

АДСОРБЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ГИДРОЗОЛЯМИ MnO_2

Костык С. В., кандидат химических наук,
Першина Е. Д., кандидат химических наук, доцент,
Краснощекая Э. А., аспирант,
Грошенко Н. А., кандидат химических наук, профессор

1. Введение.

При описании процессов, происходящих в реакторах очистки воды [1] и в природных системах (самоочищение водоемов [2]), применяется математическое моделирование. Для корректной разработки модели необходимо достоверно описать физико-химический процесс на границах раздела фаз. Особое внимание при этом следует уделять учету субмикронных дисперсных оксидов переходных металлов [3], обладающих как развитыми адсорбционными [4], так и каталитическими свойствами [5]. В работе на основании экспериментальных подходов рассматривается адсорбция на частицах золя MnO_2 поливинилового спирта, распространенного в промышленности водорастворимого полимера. Гидрозоли MnO_2 образуются в процессе окислительной очистки промышленных стоков при использовании перманганата калия. Представляет интерес изучение указанных гидрозолей как основной формы переноса MnO_2 природными водами.

2. Экспериментальная часть.

В работе использованы образцы золей MnO_2 , полученные взаимодействием растворов $KMnO_4$ и H_2O_2 при термостатировании. Условия приготовления (температура, среда, концентрация и порядок введения реагентов) влияли на свойства золей (табл.1).

Таблица 1

Свойства некоторых образцов золей MnO_2 , полученных при разных температурах
 $[KMnO_4]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$; $[H_2O_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} M$; $[MnO_2] = 5 \cdot 10^{-4} M$; $pH_{исх} 8,0$

№	t, °C	λ_{max} , нм	D(λ_{max})	Средний размер частиц, нм	Удельная поверхность [6], м ² /г
1	12	329±2	1,08	10	120,0
2	25	339±3	0,99	18	66,7
3	39	346±4	0,92	32	37,5
4	56	353±6	0,83	62	19,4

Размеры частиц золей определялись кинетическим методом [6].

Водные растворы ПВС готовили растворением технического образца при 80°C, затем фракционировали и выдерживали в течение суток. Количество остаточных ацетатных групп ПВС определяли по [7]. При 20±0,2°C измеряли удельную вязкость ($\eta_{уд.}$) [8]:

$$\eta_{уд.i} = (\eta_i - \eta_0) / \eta_0, \quad (1)$$

где η_i – вязкость раствора i; η_0 – вязкость воды. Кривую $\eta_{уд.i}/C_i = f(C_i)$ экстраполировали к $C=0$, находя характеристическую вязкость $[\eta]$; вычисляли среднеквадратичное расстояние между концами цепи в растворе $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ и в θ -растворителе $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$ и радиус инерции $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ [9]:

$$[\eta] = \Phi \cdot \langle r^2 \rangle^{1/2} / M_w \quad (2); \quad \langle r_0^2 \rangle = (K_\eta / \Phi)^{2/3} \quad (3);$$

$$\langle s^2 \rangle = \langle r^2 \rangle / 6 \quad (4); \quad a^2 = \langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle \quad (5),$$

где Φ – константа Флори, принятая $2,8 \cdot 10^{23}$ [10], M_w – молекулярная масса ПВС (здесь: в кг/моль), вычисленная по формуле (6) [11] для 293 К:

$$[\eta] = K_\eta \cdot M_w^\alpha, \quad (6)$$

где K_η для ПВС-1 и ПВС-2 приняты [12] соответственно $7,4 \cdot 10^{-5}$ и $6,9 \cdot 10^{-5}$ м³/кг, а константы α – 0,63; M_w выражена в г/моль; a – коэффициент набухания клубка.

Концентрацию ПВС выше 20 мг/л находили по вязкости раствора; при 0,5-1 г/л – колориметрически [13]. Адсорбцию ПВС на поверхности дисперсной фазы рассчитывали по разности концентраций растворов ПВС до и после контакта с MnO_2 , который отделяли центрифугированием:

$$\Gamma = (C_0 - C_p) \cdot V/S, \quad (\text{уд.поверхн.адсорбция}); \quad (7) \quad A = (C_0 - C_p) \cdot V/m, \quad (\text{уд.мол.адсорбция}); \quad (8)$$

где C_0 и C_p – начальная и равновесная концентрации ПВС, мг/м²; V – объем раствора, м³; S – площадь поверхности, м²; m – количество вещества образца, моль.

Параметры адсорбции ПВС на частицах находили по данным электроповерхностных измерений [14]. Степень покрытия поверхности (9) оценивали по смещению и.э.т. золь [15]. Доля элементарных звеньев, контактирующих с поверхностью [16]:

$$v = (M_{зв} / (N_a \cdot s_0)) \cdot \vartheta / \Gamma, \quad (9)$$

где $M_{зв}$ – молекулярная масса звена; s_0 (нм²) – посадочная площадка, (на основании плотности сухого ПВС и M_w – площадь проекции эффективной гидродинамической сферы – для ПВС $s_0 = 0,28$ нм²); N_a – число Авогадро; Γ (мг/м²). Толщину адсорбционного слоя (H) ПВС оценивали по снижению ζ -потенциала [17].

3. Результаты и обсуждение.

В табл. 2 приведены основные свойства растворов образцов. Длину сегмента макроцепи l_s находили путем совместного решения уравнений (10) и (11) [9]:

$$\langle r_0^2 \rangle = i \cdot l_s^2, \quad (10) \quad L = i \cdot l_s = l_a \cdot n/2, \quad (11)$$

где i – среднее число сегментов длиной l_s в макромолекуле, n – число атомов С по контуру цепи, l_a – расстояние между ними (Å), L – длина цепи. Расстояние С-С [18] $l_a = 2,51$ Å. l_s для образцов ПВС-1 и ПВС-2 соответственно $1,55 \pm 0,01$ и $1,49 \pm 0,01$ нм.

Таблица 2

Параметры макромолекулярной цепи ПВС в водном растворе

Образец	Содерж. ацет. групп, масс. %	$[\eta]$, м ³ /кг	$M_w \cdot 10^{-4}$, г/моль	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$, нм	$\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$, нм	a	$\langle s^2 \rangle^{1/2}$, нм
ПВС-1-1	2,5	0,0213	0,8	8,47	8,42	1,01	3,45
ПВС-1-2	2,5	0,0425	2,4	15,39	14,59	1,05	6,28
ПВС-1-3	2,5	0,0568	3,8	19,86	18,38	1,08	8,11
ПВС-2-1	15	0,0331	1,8	12,86	12,35	1,04	5,25
ПВС-2-2	15	0,0606	4,7	12,67	19,95	1,09	8,85

Из геометрических данных оценен размер посадочной площадки элементарного звена: для ПВС-1 и ПВС-2 соответственно $29,2 \pm 0,5$ Å² и $28,1 \pm 0,5$ Å², что согласуется с [19].

На рис.1, 2 показаны изотермы адсорбции близких по характеристикам разбавленных растворов ПВС-1-3 и ПВС-2-2 на частицах среднего размера 30 ± 5 нм. Ионная сила (I) в пределах $5 \cdot 10^{-4}$ - 10^{-2} заметно не влияет на величину адсорбции. Повышение I приводит к увеличению Γ для всех образцов ПВС. Более сложно влияет рН, что связано с конкуренцией ПОИ (потенциалопределяющих ионов) на поверхности частиц. Изотермы для малых Γ ПВС приближаются по форме к изотермам Ленгмюра с выходом на "плато", затем Γ увеличивается (адсорбция агрегатов) [20].

Адсорбция ПОИ (OH^- [4]) в области $\text{pH} > 3$ для MnO_2 на кислотно-основных центрах обуславливает их зарядение. По мере приближения рН среды к т.н.з. MnO_2 ($\text{pH} \approx 3,1$) адсорбция ПОИ уменьшается, а доля электронейтральных групп возрастает: гидратная оболочка препятствует адсорбции макромолекул и агрегатов. С повышением рН растет адсорбция макромолекул (первое "плато") и агрегатов ПВС (второе "плато"). Сходные по форме изотермы для образцов ПВС-1-3 и ПВС-2-2 различаются крутизной начальных участков, соответствующих посадке отдельных макромолекул. На рис.3, 4 показаны изотермы адсорбции ПВС различных M_w . Адсорбция повышается с ростом M_w полимера.

По данным о плотности поверхностного заряда (σ) частиц золя, покрытых полимерными слоями, в сравнении с непокрытыми оценивали структуру и параметры ДЭС, осложненного адсорбцией ПВС. Поверхностный заряд частиц при адсорбции неионного полимера из раствора (табл.3) имеет тенденцию к снижению [16], вследствие конкуренции ПОИ и ПВС на одноименных активных центрах. Однако (табл. 3) величины σ_n (для покрытых частиц) мало отличаются от аналогичных σ для чистых. Эта особенность свойственна зольм MnO_2 и при больших значениях Γ ПВС, вследствие слабой конкуренции макромолекул OH^- ионам. Большее различие σ и σ_n отмечено для образцов с меньшей M_w и большим числом COOH - групп. В ходе потенциометрического определения σ_n равновесие по OH^- ионам для ПВС-содержащих золь достигалось практически одинаково, как и для чистых золь. Это говорит о почти не затрудненном проникновении OH^- ионов в слой Штерна, вследствие неоднородностей покрытия, разрыхленных участков поверхности. Степень покрытия частиц [14] в пределах 0,3-0,5. При этом снижение ζ -потенциала полимерсодержащего золя при адсорбции ПВС обусловлено лишь смещением плоскости скольжения.

По данным электрофореза ПВС-содержащих золь находили ζ -потенциал и средние толщины адсорбционного слоя (H) ПВС на частицах по формуле (12) [21]:

$$\text{th}[z \cdot e \cdot \zeta / (4 \cdot k \cdot T)] = \text{th}[z \cdot e \cdot \phi_\delta / (4 \cdot k \cdot T) \cdot \exp[-x \cdot \chi]]; \quad H = x + \delta, \quad (12)$$

где χ^{-1} – радиус дебаевского экранирования, z – валентность противоионов, δ – толщина слоя Штерна, x – расстояние от плоскости скольжения до его границы; в качестве ϕ_δ -потенциала принимался ζ -потенциал в отсутствие ПВС. Расчет проводили, последовательно снижая величину ζ -потенциала непокрытых частиц и добываясь соответствия расчетной подвижности измеренной, с учетом поляризации ДЭС сферической частицы [21].

Таблица

Плотность поверхностного заряда частиц золя MnO_2 в присутствии ПВС (4 образца, фон: 0,005 М KNO_3) при различных величинах адсорбции полимера и pH среды (18°C)

pH	Предельная адсорбция, A_∞ , г/моль	Плотность поверхностного заряда σ_n , Кл/м ²		
		ПВС-1-1, M_w 8000	ПВС-1-3, M_w 38000	ПВС-2-2, M_w 47000
6,8	0	4,32	4,32	4,32
	0,6	4,36	4,24	4,27
	1,4	4,20	-	4,19
	1,8	-	4,27	4,24
8,1	0	6,18	6,18	6,18
	0,5	5,98	6,15	6,10
	1,4	-	6,11	6,11
	1,7	5,85	6,12	-

Зависимость ζ -потенциала (фон 0,005 М KNO_3) частиц золя MnO_2 и толщину полимерного слоя от адсорбции ПВС (рис.5, 6) свидетельствует, что с ростом pH увеличивается плотность приповерхностного слоя полимера и разрыхляются дальние слои. Высокое значение σ_n для золь MnO_2 в сравнении с системами [19, 22] предполагает кулоновское взаимодействие в основном в дальних слоях, и неводородную донорно-акцепторную связь в плотном адсорбционном слое [13].

Приведенное дает основание применить для описания адсорбционного слоя ПВС на частицах MnO_2 модель Хуве-Хесселинка [23, 24] для слоя, состоящего из двух частей: плотной – вблизи поверхности с большим числом контактов макромолекулы с ней, и рыхлой – обращенных в раствор петель и хвостов. Распределение петель по размерам (13) [25]:

$$n_i = n \cdot b \cdot \pi^{-1/2} \cdot (i_{cp})^{-1} \cdot i^{-3/2} \cdot \exp[-i \cdot l_s^2 \cdot (i_{cp})^2], \quad (13)$$

где n_i – число петель i -го размера, n – общее число петель на единицу площади, (i_{cp}) – среднее число сегментов в петле. Чтобы вычислить (i_{cp}) , воспользуемся приемом [16]. Из выражения плотности распределения сегментов [24] при соблюдении (13):

$$(i_{cp}) = 2 \cdot b \cdot b^{1/2} / (l_s \cdot r_n). \quad (14)$$

Параметр r_n – функция доли связанных с поверхностью элементарных звеньев ϑ и безразмерной константы K_n , характеризующей гибкость макроцепи (15) [25]:

$$r_n = (K_n / \delta') \cdot [\vartheta / (1 - \vartheta)]. \quad (15)$$

Из данных адсорбции вычисляется ϑ как отношение числа звеньев в первом слое (Γ_0 находим из размера посадочных площадок при степени заполнения поверхности 0,4 [16]) к их общему числу (Γ_∞ – данные эксперимента). K_n подбирается так, чтобы вычисленная из (16):

$$H - \delta' = [(\Gamma_\infty - \Gamma_0) / (K_n \cdot \rho_0)] \cdot \ln[K_n \cdot \rho / \rho_0] \quad (16)$$

зависимость толщины слоя H от Γ приближалась к экспериментальной $H = f(\Gamma_\infty)$. Здесь δ' – толщина звеньев в первом слое, $\rho_0 \cdot \delta' = \Gamma_0$, а ρ_3 вычисляется как плотность клубка с радиусом, соответствующим радиусу свободной цепи (m – число элементарных звеньев в сегменте):

$$\rho_3 = m \cdot (1,5 \cdot \pi)^{3/2} \cdot \langle (s^2) \rangle^{-3/2} \cdot \exp[3 \cdot \langle r^2 \rangle / (2 \cdot \langle s^2 \rangle)]. \quad (17)$$

Параметры адсорбционных слоев и распределение петель ПВС по размерам в зависимости от величины адсорбции ПВС на частицах золя (табл. 4, 5) получены численным решением уравнений (12-17). При Γ_{∞} ниже $0,6 \text{ мг/м}^2$ осуществляется планарная адсорбция цепей.

Таблица 4

Исходные данные для расчета распределения петель адсорбированного полимера по размерам

1.	Условия эксперимента: pH 6,8; $I = 0,005$; $t = 25^{\circ}\text{C}$						
2.	Характеристики исходных компонентов:						
2.1.	ПВС-1-3: (средневязкостная молекулярная масса 38000 г/моль)						
	Параметры раствора: а) радиус инерции $\langle s^2 \rangle^{1/2} = 8,11 \text{ нм}$;						
	б) среднеквадр. расстояние между концами цепи в растворе $\langle r^2 \rangle^{1/2} = 19,86 \text{ нм}$;						
	Параметры макроцепи: а) молекулярная масса звена 44 г/моль ;						
	б) молекулярная масса сегмента 264 г/моль ; в) длина сегмента $1,55 \text{ нм}$;						
2.2.	Частицы золя MnO_2 : (молекулярная масса MnO_2 87 г/моль)						
	Параметры: а) удельная поверхность частицы $38 \text{ м}^2/\text{г}$;						
	б) средний размер частиц $30\text{-}40 \text{ нм}$; в) концентрация в растворе $0,01 \text{ моль/л}$;						
3.	Адсорбционная система: а) Параметры адсорбции ПВС на MnO_2 :						
	$[\text{ПВС}], \text{ г/л}$ (эксперимент)	0,17	0,50	1,00	1,43	1,80	2,00
	$\Gamma_{\infty}, \text{ мг/м}^2$	0,34	0,60	0,69	0,78	0,91	0,94
	$N_{\text{адс.слоя}}, \text{ нм}$	0,51	1,76	3,60	8,59	14,26	17,80
	б) Приближенные параметры адсорбционного слоя:						
	– средний размер посадочной площадки сегмента $0,3 \text{ нм}^2$;						
	– толщина первого плотного приповерхностного слоя $0,6 \text{ нм}$;						
	– доля связанных с поверхностью элементарных звеньев $0,4$.						

4. Выводы.

В результате изучения изотерм адсорбции ПВС на частицах золя MnO_2 и их электроповерхностных свойств выявлена зависимость параметров адсорбционных слоев (толщина и распределение петель макромолекул по размерам) от величины адсорбции, pH среды, размера частиц и молекулярно-массовых характеристик образцов ПВС. Предлагается для описания адсорбционных слоев ПВС на поверхности частиц зольей MnO_2 применять закономерности структурно-статистической теории Хуве-Хесселинка, предполагающей донорно-акцепторную связь плотного слоя полимера с поверхностью частиц за счет электроноакцепторных уровней MnO_2 , и наличие разрыхленного периферийного слоя ПВС, содержащего воду в виде полимерных аквакомплексов. В согласии с приведенной теорией показано распределение по размерам направленных в раствор петель и хвостов макромолекул ПВС.

Таблица 5

Результаты расчета распределения петель адсорбированного ПВС
по размерам (см. табл.4)

Поверхностная концентрация петель $1,33 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ Удельная адсорбция в приповерхностном плотном адс.слое $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$ Безразмерный коэффициент гибкости цепи $K_n 0,332$				
Распределение петель по количеству структурных сегментов:				
$\Gamma_{\infty}, \text{ мг/м}^2$	0,69	0,78	0,91	0,94
$h_{\text{адс.слоя}}, \text{ нм}$	3,60	8,59	14,26	17,80
Число сегментов в петле	Количество сегментов на 1 м^2 поверхности частицы			
1	$7,22 \cdot 10^{15}$	$1,03 \cdot 10^{17}$	$1,45 \cdot 10^{17}$	$1,44 \cdot 10^{17}$
2	$2,52 \cdot 10^{13}$	$9,47 \cdot 10^{15}$	$3,17 \cdot 10^{16}$	$3,39 \cdot 10^{16}$
4	$8,75 \cdot 10^8$	$2,27 \cdot 10^{14}$	$4,25 \cdot 10^{15}$	$5,32 \cdot 10^{15}$
5	$6,24 \cdot 10^6$	$4,25 \cdot 10^{13}$	$1,87 \cdot 10^{15}$	$2,53 \cdot 10^{15}$
7	$3,66 \cdot 10^2$	$1,74 \cdot 10^{12}$	$4,29 \cdot 10^{14}$	$6,80 \cdot 10^{14}$
8	3	$3,73 \cdot 10^{11}$	$2,16 \cdot 10^{14}$	$3,70 \cdot 10^{14}$
10		$1,81 \cdot 10^{10}$	$5,87 \cdot 10^{13}$	$1,17 \cdot 10^{14}$
13		$2,17 \cdot 10^8$	$9,25 \cdot 10^{12}$	$2,34 \cdot 10^{13}$
17		$6,73 \cdot 10^5$	$8,90 \cdot 10^{11}$	$3,08 \cdot 10^{12}$
22		$5,52 \cdot 10^2$	$5,35 \cdot 10^{10}$	$2,75 \cdot 10^{11}$
26		2	$6,00 \cdot 10^9$	$4,21 \cdot 10^{10}$
41			$2,10 \cdot 10^6$	$4,79 \cdot 10^7$
55			$1,53 \cdot 10^2$	$1,04 \cdot 10^5$
69			1	$2,51 \cdot 10^2$
72				$6,9 \cdot 10^1$
81				2

Литература

1. Краснобородько И.Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей. - Л., 1988. - 192 с.
2. Каталитические реакции и охрана окружающей среды / Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. - Кишинев, 1983. - 272 с.
3. Parks G.A., de Bruyn P.L. // J.Phys. Chem. - 1962. - V.66, № 6. - P.967.
4. Нечаев Е.А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. - Харьков: ХГУ, 1989. - 144 с.
5. Parida K.M., Kanungo S.B. // Thermochim. Acta. - 1983. - V.64. - P.131.
6. Костык С.В., Першина Е.Д., Грошенко Н.А. // Ученые записки Симф. госуниверситета - 1997. - № 4 (43). - С.97.
7. Аналитическая химия полимеров / Под ред. А.А.Арест-Якубовича. - М., 1965 -Т.2.- 472 с.
8. Геккелер К., Экштайн Х. Аналитические и препаративные методы. - М., 1994. - 416 с.

9. Баран А.А., Кочерга И.И., Соломенцева И.М. // Коллоид. журн. - 1977. Т.39, № 1. - С.9.
10. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. - К., 1984. - 300 с.
11. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. - К., 1971. - 338 с.
12. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. Т.1. Свойства растворов и смесей полимеров. - К., 1984. - 375 с.
13. Полищук Т.А. Исследование адсорбции поливинилового спирта и ее влияние на электроповерхностные характеристики окислов: Автореф. дис. ..канд.хим.наук.- К., 1983. - 16 с.
14. Костык С.В. // Ученые записки Симф. госуниверситета - 1998. - № 5 (44). - С.176.
15. Lyklema J. // Pure and Appl. Chem. - 1976. - V.46, № 2-4. - P.149.
16. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. - К., 1986. - 204с.
17. Баран А.А., Соломенцева И.М., Семенихин Н.М. // Коллоид.ж. - 1979. -Т.41, № 5. - С.835.
18. Реми Г. Курс неорганической химии. Т.1. - М., 1972. - 824 с.
19. Манк В.В., Баран А.А., Соломенцева И.М., Куриленко О.Д. // Коллоид. ж. - 1974. - Т.36, № 6. - С.1080.
20. Кленина О.В., Кленин В.И., Полубаринова Л.И., Френкель С.Я. // Высокмолек. соед. - 1972. - Т.14, № 7. - С.2192.
21. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. - М.: Наука, 1976. - 332 с.
22. Баран А.А., Кочерга И.И., Соломенцева И.М., Куриленко О.Д.// Коллоид. ж. - 1976. - Т.38, № 3. - С. 425.
23. Hovee C.A.J. // J.Polymer Sci. - 1970. - № 30. - P.361.
24. Hesselink F.Th. // J.Phys. Chem. - 1969. - V. 73, № 10. - P. 3488.
25. Hesselink F.Th. // J.Colloid Interface Sci. - 1975. - V. 50, № 3. - P. 606.

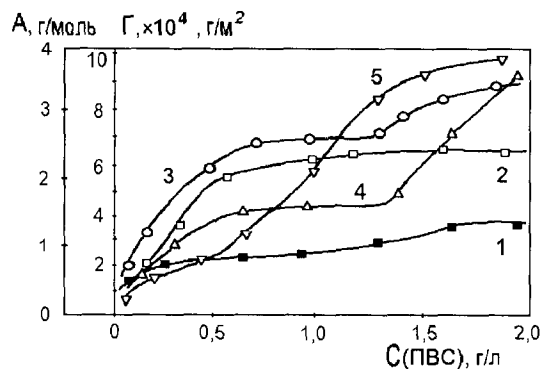


Рис.1. Изотермы адсорбции ПВС-1-3 (25°C) на частицах MnO_2 (30 ± 6 нм) при различных pH среды: 1 - 3,5; 2 - 5,1; 3 - 6,8; 4 - 8,1; 5 - 9,5.

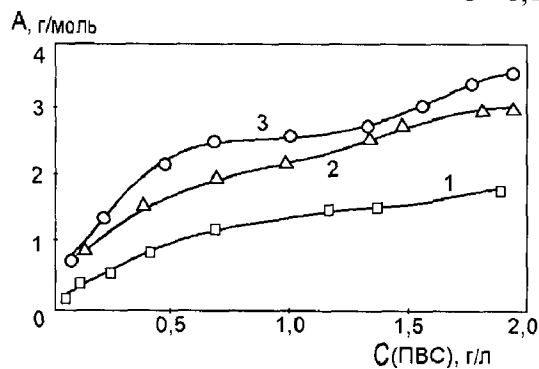


Рис.3. Изотермы адсорбции (25°C) на частицах MnO_2 (30 ± 6 нм) фракций образца ПВС-1 различной молекулярной массы: 1 - 8000; 2 - 24000; 3 - 38000.

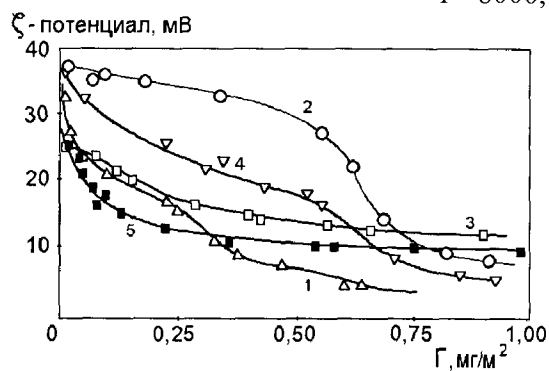


Рис.5. Зависимость ζ -потенциала золя MnO_2 (средний размер частиц 30 нм) от величины адсорбции образцов ПВС при различных pH среды: ПВС-1-3: 1 - 5,1; 2 - 6,8; 3 - 8,1; ПВС-2-2: 4 - 6,8; 5 - 8,1.

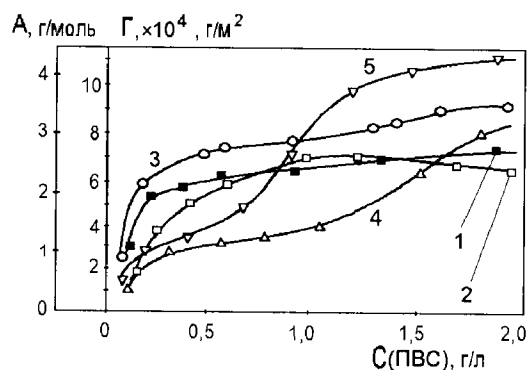


Рис.2. Изотермы адсорбции ПВС-2-2 (25°C) на частицах MnO_2 (30 ± 6 нм) при различных рН среды: 1 - 3,5; 2 - 5,1;

3 - 6,8; 4 - 8,1; 5 - 9,5.

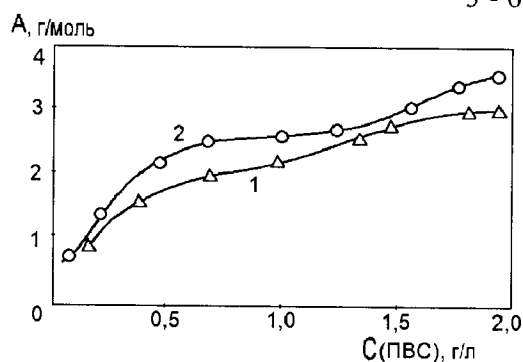


Рис.4. Изотермы адсорбции (25°C) на частицах MnO_2 (30 ± 6 нм) фракций образца ПВС-2 различной молекулярной массы:

1 - 18000; 2 - 47000.

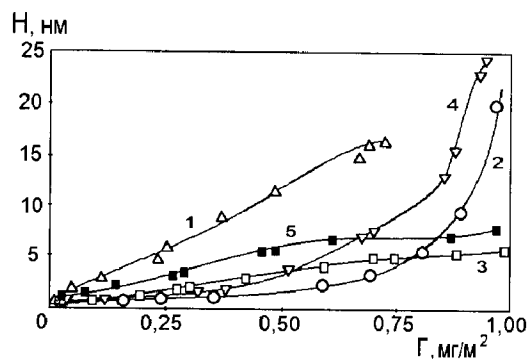


Рис.6. Зависимость толщины адсорбционных слоев образцов ПВС на частицах золя MnO_2 (30 ± 6 нм) от величины адсорбции при различных рН среды:

ПВС-1-3: 1 - 5,1; 2 - 6,8; 3 - 8,1;

ПВС-2-2: 4 - 6,8; 5 - 8,1.