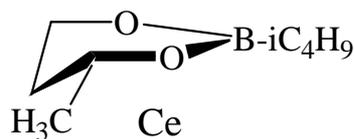
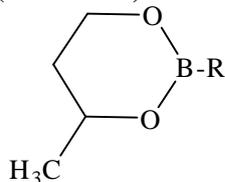
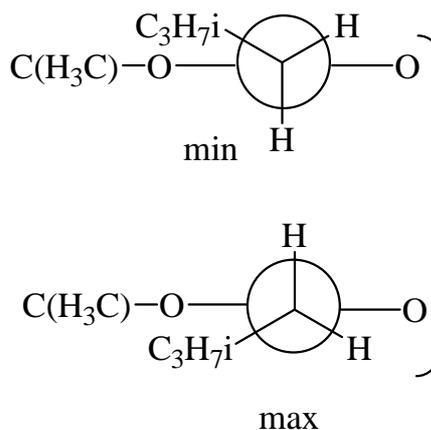
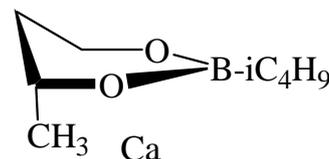


бора (q_B), понижает значение ΔE^\ddagger . Наиболее заметно этот эффект проявляется в случае эфиров **V-VIII** и **XVII**, где он обусловлен эффективным взаимодействием p -электронных пар гетероатомов с вакантной орбиталью бора. Однако в ряде случаев, например для галогензамещенных эфиров **X-XIII**, наблюдаются вторичные эффекты, связанные с увеличением стерического объема заместителя и ослаблением его мезомерного влияния из-за больших различий в энергии взаимодействующих орбиталей [1,2]. Для эфиров **I-III** увеличение размера заместителя у бора приводит к определенному снижению величины потенциального барьера инверсии. Необходимо также отметить отсутствие заметного влияния электронного и стерического характера заместителя R на относительную стабильность форм *Ce* и *Ca*.

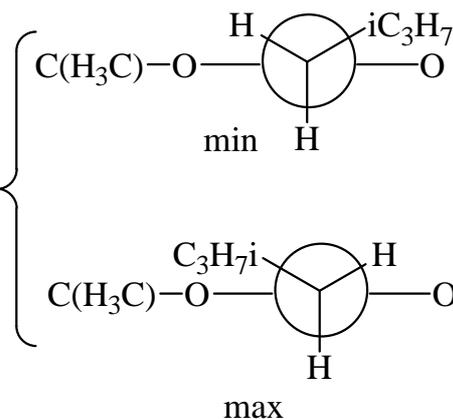
Энергетические параметры инверсии цикла эфиров I-XVIII (ккал/моль)



$\Delta E = 0.3$ ккал/моль



0.2 ккал/моль



В результате расчетов выявлены конформеры вращения, соответствующие нескольким минимумам на ППЭ. Для обеих форм они отличаются на 0.2 ккал/моль. Сами конформеры *Ce* и *Ca* с учетом найденных минимумов различаются между собой на 0.3 ккал/моль в пользу *Ce*. Таким образом, в рамках использованного расчетного приближения объемный заместитель у атома бора может оказывать существенное влияние на относительную стабильность конформеров *софы*; этот фактор необходимо учитывать при проведении конформационных расчетов таких молекул.

[1] HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наукова думка, 1988. – 160 с.
2. Кузнецов В.В. Автореф. дисс. докт. хим. наук. Уфа, 2002. – 47 с.
3. Rossi K., Pihlaya K. // Acta Chem. Scand. – 1985. – V. B 39, N 8. – P.671.
4. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ ИЗОБУТИЛЬНОЙ ГРУППЫ В 2-ИЗОБУТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНЕ

Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.
Уфимский государственный нефтяной
технический университет

С целью учета влияния объемного заместителя у атома бора на относительную стабильность конформеров экваториальной (*Ce*) и аксиальной (*Ca*) *софы*, отвечающих минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), нами в рамках пакета HyperChem [1] методом Хартри-Фока в приближении AM1 исследована энергия внутреннего вращения изобутильной группы в 2-изобутил-4-метил-1,3,2-диоксаборинане.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛАТА

Долбин И.В., Буря А.И., Козлов Г.В.
Научно-исследовательский институт прикладной
математики и автоматизации КБНЦ РАН,
Днепропетровский государственный
аграрный университет

В настоящее время известно большое число кинетических уравнений для описания данных термogravиметрического анализа (ТГА). Однако все указанные модели не учитывают структуру полимерного

расплава и характер протекающих в ходе термоокислительной деструкции диффузионных процессов. Последние важны в том отношении, что они контролируют доступ оксиданта (например, кислорода) к реакционноспособным центрам полимерных макромолекул. Как правило, температура начала термодеструкции в испытаниях ТГА (например, температура 20 %-ной потери массы образца $T_{20\%}$) находится выше температуры так называемого перехода «жидкость 1 – жидкость 2» T_{II} , которая может быть оценена следующим образом [1]:

$$T_{II} \approx (1,20 \pm 0,05)T_c, \quad (1)$$

где T_c – температура стеклования полимера.

При T_{II} происходит переход полимерного расплава от «жидкости с фиксированной структурой» (где наблюдается остаточная структурная упорядоченность) к истинно жидкому состоянию или «бесструктурной жидкости». Тем не менее, «бесструктурность» расплава при $T > T_{II}$ относится к отсутствию надмолекулярной структуры, но структура макромолекулярного клубка в расплаве остается важным структурным фактором (по существу, единственным при $T > T_{II}$).

Наиболее точно структуру макромолекулярного клубка, который является фрактальным объектом, можно охарактеризовать с помощью его фрактальной (хаусдорфовой) размерности Δ_f , описывающей распределение элементов клубка в пространстве. Оценить величину Δ_f можно, считая ее равной фрактальной размерности d_f структуры твердофазной полимерной матрицы, которая в свою очередь определяется так [2]:

$$d_f = 2(1 + \nu), \quad (2)$$

где ν – коэффициент Пуассона, который определяется по результатам механических испытаний согласно соотношению:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{(1 - 2\nu)}{6(1 + \nu)}, \quad (3)$$

где σ_T – предел текучести, E – модуль упругости.

Как известно [3], в рамках странной (аномаль-

ной) диффузии на фрактальных объектах можно выделить два ее основных типа: медленная и быстрая диффузия. В основу такого деления положена зависимость смещения подвижного реагента s от времени t [3]:

$$s \sim t^\beta, \quad (4)$$

где для классического случая $\beta=1/2$, для медленной диффузии $\beta < 1/2$ и для быстрой – $\beta > 1/2$.

Ранее в рамках теории дробного дифференцирования была показана взаимосвязь Δ_f и β , которая аналитически выражается следующим образом:

$$\beta = \frac{\Delta_f - 1}{4} \quad (5)$$

для медленной диффузии и

$$\beta = \frac{\Delta_f - 1}{\Delta_f} \quad (6)$$

для быстрой.

Ранее для определения величины $T_{20\%}$ в рамках фрактального анализа было предложено следующее уравнение:

$$\Delta_f = C(T_{20\%} - T_c)^\beta, \quad (7)$$

где C – константа, равная 0,045. Отметим, что поскольку величина Δ_f для исследуемых композитов относительно невелика ($\Delta_f=2,37-2,50$, см. табл. 1), то показатель β определен для медленной диффузии (уравнение (5)).

В качестве экспериментальных данных использованы результаты ТГА, а именно, значения $T_{20\%}^{эксп}$, для трех серий композитов на основе полиарилата (ПАр) марки ДВ-102 с содержанием углена, терлона и вниивлона в виде коротких волокон 5, 15, 25 и 35 масс. %. Композиты готовили «сухим» способом, включающим смешение композитов во вращающемся электромагнитном поле с помощью неравновесных ферромагнитных частиц [4].

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и теоретических характеристик ТГА

Армирующее волокно		$T_{20\%}^{эксп}$, К	T_c , К	Δ_f	β	$T_{20\%}^{теор}$	Δ , %
Тип	Содержание, масс. %						
Углен	5	713	453	2,47	0,368	713	0
	15	718	458	2,45	0,363	719	0,14
	25	723	463	2,42	0,355	732	1,2
	35	728	473	2,39	0,348	744	2,16
Терлон	5	713	463	2,45	0,363	724	1,5
	15	718	463	2,43	0,358	728	1,2
	25	723	473	2,40	0,350	745	2,3
	35	728	488	2,40	0,350	760	4,2
Вниивлон	5	703	459	2,50	0,375	716	1,8
	15	708	461	2,50	0,375	718	1,4
	25	710	463	2,50	0,375	720	1,4
	35	713	473	2,50	0,375	730	2,3

В табл. 1 приведено сравнение экспериментальных ($T_{20\%}^{эксп}$) и рассчитанных по уравнению (7) ($T_{20\%}^{теор}$) значений температуры 20 %-ной потери массы образ-

ца для указанных композитов. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение Δ составляет $\sim 2,7\%$). Все по-

лученные значения $T_{20\%}^{теор}$ ложатся в интервал экспериментально определенных температур протекания термоокислительной деструкции – 673-763 К [4]. Как показали измерения ТГА для композитов на основе фенилона, изменение Δ_f в пределах 2,29-2,57 приводит к вариации $T_{20\%}^{эксн}$ примерно на 85 К.

Таким образом, полученные результаты показали зависимость $T_{20\%}$ от структуры расплава, характеризуемой размерностью Δ_f . Увеличение T_c и снижение Δ_f приводит к росту $T_{20\%}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л., Химия, 1990, 256 с.
2. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М., Изд-во Министерства обороны СССР, 1991, 404 с.
3. Шогенов В.Х., Ахкубеков А.А., Ахкубеков Р.А. Метод дробного дифференцирования в теории броуновского движения. Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион, 2004, № 1, с. 46-50.
4. Буря А.И., Чигвинцева О.П., Сучилина-Соколенко С.П. Полиарилаты. Синтез, свойства, композиционные материалы. Днепропетровск, Наука и образование, 2001, 152 с.

СООТНОШЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО И ВРЕМЕННОГО БЕСПОРЯДКА ПРИ ТЕПЛОМ СТАРЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Долбин И.В., Афаунова З.И., Козлов Г.В.
Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН,
Кабардино-Балкарский государственный университет

Сравнение термоокислительной деструкции ряда полиэтиленов в процессе теплового старения при температурах T_{cm} ниже и выше температуры плавления $T_{пл}$ (353 и 463 К, соответственно) обнаружило большое различие скоростей окисления (на 2-3 порядка) [1]. Было показано, что это различие обусловлено увеличением порядка реакции в ~ 5 раз при $T_{cm}=463$ К по сравнению с $T_{cm}=353$ К и наличием временного (энергетического) беспорядка структуры наряду с пространственным. Цель настоящего сообщения – количественная оценка степени влияния указанных типов беспорядка на скорость термоокислительной деструкции полиэтилена высокой плотности (ПЭВП).

Как известно [2], фрактальные реакции описываются следующим простым соотношением:

$$k \sim t^{-h},$$

(1)

где k – скорость реакции, t – ее продолжительность, h – показатель неоднородности ($0 < h \leq 1$), обращаящийся в ноль в случае классического поведения (реакции в гомогенных или евклидовых средах) и тогда $k = \text{const}$.

Показатель h связан с эффективной (учитывающей наличие временного и/или энергетического беспорядка) спектральной размерностью d'_s следующим уравнением [2]:

$$d'_s = 2(1 - h). \quad (2)$$

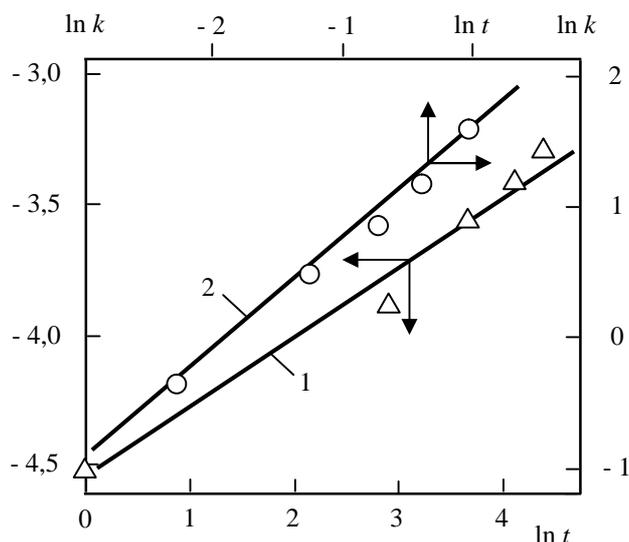


Рисунок 1. Зависимость $k(t)$ в двойных логарифмических координатах при $T_{cm}=353$ К (1) и 463 К (2) для ПЭВП

Для экспериментального определения h была определена скорость изменения k относительно тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \delta / \text{tg } \delta_0$ (где $\text{tg } \delta$ и $\text{tg } \delta_0$ –

соответственно значения для состаренного и исходного образцов) как функция t . На рис. 1 приведены зависимости $k(t)$ в двойных логарифмических координатах.