



УДК 661.728.8+678.029.86

Л.В. СОЛОВЬЕВА, И.А. БАШМАКОВ, Л.П. КРУЛЬ, Ф.Н. КАПУЦКИЙ, Ю.И. МАТУСЕВИЧ, Е.В. ГЕРТ

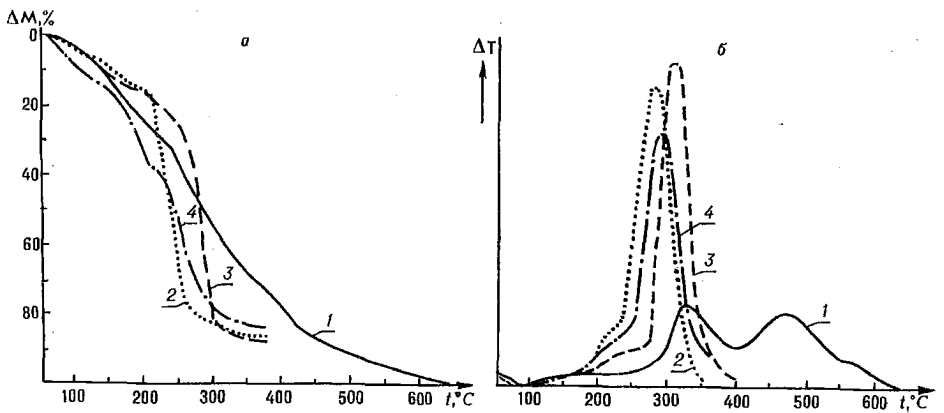
ОКРАШИВАНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ ОКСИДНЫМИ ПИГМЕНТАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ТЕРМОКОНВЕРСИЕЙ СОЛЕЙ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

The size particles of ferric, chromyl and copper oxides in the range 20–60 nm has been achieved by thermoconversion of ferric, chromyl and copper salts monocarboxylcellulose. Synthesized oxides can be used for the colouration thermoplastic polymer films and fibres, that have been showed utmost highest requirement on particle distribution in the dyeing mass.

Применяющиеся в отечественной промышленности для окрашивания полимерных материалов неорганические пигменты, полученные методом прокаливания, состоят из сильно агрегированных частиц с абразивным действием. Отсюда возникают сложности с равномерностью окрашивания полимеров и сохранением в окрашенных композициях высоких механохимических характеристик без энергоемкого помола пигментов специальными методами [1,2]. Новые способы окрашивания полимеров, например опудривание порошком полистирола для уменьшения агломерации или получение выпускных форм пигментов из эмульсий и растворов полимеров методом разделения фаз [3], не могут быть использованы для окрашивания полимерных материалов, к которым предъявляются особо высокие требования распределения частиц в окрашиваемой массе.

В данной работе проведено сравнение пигментных свойств некоторых промышленных оксидов и оксидов, полученных термическим разложением солей монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ) и обладающих субмикронными размерами, а также высокой активностью к спеканию при синтезе ряда сложных оксидных соединений [4,5]. В качестве исходного материала для получения оксидов были выбраны железная, хромовая и медная солевые формы МКЦ, так как известно использование α -оксида железа (III) в качестве красного неорганического пигмента, оксида хрома (III) – для придания полимерам оливково-зеленой окраски и оксида меди (I) и (II) – как биоцидной добавки, уменьшающей биологическую повреждаемость пленочных покрытий. МКЦ является промышленным продуктом, представляющим собой целлюлозный карбоксилсодержащий катионит. Благодаря наличию ионогенных групп МКЦ может ионообменно сорбировать катионы металлов из растворов их солей [6]. Получение железной, хромовой и медной солевых форм МКЦ проводили путем ионообменной сорбции из 0,1 М растворов соответствующих хлоридов при твердожидкостном модуле 1:50 г/мл и температуре 20°C в течение 4 ч. Окрашенные композиции на основе термопластичных полимеров готовили согласно общепринятым рецептурам. Гранулы полиэтилена (ПЭ) и ПЭ, модифицированного прививкой акриловой кислоты (ПЭМ), а также статического сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА), полистирола (ПС), поликапроамида (ПКА), порошок диацетатцеллюлозы (ДАЦ) опудривали пигментом, после чего при температурах, на 20–30°C превышающих температуру плавления или размягчения полимера, вальцевали, а затем отпрессовывали в виде пластин и пленок.

Деформационно-прочностные свойства композиций (разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве) определяли в соответствии с ГОСТом 11262–80. Оценку степени диспергирования пигмента в полимере проводили согласно стандарту СЭВ 4060–83 на микротомных срезах полимера в 10 полях зрения микроскопа.



ТГ и ДТА кривые:
1 – МКЦ, 2 – железная, 3 – хромовая, 4 – медная соль МКЦ

Температура отжига солевых форм МКЦ определялась по данным термограмми. Специфика термического разложения выбранных для исследования солей МКЦ состоит в том, что катионы железа, хрома и меди оказывают каталитическое влияние на процессы термоконтверсии полиуглеводной основы солевой формы в газообразные продукты, поэтому основные экзотермические эффекты и потеря массы (рисунок) протекают при низких температурах (до 330°C). Из результатов рентгенофазового анализа следует, что продуктом отжига железной соли МКЦ является α -Fe₂O₃, хромовой – Cr₂O₃ и медной – CuO. В результате термического разложения на воздухе железной, хромовой и медной солевых форм МКЦ происходит образование рыхлого каркаса, состоящего из первичных частиц оксида, находящихся в контакте друг с другом по отдельным точкам соприкосновения. Рыхлый каркас оксида сохраняет реплику волокнистой структуры целлюлозы, например фактуру исходной ткани, которая при легком механическом усилии превращается в ультрадисперсный порошок, шелковистый на ощупь, со средними размерами частиц порядка 0,02–0,06 мкм (табл. 1). Такая высокая степень дезагрегации первичных частиц оксидов обеспечивается выбором исходной солевой формы. Катионы поливалентных металлов, введенные в матрицу полиуглевода по ионообменному механизму через C₆-карбоксильные группы элементарного звена, отстоят друг от друга по крайней мере на длину ангидроглюкозного звена, которая в направлении оси цепи, по данным литературы [7], оценивается в 0,515–0,516 нм. Кроме того, неплавкая полиуглеводная матрица выступает в роли энергоносителя при ее низкотемпературном сгорании, катализируемом катионами железа, хрома и меди, что обеспечивает низкую температуру формирования оксидной фазы в отличие от традиционных методов получения оксидов из неорганических солей или гидроксидов (800–1000°C).

Таблица 1

Сравнительная характеристика оксидов,
полученных термическим разложением на воздухе солевых форм МКЦ

Оксид	Насыпной объем, см ³ /г	Средний диаметр первичных частиц, мкм
Fe ₂ O ₃ (С)*	4,85	0,02–0,03
Fe ₂ O ₃ (П)	0,93	0,7–1,5
Cr ₂ O ₃ (С)	4,48	0,02–0,03
Cr ₂ O ₃ (П)	0,67	0,8–1,8
CuO (С)	3,71	0,04–0,06
CuO (П)	0,43	до 5,0

Примечание: * обозначения (С) и (П) относятся соответственно к оксидам, синтезированным термоконтверсией солевых форм МКЦ и промышленно выпускаемым

Результаты определения деформационно-прочностных свойств окрашенных композиций и оценка степени диспергирования пигмента приведены в табл. 2,3. Из табл.2 видно, что при введении в термопластичные полимеры оксидов (0,15–1,0 мас.%), полученных термическим разложением на воздухе солей МКЦ, деформационно-прочностные свойства полимеров ухудшаются незначительно, тогда как при введении оксидов, полученных промышленным спо-

собом, резко падает как относительное удлинение при разрыве, так и разрушающее напряжение.

Таблица 2

Рецептура и деформационно-прочностные свойства окрашенных полимерных композиций

Композиция	Тип пигмента и его содержание, мас.%	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
ПЭ – Fe ₂ O ₃	Без пигмента	12,4	640
	(С) 0,15	12,5	620
	(С) 0,5	12,6	580
	(С) 1,0	12,5	520
	(П) 0,15	12,0	600
	(П) 0,5	11,6	530
	(П) 1,0	11,0	420
ПЭМ – Fe ₂ O ₃	Без пигмента	13,6	620
	(С) 0,15	13,8	600
	(С) 0,5	13,7	590
	(С) 1,0	13,7	570
	(П) 0,15	12,7	450
	(П) 0,5	12,2	430
	(П) 1,0	12,0	420
СЭВА – Fe ₂ O ₃	Без пигмента	8,1	860
	(С) 1,0	8,2	830
	(П) 1,0	7,0	530
ПС – Fe ₂ O ₃	Без пигмента	45,0	10
	(С) 1,0	43,7	8
	(П) 1,0	35,0	3
ДАЦ – Fe ₂ O ₃	Без пигмента	50,0	30
	(С) 1,0	47,5	25
	(П) 1,0	38,3	10
ПКА – Fe ₂ O ₃	Без пигмента	75,0	520
	(С) 1,0	73,0	500
	(П) 1,0	60,0	340
ПЭМ – Cr ₂ O ₃	(С) 0,15	13,7	570
	(С) 0,5	13,7	540
	(С) 1,0	12,8	500
	(П) 0,15	13,6	540
	(П) 0,5	13,0	500
	(П) 1,0	10,9	440
ПЭМ – CuO	(С) 0,15	13,7	540
	(С) 0,5	13,6	530
	(С) 1,0	12,7	490
	(П) 0,15	11,2	450
	(П) 0,5	10,1	350
	(П) 1,0	6,5	290

Таблица 3

Оценка распределения частиц пигмента в микротомных срезах окрашенного ПЭ низкой плотности, модифицированного прививкой акриловой кислоты, 1 мас.%

Пигмент в ПЭМ, 1 мас.%	Визуальная оценка	Число частиц определенного диаметра (мкм) в 10 полях зрения микроскопа*					
		30-50	20-30	10-20	5-10	3-5	<3
Fe ₂ O ₃ (С)	Окраска насыщенная, распределение равномерное	–	–	–	2	1000	ост.
Fe ₂ O ₃ (П)	Окраска менее насыщенная, распределение удовлетворительное	–	–	–	6	ост.**	–
Cr ₂ O ₃ (С)	Окраска насыщенная, распределение равномерное	–	–	–	2	800	ост.
Cr ₂ O ₃ (П)	Окраска менее насыщенная, распределение удовлетворительное	–	–	–	600	ост.	–
CuO (С)	Окраска черная равномерная, распределение однородное	–	–	–	160	1800	ост.
CuO (П)	Окраска неравномерная, видны черные включения на фоне более прозрачной пленки	30	50	60	ост.	–	–

Примечание: * – общая просматриваемая площадь 0,44 мм²; ** – "остальные"

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⁺.