

Было установлено, что уравнение Дуллита:

$$\lg \eta_{sp} = A + \frac{\Delta E_\eta}{RT}$$

оказывается справедливым для РВТ с $R^2 = 0,88$, а для РЕТ с $R^2 = 0,95$. Несмотря на различия в молекулярной подвижности (гибкости) макромолекул РВТ и РЕТ, что характеризуется различными значениями t_c , значения кажущейся энергии активации вязкого течения близки: для РВТ – 31 кДж/моль, для РЕТ – 32,1 кДж/моль.

УДК 677.494.745.32:542.951.92:541.127

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ИОНОГЕННЫХ КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Сало И.А., Дудинская О.В.

**УО «Могилевский государственный университет продовольствия»
Могилев, Беларусь**

Большое внимание исследователей привлекает возможность гидролиза нитрильных групп иодочными или кислотными реагентами, что обуславливает возможность получения эффективных хемосорбентов различного назначения.

Целью данной работы было изучение кинетики гетрофазного гидролиза ПАН волокон, содержащих различные по химической природе кислотные сомономеры, в растворах сдкого натра различной концентрации ($0,5\text{--}1,5$ моль/дм 3) при $25\text{--}65^\circ\text{C}$ и гидромодуле $M_r = 100$. Объектом исследований служили производственные образцы ПАН гельволокон на основе:

- поликарилонитрил (АН)-со-метилакрилат (МА)-со-итаконовая кислота (ИтК);
- поли[АН-со-МА-со-2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (АМПС)].

Волокно было отобрано на Новополоцком ОАО “НПО Полимир” с технологического потока до авиважной обработки и сушки. Кинетику омыления контролировали по изменению статической обменной емкости (СОЕ) модифицированных волокон и по изменению содержания в них азота.

Установлено, что увеличение концентрации щелочи обуславливает повышение интенсивности протекания процесса гидролиза полимерного субстрата, что сопровождается увеличением содержания в нем

карбоксилатных групп. Был проведен расчет интегральных констант скорости реакций, K_i , протекающих при полимераналогичных превращениях функциональных групп ПАН волокон при варыировании концентрации NaOH от 0,5 до 1,5 моль/дм³ (табл. 1).

Константы скорости гетерофазного гидролиза для волокна на основе поли[АН-ко-МА-ко-АМПС] оказываются меньшими, чем для волокна на основе поли[АН-ко-МА-ко-ИтК]. Мы полагаем, что этот эффект обусловлен каталитическим влиянием карбоксилатных групп итаконовой кислоты на кинетику омыления нитрильных групп. Уменьшение скорости гидролиза может явиться следствием экранирующего действия, оказываемого объемными боковыми заместителями АМПС.

Таблица 1
Интегральные константы скорости гидролиза ПАН волокон

T, K	C _{NaOH} , моль/дм ³	Константы скорости, с ⁻¹	
		Вид сополимера	
		поли[АН-ко-МА-ко-ИтК]	поли[АН-ко-МА-ко-АМПС]
293	0,5	$3,10 \cdot 10^{-9}$	$1,62 \cdot 10^{-9}$
	1,0	$3,90 \cdot 10^{-9}$	$2,03 \cdot 10^{-9}$
	1,5	$8,20 \cdot 10^{-9}$	$3,86 \cdot 10^{-9}$
308	0,5	$1,16 \cdot 10^{-8}$	$4,17 \cdot 10^{-8}$
	1,0	$4,86 \cdot 10^{-8}$	$2,28 \cdot 10^{-8}$
	1,5	$6,94 \cdot 10^{-8}$	$4,20 \cdot 10^{-8}$
318	0,5	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$4,48 \cdot 10^{-8}$
	1,0	$1,73 \cdot 10^{-7}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$
	1,5	$2,68 \cdot 10^{-7}$	$2,56 \cdot 10^{-7}$
338	0,5	$4,26 \cdot 10^{-6}$	$2,51 \cdot 10^{-7}$
	1,0	$1,11 \cdot 10^{-6}$	$9,26 \cdot 10^{-7}$
	1,5	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$

Была проведена сменка значений кажущейся энергии активации, ΔE_a , процесса гетерофазного гидролиза. С увеличением концентрации щелочи в растворе значения ΔE_a повышаются. Но для волокна на основе поли[АН-ко-МА-ко-ИтК] они оказались меньшими, нежели для волокна, содержащего в качестве кислотного сополномера АМПС, что может служить ещё одним доводом в пользу ранее выдвинутой гипотезы о каталитическом эффекте карбоксилатных групп в процессе гетерофазного гидролиза нитрильсодержащих полимеров.

Изменение первичной структуры волокна в результате щелочного гидролиза оказывает влияние на его структурно-механические свойства. В связи с этим было изучено набухание исходных и омыленных волокон на основе поли[АН-ко-МА-ко-ИтК] и поли[АН-ко-МА-ко-АМПС] в воде и водных растворах едкого натра в изотермических условиях (293 K). По мере увеличения содержания карбоксильных групп в полимерном

субстрате степень набухания повышается. Набухание волокна на основе поли[АН-ко-МА-ко-ИтК] происходит интенсивней по сравнению с волокном на основе поли [АН-ко-МА-ко-АМП(С)].

Методом сканирующей калориметрии была оценена температура максимума экзотермы на кривой ДСК в области полициклизации полимерного субстрата, а также тепловой эффект этого процесса.

УДК 677. 011. 464

РЕГРЕССИОННЫЕ МОДЕЛИ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЭФИРНЫХ НИТЕЙ

Филиппенко Л.В., Геллер Б.Э.

УО «Могилевский государственный университет продовольствия»
Могилёв, Беларусь

Изучена кинетика гетерофазного щелочного гидролиза (ГЩГ) ПЭТФ. Исследования проводились на полиэфирной текстильной нити 18,2/30 текс при атмосферном (60-94°C) и повышенном давлении (110-130°C); обработкой растворами сдкого натра (NaOH) концентрации (C_{NaOH}) 25-100 г/дм³ при гидромодуле $M_r = 100$.

Был поставлен полный двухуровневый факторный эксперимент по изучению влияния на потерю массы, Δm , %, C_{NaOH} — x_1 ; температуры — x_2 ; продолжительности процесса ГЩГ — x_3 . Получены следующие уравнения регрессии, адекватно описывающие процесс ГЩГ полиэфирных текстильных нитей в температурной области 60-94°C:

$$\Delta m = 8,08 + 1,41 \cdot x_1 + 5,79 \cdot x_2 + 0,35 \cdot x_3 + 1,08 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,31 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

и в температурной области 110-130°C:

$$\Delta m = 11,16 + 6,50 \cdot x_1 + 1,88 \cdot x_2 + 3,12 \cdot x_3 + 0,60 \cdot x_1 \cdot x_2 + 1,84 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,28 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,17 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

Таким образом, существенными факторами, влияющими на кинетику ГЩГ в области 60-94°C является температура, а при 110-130°C — концентрация NaOH.

Была изучена кинетики ГЩГ ПЭТФ в присутствии¹ карбоксилсодержащих олигосахаридов (КСОС), а так же гемицеллюлозы. Исследовалось влияние пектина [$M_w = 3,3 \cdot 10^4$, содержание CH₂O-групп — 4,5% (масс)] и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) [$M_w = 4,1 \cdot 10^4$; $\gamma = 70,4$] при 75-120°C; C_{NaOH} 25-100 г/дм³; $M_r = 100$. Методом планирования полного факторного эксперимента было изучено влияние на Δm , %, текстильной текстурированной среднерастяжимой нити содержания $C_{\text{NaOH}} = x_1$; КСОС — x_2 ; продолжительности — x_3 и температуры обработки —