

ВАРИАЦИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДЛЯ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Нафадзокова Л.Х., Козлов Г.В.

*Кабардино-Балкарский
государственный университет,
Нальчик*

Одним из наиболее прогрессивных направлений создания наполненных материалов, где наполнитель определяет кинетику синтеза, структуру и свойства конечного продукта и одновременно выполняет роль катализатора, является синтез полимеров в присутствии неорганических наполнителей [1].

Насыщенные сложные полиэфиры, в частности полибутилентерефталат (ПБТ), используют в качестве конструкционных термопластов, обладающих хорошей тепло- и износостойкостью, прекрасной формуемостью. Эти свойства позволяют также применять их в качестве матричного материала для полимерных композитов [1]. Одним из перспективных путей поиска эффективных наполнителей-катализаторов является кинетическое исследование модельной реакции переэтерификации, проводимой в присутствии различных неорганических соединений. Выяснение на примере модельной системы круга наиболее эффективных наполнителей-катализаторов позволит использовать их для получения наполненного ПБТ и сравнить каталитическую активность наполнителя и традиционных катализаторов. Цель настоящей работы – выполнить прогнозирование вязкости ПБТ, синтезируемого в расплаве, по данным модельной реакции переэтерификации.

Кинетику модельной реакции переэтерификации метилбензоата гептанолом-1 в присутствии слюды и без нее исследовали при 443 К на газовом хроматографе «Биохром» с использованием в качестве внутреннего стандарта дифенилоксида по ранее описанной методике [1].

Использована слюда флагопит с полидисперсностью 0,749 и средневероятностным размером частиц $0,23 \times 10^{-6}$ м. Применяли исходную слюду, а также слюду, химически модифицированную гидроксидом натрия и серной кислотой.

В рамках фрактальной кинетики химических реакций можно записать следующее простое соотношение [2]:

$$Q \sim M^{(3-D_f)/2}, \quad (1)$$

где Q – степень конверсии, M – молекулярная масса, D_f – фрактальная размерность структуры продукта реакции (в случае ПБТ – макромолекулярного клубка).

Поскольку прогнозирование вязкости ПБТ выполняется по характеристикам модельной реакции переэтерификации, то в качестве D_f использованы размерности молекулы продукта этой реакции – геп-

тилбензоата, величины которых для исследуемых реакций приведены в работе [3]. Это предполагает независимость (или слабую зависимость) D_f от молекулярной массы, что подтверждается экспериментально [4]. Далее, произвольно полагая в случае реакции переэтерификации без слюды $M=10000$, можно определить константу пропорциональности в соотношении (1), которая равна 11,4, и затем рассчитать теоретическую величину M (M_m) для трех реакций синтеза ПБТ в расплаве в присутствии слюды, приняв $Q=100\%$.

Определить теоретические значения характеристической вязкости $[\eta]_m$ ПБТ можно с помощью уравнения Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta]_m = K_h M_m^a, \quad (2)$$

где K_h – коэффициент пропорциональности, a – показатель, связанный с D_f уравнением [2]:

$$a = \frac{3-D_f}{D_f}. \quad (3)$$

В свою очередь, величина K_h может быть оценена следующим образом [5]:

$$K_h = \frac{21}{m_0} \left[\frac{1}{2500m_0} \right]^a, \quad (4)$$

где m_0 – средний вес элементарного звена полимера, т.е., ПБТ (без боковых заместителей). Поскольку согласно соотношениям (1) и (2) величины $[\eta]_m$ определяются в относительных единицах, то произвольно выбираем $m_0=50$.

Определенные экспериментально величины приведенной вязкости η_{np} для ПБТ можно пересчитать в соответствующие значения характеристической вязкости $[\eta]_{эксн}$ с помощью уравнения Шульца-Блашке [2]:

$$[\eta]_{эксн} = \frac{h_{np}}{1 + Kch_{np}}, \quad (5)$$

где K – коэффициент, равный 0,28, c – концентрация полимера в растворе при определении η_{np} .

Таким образом, используя полученные для модельной реакции переэтерификации значения фракционной размерности D_f структуры молекулы гептилбензоата и уравнения (1)-(5), можно оценить величины $[\eta]_m$ и сравнить их с соответствующими экспериментальными значениями $[\eta]_{эксн}$ для ПБТ, синтезированного в расплаве. Такое сравнение показано на рис. 1, из которого следует хорошее соответствие теории и эксперимента, несмотря на применение ряда упрощающих допущений. Следовательно, полученные при исследовании кинетики модельной реакции переэтерификации результаты могут быть использованы для прогнозирования вязкости продукта полипереэтерификации в расплаве, т.е., полибутилентерефталата.

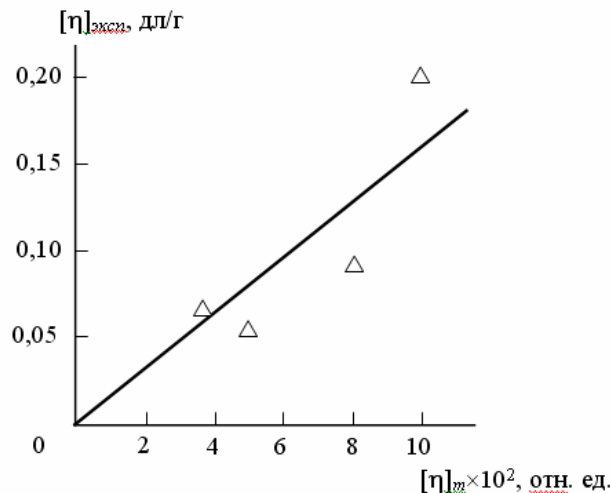


Рисунок 1. Сравнение теоретических $[\eta]_m$ и экспериментальных $[\eta]_{\text{эксп}}$ значений характеристической вязкости ПБТ, полученного без слюды и в ее присутствии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нафадзокова Л.Х., Васнев В.А., Тарасов А.И. Пласт. массы, 2001, № 3, с. 39-41.
2. Kozlov G.V., Shustov G.B., Zaikov G.E. J. Balkan Tribolog. Assoc., 2003, v. 9, № 4, p. 467-514.
3. Нафадзокова Л.Х., Козлов Г.В., Тленкопачев М.А. Матер. Четвертого Междунар. междисципл.

симп. «Фракталы и прикладная синергетика, ФиПС-2005», Москва, Интерконтакт, 2005, с. 115-118.

4. Козлов Г.В., Долбин И.В. Биофизика, 2001, т. 46, № 2, с. 216-219.

5. Аскадский А.А. Физико-химия полиарилатов. М., Химия, 1968, 214 с.

Новые медицинские технологии

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕМБРАН И ИНТЕНСИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ В МОНОНУКЛЕАРАХ КРОВИ ПРИ ДИССЕМИНИРОВАННОМ ТУБЕРКУЛЕЗЕ ЛЕГКИХ

Есимова И.Е., Новицкий В.В.,
Стрелис А.К., Ткаченко С.Б.,

Уразова О.И., Воронкова О.В., Серебрякова В.А.,
Шилько Т.А., Земляная Н.А., Прокопьев В.Е.
ГОУВПО СибГМУ Росздрава,
Томск

Введение. Одним из наиболее значимых факторов нарушений иммунных процессов при туберкулезе является структурно-функциональная дестабилизация мембран мононуклеарных лейкоцитов крови – клеток, играющих ведущую роль в противотуберкулезной защите организма. В настоящее время неопровержимым считается тот факт, что нормальное функционирование плазматической мембраны определяется ее микровязкостными свойствами, зависящими, в свою очередь, от ряда факторов, в частности, от состояния процессов перекисного окисления липидов.

Целью настоящего исследования явилось изучение микровязкостных свойств мембран мононуклеаров периферической крови и активности процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ) при туберкулезе легких до и в динамике противотуберкулезной терапии.

Методы. Обследовано 23 пациента (мужчины и женщины) в возрасте 20-55 лет, страдающих диссеминированным лекарственно-устойчивым туберкулезом легких (ТЛ). Диагноз ТЛ устанавливали на основании данных микроскопии мокроты и рентгенологического исследования легких. Лекарственную устойчивость микобактерий туберкулеза определяли методом абсолютных концентраций. Больные обследовались до лечения, после курсов интенсивной и поддерживающей терапии. Контрольную группу составили 11 здоровых мужчин и женщин в возрасте 22-55 лет. Материалом исследования служили лимфоциты и моноциты периферической крови, выделенные на градиентах плотности фиколл-урографина 1077 и 1083 кг/м³ соответственно. Оценку структурных свойств мембран мононуклеаров проводили путем определения собственной их флуоресценции и флуоресцентного зондирования липотропным зондом пирен. Содержание малонового диальдегида (МДА) и диеновых конъюгатов (ДК) в лейкоцитах определяли спектрофотометрическим методом. Статистический анализ данных осуществляли с помощью критериев Стьюдента и Манна-Уитни с использованием программы Statistica for Windows Version 6.0.

Результаты. В ходе исследования у больных ТЛ в мембранах лимфоцитов крови было выявлено увеличение (по сравнению с нормой) коэффициентов эксимеризации пирена как до, так и в процессе химиотерапии. В моноцитах у больных ТЛ до начала лечения данные показатели не отличались от контрольных значений. После курсов интенсивной и под-