

ется опасность бактериального загрязнения, загрязнения тяжелыми металлами и другими токсичными веществами.

Наиболее применимыми способами рекультивации здесь могут быть лесопосадка (особенно если территория иловой площадки примыкает к лесному массиву), строительство промышленных объектов.

Таким образом, существует множество факторов, которые необходимо учитывать при оценке жизненного цикла иловой площадки для характеристики воздействия данного объекта на окружающую среду. Выбирая оптимальные технологические, конструктивные и планировочные решения по иловым площадкам, можно существенно снизить нагрузку на окружающую среду. Для прогнозирования связанного с загрязнением сопредельных сред воздействия иловых площадок на окружающую среду могут быть использованы удельные нормы выбросов в атмосферу и миграции загрязняющих веществ с инфильтрационными водами, которые установлены в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лихачева А.В., Марцуль В.Н., Магрел Л., Денис Л. Воздействие иловых площадок на окружающую среду // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2001. – №1. – С. 104–108.
2. Лихачева А.В., Марцуль В.Н. Оценка воздействия иловых площадок на окружающую среду в системе обращения с избыточным активным илом // Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов: Материалы Междун. науч.-техн. конф. – Минск, 2001. – С. 159–164.
3. Лихачева А.В. Воздействие иловых площадок на окружающую среду // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы Междун. науч.-техн. конф. – Минск, 2000. – С. 311–315.
4. Лихачева А.В., Марцуль В.Н. Исследование воздействия иловой площадки на атмосферу // Техника и технология экологически чистых производств: Тез. докл. 4 Междун. симп. молодых ученых, аспирантов и студентов. – Москва, 2000. – С. 70–71.
5. Лихачева А.В., Марцуль В.Н. Изучение форм связывания тяжелых металлов в избыточном активном иле // Техника и технология экологически чистых производств: Тез. докл. 4 Междун. симп. молодых ученых, аспирантов и студентов. – Москва, 2000. – С. 68–69.

УДК 541.64+547.992.3

Л.А. Шибeka, аспирант

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДЛЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНОЙ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙХЛОРИДОМ И ЛИГНОСУЛЬФОНАТАМИ НАТРИЯ

The investigations of interpolimeric reaction of the polyelectrolyte complex formation between with taking part of homopolimer poly - N,N – dimethyl - N,N - diallylammonium chloride and heterogenic polyelectrolyte sodium lignosulphonate have carried out. The degree of transformation for an interpolimeric reaction has been estimated.

Неослабевающий интерес к интерполимерным реакциям во многом обусловлен тем, что полиэлектролитные комплексы (ПЭК), образующиеся в результате таких реак-

ций, могут использоваться в различных отраслях народного хозяйства [1, 2]. Одной из важных характеристик, влияющих на особенности протекания межмолекулярного взаимодействия, структуру и свойства образующихся ПЭК, является полидисперсность полиэлектролитов, участвующих в реакции. Вопросам полидисперсности реагентов при исследовании интерполимерных реакций чаще всего не уделяется внимания. Понятие полидисперсности тесно связано с молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением полимера. В то же время полиэлектролиты, характеризующиеся широким молекулярно-массовым распределением, представлены как низко-, так и высокомолекулярными фракциями. Как известно, молекулярная масса полиэлектролитов, участвующих в интерполимерной реакции (в особенности их отношение), определяет образование водорастворимого нестехиометричного или нерастворимого стехиометричного ПЭК. При широком молекулярно-массовом распределении полиэлектролитов, участвующих в межмолекулярном взаимодействии, трудно определить степень превращения (θ) и некоторые другие характеристики интерполимерной реакции.

Целью данной работы является исследование влияния молекулярной массы лигносульфонатов на закономерности протекания интерполимерной реакции между поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом (ПДМДААХ) и лигносульфонатами натрия (ЛС-Na).

В работе использовали поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид производства ПО «Каустик» (г. Стерлитамак) с молекулярной массой около 100000 у. е. и лигносульфонаты натрия, полученные из древесины сосны на кафедре химической переработки древесины Белорусского государственного технологического университета.

Фракционирование лигносульфонатов проводили путем дробного осаждения в растворе этилового спирта [3]. I и II фракции ЛС-Na (осевшие фракции) получали при соотношении объемов лигносульфонатов ($V_{\text{ЛС-Na}}$) к объему этилового спирта ($V_{\text{эт}}$), равном $V_{\text{ЛС-Na}}/V_{\text{эт}}=1:1,7$ и $1:2,3$; III фракцию (оставшуюся в растворе) – при $V_{\text{ЛС-Na}}/V_{\text{эт}}=1:2,8$. Среднемассовые и среднечисловые молекулярные массы фракций и исходных ЛС-Na определяли методом гель-хроматографии на колонке, заполненной Sephadex G-75, диаметром 18 мм, высотой 594 мм. В качестве элюента использовали 0,1н раствор NaCl [4]. Анализ фракций производили на спектрофотометре СФ-26. Калибровку колонки осуществляли, используя лигносульфонаты с известными молекулярными массами (49000, 8500 и 3000 у.е.), вератровый альдегид (166 у.е.) и Dexstran Blue (2000000 у.е.). Расчет молекулярной массы фракции (M_i) лигносульфонатов осуществляли по уравнению

$$(K_d)^{1/3} = 1,125 + 0,0033 \cdot (M_i)^{1/2},$$

где K_d – коэффициент распределения.

Расчет среднемассовой и среднечисловой молекулярных масс, а также степени полидисперсности проводили по методике [5].

Исследования по определению степени превращения проведены для интерполимерной реакции образования ПЭК из водных растворов ПДМДААХ и ЛС-Na при валовом соотношении указанных реагентов (Z) от 0,25 до 2.

Ранее в работах [6, 7] было показано, что нерастворимый ПЭК на основе ПДМДААХ и ЛС-Na образуется в широком диапазоне pH (1–12), то есть в водной фазе находятся лишь те полиэлектролиты, которые не участвуют в образовании ПЭК. В связи с этим контроль θ интерполимерной реакции проводили путем определения остаточного содержания реагентов в растворе, полученном после центрифугирования суспен-

зии ПЭК. Концентрацию ПДМДААХ находили фотометрическим методом [8]. Концентрацию ЛС-На определяли на спектрофотометре СФ-26 при длине волны 280 нм и толщине кюветы 10 мм [9].

На рис. 1 показаны гель-хроматограммы исходных ЛС-На и их фракций.

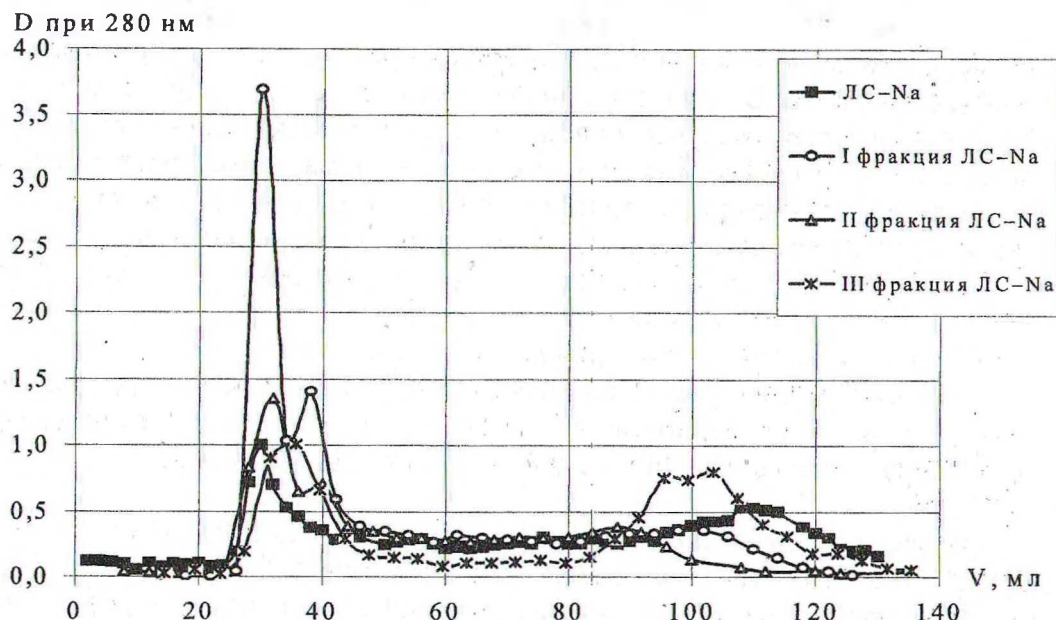


Рис. 1. Гель-хроматограммы исходных лигносульфонатов натрия и их фракций

На основе полученных кривых был произведен расчет среднемассовых и среднечисловых молекулярных масс образцов лигносульфонатов. Результаты расчетов представлены в таблице.

На основании проведенного анализа можно сказать, что используемые в работе ЛС-На содержат в своем составе как высокомолекулярные, так средне- и низкомолекулярные фракции. Полученные фракции ЛС-На характеризуются значительным различием молекулярных масс. Как известно [10], с возрастанием молекулярной массы ЛС-На увеличивается степень разветвленности макромолекул лигносульфонатов, что, вероятно, оказывает влияние на протекание интерполимерной реакции между ПДМДААХ и ЛС-На.

Таблица

Среднемассовые и среднечисловые молекулярные массы образцов лигносульфонатов

Образец лигносульфонатов натрия	Среднемассовая молекулярная масса (M_w)	Среднечисловая молекулярная масса (M_n)	Выход фракций
Нефракционированные ЛС-На	14200	9800	—
I фракция	35200	11400	0,50
II фракция	20400	17500	0,68
III фракция	10600	5200	0,22

Одним из основных показателей, характеризующих протекание кооперативного взаимодействия между катионным и анионным полиэлектролитом, является степень превращения. Чаще всего степень превращения определяют по кривым потенциометри-

ческого титрования, на основании которых рассчитывают концентрацию протонов или гидроксил-ионов, выделившихся в раствор при образовании ПЭК [11, 12]. В нашем случае данный метод определения θ неприменим, поскольку в реакции участвуют два сильных полиэлектролита. Кроме того, для гетерофункционального полимера нерегулярного строения, для которого характерен различный состав отдельных фракций в отношении содержания функциональных групп, использование такой методики не позволяет оценить фактическое (валовое) количество полиэлектролитов, участвующих в интерполимерной реакции. В связи с этим описание реакции ПДМДААХ–ЛС–Na проводили путем расчета θ по остаточному содержанию полиэлектролитов в растворе. Степень превращения по остаточному содержанию ПДМДААХ и ЛС–Na рассчитывали как отношение разности между исходной и остаточной концентрациями реагента к исходной концентрации полиэлектролита. На рис. 2 и 3 приведены зависимости степени превращения от валового соотношения реагентов (Z) в системе.

На рис. 2 и 3 показано, что θ , рассчитанная по остаточному содержанию полиэлектролитов для комплексов разного состава, изменяется в широком диапазоне. Причем для всех рассмотренных образцов ЛС–Na характерны высокие значения степени превращения, рассчитанные по остаточному содержанию лигносульфонатов, для комплексов в диапазоне соотношения реагентов от 0,33 до 0,5. В то же время высокая θ , найденная по остаточному содержанию ПДМДААХ, наблюдается для полиэлектролитных комплексов, образованных при $Z < 0,4$.

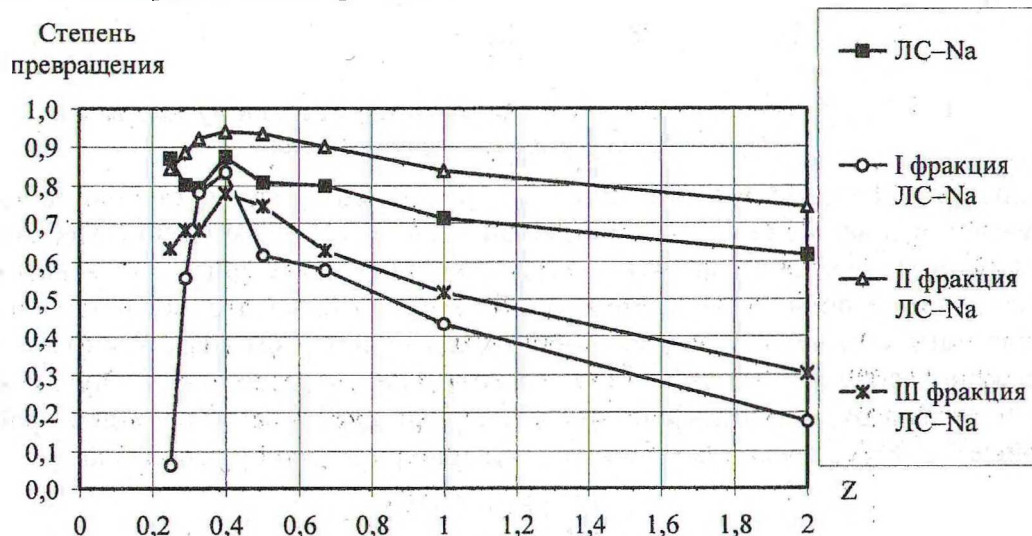


Рис. 2. Степень превращения, рассчитанная по остаточному содержанию лигносульфонатов натрия, в зависимости от состава ПЭК

Можно предположить, что для ПЭК, образованных с участием высокомолекулярной фракции лигносульфонатов, будет наблюдаться наибольшая степень превращения, поскольку известно, что первоначально в кооперативном взаимодействии участвуют макромолекулы с наибольшей степенью полимеризации. Однако, как показали результаты проведенных исследований, I фракция ЛС–Na характеризуется наименьшими значениями θ , что, вероятно, связано со стерическими факторами, поскольку с увеличением молекулярной массы лигносульфонатов натрия возрастает степень разветвленности макромолекул ЛС–Na. Это, в свою очередь, приводит к возникновению пространственных затруднений при взаимодействии высокомолекулярных ЛС–Na с ПДМДААХ.

Можно ожидать наибольшее значение степени превращения для ПЭК на основе образцов III фракции лигносульфонатов. Однако этого не наблюдается (рис. 2), что, вероятно, обусловлено меньшей степенью комплементарности низкомолекулярных ЛС-На.

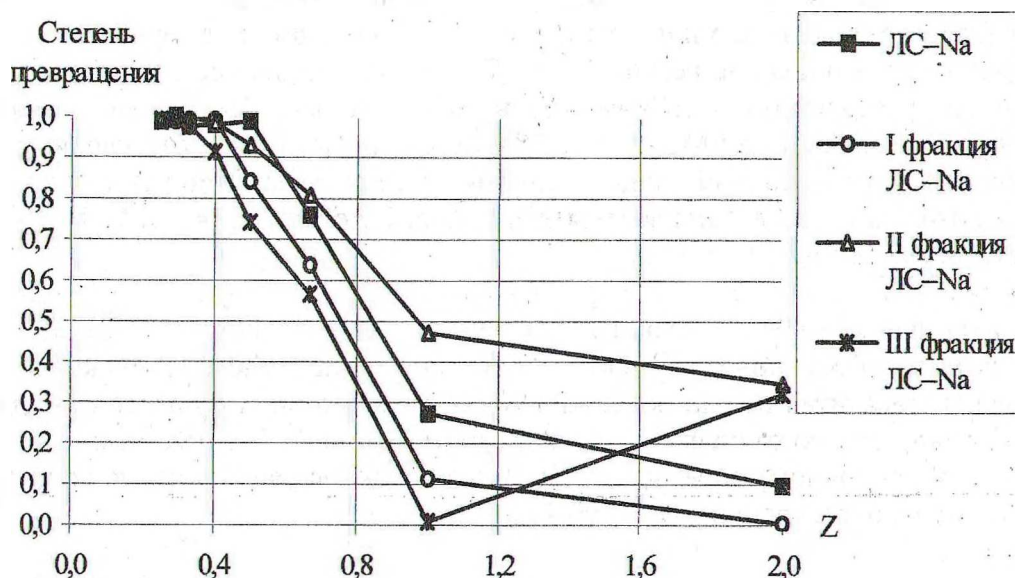


Рис. 3. Степень превращения, рассчитанная по остаточному содержанию ПДМДААХ, в зависимости от состава ПЭК

Анализ приведенных на рис. 2 и 3 результатов определения степени превращения показывает, что наиболее полное связывание ПДМДААХ характерно тогда, когда в интерполимерной реакции участвуют нефракционированные лигносульфонаты натрия. ЛС-На наиболее полно связываются ПДМДААХ в том случае, когда используется II фракция лигносульфонатов. Таким образом, при очистке сточных вод от ПДМДААХ фракционирование лигносульфонатов проводить нецелесообразно. В случае же очистки сточных вод от лигносульфонатов можно рекомендовать использовать фракционированные ЛС-На со среднemasсовой молекулярной массой порядка 20500.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хафизов М.М. Электрофизические свойства интерполимерных комплексов карбоксиметилцеллюлозы с аминоксодержащими полимерами // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – Т. (Б) 43. – № 5. – С. 915–919.
2. Интерполимерные комплексы: Тезисы докладов 2-й Всесоюзной конференции. – Рига, 1989.
3. Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. – Киев: Наукова думка, 1984.
4. Детерман Г. Гель-хроматография. Гель-фильтрация. Гель-проникающая хроматография. Молекулярные сита. – М.: Мир, 1970.
5. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В.А. Кабанова. – М.: Химия, 1985.
6. Марцуль В.Н., Шибка Л.А. Интерполимерные реакции между поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом и гетерофункциональным полиэлектролитом –

лигносульфонатами натрия // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 3. – С. 34–38.

7. Шибека Л.А., Марцуль В.Н. Исследование сорбционных свойств полиэлектролитных комплексов // Материалы Междун. науч.-технич. конф. – Минск, 2001. – С. 69–72.

8. Клячко Ю.А., Шнайдер М.А., Коршунова М.Л., Колчанова И.В., Попчиев Д.А. Аналитическое определение остаточных количеств поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридов при использовании их как флокулянтов // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1984. – Т. 29. – № 1. – С. 105–107.

9. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Под ред. А. А. Леоновича. – М.: Лесная промышленность, 1988.

10. Химическая энциклопедия. Т. 2. – М.: Советская Энциклопедия, 1990.

11. Зезин А.Б., Кабанов В.А. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов // Успехи химии. – 1982. – Т. 51. – № 9. – С. 1447–1482.

12. Зезин А.Б., Луценко В.В., Рогачева В.Б., Алексина О.А., Калюжная Р.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. Кооперативное взаимодействие синтетических полиэлектролитов в водных растворах // Высокомолекулярные соединения. – 1972. – Т. (А) 14. – № 4. – С. 772–779.

УДК 539.211:537.534:620.179.4

И.С. Ташлыков, профессор; А.В. Касперович, преподаватель; О.Г. Верес, студентка

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СМАЧИВАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕЗИНЫ

Element-based coatings (E=C, Ti, Zr, Mo) deposited on elastomer by means of self-ion assisted deposition (SIAD) technique exhibit some advanced properties such as improved wettability. The SIAD modified surfaces were examined using RBS. A wetting angle against water measurements have been applied for investigation. It is established increased (C, Mo) and decreased (Ti, Zr) wetting angles against water.

Одним из эффективных методов модифицирования свойств поверхности резины является метод ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях саморадиации (ИАНПУС) [1]. Для развития и совершенствования поверхности резины осаждением покрытий важно исследовать связь измеряемых параметров, таких, как коэффициент трения, износостойкость, смачиваемость и др., с составом и структурой модифицированной поверхности резины.

С использованием метода ИАНПУС покрытия на основе элементов C, Ti, Zr, Mo (далее E) осаждались на резину марки РС-26 на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука (резина). Эксперименты по ионно-ассистированному нанесению покрытий на основе E в условиях саморадиации проводились с использованием вакуумного резонансного дугового источника. Этот тип ионного источника с электродами, изготовленными из материала наносимого покрытия, позволяет получить одновременно потоки ионов E^+ и нейтральных атомов E. Энергия ассистирующих ионов в экспериментах была 3 кэВ, вакуум при осаждении покрытий составлял $\approx 10^{-2}$ Па. Известно [1, 2], что при ионном ассистировании с энергией ионов от 5 до 20 кэВ покрытие наносится на мишень в режиме атомного перемешивания, в результате чего имеет место физическое «сшивание» и обеспечивается высокая адгезия покрытия к изделию вследствие