

доступ к записям, используя метод множеств. Хороший проект базы данных, как правило, использует оба метода: реляционный там, где требуется независимость данных, и сетевой, где требуется оптимальное представление связей. Каждый метод обладает своими способами поиска и изменения позиции в базе данных. Использование одного не должно препятствовать использованию другого. Общее для них всех - текущая запись. При использовании комбинированной модели данных доступ к записям может быть осуществлен через навигацию в множествах, через ключевые поля (с помощью быстрого просмотра или индекса) или через объединение того и другого.

Таким образом, именно применение комбинированной модели данных, построенной на основе реляционной и сетевой моделей, обеспечивает написание наиболее эффективных программ, гораздо более оптимальное проектирование базы данных и наилучшим образом удовлетворяет требованиям многих прикладных задач.

SUMMARY

The article gives comparative analysis of relation and net data models. Several programming facilities are described. The performance enhancing problem for data base processing is considered. Recommendations for designers and programmers are given.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.Флорес. Структуры и управление данными. - М.: Финансы и статистика, 1982.
2. К.Дейт. Руководство по реляционной СУБД DB2. - М.: Финансы и статистика, 1988.
3. А.А.Мячев. Персональные ЭВМ: энциклопедический справочник. - М.: Финансы и статистика, 1992.
4. Инструментальные средства языка С для разработки баз данных // Д-р Добба, 1991, №4.

Поступила в редакцию 18 января 1995г.

УДК 547.42:667.633

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ АЛЛИЛЬНОГО ТИПА В ПЛЕНКЕ НА КИНЕТИКУ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Салистый С.М., проф., Дыченко Т.В., преп.

Зависимость параметров трехмерной полимеризации соединений с активной л-связью (винильных) от концентрации субстрата хорошо изучена [1]. В то же время отсутствуют литературные данные, касающиеся аналогичной зависимости для соединений с малоактивной л-связью (аллильных). На практике, неполимеризационноспособные соединения (пластификаторы, высококипящие растворители, диспергаторы и др.) нередко входят в состав композиций на основе неперелетных олигомеров аллильного типа и влияют на концентрацию полимеризующегося субстрата. Поэтому вопрос о влиянии концентрации субстрата на кинетику полимеризации аллильных олигомеров имеет определенное практическое значение.

Определение связи скорости и глубин радикальной полимеризации с концентрацией субстрата в случае аллильных соединений усложняется развитой передачей цепи на мономер и возможным ингибированием полимеризации малоактивными аллильными радикалами [2]. В связи с этим, для исследования был выбран пленочный вариант полимеризации в присутствии кислорода. Тем самым, малоактивные аллильные радикалы превращаются при взаимодействии с кислородом в активные пероксидные. Иницирование процесса осуществляется за счет вырожденного разветвления цепи на продуктах реакции (аллильных гидропероксидах) с участием солей металлов переменной валентности.

Целью настоящей работы является исследование зависимости скорости и глубины полимеризации композиций аллильного олигомера с неполимеризационноспособным соединением для установления связи между параметрами трехмерной полимеризации и концентрацией полимеризующегося субстрата.

Объектами исследования служили: олигоэфир, модифицированный жирными кислотами подсолнечного масла (ОЭ) - промышленный образец (ПФ -060Н по ТУ 6-10-612-76); диметилловый эфир адипиновой кислоты (ДЭА) квалификации "ч"; сиккатив (ЖК-1) жирнокислотный жидкий (осажденный, свинцово-марганцевый). Глубину полимеризации определяли по выходу сетчатого полимера (гель-фракции), содержание которого находили экстракцией толуолом (в аппарате Сокслета). Полимеризацию проводили при температуре 353 К в пленках толщиной 15-35 мкм на воздухе в присутствии 5% ЖК-1. Пленки заданной толщины наносили на стекло наливом из толуольных растворов. Толщину пленок контролировали микрометрически.

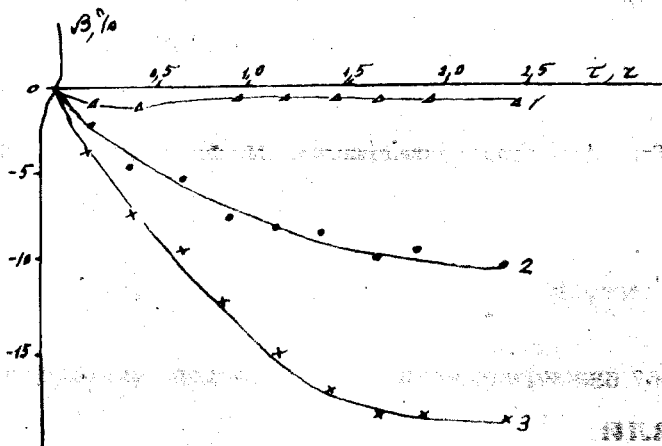


Рис.1. Изменение массы пленок композиций на основе ОЭ во времени при 353 К. Толщина пленки - 35мкм. Содержание ДЭА, %: 1 - 0, 2 - 10, 3 - 20.

Для оценки летучести ДЭА в принятых экспериментальных условиях было измерено изменение массы композиций - β , $\beta = \frac{m_H - m_K}{m_H} \cdot 100\%$, где m_H , m_K - начальная и конечная массы пленки. Результаты измерений приведены на рисунке 1. Видно, что во всех случаях масса пленки убывает. В отсутствие ДЭА (кривая 1, рис.1) изменение массы невелико ($\beta = 1-2\%$). Это связано с образованием легколетучих продуктов окислительной деструкции ОЭ, которые испаряются из пленки. В случае композиций ОЭ с ДЭА (кривые 2, 3, рис.1) убыль массы значительно больше и примерно соответствует содержанию в композиции ДЭА. Можно объяснить полученный результат летучестью ДЭА или увеличением выхода продуктов окислительной деструкции с увеличением содержания ДЭА. Как показано экспериментально, свойства (содержание сетчатого полимера, относительная твердость и эластичность) пленок, содержащих ДЭА, существенно не меняются. Это противоречит предложению о резком увеличении выхода продуктов окислительной деструкции. Следовательно, можно считать, что к моменту завершения полимеризации (2-3 часа при 353 К) ДЭА полностью испаряется из пленки.

В известной мере, это является недостатком применяемого неполимеризационноспособного соединения (ДЭА), так как заданная концентрация ДЭА в композиции выдерживается лишь в начальный момент полимеризации. В дальнейшем, содержание ДЭА постоянно

снижается за счет испарения. Однако применение менее летучих веществ (вместо ДЭА) неоправдано. Если неполимеризационноспособное вещество будет содержаться и на поздних этапах полимеризации, то частота пространственной сетки (и без того невысокая у подобных ОЭ веществ) сильно уменьшится, что лишит исследование практического значения.

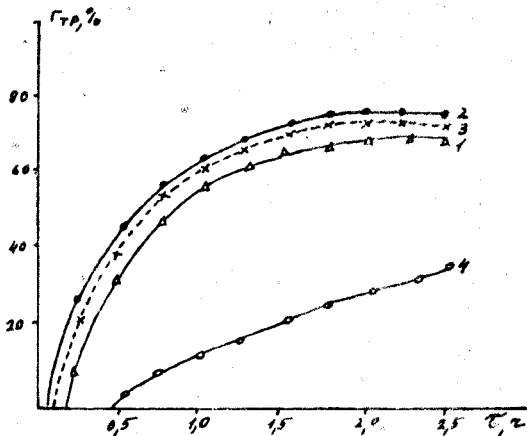


Рис.2. Полимеризация композиций ОЭ и ДЭА при 353 К. Толщина пленки - 35 мкм. Содержание ДЭА, %: 1 - 0; 2 - 15; 3 - 25; 4 - 70.

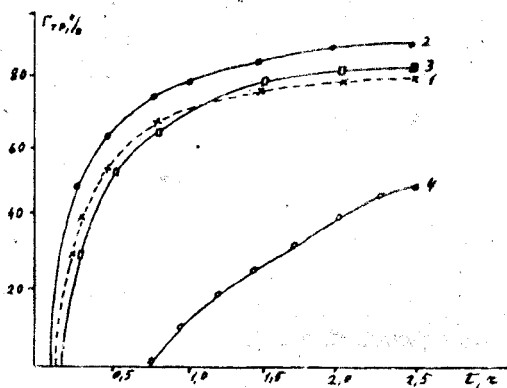


Рис.3. Полимеризация композиций ОЭ и ДЭА при 353 К. Толщина пленки - 15 мкм. Содержание ДЭА, %: 1 - 0; 2 - 15; 3 - 25; 4 - 35.

Зависимости выхода трехмерного полимера в композициях приведены на рисунке 2. Из данных следует, что введение 10% ДЭА (кривая 2, рис.2) несколько увеличивает предельную глубину полимеризации и сокращает ее индукционный период по сравнению с чистым ОЭ (кривая 1, рис.2). Увеличение количества ДЭА до 25% сказывается (сравнение кривых 2 и 3, рис.2) уже значительно меньше. Большие количества ДЭА (кривая 4, рис.2) ведут к значительному уменьшению глубин полимеризации и увеличению индукционного периода трехмерной полимеризации. С уменьшением толщины пленки до 15 мкм (рис.3) указанная закономерность проявляется еще заметнее. Положительное влияние на глубину полимеризации оказывает лишь небольшая добавка

ДЭА (кривые 1 и 2, рис.3). Дальнейшее увеличение содержания ДЭА в композиции понижает глубину полимеризации (кривые 2, 3, 4, рис.3). Причем количество ДЭА в композиции, вызывающее резкое падение глубины полимеризации (кривые 4, рис. 2 и 3), оказывается пропорциональным толщине пленки. Различный масштаб влияния добавки ДЭА на полимеризацию ОЭ в пленках разной толщины позволяет предполагать, что механизм влияния связан с глубинами окисления при пленкообразовании. Известно [3,4], что с уменьшением толщины пленки растет количество кислорода, поглощаемое единицей субстрата - глубина окисления (Γ_{O_2}). Окисление - необходимый элемент пленкообразования аллильных соединений. За счет окисления в пленке накапливаются собственные гидропероксиды ОЭ, распад которых при взаимодействии с сиккативом инициирует процесс полимеризации.

Ввиду низкой реакционной способности аллильной π -связи и развитой реакции передачи цепи на мономер, для полного протекания полимеризации необходимо накопление определенного количества гидропероксидов путем окисления до определенной глубины ($\Gamma_{O_2\text{ опт}}$). Если глубина окисления будет меньше оптимума ($\Gamma_{O_2} < \Gamma_{O_2\text{ опт}}$), то полимеризация остановится на меньших глубинах ввиду исчерпания инициатора. В случае избыточного окисления ($\Gamma_{O_2} > \Gamma_{O_2\text{ опт}}$) растет доля непродуктивного использования двойных связей и реакций окислительной деструкции, а глубина полимеризации уменьшается.

Очевидно, что введение в состав композиции ДЭА должно увеличить глубину окисления за счет уменьшения вязкости системы и облегчения диффузии кислорода в пленку. Приведенные на рис. 2 и 3 экспериментальные данные можно интерпретировать как результат влияния изменения глубины окисления на глубину полимеризации. В самом деле, если при отсутствии ДЭА реализуется ситуация $\Gamma_{O_2} < \Gamma_{O_2\text{ опт}}$ (кривые 1, рис.2 и 3), то введение ДЭА приводит к увеличению глубины окисления и росту глубины полимеризации. Для кривой 3, рис.3, достигается ситуация, когда $\Gamma_{O_2} = \Gamma_{O_2\text{ опт}}$, а кривые 4, рис.2 и 3, показывают результат избыточного окисления.

Можно сделать вывод, что введение в аллильный пленкообразователь неполимеризационноспособного вещества ведет к увеличению глубины окисления в пленке. Глубина полимеризации при этом экстремально зависит от количества неполимеризационноспособного вещества, т.е. от концентрации субстрата, и от толщины пленки. Причем чем выше толщина пленки и меньше содержание неполимеризационноспособной добавки, тем больше вероятность положительного влияния добавок на процесс полимеризации.

SUMMARY

The polymerization of unsaturated polyesters in presence of unpolymerizing compounds has been studied at the temperature of 80° C in thin films. The overall reactor of filmformation has been discussed.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. - М.: Наука, 1966. - 159с.
2. Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. // Усп. химии. 1970. - Т.39, №2. - с.276-303.
3. Могилевич М.М., Плисс Е.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. - М.: Химия, 1990. - 240с.
4. Салистый С.М. // Высокомолекулярн. соедин. 1990. - Т.32А, №8. - С.1606-1609.

Поступила в редколлегию 26 сентября 1994г.