

Сравнительная оценка степени диспергирования в ПЭМ оксидов железа (III), хрома (III) и меди (II), полученных термokonверсией солей МКЦ и промышленным способом (см. табл.3), показывает, что средний диаметр распределенных в полимерной массе частиц оксидов, синтезированных из солей МКЦ, составляет 1–3 мкм, тогда как в случае промышленно выпускаемых оксидов железа (III) и хрома (III) – 8–15 мкм. В полимере, окрашенном промышленным оксидом меди (II), встречаются более крупные агрегаты частиц размером до 50 мкм (около 30 штук на площади 0,44 мм²).

Оксиды, полученные термokonверсией солей МКЦ, обладают узким фракционным распределением в полимере и хорошо диспергируются в его расплаве при сухом смещении. Такая высокая степень диспергирования приводит к повышению равномерности окрашивания и достижению более насыщенного тона при меньшем содержании оксида. Дополнительным преимуществом является то, что оксиды, синтезированные путем низкотемпературного отжига солевых форм целлюлозного катионита на основе МКЦ, лишены абразивности, не требуют помола, что существенно снижает энергетические затраты. Используемые оксиды могут найти применение при изготовлении волокон, так как в процессе окрашивания нет необходимости введения специальных диспергаторов.

Таким образом, применение оксидов, полученных из солевых форм МКЦ, в качестве пигментов обеспечивает окрашенным полимерным композициям улучшение деформационно-прочностных свойств и достижение более насыщенного тона за счет повышения равномерности окрашивания при снижении содержания оксида более чем в 3 раза по сравнению с общепринятыми рецептурами для промышленных оксидных пигментов.

1. Калинская Т.В., Доброневская С.Г., Аврутина Э.А. Окрашивание полимерных материалов. Л., 1985.

2. Яковлев А.Д. Порошковые краски. Л., 1987.

3. Новое в технологии получения и переработки порошковых полимерных и олигомерных материалов / Под ред. А.Д.Яковлева, В.А.Столяровой. Л., 1983.

4. Григорьева И.М., Башмаков И.А., Соловьева Л.В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1995. №2. С.6.

5. Капуцкий Ф.Н., Башмаков И.А., Капустян И.М. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1991. №2. С.22.

6. Капуцкий Ф.Н., Овсянко Л.М., Костерова Р.И., Капуцкий В.Е. // Там же. 1974. №1. С.24.

7. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М., 1985.

Поступила в редакцию 19.02.96.

УДК 542.61.

*Ф.Н. КАПУЦКИЙ, Г.Л. СТАРОБИНЕЦ, П.М. БЫЧКОВСКИЙ, Т.Л. ЮРКШТОВИЧ,
Т.Ю. ВЕРЕМЕЙ, А.Н. ДАМАРАД*

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ОКСИТИАМИНХЛОРИДА ГИДРОХЛОРИДА МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Anti-cancer preparation on monocarboxylcellulose with prolonged activity was obtained by oxythiamin chloride hydrochloride immobilisation from aqueous solutions. The localized stoichiometric sorption equation describes the process of immobilisation.

It was founded, that the lifetime increased on 250–300% for animals with cancer by using the preparation.

С целью создания пролонгированной лекарственной формы противоопухолевого вещества – окситиаминхлорида гидрохлорида (ОТХ) [1] – нами изучено его взаимодействие с полимером-носителем, представляющим собой окисленную оксидом азота (IV) целлюлозу – монокарбоксилцеллюлозу (МКЦ) [2].

При изучении кинетики сорбции ОТХ из водных растворов образцом МКЦ, обменная емкость (ОЕ) которого равна 3,5 ммоль·г⁻¹, установлено, что равновесное насыщение фазы сорбента достигается в течение 20–22 ч. Предполагаем, что столь медленная диффузия молекул ОТХ в фазу сорбента обусловлена ситовым эффектом, связанным с большими размерами молекул сорбата. Эта мысль подтверждается тем, что сорбция ОТХ, соответствующая предельному сорбционному насыщению, равна 0,35 ммоль·г⁻¹, что соответствует 10% от полной ОЕ сорбента.

Сорбционный процесс сопровождается ионным обменом, что подтверждается потенциометрическим титрованием выделяющихся ионов Н⁺.

Методом ИК-спектроскопии установлено уменьшение интенсивности полосы поглощения 1730 см^{-1} валентных колебаний фрагментов $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы и появление полос поглощения 1430 см^{-1} и 1640 см^{-1} сим-

метричных и асимметричных колебаний карбоксилат иона $\left[-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]^{-1}$ в продуктах взаимодействия, что свидетельствует о солеобразовании [3].

Следует полагать, что ионообменное поглощение протекает только в области весьма разбавленных растворов ОТХ, когда кажущаяся pK МКЦ [4] близка к 4. По мере протекания ионообменного процесса выделяющиеся ионы H^+ подавляют диссоциацию ионогенных групп и ионообменное поглощение ОТХ переходит в молекулярную сорбцию.

Нами установлено, что сорбционный процесс в целом описывается уравнением локализованной стехиометрической сорбции [5]:

$$\frac{1}{\bar{C}} = \frac{1}{K \cdot K_0} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{K_0}, \quad (1)$$

где \bar{C} – концентрация ОТХ в фазе сорбента [6], C – концентрация ОТХ в фазе равновесного раствора, K_0 – предельная сорбция, K – константа сорбционного равновесия. Линейная зависимость $\frac{1}{\bar{C}} - \frac{1}{C}$ (рис. 1) позволяет рассчитать константы уравнения (1) ($K=960 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, $K_0=0,35 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$).

Из уравнения (1) следует:

$$\frac{\bar{C}}{C} = \frac{KK_0}{1+KC}. \quad (2)$$

При переходе к бесконечно разбавленным растворам получаем:

$$K_d = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\bar{C}}{C} \right) = KK_0, \quad (3)$$

где K_d – коэффициент межфазного распределения Нернста ($\text{мл} \cdot \text{г}^{-1}$).

При бесконечно малом разбавлении коэффициенты активности ОТХ в обеих фазах равны единице и свободная энергия Гиббса ΔG_i^0 межфазного распределения ОТХ может быть рассчитана по уравнению

$$\Delta G_i^0 = -2,3RT \log K_d. \quad (4)$$

Также известно, что в области очень разбавленных растворов ионный обмен протекает идеально [7], т.е. концентрация ионообменно-поглощенного электролита находится в линейной зависимости от его концентрации в равновесном растворе:

$$\frac{\bar{C}}{C} = K_d. \quad (5)$$

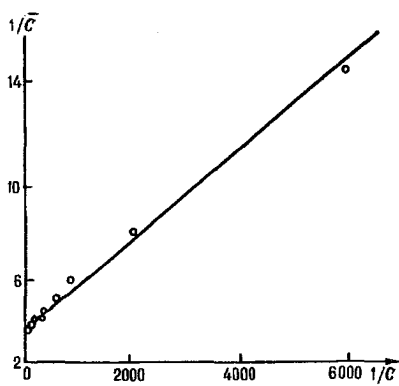


Рис.1. Зависимость $\frac{1}{\bar{C}}$ от $\frac{1}{C}$

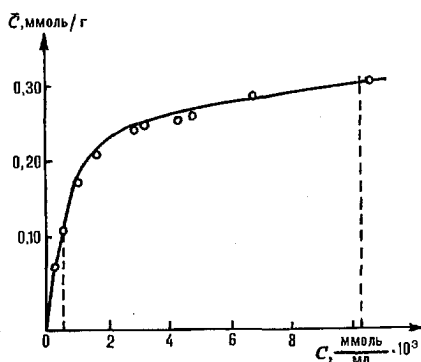


Рис.2. Изотерма сорбции ОТХ в координатах \bar{C} от C

Из сопоставлений уравнений (3) и (5) видно, что в очень разбавленных растворах органических электролитов уравнение (1) соответствует требова-

ниям идеального ионного обмена и поэтому оно удовлетворительно описывает оба слагаемых сорбционного процесса – ионообменное и молекулярное поглощение.

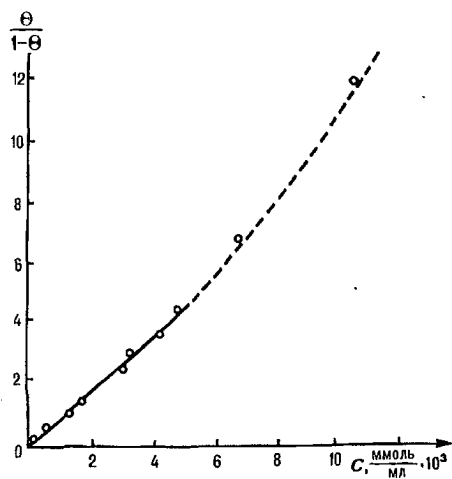


Рис.3. Зависимость функции Грэма $\frac{\theta}{1-\theta}$ от C равновесной

Имеются основания принять, что ордината изотермы $\bar{C}-C$, соответствующая окончанию ее линейного участка, характеризует ионообменное поглощение, а ордината, соответствующая участку предельного сорбционного насыщения, характеризует молекулярную сорбцию (рис.2). Тогда отношение обеих ординат, равное 0,4, характеризует приблизительно долю ионообменного слагаемого в суммарном сорбционном процессе.

Важно выяснить, в какой мере сорбционный процесс носит локализованный характер. Степень заполнения сорбционной фазы θ равна \bar{C}/K_0 . С другой стороны, величина θ может быть рассчитана по уравнению Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1+KC}, \quad (6)$$

где K – константа сорбционного равновесия.

Тогда

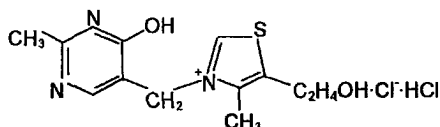
$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} = \frac{\bar{C}}{K_0} = \frac{KC}{1+KC}, \quad (7)$$

из уравнения (7) следует

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC, \quad (8)$$

где левая половина уравнения (8) – функция Грэма [8], значения θ и $\theta/(1-\theta)$ приведены в таблице.

Сорбция окситиаминоклорида гидрохлорида МКЦ
($OE=0,35$ ммоль·г⁻¹) из водных растворов*



$C_{\text{св}}$ ммоль/мл · 10 ⁻³	\bar{C} , ммоль/г	C_i ммоль/мл · 10 ⁻³	$\theta = \frac{\bar{C}}{K_c}$	$\Gamma = \frac{\theta}{1-\theta}$
0,6	0,066	0,17	0,19	0,23
1,0	0,127	0,46	0,36	0,56
2,0	0,180	1,20	0,51	1,04
2,5	0,212	1,60	0,61	1,56
3,5	0,253	2,90	0,72	2,57
4,0	0,263	3,10	0,75	3,00
6,0	0,272	4,10	0,78	3,55
7,0	0,283	4,70	0,81	4,26
8,0	0,303	6,60	0,87	6,69
12,0	0,312	10,50	0,92	11,50

Примечание: * – обозначение смотри в тексте

Из рис.3 видно, что линейная зависимость между функцией Грэма и равновесной концентрацией ОТХ существует до $C=5 \cdot 10^3$ ммоль/мл, при которой степень заполнения сорбционной фазы θ равна 0,8. До этой степени заполнения молекулы ОТХ размещены в порах МКЦ, латеральное взаимодействие между ними не проявляется и зависимость функции Грэма от C

линейна. При заполнениях сорбционной фазы, превышающих 80%, начинается отклонение зависимости функции Грэма от линейности. Это объясняется тем, что при высоких насыщениях сорбционной фазы резко уменьшается концентрация крупных пор в фазе сорбента, соответствующих размерам молекул сорбата, и между ними возникают латеральные взаимодействия. В этом случае уравнение (8) переходит в уравнение типа уравнения Фрумкина [9], которое содержит аттракционную постоянную a , учитывающую силы боковых взаимодействий между молекулами сорбата.

На модели саркомы М-45 показано, что препарат, полученный иммобилизацией ОТХ на МКЦ, увеличивает продолжительность жизни животных опухоленосителей на 250–300%, что обусловлено пролонгированием действия биологически активного противоопухолевого вещества. Не исключаются собственные медико-биологические свойства целлюлозного носителя.

1. Островский Ю. М. Активные центры и группировки в молекуле тиамина. Мн., 1975. С.118.
2. Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л. Лекарственные препараты на основе производных целлюлозы. Мн., 1989. С.83.
3. Бычковский П. М., Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1993. №3. С.41.
4. Устиченко Г. В. // Дис. ... канд. хім. наук. Мн., 1986. С.65.
5. Капуцкий Ф. Н., Бычковский П. М., Юркштович Т. Л., Старобинец Г. Л., Борщеньская Т. И. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1996. №1. С.52.
6. Губен-Вейль. Методы органической химии. М., 1963. С.468.
7. Самуэльсон О. // Ионообменные разделения в аналитической химии. М; Л., 1966. С.74.
8. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. // Адсорбция органических веществ из воды. Л., 1990. С.61.
9. Дамаски Б. Б. // Успехи коллоидной химии. М., 1973. С.61.

Поступила в редакцию 29.05.96.

УДК 678.01:536.468

Г. Ф. ЛЕВЧИК, С. В. ЛЕВЧИК, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИАМИДА 6 С ПОМОЩЬЮ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

The combustion behavior of polyamide 6 added with inorganic oxidants (MnO_2 , V_2O_5 , BaO_2 , $NaNO_3$, KNO_3 , $Ca(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $K_2Cr_2O_7$, $Ba(ClO_4)_2$) was studied. It was found that the salts promote charring on the surface of the polymer, whereas the oxides do not. The best fire retardant effect was found for KNO_3 which prevents dripping and favours of self-extinguishing of the polyamide after removing of the flame. Thermal decomposition behavior of the mixture polyamide 6/ KNO_3 was studied using thermogravimetry, differential scanning calorimetry and identification of solid products by infrared and X-ray diffraction. It was found that KNO_3 reacts with the polymer producing thermostable products which form a protective char on the polymer surface.

Известно [1], что полимеры, которые подвергаются карбонизации при пиролизе, обладают более низкой горючестью, чем те полимеры, которые преимущественно разлагаются на летучие продукты. Было также показано [2], что кислород воздуха способствует увеличению содержания твердого остатка при пиролизе полимеров. Этот эффект связывается с окислительным дегидрогенированием, приводящим к возникновению кратных связей и высокотемпературной сшивке полимерных цепей [3]. В связи с этим представляется интересным использование окислителей в качестве промоторов карбонизации, которые, в отличие от кислорода воздуха, могли бы действовать в конденсированной фазе. Влиянию окислителей на горение и термическое разложение полимеров посвящено небольшое количество исследований [4,5]. В работе [6] показано, что ряд нитратов проявляет огнегасящее действие, но предполагается, что этот эффект связан с окислением полимера до карбоновых кислот, а не с усилением карбонизации. Введение нитратов щелочных металлов в огнезащитные полистирольные и полиэтиленовые композиции, наоборот, приводило к уменьшению содержания карбонизованного остатка [7].

Нами ранее было показано [8], что введение в полиамидную композицию, содержащую полифосфат аммония, MnO_2 приводит к усилению процессов карбонизации и существенному снижению горючести полиамида 6, поэтому можно предположить, что окисление в конденсированной фазе усиливает карбонизацию полиамидов. Для проверки этого предположения нами было исследовано влияние ряда окислителей на горение и термическое разложение полиамида 6.