веществ возможными областями применения поливинилспиртовых йодсодержащих мононитей являются медицина и ветеринария.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, йод, студень, мононить, прочность, медицина, ветеринария.

We have proposed and implemented a process of a preparation of iodine-containing monofilaments based on polyvinyl alcohol (PVA). Sectional area of filaments prepared depend on molding tooling used. The iodine content in dry monofilament may be different because of iodine initial content in the initial iodine-containing jellies, and the amount of iodine that is added to an aqueous solution of PVA. We have defined deformation-strength characteristics of the obtained iodinated monofilaments. We have established their dependence on the composition of the spinning mass, conditions and characteristics of the formation of jelly blanks. Given the well-known antiseptic properties of iodine-containing compounds, medicine and veterinary medicine are potential applications of iodine-containing polyvinyl alcohol monofilaments.

Keywords: polyvinyl alcohol, iodine, jelly, monofilament, strength, medicine, veterinary medicine.

Введение

ПВС с малым содержанием остаточных ацетатных групп в водных растворах в присутствии йода и йодида калия (комплекса $I_2 \cdot KI$) способен образовывать с йодом молекулярное соединение включения [1]. В [2] исследована кинетика формирования высокомолекулярных соединений включения ПВС с йодом в виде студней и пленок. Экспериментально установлено, что содержание молекулярного йода в высушенных образцах йодсодержащих студней на основе ПВС, в ряде случаев, может достигать 60 масс. % и более в пересчёте на сухую массу полимера, что, при прочих равных условиях, зависит от содержания йодида калия в водном растворе полимера.

Так же как и жидкофазные йодсодержащие системы, в том числе на основе ПВС (например, йодсодержащий медицинский препарат йодинол и

другие), твёрдофазные системы ПВС – йод в различных видах и формах могут представлять значительный интерес в качестве контейнеров длительного хранения йода в нанокапсулированном виде и функциональных изделий с выраженными антисептическими свойствами [3, 4].

С учётом того, что мононити на основе ПВС обладают лучшей биосовместимостью, чем кетгут и коллаген [5 – 7], и их используют в хирургической практике, придание им антисептических, антимикробных свойств за счёт допирования йодом представляется весьма целесообразным. Такие нити по своему возможному функциональному назначению аналогичны нитям с антисептическими свойствами на основе ПВС — летилану и мтилану [8, 9]. В случае использования йодсодержащих нитей на основе ПВС, по-видимому, можно рассчитывать на широкий спектр их антимикробного действия.

Цель работы — получение йодсодержащих мононитей на основе ПВС и оценка их деформационно-прочностных характеристик в зависимости от состава и особенностей формования из прядильной массы.

Экспериментальная часть

Для получения йодсодержащих мононитей на основе ПВС использовали 5%-й водный раствор полимера марки 48/20 немецкого производства (SERVA, Feinbiochemica Heidelberg), с содержанием остаточных ацетатных групп менее 2% (молекулярная масса ММ ~ 90000), йод кристаллический по ГОСТ 4159–79 марки Ч, калий йодистый по ГОСТ 4232–74, 5%-й водно-спиртовой раствор йода.

Реализованы два способа получения йодсодержащих мононитей на основе ПВС.

По первому способу сначала получали йодсодержащие студни в соответствии с методикой, изложенной в [2]. В дальнейшем для получения йодсодержащих мононитей на основе ПВС эти студни расплавляли, для чего их помещали в стеклянную ёмкость с герметично закрывающейся крышкой, в которую предварительно вставляли формующий элемент в виде стеклянной трубки (рис. 1). При нагревании на водяной бане при температуре 75 – 80°C тёмный йодсодержащий студень плавился и превращался в вязкую красно-коричневую жидкость. Полученным расплавом под действием избыточного давления воздуха, нагнетаемого внутрь стеклянной емкости, заполняли формующий элемент — толстостенную стеклянную трубку с внешним диаметром 6,5 и внутренним диаметром 2,3 мм и длиной

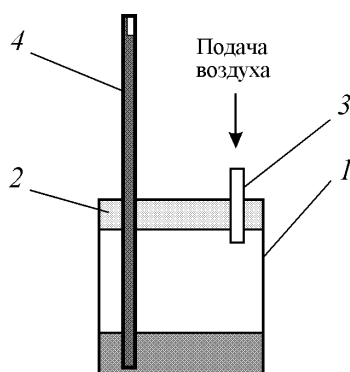


Рис. 1. Принципиальная схема устройства для формования расплавов йодсодержащих студней: 1 — стеклянная ёмкость; 2 — крышка с отверстиями для формующих элементов и трубки для подачи воздуха; 3 — трубка для подачи воздуха внутрь ёмкости; 4 — стеклянная трубка (формующий элемент) для формования студнеобразной заготовки.

~400 мм (в общем случае сечение канала формующих элементов может быть различным: круглым, треугольным, квадратным, кольцеобразными и др.). В местах установки крышки 2 в корпус 1, формующего элемента 4 и трубки 3 для подачи воздуха в крышку 2 должна быть обеспечена герметичность для предотвращения улетучивания йода при нагревании и плавлении йодсодержащих студней или другой йодсодержащей прядильной массы.

После заполнения канала стеклянной трубки прядильной массой и остывания до комнатной температуры ее извлекали из устройства и переводили в горизонтальное положение.

Второй, более простой способ получения йодсодержащих мононитей на основе ПВС отличается тем, что для формования заготовок мононитей использовали не расплав йодсодержащих студней, а нагретый до температуры 70 – 75°C 5%-й водный раствор полимера, содержащий 1% йодида калия, в который добавляли определённое количество йода в виде 5%-го водно-спиртового комплекса $I_2 \cdot KI$. Эту смесь в горячем виде использовали для заполнения стеклянной трубки с использованием описанного выше устройства. После заполнения стеклянных трубок соответствующими растворами в процессе остывания до комнатной температуры в течение нескольких минут внутри каналов формировались студни тёмно-синего цвета.

В [10, 11] было установлено, что формирование соединения включения ПВС с йодом происходит наиболее интенсивно при пониженной температуре (~8°C). Кроме того, имеются сведения о повышении механической прочности композиционных материалов на основе ПВС после их однократного или многократного замораживания и оттаивания [12] и этот приём может способствовать улучшению прочностных показателей йодсодержащих моноволокон. Поэтому студнеобразные заготовки охлаждали и замораживали, для чего стеклянные трубки выдерживали в холодильной камере в первом случае при 6°C, во втором — при -24°C в течение 20 мин.

Сформировавшийся в стеклянной трубке студень при комнатной температуре извлекали из канала и в вязко-текучем состоянии в виде влажного жгутика подвергали вытяжке.

Деформационно-прочностные характеристики мононитей изучали с использованием разрывной машины РМ-50 при скорости деформирования образцов 50 мм/мин.

Фотографии йодсодержащих нитей и трубок выполнены с использованием оптического микроскопа МБИ-4 и цифрового микроскопа Digi Score USB 2.0

Результаты и их обсуждение

Как известно, первая стадия процесса производства любого химического волокна или мононити заключается в приготовлении прядильной массы (формовочного раствора или расплава), которую в зависимости от физико-химических свойств исходного полимера получают растворением его в подходящем растворителе или переводом его в расплавленное состояние.

Как правило, для формования волокон из ПВС используют его водные растворы, различающиеся по вязкости, применяя как мокрый, так и сухой способы [13]. Сухой способ предполагает использование высококонцентрированных прядильных растворов ПВС (40 – 45 масс.%). Йод, добавляемый к водному раствору ПВС, например, в виде комплекса $I_2 \cdot KI$, приводит к образованию локальных сгустков и только при повышенной температуре раствора ($80 \pm 5^\circ C$) можно получить раствор, содержащий значительное количество йода. Такой раствор при уменьшении температуры до комнатной и ниже превращается в студень, который можно затем расплавить при нагревании до $75 - 80^\circ C$. Йодсодержащий студень можно сформировать и из 5%-го водного раствора ПВС, содержащего добавки йодида калия в парах кристаллического йода [2].

Полученные в работе две содержащие йод жидкофазные системы при повышенной температуре и есть прядильные растворы. Для создания йодсодержащих мононитей применён фактически сухой способ, отличающийся тем, что в лабораторных условиях для формования использовали не фильеры, как это делают в промышленном масштабе, а формующую оснастку в виде стеклянных трубок. В их цилиндрическом канале по приведенной выше

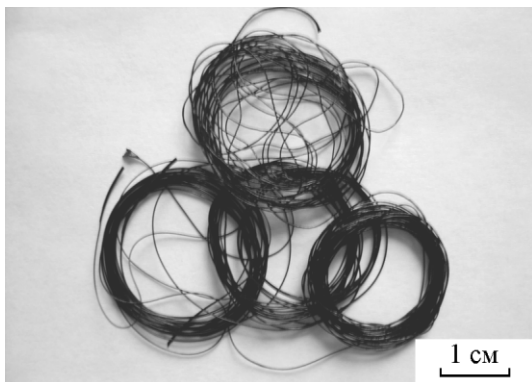


Рис. 2. Внешний вид йодсодержащих мононитей на основе ПВС.

методике формовали заготовки студнеобразных жгутиков, а затем после операции их ориентирования и сушки получали мононити различной длины и диаметра в зависимости от степени вытяжки с различным содержанием йода.

Следует заметить, что в процессе сушки влажных ориентированных мононитей одновременно с испарением воды происходит испарение йода.

Относительное удлинение ϵ мокрого жгутика (при использовании в качестве формующего элемента стеклянной трубки) под действием собственной массы составляла не более 50 %. Если вытягивать жгутик под нагрузкой, то уже при незначительном статическом нагружении ϵ может достигать величины 300 – 400 % и более. При этом диаметр мокрого жгутика уменьшается, и он превращается в тонкую влажную мононить, которая высыхает на воздухе при комнатной температуре.

Максимальная длина высушенных мононитей, полученных в лабораторных условиях, при использовании в качестве формующего элемента стеклянной трубки длиной 400 мм с внутренним диаметром 2,3 мм достигала 2 м и имела диаметр ~ 100 мкм. Внешний вид мононитей представлен на рис. 2.

Прочностные характеристики получаемых мононитей определяются природой формовочного состава, содержания в нём йода, условиями термообработки студнеобразных жгутиков, формирующихся в стеклянной трубке из прядильной массы.

Мононити, полученные из расплава предварительно сформированного студня, имели деформационно-прочностные характеристики, представленные в табл. 1. Воздействие пониженной температуры и особенно замораживание студнеобразных жгутиков в формующих каналах стеклянных трубок приводит в дальнейшем к весьма существенному упрочнению сухих йодсодержащих мононитей.

Деформационно-прочностные свойства мононитей, полученных по второму способу, представлены в табл. 2.

Повышение содержания йода в составе формовочного раствора, при прочих равных условиях, влечёт за собой рост прочности йодсодержащих мононитей.

Для сравнения, прочность вязкозных нитей составляет $32 - 37$ кгс/мм², текстильных высокопрочных капроновых нитей — до 86 кгс/мм², а высокопрочная лавсановая нить имеет прочность до 100 кгс/мм². Прочность штапельного волокна ПВС составляет $47 - 70$ кгс/мм² [14]. Удлинение при разрыве образцов йодсодержащих мононитей во всех случаях достигает весьма значительных величин, что не характерно для волокон ПВС, имеющих $\epsilon < 50\%$ [13].

Таблица 1

Влияние температурной обработки студнеобразных заготовок на деформационно-прочностные характеристики сухих йодсодержащих мононитей, полученных первым способом*

Температура обработки йодсодержащих студней в формующих каналах стеклянных трубок, °С	Диаметр мононити**, мм	Усилие при разрыве мононити, кгс	Относительное удлинение мононити при разрыве, ε, %	Напряжение при разрыве мононити, σ_p ***, кгс/мм ²
22 ± 2	0,3/0,2	0,63	148	8,9/20,0
6	0,25/0,22	0,92	110	18,8/24,2
-24	0,28/0,23	1,26	65	20,4/30,4

* формовочный состав — расплав йодсодержащего студня, полученного в парах йода. Время пребывания студнеобразных заготовок при температурах 6°С и -24°С — 20 минут.

**числитель — диаметр мононити до начала деформирования, знаменатель — при разрыве;

*** при расчёте напряжения разрыва мононити использовали исходную площадь её сечения (числитель) и площадь сечения мононити при разрыве (знаменатель).

Таблица 2

Деформационно-прочностные характеристики йодсодержащих мононитей, полученных вторым способом из 5% водного раствора ПВС с добавкой 1% йодида калия, содержащих различное количество йода*

Содержание йода в формовочном растворе, масс. % на сухую массу полимера	Диаметр мононити**, мм	Усилие при разрыве мононити, кгс	Относительное удлинение мононити при разрыве, ε, %	Напряжение при разрыве мононити, σ_p ***, кгс/мм ²
6,8	0,25/0,11	0,41	430	8,3/43,1
13,6	0,18/0,08	0,26	330	10,2/51,7
20,4	0,17/0,08	0,27	220	11,9/53,7
27,2	0,16/0,08	0,27	188	13,4/53,7

* все образцы на стадии формирования студнеобразных заготовок подвергались низкотемпературной обработке при -24°С в течение 20 минут.

** числитель — диаметр мононити до начала деформирования, знаменатель — при разрыве;

*** при расчёте напряжения разрыва мононити использовали исходную площадь её сечения (числитель) и площадь сечения мононити при разрыве (знаменатель).

Таблица 3

Влияние температурной обработки на деформационно-прочностные характеристики сухих йодсодержащих мононитей, полученных на основе формовочного раствора ПВС, содержащего 27,2 масс. % йода

Температура обработки йодсодержащих студней в формующих каналах стеклянных трубок, °С	Диаметр мононити**, мм	Усилие при разрыве мононити, кгс	Относительное удлинение мононити при разрыве, ε, %	Напряжение при разрыве мононити, σ_p ***, кгс/мм ²
22	0,18/0,11	0,22	220	8,0/28,0
6	0,18/0,08	0,25	180	9,8/49,8
-24	0,18/0,08	0,32	228	12,6/63,7

*числитель — диаметр мононити до начала деформирования, знаменатель — при разрыве;

**при расчёте напряжения разрыва мононити использовали исходную площадь её сечения (числитель) и площадь сечения мононити при разрыве (знаменатель).

Для оценки влияния пониженных температур (~6°С и -24°С), воздействующих на студнеобразные йодсодержащие заготовки перед получением из них мононитей, на прочностные характеристики последних был осуществлён следующий эксперимент. Использовали формовочный раствор, содержащий 27,2 масс. % йода. Формирование студнеобразных заготовок в формовочных каналах осуществляли при комнатной температуре и при пониженных температурах в течение 20 мин. Данные по результатам указанного эксперимента представлены в табл. 3.

Анализ приведенных в табл. 3 экспериментальных данных свидетельствует о значительном влиянии

температуры экспозиции йодсодержащих студней, имеющих одинаковый состав, перед формованием из них мононитей на деформационную прочность последних. Особенно заметно позитивное влияние криообработки йодсодержащих студней на их прочность.

Об антимикробных свойствах йодсодержащих мононитей свидетельствуют проведенные исследования бактерицидных свойств на сухих йодсодержащих образцах пленок ПВС, аналогичных по составу мононитям, по отношению к микроорганизмам *Staphylococcus aureus* (St. aureus ВКПМ В-6646) по методу “агаровых пластин” [15]. Установлены выра-

женные антимикробные свойства йодсодержащих образцов, которые не только не заселялись колониями бактерий, но и вызывали задержку роста указанных микроорганизмов в зоне 9–10 мм от края йодсодержащего образца. Можно ожидать аналогичных бактерицидных свойств и для йодсодержащих мононитей, что подтверждается одинаковым поведением йодсодержащих пленок и йодсодержащих нитей в активном водно-ацетоновом растворителе [16], в котором и те, и другие обесцвечиваются (десорбируют йод) с сохранением исходной формы изделия.

Заключение

В лабораторных условиях получены йодсодержащие мононити круглого сечения различного размера, зависящего от используемой для их формирования технологической оснастки и степени ориентирования студнеобразных заготовок.

Проведена оценка деформационно-прочностных характеристик йодсодержащих мононитей на основе ПВС круглого сечения и установлено влияние на их прочностные показатели концентрации содержащегося в прядильной массе йода, а также существенное влияние низкотемпературной обработки влажных студнеобразных йодсодержащих образцов на прочность получаемых из них сухих мононитей.

При условии обеспечения достаточной прочности, полученные йодсодержащие мононити различного диаметра и формы сечения на основе ПВС можно рассматривать как новый перспективный антисептический материал, имеющий потенциальные области применения, в том числе, и в хирургической практике. С учётом возможности блокирования растворимости ПВС в водной среде за счёт химического модифицирования полимера практическое использование мононитей на его основе, допированных йодом, представляется перспективным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 09-03-00018а.

Литература

1. Гойхман А.Ш., Соломко В.П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев.: Наукова думка, 1982, 192 с.

2. Божко Н. Н., Столяров В. П., Баранов Н. Н., Баблюк Е. Б., Назаров В. Г. Наноструктурное капсулирование йода в поливинилового спирте. Перспективные материалы, 2010, № 2, с. 56 – 62.

3. Гальбрайт Л.С., Крестьянова И.Н., Юданова Т.Н., Алешина Е.Ю. Фармакокинетические свойства поливинилспиртовых плёнок с комбинированным биологическим действием. Химико-фармацевтический журнал, 2003, № 11, с. 26 – 28.

4. Богомольский В. Я., Даурова Т.Т., Афиногенов Г.Е. Антимикробные пленки на основе ПВС. Тез. докл. 6 всесоюзного симпозиума “Синтетические полимеры медицинского назначения”. Алма-Ата, 1983, с. 111 – 112.

5. Привалова Л. Г., Кусь К., Заиков Г.Е. Полимерные волокна в хирургии. Полимеры в медицине. 1984, т. 14, № 14, с. 37 – 54.

6. Кузьмина Н.Л., Бибер Б.Л., Абакумова Г.Л. и др. Химические и натуральные нити для хирургических шовных материалов. Обзорная информация. М.: НИИТЭхим, 1988, с. 47 – 48.

7. Кузьмина Н.Л., Бибер Б.Л., Абакумова Г.Л. Проблемы получения и применения хирургических шовных нитей. М.: НИИТЭХИМ, 1989, 37 с.

8. Слепцов И.В., Черников Р.А. Узлы в хирургии. СПб.: Салит-Медкнига, 2000, 176 с.

9. Энциклопедия полимеров. Т. 2. М.: Советская Энциклопедия, 1974, с. 156.

10. Zwick M.M. Poly (vinylalcohol) — iodine complex. J. Appl. Polym. Sci., 1965, v. 9, no. 7, p. 2393 – 2424.

11. Zwick M. M. The blue complexes of iodine with poly (vinylalcohol) and amylase. J. Polym. Sci. A-1, 1966, v. 4, no. 6, p. 1642 – 1644.

12. Nambu M., Honmoku M., Kinoshita T., Watase M.. Process for increasing the mechanical strength of a frozen gel of polyvinyl alcohol. Eur.Pat. 0107055, 1984.

13. Пакшвер А.Б. Физико-химические основы технологии химических волокон. М.: Химия, 1972, 432 с.

14. Энциклопедия полимеров, т.1, М.: Советская энциклопедия, 1972, с. 506.

15. Методы испытаний дезинфекционных средств для оценки их безопасности и эффективности. Раздел “Оценка эффективности антимикробных тканей методом “агаровых пластин”. М.: Министерство здравоохранения РФ, 1998, с. 44 – 46.

16. Божко Н.Н., Столяров В.П., Баблюк Е.Б., Назаров В.Г., Волков В.В., Амарантов С.В., Дембо К.А. Исследование особенностей структурообразования в конденсированных системах поливинилового спирта – йодид калия – йод методом измерения малоуглового рентгеновского рассеяния. Высокомолекулярные соединения. А, 2011, т. 53, № 9, с. 1537 – 1541.

Статья поступила в редакцию 05.12.2011 г.

Божко Николай Николаевич — Московский государственный университет печати, кандидат технических наук, доцент. Специалист в области технологии получения и переработки полимерных материалов, физической химии полимеров и их поверхностного модифицирования в низкотемпературной плазме. E-mail: nnbozhko@mail.ru.

Столяров Виктор Петрович — 27 Научный центр МО РФ, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области фторирования эластомеров, модификации, морфологии и физико-механических свойств полимеров.

Волков Владимир Владимирович — Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, кандидат химических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области малоуглового рентгеновского рассеяния и исследования надмолекулярной структуры неупорядоченных систем. E-mail: vvo@ns.crys.ras.ru.

Назаров Виктор Геннадьевич — Московский государственный университет печати, доктор технических наук, профессор, проректор по НИР. Специалист в области полимерных и композиционных наноматериалов, объемной и поверхностной модификации, структуры и свойств полимеров. E-mail: 110505n@gmail.com.