

Однако миграция Cd, Cu и Pb не превышает норм СанПиН 2.4.7.-2005. Это значит, что процесс производства кож обеспечивает ее безопасность при эксплуатации в соответствии с требованиями по миграции тяжелых металлов.

Список использованных источников

1. Защита населения и объектов в чрезвычайных ситуациях. Радиационная безопасность : пособие. В 3 ч. Ч.2. Система выживания населения и защита территорий в чрезвычайных ситуациях / С. В. Дорожко, В. Т. Пустовит, Г. И. Морзак, В. Ф. Мурашко. – Минск: Дикта, 2007. – 400 с.
2. Конструирование изделий из кожи : учебник для студентов вузов, обучающихся по специальн. «Конструиров. изд. из кожи», «Техн. изд. из кожи» / Ю. П. Зыбин, В. М. Ключникова, Т. С. Кочеткова, В. А. Фукин. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 264 с.

SUMMARY

The technique of definition of migration of zinc, cadmium, lead and copper from natural skin for footwear upper in modelling environment by the method of stripping voltammetry is offered.

УДК 544

НАБУХАНИЕ ИОНИТОВ В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.П. Платонов, С.Г. Ковчур

**ИОНИТОВ В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Исследование набухания ионообменных смол для построения зависимости активности ионообменников от её активности в области, близкой к насыщению, что найдёт применение для практических расчётов в термодинамике ионообменных процессов [1]. В этой области чрезвычайно трудно получить достоверные экспериментальные данные с помощью изопиестики. Знание этой зависимости необходимо для расчёта коэффициентов активности моноионных форм ионитов. Применение полиэлектролитов для исследования сорбции воды низкосетчатыми ионитами оправдано тем, что полиэлектролиты, полиион которых заряжен одноименно с матрицей ионитов, практически ими не поглощаются [2].

В работе использовались следующие полиэлектролиты: полистиролсульфокислота (НР) и хлорид поливинилбензилтриметиламмония (СIP).

Полистиролсульфокислота получена сульфированием полистирола с мольными массами 80000, 120000, 200000. Степень сульфирования составила 98 %. Очистка НР осуществлялась с помощью диализа через целлофановую мембрану, а также пропусканием через катионит КРС-4п в H^+ -форме. При хранении вязкость раствора НР уменьшается, что обусловлено её частичной деструкцией. Вискозиметрические определения растворов полиэлектролитов не дают возможности точно определить их мольную массу, поскольку для таких растворов отсутствуют калибровочные кривые. Поэтому в качестве характеристики НР целесообразно использовать её вязкость. Вязкость стабилизированной НР не меняется со временем. Полиэлектролит СIP получен хлорметилированием полистирола монохлорметилловым эфиром и аминированием водным раствором триметиламина. Степень аминирования составила 97 %. Мольные массы полистирола: 80000, 120000, 200000. Очистка и стабилизация СIP осуществлялась так же, как и НР. Концентрирование растворов полиэлектролитов проводилось их упариванием при 50 °С.

Методика исследования набухания ионитов в воде заключается в следующем. В мерный цилиндр, установленный строго вертикально, с ценой деления $5 \cdot 10^{-5}$ л, насыпается слой сухого ионита, занимающий объем V_1 , и заливается избытком дистиллированной воды. После достижения равновесия, при 25°C , определяется объем слоя набухшего ионита V_2 и рассчитывается коэффициент набухания:

$$K = \frac{V_2}{V_1}. \quad (1)$$

Весовая сорбция воды g ионитом предварительно определялась с помощью центрифугирования. Метод центрифугирования для определения набухания ионитов в растворах полиэлектролитов применить нельзя, так как растворы обладают высокой вязкостью и при центрифугировании не достигается полнота разделения фаз раствора и ионита.

Для определения величины сорбции воды из раствора полиэлектролита коэффициент набухания K определялся как описано выше. Для этого навеска сухого ионита заливается точно отмеренным объемом раствора V_{p1} известной концентрации C_{p1} полиэлектролита. После достижения равновесия измеряется объем слоя набухшего ионита V_{p2} и определяется величина K . По графику $K = f(g)$ с помощью интерполяции определялось набухание ионитов в растворе полиэлектролита, полагая, что связь между величиной весовой сорбции и коэффициентом набухания ионита в воде и в растворах полиэлектролитов идентична. Установлено, что набухание ионитов из растворов полиэлектролита относительно высоких концентраций (0,4-0,5 н.) происходит медленно. При набухании ионита в 0,05-0,08 н. растворе полиэлектролита, как и в случае набухания ионита в воде, равновесие устанавливается в течение 8-10 минут, без перемешивания ионита. В более концентрированных растворах на границе полиэлектролит-ионит образуется промежуточный слой, препятствующий проникновению воды в ионит. Например, при набухании ионита КРСх1 в 0,4 н. растворе НР даже через час не было достигнуто состояние равновесия. Поэтому для получения достоверных результатов в этих случаях необходимо перемешивание.

Между весовой сорбцией ионитов в растворах полиэлектролита и её концентрацией существует прямолинейная зависимость (рис. 1, 2).

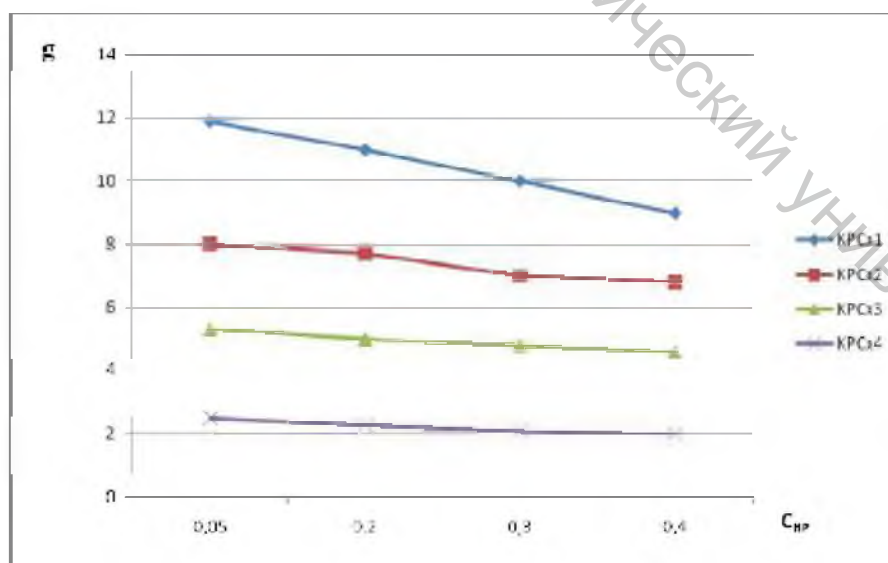


Рисунок 1 – Зависимость весовой сорбции ионитов КРС от концентрации НР

Между весовой сорбцией ионов в растворах полиэлектролита и его концентрацией существует прямолинейная зависимость, причём сорбция ионов со степенью сшивки в 4 % дивинилбензола и выше в растворах полиэлектролита практически равна сорбции этих ионов в воде. Угол наклона сильно уменьшается с ростом сетчатости ионита и при 4 % дивинилбензола зависимость набухания от концентрации практически не наблюдается. Набухание низкосетчатых ионитов сильно зависит от концентрации полиэлектролита. Это обстоятельство необходимо принимать во внимание при расчёте концентрационных констант обмена из растворов полиэлектролитов.

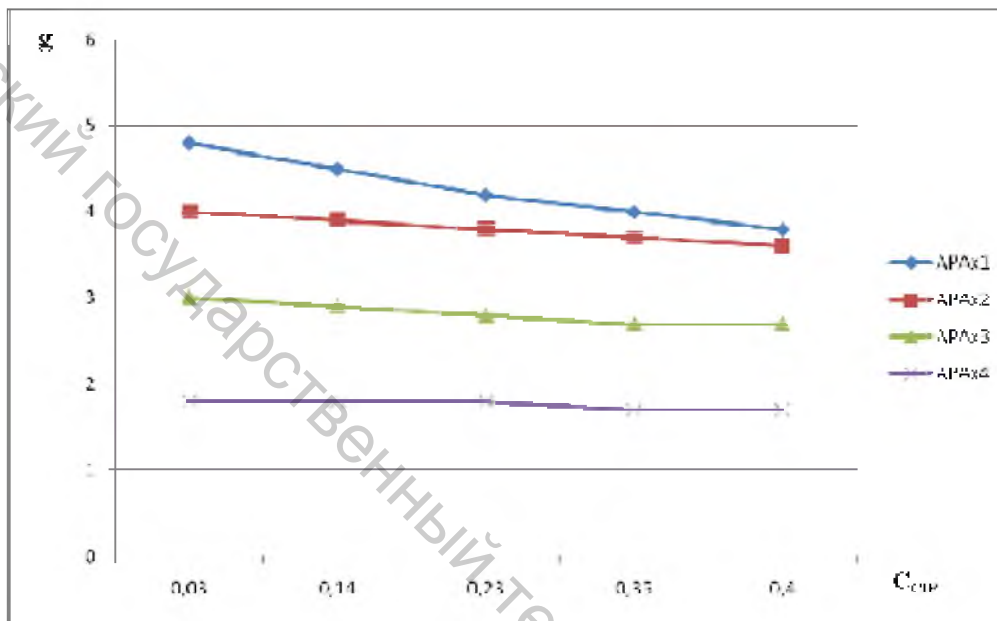


Рисунок 2 – Зависимость весовой сорбции ионов APA от концентрации Cl⁻

Найдены эмпирические уравнения, связывающие величины весовой сорбции воды от концентрации полиэлектролита и сетчатости ионитов. Из рис. 1 следует, что угол наклона к зависимости набухания ионитов от концентрации НР является функцией степени сшивки, а следовательно, и сорбции воды ионитами при $C_{НР} = 0$. Эта функция описывается эмпирическим уравнением

$$k = -0,442 \cdot g_0^{1,406} \quad (2)$$

С другой стороны, зависимость $g = g(C_{НР})$ выражается уравнением прямой

$$g_C = g_0 + k \cdot C_{НР} \quad (3)$$

После подстановки (2) в (3) получаем уравнение, описывающее зависимость сорбции воды в растворах НР для всего семейства сульфостирольных ионитов

$$g_C = g_0 - 0,442 \cdot g_0^{1,406} \cdot C_{НР} \quad (4)$$

Уравнение (4) описывает экспериментальные данные с погрешностью, не превышающей погрешность эксперимента.

Принято считать, что полиэлектролиты практически не поглощаются ионитами. Это полагается справедливым для сорбции полиэлектролитов, полиион которых заряжен одноимённо с матрицей ионита, что вызывает эффект доннановского исключения. Однако, есть две причины, которые могут привести к существенной сорбции полиэлектролита ионитом: низкая осмотическая активность полииона и наличие в ионите полостей макроскопических размеров, заполненных

равновесным раствором. Для определения возможной сорбции полиэлектролитов ионитами проводился следующий эксперимент. Навеска ионита приводилась в контакт с раствором полиэлектролита известной концентрации и её набухание определялось, как описано выше, по увеличению объема слоя ионита. В результате набухания ионита концентрация полиэлектролита в растворе может изменяться за счёт ухода части воды в ионит и ухода части полиэлектролита в ионит. Уравнение массообмена

$$V_{P1} \cdot C_{P1} = V_{P2} \cdot C_{P2} + V_n \cdot C_n, \quad (5)$$

где C_{P1} и C_{P2} – концентрация полиэлектролита до и после установления равновесия; V_{P1} – объем раствора полиэлектролита с концентрацией C_{P1} ; V_{P2} – объем слоя набухшего ионита; C_n – концентрация полиэлектролита в воде набухания ионита; V_n – объем раствора, находящийся в ионите:

$$V_n = g \cdot p \quad (6)$$

$$V_{P2} = V_{P1} - V_n, \quad (7)$$

где p – навеска сухого ионита.

Следовательно,

$$C_n = \frac{V_{P1} \cdot C_{P1} - V_{P2} \cdot C_{P2}}{V_n}. \quad (8)$$

Достоверные данные о концентрации полиэлектролита в фазе ионита оказалось возможным получить только для слабосетчатых ионитов с 1-3 % дивинилбензола. В табл. 1 и 2 приведены концентрации полиэлектролитов в воде набухания ионитов.

Таблица 1 – Концентрация НР в воде набухания ионита $\left(\frac{\text{моль}}{\text{кг воды}}\right)$

Ионит	$C_{P2} = 0,055$			$C_{P2} = 0,168$			$C_{P2} = 0,396$		
	C_n	ΔC_n	m_{H^+}	C_n	ΔC_n	m_{H^+}	C_n	ΔC_n	m_{H^+}
КРСx1	0,014	0,003	0,381	0,041	0,008	0,425	0,043	0,016	0,724
КРСx2	0,013	0,004	0,587	0,023	0,008	0,671	0,034	0,017	0,886
КРСx3	0,010	0,005	1,093	0,014	0,009	1,171	0,020	0,019	1,577

При изучении зависимости концентрации полиэлектролита в ионите от активности растворителя необходимо учитывать величины сорбции полистиролсульфокислоты низкосетчатыми ионитами, поскольку они составляют 5-10 % от концентрации сетчатого полиэлектролита (m_{H^+}) .

Таблица 2 – Концентрация СР в воде набухания ионита $\left(\frac{\text{моль}}{\text{кг воды}}\right)$

Ионит	$C_{P2} = 0,030$			$C_{P2} = 0,138$			$C_{P2} = 0,286$			$C_{P2} = 0,450$		
	C_n	ΔC_n	m_{CG}	C_n	ΔC_n	m_{CG}	C_n	ΔC_n	m_{CG}	C_n	ΔC_n	m_{CG}
АРАx2	0,006	0,003	1,057	0,018	0,006	1,138	0,030	0,010	1,256	0,041	0,015	1,421
АРАx3	0,005	0,004	1,381	0,012	0,007	1,447	0,026	0,012	1,546	0,032	0,016	1,632

Из данных таблицы 2 следует, что C_n является поправкой к величине m_{cl} , не превышающей 2-3 %. Следовательно, основной причиной уменьшения набухания ионитов с ростом концентрации СР является уменьшение активности растворителя в растворе. Последняя величина может быть рассчитана из осмотического коэффициента φ растворов полиэлектролитов [3]:

$$\lg a_{\text{пр}} = -0,00782 \cdot \varphi \cdot m,$$

где m – моляльность равновесного раствора полиэлектролита.

Определив величину весовой сорбции воды низкосетчатым ионитом в растворах полиэлектролита, можно построить зависимость $g=f(a_w)$ в области $a_w \rightarrow 1$, где чрезвычайно трудно получить достоверные экспериментальные данные для слабосшитых ионитов. Знание этой зависимости необходимо для расчёта коэффициентов активности моноионных форм ионитов.

Список использованных источников

1. Солдатов, В. С. Простые ионообменные равновесия / В. С. Солдатов. – Минск : Наука и техника, 1972. – 224 с.
2. Полянский, Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская. – Москва : Химия, 1976. – 208 с.
3. Платонов, А. П. Исследование ионообменных процессов в растворах полиэлектролитов / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур. – Витебск : УО «ВГТУ», 2005. – 117 с.

SUMMARY

Water weight sorption and swelling of ion-exchange resins in aqueous solutions of polystyrene sulphonic acid and polybenzyltrimethylammonium chloride of different concentrations as a function of cross-linkage of the resins has been studied. Water weight sorption as a function of water activity can easily be determined with the data obtained.

УДК 547.1-39

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМОЛИЗА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОГИДРОПЕРОКСИДОВ

С.Г. Стёпин, Л.С. Новиков

Органические пероксиды используются в промышленном производстве полимерных материалов в качестве инициаторов полимеризации виниловых мономеров, ускорителей отверждения ненасыщенных полиэфирных смол, вулканизирующих агентов для производства сшитого полиэтилена [1].

Важнейшими характеристиками инициаторов, знание которых необходимо для их практического использования, являются кинетические параметры термического распада. Если известны кинетические параметры термического распада, то можно целенаправленно регулировать процессы полимеризации и модифицирования полимерных материалов, проводить их в оптимальных режимах, а также обеспечивать безопасное хранение, производство и транспортировку инициаторов. Поэтому ведущие фирмы – производители инициаторов, например нидерландская фирма «Akzo Nobel», приводят наряду с традиционными физико-химическими показателями, характеризующими качество инициаторов, ряд кинетических параметров (периоды полураспада, константы скорости, энергии активации и предэкспоненциальные множители). Кинетические параметры термического разложения инициаторов косвенно связаны с их иницирующей активностью в