

пентеновой кислоты (C_p^0 , S_m^0 ; приведенных энтальпий и энергий Гиббса в интервале 100–1500 К) методами статистической термодинамики с использованием имеющихся в литературе и полученных нами спектральных и молекулярных данных для веществ в состоянии идеального газа.

Методами молекулярной механики ММ3 и квантовой химии (B3LYP/6-311++G(d,p); G3MP2) изучено конформационное распределение молекул соединений. Установлено, что γ -валеролактон находится в конформации полукресла и представлен двумя парами зеркальных стереоизомеров с псевдоаксиальной и псевдоэкваториальной ориентацией метильной группы и разностью энергий 3.74 кДж·моль⁻¹. δ -Валеролактон реализуется в конформациях полукресла и ванны, причем обе формы обладают циклической хиральностью и первая устойчивей второй на 2.3 кДж·моль⁻¹. Поверхность потенциальной энергии внутреннего вращения 4-пентеновой кислоты, полученная оптимизацией молекулярных конфигураций, образующихся при одновременном последовательном повороте в разные стороны фрагментов молекулы вокруг связей 2-3 и 3-4 на 360°, свидетельствует о существовании пяти пар зеркально-изомерных и энергетически равноценных форм с разницей в энергии относительно на наиболее устойчивой в 0.49, 1.78, 2.28 и 2.94 кДж·моль⁻¹.

Совокупности фундаментальных колебаний валеролактонов сформированы на основе анализа измеренных нами ИК-спектров жидких образцов и сопоставления их с расчетами *ab initio* (B3LYP/6-311++G(d,p)). Интерпретация колебательного спектра 4-пентеновой кислоты выполнена для каждой конформации отдельно.

Значения произведений моментов инерции молекул веществ взяты из микроволновых спектров, описанных в литературе.

При распределении термодинамических свойств лактонов учтено смешение стереоизомерных форм. 4-Пентеновая кислота рассматривалась в расчетах при каждой температуре как равновесная смесь стереоизомерных форм. Расчет δ -валеролактона согласован с экспериментальной величиной энтропии при 298.15 К. Транспирационным методом нами измерены давления паров лактонов и найдены энтальпии их испарения.

Термодинамические свойства веществ в жидкой и газовой фазах при 298.15 К, необходимые для выполнения термодинамического анализа процессов их взаимных превращений, приведены в таблице.

Соединение	S_m^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		$\Delta_f H_m^0$, кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		$\Delta_f G_m^0$, кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	
	Жидк.	Газ	Жидк.	Газ	Жидк.	Газ
γ -Валеролактон	223,8	343,26	-461,3	-406,5	-	223,3
δ -Валеролактон	219,0	340,96	-437,6	-379,6	-	255,5
4-Пентеновая к-та	-	389,59	-430,6	-368,1	-	258,7

УДК 546.131:66.074.31

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ НЕКОТОРЫХ ОСУШИТЕЛЕЙ

Е.Н. Дудкина, О.Г. Поляченко

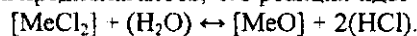
УО «Могилевский государственный университет продовольствия»

Могилев, Республика Беларусь

При синтезе и практическом использовании безводных хлоридов металлов в состоянии повышенной дисперсности необходимо учитывать их высокую реакционную способность, которая может иметь следствием окисление или гидролиз этих веществ кислородом воздуха или парами воды. Поэтому нами проведено термодинамическое и экспериментальное исследование осложняющих процессов, которые могут наблюдаться при регенерации безводных дихлоридов Ca, Mn, Fe, Co, Ni и Cu после их использования в качестве осушителей.

Необходимые для работы гидратированные дихлориды получали путем кристаллизации из водных растворов. Особенно большое внимание было уделено получению препаратов дигидрата дихлорида меди, поскольку имеющиеся в литературе сведения о его свойствах сильно различаются. Состав синтезированных гидратов определяли методом изотермического высушивания образцов и дериватографическим методом. Для оценки устойчивости изучаемых нами дихлоридов в процессах их дегидратации были проведены термодинамические расчеты степени гидролиза и степени окисления при различных температурах.

При расчете степени гидролиза предполагалось, что реакция идет по схеме:



Полученные результаты свидетельствуют о том, что по ряду 3d-элементов Mn – Cu степень гидролиза монотонно возрастает, что связано с некоторым ослаблением основных свойств элементов в том же направлении. Вместе с тем в наших температурных условиях степень гидролиза всех рассматриваемых хлоридов очень незначительна и не может заметным образом сказаться на результатах экспериментального определения давления разложения гидратов и на эффективности процессов регенерации безводных хлоридов. Интересно, что с повышением давления водяных паров степень гидролиза хлоридов уменьшается, хотя равновесие этой реакции, по принципу Ле Шателье, смещается при этом вправо.

Для расчета процессов окисления использовались три схемы: степень окисления металла при образовании оксида не изменяется, металл окисляется до трехвалентного состояния (Mn и Fe), образуется смешанный оксид (Mn, Fe и Co). В первом случае процесс окисления должен идти незначительно для всех рассматриваемых хлоридов. В тоже время окисление хлоридов металлов, которые могут давать оксиды более высокой валентности, оказывается вполне возможным.

Проведенные термодинамические расчеты, при всей их убедительности, носят приближенный характер, т.к. в них не учитывается возможность образования малоустойчивых промежуточных продуктов – оксо- и гидроксохлоридов. Кроме того, при этом невозможно учесть влияние кинетики процессов. Поэтому нами было выполнено экспериментальное исследование степени гидролиза некоторых хлоридов – обезвреживание гидратов проводилось в потоке инертного газа или в вакууме.

В результате было установлено, что при сравнительно низких температурах синтеза и практического использования рассматриваемых хлоридов металлов процессы окисления и гидролиза практически не идут даже в тех случаях, когда термодинамические расчеты указывают на их вероятность.

УДК 677.463:678.029.44

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ВИСКОЗНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ НИТЕЙ С МАЛОЙ ПОТЕРЕЙ ПРОЧНОСТИ В «МОКРОМ» СОСТОЯНИИ

О.В. Хоронко, Б.Э. Геллер***

*ОАО «Могилевский завод искусственного волокна»

**УО «Могилевский государственный университет продовольствия»

Могилев, Республика Беларусь

Прочность вискозных и других гидратцеллюлозных волокон уменьшается при их увлажнении. Это объясняется ослаблением межмолекулярных связей в результате гидратации гидроксильных групп целлюлозы. По мере повышения содержания воды в волокне прочность на разрыв снижается, особенно интенсивно при влагосодержании более 30%. Вместе с тем известно, что оптимальные физико-механические показатели волокна, более всего соответствующие требованиям их текстильной переработки, соответствуют кондиционной влажности вискозного волокна 11-12%.

По-видимому, для повышения прочности вискозного волокна в «мокрое» состояние необходимо повысить интенсивность связей между макромолекулами, что обеспечит снижение возможности проявления деформации сдвига.

В настоящее время накоплен значительный объем научной информации о возможности упрочнения межмолекулярных связей двумя путями: созданием дополнительных межмолекулярных водородных связей или созданием новых химических (ковалентных) связей. В первом случае упрочнение межмолекулярных контактов достигается за счет дегидратации волокна или за счет сближения макромолекул при ориентационном вытягивании. Эти межмолекулярные связи всегда носят временной характер, при более или менее длительной обработке водой этот эффект исчезает, так как вода действует на целлюлозу как пластификатор.

Значительно в большей мере прочность волокна в «мокрое» состояние может быть повышена путем частичной химической «сшивки» макромолекул полимерного субстрата. Это приводит к уменьшению подвижности структурных элементов волокна. Этот эффект может быть достигнут на различных стадиях нитеобразования и отделки волокна. Для формирования «сшивок» между макромолекулами целлюлозы могут быть использованы различные типы би- и полифункциональных реагентов (формальдегид, диэпоксиды, производные этиленмина, диизоцианаты, дивинилсульфоны, дикарбоновые кислоты и их ангидриды). Образующиеся при этом поперечные мостики между макромолекулами прочны и не распадаются под действием воды.

Вместе с тем, существенный интерес представляет достижение эффекта увеличения прочности вискозных волокон (нитей) в «мокрое» состояние на стадии нитеобразования.

УДК 687.

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ СНИЖЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ

Н.Н. Гасанов, Е.Н. Джафарова

Азербайджанский государственный экономический университет

Баку, Азербайджан

В последнее время особое внимание исследователей направлены на изыскание новых способов улучшения поверхностных свойств полимерных пленочных материалов, в частности пластифицированных. При изготовлении искусственных кож и пленочных материалов, важное значение приобретает отделочные операции, так как пластифицированные поливинилхлоридные пленки обладают повышенной липкости и неприятным блеском, что обусловлено миграцией низкомолекулярных