

підвищити його ефективність. Метод дозволяє швидко виявити фальсифікацію молока і способу його здійснення.

РЕЗЮМЕ

Мультieleктродная система была использована для анализа молока в комбинации с многофакторным планированием эксперимента, что дает возможность повысить его эффективность. Так можно обнаружить фальсификацию молока и способ, который при этом был использован.

SUMMARY

Multielectodic system as also as factorial design was used for analysis of milk. The accuracy of analysis could be considerably improved by such way.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ахметшин А., Коробчук В., Ахметшина А. Аналіз чотирьохкомпонентних сумішей катіонів методом йонoseлективної потенціометрії // Вісник Тернопільського приладобудівного інституту. 1996. 2/96. С. 51-58.
2. Ахметшин А., Барановський В., Ахметшина А., Коробчук В. Проблеми наочності і практичного використання чоитрифакторного математичного планування в йонoseлективній потенціометрії при аналізі води // Вісник Тернопільського державного технічного університету. 1997. Т. 2. Вип. 1. С. 62-69.
3. Akhmetshin A., Baranovsky V., Akhmetshina A. Use of four-factorial design in ion-selective potentiometry for analysis of multi-ionic solutions // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. Т. 361. Р. 282-284.
4. Брусиловский Л.П., Шидловская В.П. Ионметрический метод определения фальсификации молока содой или аммонийными соединениями // Молочная промышленность. 1996. №1. С. 19-21.
5. Ильичева Н.Ю., Медянцева Э.П., Кутырева М.П. Еремин С.А., Будников Г.К. Применение амперометрического холинэстеразного биосенсора в мониторинге остаточных количеств сим-1,3,5-триазиновых гербицидов в воде и молочных продуктах // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием СЕНСОР 2000. Санкт-Петербург, 2000. С. 95.
6. Virtanen R. Analysis of multi-ionic solution with several ion-selective electrodes // Conference on ion-selective electrodes. Budapest, 1977. Р. 589-595.
7. Ахназарова С.Л., Кафаров Б.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978. 406 с.
8. Хикс Ч. Основные принципы планирования эксперимента. М.: Мир, 1967. 406 с.
9. Schmidt D.G., Koops I. and Westerbeek D. Properties of artificial casein micelles // Neth. Milk Dairy. 1977. Vol. 31. Р. 328-341.
10. Горбатова К.К. Биохимия молока и молочных продуктов. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. 344 с.

Поступило до Редакції 04.05.2000 р.

Л.Д. Масленникова, Ф.Г. Фабуляк*

Київський державний торговельно-економічний університет

*** Національний технічний університет України**

“Київський політехнічний інститут”

УДК 541.678

МОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ ПОЛІІЗОПРЕНУ В ЛАТЕКСІ З ВМІСТОМ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ

Проведено реологічні дослідження чистого латексу і наповненого карбонатом кальцію. Показано, що досліджувані системи мають в'язкопластично-псевдопластичну течію в'язких рідин і тиксотропію. Наявність карбонату кальцію приводить до формування нових глобулярно-

асоціативних структур. Взаємодії між поліізопреном і поверхнею карбонату кальцію мають електронну природу.

Вивчення молекулярних взаємодій поліізопрену в латексі з карбонатом кальцію має суттєвий інтерес з тої точки зору, що в поліізопрені відсутні полярні групи, карбонат кальцію має атоми кисню, а кальцій – координаційні сили.

Для виявлення взаємодії поліізопрену з поверхнею карбонату кальцію були проведені реологічні дослідження. Реологічні параметри (ефективна в'язкість η , напруга зсуву τ , швидкість зсуву $\dot{\gamma}$) визначались на ротаційному віскозиметрі Rheotest 2.

Як відомо, латекси - це системи, що являють собою водні дисперсії синтетичних полімерів або дисперсію натурального каучуку. Дисперсна фаза натурального латексу складається із частинок кульоподібної або грушоподібної форми розміром від 0.25 до 5 мкм: середній розмір - 2 мкм. Глобули натурального латексу складаються з щільної еластичної каучукової оболонки (гель-каучук), в середині якої знаходиться рідка низькомолекулярна фракція (золь-каучук). Зовнішня поверхня каучукової оболонки має захисний шар із білкових речовин, мил, смол і гідратно-зв'язаної води. Адсорбована на поверхні глобул білкова оболонка надає їм від'ємний заряд [1,2]. Латекси синтетичні - це колоїдні системи, що являють собою водні дисперсії синтетичних полімерів. Макромолекули полімеру в синтетичному латексі перебувають у вигляді глобулярних агрегатів. Колоїдна система синтетичних латексів стабілізована поверхнево-активними речовинами (емульгаторами). Латекси синтетичні утворюються безпосередньо у процесі емульсійної полімеризації. Деякі синтетичні латекси виготовляють диспергуванням у воді полімерів (наприклад, бутилкаучуку, синтетичного ізопренового). Це так звані штучні латекси [2].

Латекси знайшли широке застосування для виробництва різних гумових латексних виробів, а також для губки латексної, клеїв, фарб та інших. Тому реологічні дослідження наповненої латексної композиції являють інтерес для виявлення характеру структурних особливостей, які мають місце на межі між латексом і поверхнею наповнювача. Як модельний зразок найбільш підходящим є натуральний латекс. Був використаний латекс концентрований центрифугуванням. Наповнені карбонатом кальцію латекси являють собою в'язкі рідини. В'язкі рідини за характером течії, тобто залежно від співвідношення в'язкості напруги і швидкості зсуву, підрозділяються на чотири види: ньютонівські, в'язкопластичні, псевдопластичні і дилатактні [3].

Проведені нами дослідження функціональної залежності напруги зсуву τ від швидкості зсуву $\dot{\gamma}$ для суміші латексу з полісилікатним аніоном і зміни в'язкості залежно від швидкості зсуву показали, що така сумішна композиція характеризується в'язкопластично-псевдопластичною течією. Це витікає із того, що спостерігається великий спад в'язкості при збільшенні швидкості зсуву, що свідчить про велику тиксотропію. Дослідження суміші латексу і силікатного поліаніоніту натрію у співвідношенні 75 : 25 мас. ч. відповідно показали існування граничної напруги текучості τ_T та наявного відхилення від в'язкопластичної течії, тому що функціональна залежність $\tau=f(\dot{\gamma})$ не прямолінійна. Характер відхилення від прямолінійності цієї залежності $\tau=f(\dot{\gamma})$ відображає псевдопластичні в'язкі рідини. В той час функціональні залежності в'язкості $\eta=f(\dot{\gamma})$ для в'язкопластичних і псевдопластичних рідин мають однаковий характер - проявляють спад в'язкості із зростанням швидкості зсуву.

Таким чином суміш органічного і неорганічного полімеру проявляє в'язкопластично-псевдопластичну реологічну течію.

Тому була поставлена мета дослідити характер течії у наповненому латексі карбонатом кальцію. Наведені на рис. 1 і 2 результати досліджень $\tau=f(\dot{\gamma})$ і $\eta=f(\dot{\gamma})$ показують, що для ненаповненого і наповненого латексу карбонату кальцію течії в'язких рідин проявляють одночасно властивості в'язкопластичних і псевдопластичних рідин. Наявність граничної напруги текучості τ_T і прямолінійності функції $\tau = f(\dot{\gamma})$ при високих градієнтах швидкості зсуву (рис. 1) при криволінійному спаді залежності $\tau=f(\dot{\gamma})$ (рис. 2) дозволяє стверджувати про те, що латексні системи мають в'язкопружні властивості і їх можна віднести до в'язкопластичних рідин. Але нелінійність графічної залежності τ від $\dot{\gamma}$ (рис. 1) і той же криволінійний спад ефективної в'язкості при зростанні швидкості зсуву $\dot{\gamma}$ (рис. 1) свідчить про те, що в'язкі течії рідин повинні бути псевдопластичними. Із вищенаведених результатів досліджень виходить, що латексні системи є

в'язкопластично-псевдопластичними рідинами. Таку складну поведінку течії цих в'язких рідин слід віднести до існування глобулярних надмолекулярних структур, їх руйнування по границях глобулярних формувань, які зв'язані між собою фізичними взаємодіями. Структурні особливості латексів вивчалися Каргіним В.А., Бакеевим Н.Ф., Слонімським Г.Л. [4, 5].

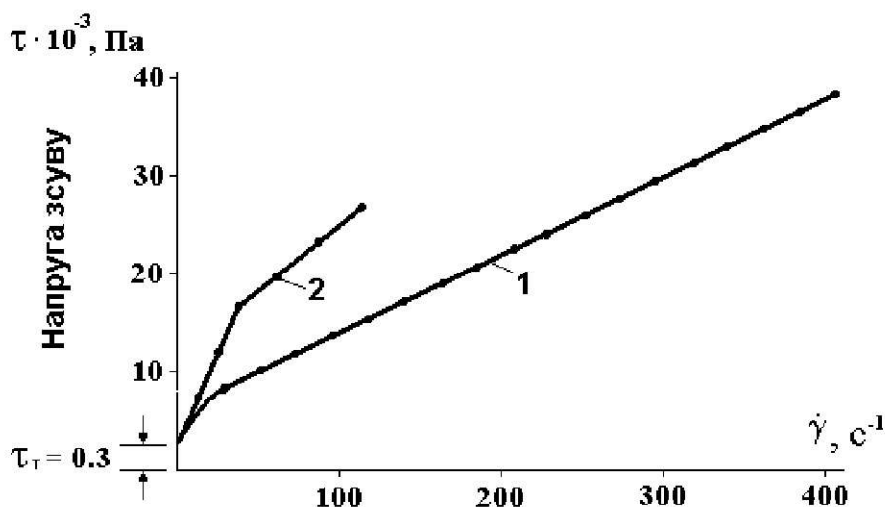


Рис. 1. Залежність напруги зсуву від швидкості зсуву :

1 - ненаповнений латекс, 2 - з вмістом 60 мас. ч. карбонату кальцію.

Із рис. 2 видно, що латексні наповнені композиції мають тиксотропні властивості, так як має місце великий спад в'язкості при малих швидкостях зсуву. Крім цього не приведені тут експериментальні результати показують, що ці композиції проявляють гістерезисні ефекти. Латекс при градієнтах швидкості більше ніж $\lg \dot{\gamma} = 2$ має другу ньютонівську течію, оскільки залежність $\lg \tau = f(\lg \dot{\gamma})$ описується прямою лінією. Такий же характер течії проявляється в композиції з вмістом 20 і 60 мас.% карбонату кальцію при градієнтах швидкостей більших ніж $\lg \dot{\gamma} = 1.7$ і $\lg \dot{\gamma} = 1.4$ відповідно. Такі лінійні залежності характеризуються постійним нахилом і при збільшенні в'язкості зміщуються вліво.

Слід звернути увагу, що в композиції з вмістом 50 мас. % карбонату кальцію не проявляється прямолінійної залежності $\lg \tau = f(\lg \dot{\gamma})$ тобто в цій системі відсутня як ньютонівська область течії, так і область з постійним ступенем аномалії в'язкості. При цьому вмісті наповнювача і у повній шкалі градієнту швидкості існує перехідна структурна організація, зв'язана з переходом від раніше існуючих глобулярних структур до нової структури при більш високих ступенях наповнення, тобто тут має місце такий структурний стан при якому стара структура вже зруйнована, а нове структурне формування ще не створене. Можна стверджувати, що в цій композиції існує нерівноважний структурний стан.

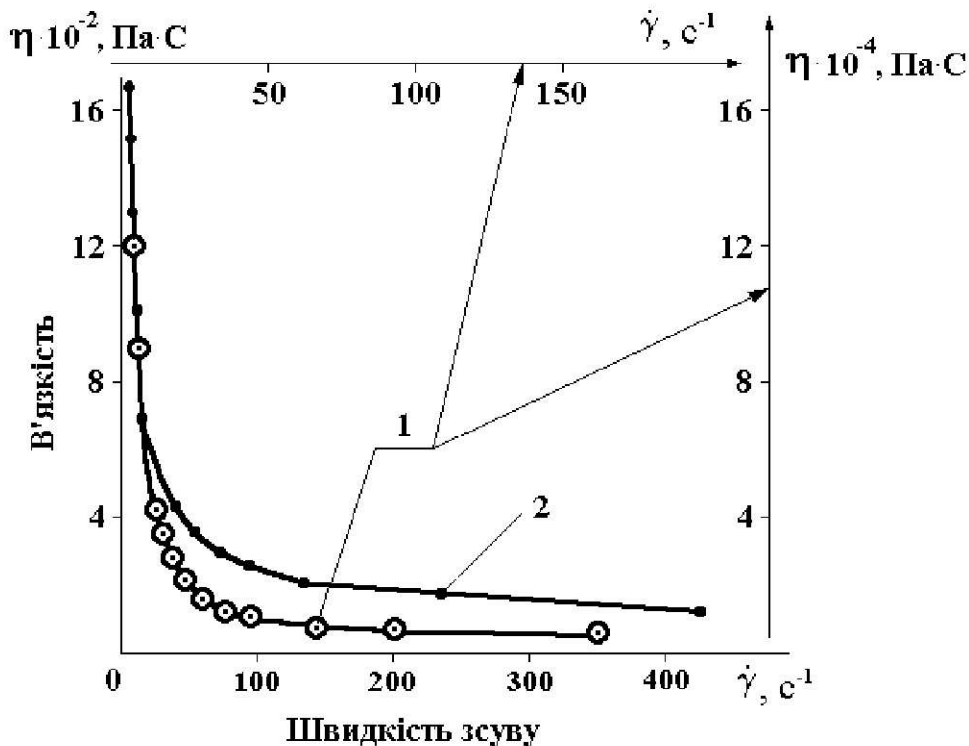


Рис. 2. Залежність ефективної в'язкості від швидкості зсуву :
 1 - ненаповнений латекс, 2 - з вмістом 60 мас. ч. карбонату кальцію.

Аналіз одержаних даних дозволяє стверджувати, що у латексі та в наповненому латексі при малих концентраціях карбонату кальцію існують глобулярні надмолекулярні структури. При вмісті наповнювача до 50 мас. % відбувається руйнування структури. Область в 50 мас. % наповнювача характеризує перехідний стан від старих до нових структурних формувань з розривом міжглобулярних взаємодій і тут не проявляється область другої ньютонівської течії. При вищих ступенях наповнення (60 мас. %) сформована заново глобулярна структурна організація проявляє ньютонівську течію тому, що якщо глобули компактні, стійкі і непроникаючі для розчинника (води), то в'язкість розчину полімеру не залежить від розміру глобул і підпорядковується рівнянню в'язкостей Ейнштейна, виведеного ним для руху сферичних частинок.

$$\eta_{\text{ПНТ}} = 2.5 \cdot \varphi, \text{ де } \varphi - \text{об'ємна частка сферичних частинок.}$$

Таким чином можна стверджувати, що течія здійснюється за рахунок глобул поліізопрену, які знаходяться у водному середовищі, але це має місце тільки при високих градієнтах швидкості, де напруги зсуву значно перевищують взаємодії між глобулами. При цьому наявність наповнювача приводить до формування нових структур глобулярно-асоціативного характеру з поверхневими шарами полімеру на границі розділу фаз.

Наведені результати реологічних досліджень наповненого латексу мають не тільки наукове, але і практичне значення, оскільки вони служать основою вибору в'язкісних властивостей, пов'язаних з застосуванням необхідної реологічної системи при виготовленні різних виробів, включаючи клейові композиції, плівкоутворюючі композиції на основі сумішей полімерів.

Такого типу плівкоутворюючі матеріали можуть успішно використовуватись в протикорозійному захисті металу і приведені вище експериментальні результати служать основою створення таких композицій.

Велике збільшення в'язкості і напруги зсуву в наповненому латексі вказує на існування взаємодії між поліізопреном і поверхнею карбонату кальцію. Існування цих взаємодій слід віднести до деформаційних ефектів електронних хмар компонентів композиції з формуванням протилежного заряджених зарядів та дії координаційних сил.

РЕЗЮМЕ

Проведено реологічні дослідження чистого латексу і наповненого карбонатом кальцію. Показано, що досліджувані системи мають в'язкопластично-псевдопластичну течію в'язких рідин і тиксотропію. Наявність карбонату кальцію приводить до формування нових глобулярно-асоціативних структур. Взаємодія між поліізопреном та поверхнею карбонату кальцію мають електронну природу.

РЕЗЮМЕ

Проведены реологические исследования чистого латекса и наполненного карбонатом кальция. Показано, что исследуемые системы имеют вязкопластично-псевдопластическое течение вязких жидкостей и тиксотропию. Наличие карбоната кальция приводит к формированию новых глобулярно-асоциативных структур. Взаимодействия между полиизопреном и поверхностью карбоната кальция имеют электронную природу.

SUMMARY

The rheological researches of clean latex and charged by lime carbonate are conducted. It is rotined, that the investigated systems have viscosityplastic - pseudoplastic flow of thick liquids and thixotropy. The availability of lime carbonate results in formation of new globularly-asociated frames. The interplays between polyisoprene and surface of lime carbonate have the electronic nature.

ЛІТЕРАТУРА

1. Догадкин Б.А., Химия эластомеров, М.: Химия, 1972. 391 с.
2. Кошелев Ф.Ф., Корнева А.Е., Клемов Н.С., Общая технология резины, 3-е издание, М.: Химия, 1968.
3. Бортников В.Г. Основы технологии переработки пластических масс. Л.: Химия, 1983. 303 с.
4. Каргин В.А., Бакеев Н.Ф. Кол. ж.. 19. №2. 1957. сс. 137-140.
5. Слонимский Г.Л. и др., Высокомолекулярные соединения, А9, № 2. 1967. сс. 402-407.

Поступило до Редакції 22.11.2000 р.

А.Г. Ахметшин, А.Є. Демид

УДК 541.49

МЕТОД ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ ПРИ ВИВЧЕННІ СТУПІНЧАСТОГО КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

В попередніх роботах [1-3] було показано, що в системах, де відбувається ступінчасте комплексоутворення, потенціал-залежна функція L електроду, селективного до катіонів центрального атому, лінійно пов'язана із показником концентрації ліганду при великому його надлишку в розчині. Ця функція визначається так:

$$L = \frac{\varphi - \varphi_0}{f} + \lg[MeA_n],$$

а залежність її від показника концентрації ліганду наступна:

$$L = p\beta_n + n pA,$$

де φ – потенціал катіонселективного електроду при даній концентрації ліганду; φ_0 – його стандартний потенціал; β_n – загальна константа стійкості комплексної сполуки з середнім числом лігандів \bar{n} ; A і pA – відповідно ліганд та показник його концентрації; f – передлогарифмічний коефіцієнт в рівнянні залежності φ від концентрації катіона для даного електроду. В ідеальному випадку при стандартних умовах він повинен бути рівним $0,059/z$ де z – заряд катіона. В даній роботі цю величину для мідного електроду знаходили експериментально за залежністю φ_{Cu} від $p[Cu^{2+}]$. Як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод. Метод потенціометричного титрування полягає в тому, що концентрація ліганду (KBr або KCl) в електрохімічній коміріці постійно і контролювано змінюється шляхом додавання або водного розчину $CuSO_4$ з такою самою концентрацією, або розчину з відповідною концентрацією ліганду і