

## СОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ ПРИ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЭФИРНЫХ НИТЕЙ

*Л.В. Филиппенко*

Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

При осуществлении поверхностного щелочного гидролиза волокнистых материалов на основе ПЭТФ им придается шелковистый гриф, увеличивается влагопоглощение. Ранее было показано, что проведение гетерофазного щелочного гидролиза ПЭТФ нитей модификационными растворами на основе отжимной щелочи приводит к более заметному эффекту.

Изучение микрорельефа поверхности полиэфирных нитей показало, что после обработки растворами щелочей возникают линии травления, ориентированные под углом к оси нити. Образование такого рельефа поверхности полиэфирных волокон обуславливает возможность интенсификации различных сорбционных процессов.

Изучена кинетика влагопоглощения полиэфирных нитей после обработки модификационными растворами на основе отжимной щелочи при варьировании концентрации едкого натра, содержания гемицеллюлозы в различной области температур (90-110°C). Эксперимент проводился на однопаковочном аппарате ОАО «Могилевхимволокно». Установлено, что после морфологической модификации равновесная влагоемкость полиэфирной нити составляет 1,5%, в отличие от обычной полиэфирной текстурированной нити, равной 0,5% (масс).

Был проведен ИК-спектроскопический анализ ПЭТФ нитей до и после модификационных обработок. Установлено, что ИК-спектры исходной полиэфирной нити и обработанной водными растворами едкого натра (50 г/дм<sup>3</sup>) при 90°C идентичны. Вместе с тем, при обработке ПЭТФ нити модификационными растворами такой же концентрации по едкому натру, но содержащими гемицеллюлозу (3,4 г/дм<sup>3</sup>), в спектрах проявляются специфические полосы поглощения характерные для данного полисахарида.

Эти результаты позволяют предложить следующую рабочую гипотезу, объясняющую механизм структурно-химических изменений, происходящих с ПЭТФ нитями в процессе модификационных обработок, осуществляемых в присутствии гемицеллюлоз. В результате диффузии воды в поверхностные слои нити формируется система щелевидных пор, размеры которых достаточны для диффузии Na<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>-ионов.

Формирование таких пор происходит преимущественно в аморфных областях, которые в первую очередь подвергаются гетерофазному щелочному гидролизу. Продукты щелочного гидролиза полимерного субстрата – олигомеры ПЭТФ, а также этиленгликоль и терефталевая кислота диффундируют в реакционную среду, однако образующиеся активные центры на поверхности полиэфирного волокна являются местами ресорбции для молекул гемицеллюлоз. В результате возникают водородные и диполь-дипольные связи между сорбентом и сорбатом, которые могут сохраняться длительное время.

Неизменность степени кристалличности, увеличение влагоемкости модифицированной полиэфирной нити, а также результаты ИК- спектроскопии являются подтверждением данной гипотезы.

УДК 677.494.7-13:541.127

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ. II. ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Л.А. Щербина, С.А. Бакунович, А.А. Никитина, В.В. Юшкевич, Т.В. Горновская*

Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

Эксплуатационные и технологические свойства волокон и пленок, получаемых из высокомолекулярных соединений и формуемых по “мокрому” способу, во многом определяются физико-химическими особенностями жидкофазных сред, применяемых при их производстве. Использование с этой целью апротонных растворителей в производстве волокон на основе сополимеров акрилонитрила с технико-экономической точки зрения наиболее перспективно. Однако множество существующих на сегодня технологических решений базируются на полуэмпирическом опыте разработки и эксплуатации этих производственных процессов. Для теоретического обоснования параметров имеющихся вариантов химико-технологических процессов, их оптимизации и разработки новых на кафедре химической технологии высокомолекулярных соединений осуществляются многолетние систематические исследования систем “вода – апротонный растворитель”.

Результаты проведенных в диапазоне температур от 20 до 90°C рефрактометрических, денситометрических и вискозиметрических исследований систем “диметилформамид (ДМФ) – вода (H<sub>2</sub>O)”, “диметилсульфоксид (ДМСО) – H<sub>2</sub>O” и “диметилацетамид (ДМАА) – H<sub>2</sub>O” при варьировании в них содержания воды от 0 до 100% (масс) указывают на существенную зависимость изученных физико-химических показателей водных растворов апротонных растворителей от фактических условий осуществления химико-технологических процессов. Так, данные, представленные на рисунке, свидетельствуют об экстремальной зависимости кажущейся энергии активации вязкого течения апротонных растворителей при изменении в них содержания воды.

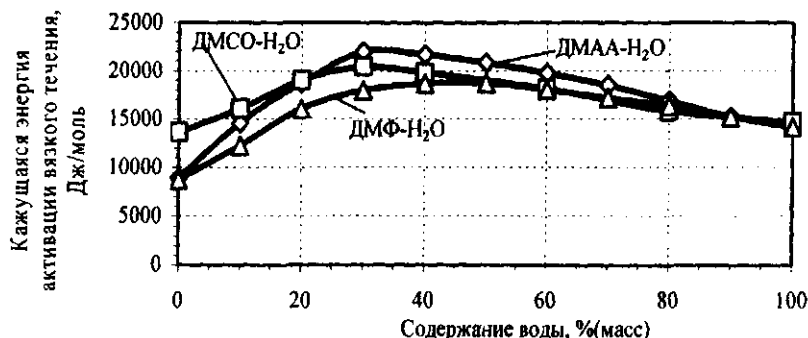


Рисунок - Температурная зависимость вязкостных свойств водных растворов аprotонных растворителей

Полученные результаты можно объяснить существенным структурированием этих систем в результате возрастания среднестатистического действующего объема гидратов и значительным уменьшением степени гидратации молекул аprotонных растворителей с увеличением температуры в результате интенсификации теплового движения частиц.

УДК 536:665.666.24

### КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ КАТИОНА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

*В.Н. Емельяненко, Г.Н. Роганов*

Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

Ионные жидкости (ИЖ) - неводные органические соли, состоящие из большого по размерам асимметричного органического катиона и неорганического аниона и обладающие уникальными свойствами – большой избирательностью в процессах экстракции и катализа, высокой электропроводностью, широкой температурной областью существования жидкого состояния и термической стабильности, малой летучестью. Значительным преимуществом ИЖ является их большая экологическая безопасность.

Методом RHF/3-21G\* изучено конформационное состояние катиона 1-бутил-3-метилимидазолия в газовой фазе при 298.15 К. Найдены структуры и относительные энергии всех конформаций катиона, начиная с компланарной, получающихся при последовательном повороте алкильных групп вокруг связей N-C и C-C бутильного радикала (двугранные углы CCCN и CCNC) на 360° с шагом 10°. Установлено, что катион представлен семью устойчивыми конформациями (conf1, 2 и 3), причем шесть из них являются попарно зеркально-изомерными и энергетически равноценными друг другу (см. табл.). Методами RHF и RB3LYP в базисе 6-31G(d) рассчитаны энергии и совокупности фундаментальных частот конформеров, определена их относительная энергетическая стабильность.

Методами RHF и RB3LYP выполнена оптимизация геометрии и определены абсолютные энергии аниона PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Найдены величины милликеновских плотностей зарядов по атомам, входящим в состав катиона и рассчитана энергия ИЖ.

Геометрические параметры и относительные энергии конформеров катиона 1-бутил-3-метилимидазолия

Конформер	Угол CCCN, °	Угол CCNC, °	RHF/6-31G(d) E <sub>0</sub> , Hartree	RHF/6-31G(d) TCH, Hartree	Относительные энергии, 298.15 К, кДж/моль
conf1	180.0	±103.0	-420.384736	0.254389	0.00
conf2	±65.0	±109.0	-420.38430	0.254391	1.15
conf3	±65.0	±82.0	-420.383450	0.254369	3.30
conf4	180.0	0.00	-420.383386	0.254601	4.10

УДК 536:661.726

### РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТОКСИАЦЕТИЛЕНА ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ И СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ

*П.Н. Писарев, Э.С. Волкова, Г.Н. Роганов*

Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

Молекулярные и спектральные характеристики, необходимые для расчета термодинамических функций метоксиацетилена методами статистической термодинамики хорошо изучены и описаны в литературе.

Геометрические параметры, вращательные постоянные и дипольные моменты молекул метоксиацетилена и 2-дейтеро-1-метоксиэтина определены из микроволновых абсорбционных спектров. Произведение момен-