

холодильника) кислой пищи – овощных и фруктовых блюд. Кислота, находящаяся в овощах или фруктах, часто усиленная уксусом или лимонной кислотой, обязательно прореагирует с алюминием и его оксидом, а затем напрямую попадает в наш желудок.

Этих недостатков лишена посуда эмалированная (при условии целой эмали) и из нержавеющей стали. А чугунную посуду можно смело применять для любых домашних заготовок – срока службы она не имеет. (Жаль, немного тяжеловата.)

**Список литературы:** 1. Химическая энциклопедия в 5 томах. / Под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Энциклопедия, 1990- 1998. 2. Журило А.Г. Кухонные страсти // Хороший доктор. № 2. 2009 г. 3. Вредные вещества в промышленности. Т. 3./ Под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной. Л. : Химия, 1977.- 608 с.

*Поступила в редколлегию 20.03.2012*

**УДК 544. 777**

**О.Ю. ХАВУНКО**, пров.інж., Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Львів,  
**Ю.Г. МЕДВЕДЕВСЬКИХ**, докт.хім.наук, доц., Головний науковий співробітник \*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Львів

## **ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІСТИРЕНУ В РОЗЧИНАХ**

Проведено аналіз характеристичних часів сегментального руху полістирену, оцінених за пружною та фрикційною компонентами в'язкості його розчинів. Оцінені характеристичні часи поступального руху і коефіцієнти дифузії полістирену у розведеному та концентрованому розчинах.

**Ключові слова:** в'язкість розчинів, характеристичний час сегментального руху, коефіцієнти дифузії.

Проведен анализ характеристических времен сегментального движения полистирола, оцененных по упругой и фрикционной компоненте вязкости его растворов. Оценены характеристические времена поступательного движения и коэффициенты диффузии полистирола в разбавленном и концентрированном растворах.

**Ключевые слова:** вязкость растворов, характеристическое время сегментального движения, коэффициенты диффузии.

It has been done an analysis of the characteristic times of the polystyrene segmental motion which were estimated based on the elastic and frictional viscosity components of the polystyrenes solutions. It was estimated the characteristic times of translational motion and also the diffusion coefficients of polystyrene in diluted and concentrated solutions.

**Keywords:** viscosity of solution, characteristic time of the segmental motion, coefficient of diffusion.

Динамічні властивості полімерних ланцюгів визначаються характеристичними часами їхніх поступального ( $t_t^*$ ) та обертального ( $t_r^*$ ) рухів. Оскільки мономерні ланки з'єднані в ланцюг, усі ці види руху здійснюються виключно за рептаційним механізмом, тобто через сегментальний рух з характеристичним часом  $\tau_s$ . Тому проаналізуємо та узагальнимо одержані експериментальні дані [1,2] характеристичних часів сегментального руху  $\tau_s$

ланцюгів полістирену у розчинах, які оцінені за пружною компонентою в'язкості  $\eta_e$ . Крім того, додамо до цього аналізу характеристичні часи сегментального руху, оцінені за коефіцієнтом фрикційної компоненти в'язкості розведеного ( $\eta_{sm}$ ) [1] та концентрованого ( $\eta_{pz}^\circ$ ) [2] розчинів.

Значення  $\tau_s$  надалі використовуються для оцінки характеристичного часу поступального руху  $t_t^*$  та коефіцієнта дифузії  $D$  ланцюгів полістирену у розчинах.

Згідно експериментальних даних [1,2] температурна залежність  $\tau_s$ , яка оцінена за пружною компонентою в'язкості  $\eta_e$ , описується рівняннями:

у розведеному розчині (температурний інтервал 20 - 35°C)

$$\ln \tau_s = -44.07 + 6660/T, \quad (1)$$

у концентрованому розчині (температурний інтервал 25 - 40°C)

$$\ln \tau_s = -42.23 + 5950/T, \quad (2)$$

Запишемо також температурні залежності коефіцієнтів фрикційної компоненти в'язкості : у розведеному розчині

$$\ln \eta_{sm} = -29.04 + 7300/T, \quad (3)$$

у концентрованому розчині

$$\ln \eta_{pz}^\circ = -16.67 + 4800/T. \quad (4)$$

Характеристичний час сегментального руху опишемо виразом [3]:

$$\ln \tau_s = \ln 2 \frac{h}{kT} - \frac{\Delta S_s}{R} + \frac{E_s}{RT}, \quad (5)$$

де  $\ln 2 \frac{h}{kT} = -28.78$  при  $T=303K$ .

Використовуючи ці значення і зіставивши (5) з (1), (2), отримаємо чисельні оцінки ентропії активації сегментального руху  $\Delta S_s/R$ , які подано в таблиці, в якій також подано енергії активації  $E_s$  сегментального руху та значення  $\tau_s$  при  $T=303K$ .

Як видно з таблиці чисельні значення як  $\tau_s$ , так і термодинамічних характеристик ( $\Delta S_s/R$  і  $E_s$ ) сегментального руху в розведеному та концентрованому розчинах відрізняються лише в межах експериментальної похибки їх оцінок.

Таблиця .Характеристичні параметри сегментального і поступального рухів полістирену в розчинах

| Система                  | $E_s$ ,<br>кДж/<br>моль | $\frac{\Delta S_s}{R}$ | $E_{pz}$ ,<br>кДж/м<br>оль | $\frac{\Delta S_{pz}}{R}$ | T=303K               |                     |                     |                      |
|--------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
|                          |                         |                        |                            |                           | $\tau_s$ , с         | $\tau_{pz}$ , с     | $t_t^*$ , с         | D, м <sup>2</sup> /с |
| Розведені<br>розчини     | 55.3                    | 15.3                   | —                          | —                         | $2.0 \cdot 10^{-10}$ | —                   | $1.3 \cdot 10^{-6}$ | $1.4 \cdot 10^{-12}$ |
| Концентровані<br>розчини | 49.4                    | 13.5                   | 39.9                       | 6.0                       | $2.0 \cdot 10^{-10}$ | $6.0 \cdot 10^{-9}$ | $2.9 \cdot 10^{-4}$ | $1.0 \cdot 10^{-13}$ |

Прийmemo, що коефіцієнти фрикційної компоненти в'язкості полімерних ланцюгів описуються таким самим загальним виразом [3], що й коефіцієнти в'язкості низькомолекулярного розчину. Тоді можна записати

$$\eta_{sm} = 3 \frac{RT}{V} \tau_{sm}, \quad (6)$$

$$\eta_{pz}^{\circ} = 3 \frac{RT}{V} \tau_{pz}, \quad (7)$$

де  $V$ - парціально-молярний об'єм мономерної ланки ланцюга;

$\tau_{sm}$  і  $\tau_{pz}$  - за змістом, характеристичні часи сегментального руху вільного полімерного ланцюга в розведеному розчині та переплетеного з іншими полімерними ланцюгами в концентрованому розчині, що рухаються відносно інших ланцюгів, враховуючи усі можливі ефекти зачеплення.

Оскільки парціально-молярний об'єм  $V$  мономерної ланки полістирену не відомий, для наступних розрахунків можна прийняти його, без значної похибки, рівним молярному об'єму мономерної ланки у розплаві

$$V = \rho / M_0, \quad (8)$$

де  $\rho = 1.05 \cdot 10^6$  г/м<sup>3</sup> - густина розплаву полістирену;

$M_0 = 104.15$  г/моль – молярна маса стирену.

Запишемо (6) та (7) у загальному вигляді

$$\ln \eta = \ln 3RT \frac{\rho}{M_0} + \ln \tau. \quad (9)$$

При цьому  $\ln 3RT \frac{\rho}{M_0} = 18.15$  при  $T = 303\text{K}$ . Врахувавши це значення і зіставивши (9) з (3) і (4), отримаємо температурні залежності  $\tau_{sm}$  і  $\tau_{pz}$ :

для розведеного розчину

$$\ln \tau_{sm} = -47.15 + 7300/T, \quad (10)$$

для концентрованого розчину

$$\ln \tau_{pz} = -34.82 + 4800/T, \quad (11)$$

за яким розраховували  $\tau_{pz}$  при  $T = 303\text{K}$ . Врахувавши загальне рівняння (5) також було знайдено значення ентропії активації  $\Delta S_{pz}/R$ , (див. табл.).

Порівнюючи параметри рівнянь (1) для  $\tau_s$  і (10) для  $\tau_{sm}$ , бачимо, що різниця між ними в достатній мірі вкладається в межі похибки їхньої оцінки. Про це свідчать значення  $\tau_s$  і  $\tau_{sm}$  при  $T = 303\text{K}$ , що дорівнюють  $2.5 \cdot 10^{-10}$  с і  $1.0 \cdot 10^{-10}$  с, відповідно. Таким чином, можна прийняти  $\tau_s \equiv \tau_{sm}$ , і тому коефіцієнт фрикційної компоненти в'язкості  $\eta_{sm}$  полімерних ланцюгів можна описати тим самим загальним виразом (6), що й для коефіцієнта низькомолекулярного розчину.

Значення  $\tau_{pz}$  обчислені за виразом (11) для концентрованого розчину при  $T = 303\text{K}$  (див. табл.), суттєво відрізняються від  $\tau_s$ :  $\tau_{pz} > \tau_s$  приблизно на два порядки. Аналіз параметрів рівнянь (2) і (11) показує, що різниця між  $\tau_s$  і  $\tau_{pz}$  зумовлена двома чинниками, що заперечують один одного: незначним зменшенням енергії активації ( $E_{pz} < E_s$ ), що повинно знижувати  $\tau_{pz}$ , та різким зменшенням ентропії активації ( $\Delta S_{pz} < \Delta S_s$ ), що збільшує  $\tau_{pz}$ .

Як вже було зазначено, коефіцієнт фрикційної компоненти в'язкості  $\eta_{pz}$  в концентрованих розчинах обумовлений рухом переплетених між собою полімерних ланцюгів один відносно одного і характеризує ефективність усіх можливих зачеплень. Проте механізм цього руху також рептаційний, тобто здійснюється через сегментальний рух. Відповідно між  $\tau_{pz}$  та  $\tau_s$  повинен існувати зв'язок. Запропонуємо, як один з можливих, термодинамічний підхід для встановлення цього зв'язку.

Дамо визначення поняттю «зачеплення» як такий термодинамічний стан мономерної ланки ланцюга, при якому його сегментальна рухливість заморожується. Це означає, що при відносному русі переплетених між собою полімерних ланцюгів діє рептаційний механізм перенесення за рахунок сегментального руху, але при умові, що частина мономерних ланок ланцюга є замороженою.

Нехай  $\Delta G_z^\circ$  - стандартна вільна енергія переведення мономерної ланки з вільного стану в заморожене. Тоді ймовірність утворення заморожених станів або їхня частка повинна бути пропорційна величині  $\exp\{-\Delta G_z^\circ/RT\}$ . Тому, якщо  $k_s$  - константа швидкості вільного сегментального перенесення, а  $k_{pz}$  - константа швидкості замороженого сегментального перенесення, то між ними повинен існувати зв'язок

$$k_{pz} = k_s \exp\{-\Delta G_z^\circ/RT\}. \quad (12)$$

Отож,  $k_{pz}$  додатково до  $k_s$  має вільну енергію активації, що дорівнює стандартній вільній енергії розморожування замороженого стану.

Оскільки  $k_s = \tau_s^{-1}$ ,  $k_{pz} = \tau_{pz}^{-1}$ , отримали

$$\tau_{pz} = \tau_s \exp\{\Delta G_z^\circ/RT\}. \quad (13)$$

Розписавши

$$\Delta G_z^\circ = \Delta H_z^\circ - T\Delta S_z^\circ, \quad (14)$$

і враховуючи експериментально встановлені відношення  $\tau_{pz} > \tau_s$ ,  $E_{pz} < E_s$  і  $\Delta S_{pz} < \Delta S_s$ , робимо висновок, що в (14)  $\Delta G_z^\circ > 0$ ,  $\Delta H_z^\circ < 0$  і  $\Delta S_z^\circ < 0$ , і крім того ентропійний фактор  $T\Delta S_z^\circ$  повинен бути більшим за абсолютною величиною ніж ентальпійний фактор  $\Delta H_z^\circ$ . Ці відношення за фізичним змістом є достатньо ймовірними, оскільки контакт ланок при зачепленні може спричинити слабкий екзотермічний ефект ( $\Delta H_z^\circ < 0$ ) за рахунок міжмолекулярних сил взаємодії, а заморожування сегментального руху спричиняє різке зменшення ентропії мономерної ланки  $\Delta S_z^\circ < 0$ , але при цьому  $|T\Delta S_z^\circ| > |\Delta H_z^\circ|$ .

Перепишемо (13) врахувавши (14) у вигляді

$$\ln \tau_{pz} = \ln \tau_s + \frac{\Delta H_z^\circ}{RT} - \frac{\Delta S_z^\circ}{R}. \quad (15)$$

Зіставляючи вирази (2) і (11), врахувавши (15) отримали:

для концентрованого розчину

$$\Delta G_z^\circ = 9.0 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H_z^\circ = -9.6 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta S_z^\circ/R = -7.4,$$

У зв'язку з проведеним аналізом виникає запитання: чому в концентрованому розчині та розплаві ефект зачеплень не впливає на пружну

компоненту в'язкості  $\eta_e^\circ$ , а визначений за цією величиною характеристичний час сегментального руху  $\tau_s$ ; водночас ефект зачеплень дуже сильно впливає на фрикційну компоненту в'язкості, за якою оцінюється  $\tau_{pz}$ ?

Швидше за все, відповідь на це запитання полягає в тому, що пружна компонента в'язкості визначається характеристичним часом зсуву, що дорівнює характеристичному часу обертання. Згідно принципу суперпозиції обертальний рух  $m$  – клубка переплетених між собою полімерних ланцюгів можна розглядати не залежно від їхнього взаємного переміщення, тобто як обертання з замороженою конформацією. Внаслідок чого ефекти зачеплень не впливатимуть на характеристичний час обертального руху.

Вільний сегментальний рух дає вклад у фрикційну компоненту в'язкості, але він дуже малий і помітний лише у розведених розчинах. Тому в концентрованих розчинах навіть малий ефект зачеплень стає визначальним для фрикційної компоненти в'язкості.

Скористаємося надалі отриманими чисельними значеннями характеристичних часів сегментального руху  $\tau_s$  для оцінки динамічних властивостей ланцюгів полістирену, тобто їхнього характеристичного часу поступального руху  $t_t^*$  і коефіцієнта дифузії  $D$ , у розчинах.

Згідно [4], величини  $t_t^*$  і  $D$  визначаються за виразами :

у розведених розчинах

$$t_t^* = N^{8/5} \tau_s, \quad (16)$$

$$D = \frac{a^2}{2\tau_s} N^{-3/5}. \quad (17)$$

У концентрованих розчинах

$$t_t^* = N^{3.4} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2.5} \tau_s, \quad (18)$$

$$D = \frac{a^2}{2\tau_s} \left/ \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2.5} \right. N^{2.4}. \quad (19)$$

$a$ - довжина ланки полімерного ланцюга, а  $N$  їх кількість,  $\rho$ - концентрація полімеру в розчині,  $\text{г/м}^3$ .

Для обчислень прийняли  $a = 1.86 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $N = 10^3$  і  $\rho = 0.5 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3$  для концентрованого розчину. Результати розрахунку представлені в таблиці.

Як видно характеристичний час поступального руху  $t_t^*$  ланцюгів полістирену на 4 і 6 порядків більший за характеристичний час їх сегментального руху, що пояснюється сильною залежністю  $t_t^*$  від довжини ланцюга. Коефіцієнти дифузії слабше залежать від довжини ланцюга, тому їхні значення у розчинах на 2-3 порядки менші, ніж коефіцієнти дифузії низькомолекулярних речовин, які характеризуються порядком  $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Таким чином проведений аналіз показує, що вивчення в'язкості полімерних розчинів дозволяє достатньо точно оцінити характеристичні часи сегментального та поступального рухів, за якими можна розрахувати коефіцієнти дифузії полімерних ланцюгів у розчинах.

**Список літератури:** 1. *Medvedevskikh Y. G.* Frictional and elastic components of the viscosity of polystyrene-toluene diluted solutions/ *Medvedevskikh Y. G., Khavunko O. Yu.* // «Chemistry and Chemical Technology» – 2011. – vol. 5. – № 3 – p. p. 291 – 302. 2. *Medvedevskikh Yu. G.* Frictional and Elastic Components of the Viscosity of Concentrated Solutions «Polystyrene in Toluene»/ *Medvedevskikh Yu. G., Khavunko O. Yu., Bazylyak L. I., Zaikov G. E.* // Collected Papers: «Kinetics, Catalysis and Mechanism of Chemical Reactions: From Pure to Applied Science» / Series: «Chemistry Research and Applications» – Nova Science Publisher Edn. – ISBN: 978-1-61470-712-7. 2012. – vol. 2: «Tomorrow and Perspectives». – Chapter 6. – P. 59–81. 3. *Медведевських Ю. Г.* Феноменологічні коефіцієнти в'язкості низькомолекулярних простих рідин і розчинів/ *Ю.Г. Медведевських, О.Ю. Хавунко* // Збірник «Праць «НТШ». Хімія і біохімія». – 2011 р. – т. XXVIII. – С. 70–83. 4. *Medvedevskikh Yu.G.* Diffusion Coefficient of Macromolecules into Solutions and Melts / *Yu. G. Medvedevskikh* // Conformation of Macromolecules Thermodynamic and Kinetic Demonstrations – N.Y.: Nova Sci. Publishing, 2007 – P. 107 - 123.

*Поступила в редколлегию 05.04.2012*

**УДК 622.767**

**В.Н. БРЕДИХИН**, канд. техн. наук, проф., ДонТУ, Донецк,  
**И.Ф. ЧЕРВОННЫЙ**, докт. техн. наук, проф., зав.каф., ЗГИА, Запорожье,  
**Е.Ю. КУШНЕРОВА**, ассис., ДонТУ, Донецк,  
**О.В. ЦЫГАНКОВА**, аспирант, ЗГИА, Запорожье,  
**С.Г. ЕГОРОВ**, канд. техн. наук, доц., ЗГИА, Запорожье

## **РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЫРЬЯ. ИНФОРМАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ СОРТИРОВКИ ОТХОДОВ**

Розглянуто технології та апаратурне оформлення при радіометричному сортуванні відходів кольорових металів. Виконаний аналіз пристроїв формування покускової подачі відходів у зону ідентифікації і механізми виділення кусків з потоку - сепарація на метали та сплави.

**Ключові слова:** відходи, лом, контроль, рентгенівський аналіз.

Рассмотрены технологии и апаратурное оформление при радиометрической сортировке отходов цветных металлов. Выполнен анализ устройств формирования покусковой подачи отходов в зону идентификации и механизмы выделения кусков из потока-сепарация по металлам и сплавам.

**Ключевые слова:** отходы, лом, контроль, рентгеновский анализ,

Technologies and apparatus registration are considered at the radiometric sorting of wastes of the coloured metals. The analysis of devices of forming of покускової serve of wastes is executed in the area of authentication and mechanisms of selection of pieces from a stream is сепарація on metals and alloys.

**Keywords:** wastes, crow-bar, control, x-ray photography analysis

### **1. Введение**

Извечной проблемой при решении классической задачи «товар-деньги-товар» является проблема определения качества товара. Ошибки при определении качественных характеристик товара может повлечь за собой финансовые потери как со стороны продавца, так и со стороны покупателя. Определение достоверных значений качественных характеристик сырья довольно