

Секция 10. Физико-химические аспекты химических и пищевых производств

водили оценку температурного максимума экзотермических эффектов, $T_{\text{пц}}$ и интегрального теплового эффекта полициклизации, $Q_{\text{пц}}$. При этом объектами исследования служили волокна на основе следующих терсополимеров:

- поли[АН (92,1)-со-метилакрилата (МА) (6,8)-со-итаконная кислота (ИтК) (1,1)];
- поли[АН (90,4)-со-МА (8,2)-со-2-акриламид-2-метилпропансульфокислота (АМПС)].

Среднестатистические результаты этих экспериментов приведены ниже.

Волокно на основе:	$T_{\text{пц}}, ^\circ\text{C}$	$Q_{\text{пц}}, \text{Дж г}^{-1}$
поли[АН-со-МА-со-ИтК]	301	590
поли[АН-со-МА-со-АМПС]	332	668

Очевидно, что в волокне на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК] процесс полициклизации начинается, достигает экстремума и завершается при более низких температурах, нежели для волокна на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС]. Поскольку карбоксильные группы являются эффективными катализаторами полициклизации, их присутствие в полимерном субстрате приводит к ускорению и снижению температурного уровня его проявления.

С целью подтверждения этой гипотезы была проведена модификация указанных волокон водным раствором NaOH с целью генерации в полимерном субстрате карбоксильных групп. Оказалось, что накопление НООС-групп обуславливает существенное снижение $Q_{\text{пц}}$ по мере увеличения их количества. Температура максимума экзотермы, $T_{\text{пц}}$, также снижается.

УДК 677.494.7-13:541.127

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ. I. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

Системы "вода – апротонный растворитель" широко используются в технологических процессах получения и переработки высокомолекулярных пленко- и волокнообразующих материалов. Варьирование термодинамического качества этих жидкофазных систем является одним из основных приемов, определяющих протекание отдельных стадий процесса гомофазного синтеза волокнообразующих сополимеров, молекулярно-массовые характеристики, конформационную, микро- и макроструктурную организацию высокомолекулярных соединений, а также физико-химические свойства полимерных материалов формируемых по "мокрому" способу. Однако, несмотря на многолетний опыт эксплуатации подобных производственных процессов, физико-химические свойства водных растворов апротонных растворителей не достаточно изучены.

Для анализа физико-химических процессов, протекающих при получении ионогенных и неионогенных сополимеров на основе акрилонитрила и поиска путей их оптимизации, проведено систематическое изучение температурной зависимости плотности (пикнометрический метод), вязкости (метод капиллярной вискозиметрии) и показателя преломления (рефрактометр ИРФ-23) систем "диметилформамид (ДМФ) – вода (H_2O)", "диметилсульфоксид (ДМСО) - H_2O " и "диметилацетамид (ДМАА) - H_2O " при варьировании содержания воды в них от 0 до 100% (масс) в диапазоне температур от 20 до 90 $^\circ\text{C}$.

Нелинейный характер изменения изученных физико-химических показателей от содержания воды указывает на возможность реализации процессов структурирования в рассматриваемых системах (см. рисунок) в результате наличия сильных полярных взаимодействий и образование гидратов,

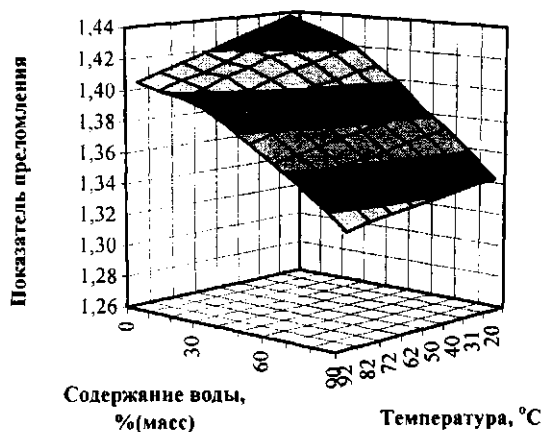


Рисунок 1 - Зависимость показателя преломления водных растворов диметилацетамида от температуры

например состава $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. С повышением температуры энергия теплового движения частиц начинает превалировать над энергией их ассоциации, что снижает среднюю степень гидратации молекул апротонных растворителей.

УДК 547.284:536.722

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛКАТРИЕНОВ

И.В. Гарист, В.Н. Емельяненко, С.В. Петрова-Куминская, Г.Н. Роганов

Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

Предложена методика определения величин термодинамических свойств сопряженных триеновых углеводородов при произвольных температурах в их широких интервалах, основанная на аддитивном определении

коэффициентов полиномов, описывающих температурные зависимости свойств. Для этого использована описанная нами ранее простая инкрементная схема, с аддитивным учетом 1,4-внутримолекулярных взаимодействий. В общем виде уравнение зависимости свойства P от температуры, выражаемое полиномом типа $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_jx^j$, имеет вид:

$$P(T) = \sum_{a=0}^j \left[(P_{HT})_a + \sum_{i=1}^3 n_i (P_i)_a + m (P_{1-4})_a + k (P_{1-5})_a \right] \cdot T^a,$$

где $(P_{HT})_a$ – парциальный вклад цис- или транс-гексатриенов-1,3,5 в соответствующий коэффициент полинома; $(P_i)_a$ – парциальный вклад в соответствующий коэффициент полинома внедряемой CH_3 -группы в алканых, алкеновых и триеновых фрагментах молекул; $i = 1, 2, 3$ – первичность, вторичность, третичность атома углерода, у которого происходит замещение; $(P_{1-4})_a$ и $(P_{1-5})_a$ – парциальные вклады 1,4-углерод-углеродных взаимодействий в алканых фрагментах молекул, цис- и транс- и через двойную связь в алкеновых, диеновых и триеновых фрагментах молекул и 1,5-взаимодействий в триенах; n, m, k – соответственно числа инкрементов и параметров 1,4- и 1,5-взаимодействий каждого вида; для полинома степени j $a = 0, 1, 2, 3, \dots, j$.

Численные значения всех параметров за исключением $(P_{HT})_a$ найдены ранее в расчетах свойств алкадиенов. Парциальные вклады цис- и транс-гексатриенов-1,3,5, $(P_{HT})_a$, определены методом наименьших квадратов по полученным нами ранее на основе молекулярных и спектральных данных величинам термодинамических функций транс-2-метилгексатриена-1,3,5, транс-3-метилгексатриена-1,3,5, транс, транс-гептатриена-1,3,5, транс, транс, транс-октатриена-2,4,6 и 2,5-диметилгексатриена-1,3,5 в интервале 298.15-1000K и энтропиям реакций изомеризации 2,6-диметил-октатриенов при 560 K из экспериментальных исследований.

Найдены численные значения параметров для определения коэффициентов полиномов типа $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$, отражающих температурные изменения изобарной теплоемкости, абсолютной энтропии, приведенной энтальпии и приведенной энергии Гиббса сопряженных алкатриенов в газовой фазе. Средняя точность воспроизведения величин свойств в широких температурных интервалах находится на уровне: $C_p^o - \pm 2.58$; $S_p^o - \pm 1.83$; $(H_T^o - H_0^o)/T - \pm 1.77$; $\Phi_m^o - \pm 1.61$ Дж·моль⁻¹·K⁻¹.

УДК 536.66:676.085.4

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ МОНИТОРИНГ СОСТАВОВ РАВНОВЕСНЫХ СМЕСЕЙ ИЗОМЕРОВ АЛЛООЦИМЕНА

И.В. Гарист, С.В. Петрова-Куминская, З.А. Филиппенко, Л.Г. Столярова, Г.Н. Роганов
Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

С использованием разработанной ранее методики определения величин термодинамических свойств сопряженных триеновых углеводородов при произвольных температурах в их широких интервалах, основанной на аддитивном определении коэффициентов температурных полиномов свойств, при пяти температурах в интервале 298,15-700 K найдены энтальпии образования, абсолютные энтропии, изобарные теплоемкости и на этой основе – составы равновесных смесей терпеновых углеводородов, полностью сопряженных изомеров аллооцимена (2,6-диметил-октатриенов).

№ п/п	Соединение	$\Delta_f H_m^o 298.15$	$S_m^o 298.15$	Равновесный состав, %мольн.	
				298.15 K	700 K
1.	2,6-диметил-октатриен-2, транс-4, транс-6, (транс-аллооцимен)	37.18	470.90	60.08	31.64
2.	2,6-диметил-октатриен-2, цис-4, цис-6	59.54	474.13	$1.07 \cdot 10^{-2}$	0.62
3.	2,6-диметил-октатриен-2, цис-4, транс-6	55.44	469.93	$3.38 \cdot 10^{-2}$	0.99
4.	2,6-диметил-октатриен-2 транс-4, цис-6 (цис-аллооцимен)	38.25	475.11	33.05	22.30
5.	2,6-диметил-октатриен-1, цис-3, цис-5	69.84	474.42	$1.74 \cdot 10^{-4}$	0.12
6.	2,6-диметил-октатриен-1, транс-3, транс-5	46.52	475.39	3.15	15.24
7.	2,6-диметил-октатриен-1, цис-3, транс-5	69.84	474.42	$1.74 \cdot 10^{-4}$	0.12
8.	2,6-диметил-октатриен-1, транс-3, цис-5	48.50	475.39	1.49	11.39
9.	2,6-диметил-октатриен-7, цис-3, цис-5	60.74	472.97	$5.75 \cdot 10^{-3}$	0.29
10.	2,6-диметил-октатриен-7, транс-3, транс-5	52.04	469.74	0.13	1.44
11.	2,6-диметил-октатриен-7, цис-3, транс-5	56.14	473.95	$4.13 \cdot 10^{-2}$	0.90
12.	2,6-диметил-октатриен-7, транс-3, цис-5	56.64	468.77	$1.81 \cdot 10^{-2}$	0.47
13.	2-метил-6-метил-октадиен-2, цис-4	69.84	474.42	$1.74 \cdot 10^{-4}$	0.12
14.	2-метил-6-метил-октадиен-2, транс-4	48.28	475.39	1.98	14.36