

находятся «на грани», т.е. такая последовательность может получиться в 5% случаев при действительно случайном выборе, а некоторые определённо не прошли испытаний (менее 1% случаев). Этот тест показывает, что с помощью линейного конгруэнтного алгоритма действительно можно получить весьма удовлетворительные последовательности, но нужно быть очень внимательным при подборе значений параметров и придерживаться всех высказанных рекомендаций

Хотя описанные здесь линейные конгруэнтные последовательности обычно являются удовлетворительным источником случайных чисел, их главное преимущество не в этом. Существуют методы, дающие большую независимость случайных чисел, но линейный конгруэнтный метод даёт очень хорошую возможность достаточно гибко регулировать характеристики получаемой последовательности самому.

В результате проведенного анализа разработана программа, дающая дополнительную практическую помощь при выборе параметров. Введя их значения, можно сразу получить длину периода полученной последовательности и значение χ^2 для неё. Вместе с представленными общими рекомендациями она позволяет наиболее точно и безошибочно определить характеристики конкретной последовательности, облегчая таким образом подбор параметров для реализации той или иной задачи.

SUMMARY

In the article the basic principles of generation of pseudo-casual sequences were considered and the analysis of some most wide-spread algorithms were carried out. The recommendations for an effective use of a linear kongruent method were gave, and the developed tests allow to pick up the demanded characteristics of a received sequence.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кнут Д. Искусство программирования для ЭВМ. Т. 1. Основные алгоритмы. - М.: Мир, 1976.
2. Кнут Д. Искусство программирования для ЭВМ. Т. 2. Получисленные алгоритмы. - М.: Мир, 1977.
3. Эрдеш П., Спенсер Дж. Вероятностные методы в комбинаторике. - М.: Мир, 1976.

Поступила в редколлегию 23 сентября 1998 г.

УДК 547.541.391:64

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИИ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА

Е.Д.Иващенко, ассист.; Л.М.Миронович, доц.; Ж.Е.Плахотина*, доц.
(*Полтавский кооперативный институт)*

В связи с уменьшением затрат растительных масел и повышения требований к качеству покрытий широко используемые в настоящее время модифицированные олигоэфиры (алкиды) на основе растительных масел требуют замены синтетическими пленкообразующими веществами [1]. Перспективными являются олигомеры винилового типа, которые в композициях с аллиловыми эфирами могут дать покрытия, обладающие лучшими физико-механическими свойствами.

Получение олигомера винилового эфира требует исследования его пленкообразующих свойств, в первую очередь, влияние деструктивных превращений при полимеризации. Пленкообразование олигомеров существенно отличается от полимеризации их в блоке, что обусловлено

пленочкой спецификой. Причина заключается в наличии кислорода, который вызывает окислительно-деструктивные превращения.

В настоящей работе исследована полимеризация олигомерного винилового эфира с учетом влияния кислорода на процесс полимеризации.

В качестве объекта исследования использовали дивинил(бис-о-фталил)триэтиленгликоль (ДФТ), характеристики и свойства которого соответственно описаны в [2].

Исследования пленкообразования ДФТ производили при температуре 338К на воздухе в пленках толщиной 35 мкм в присутствии окислительно-восстановительной системы (ОВС), состоящей из 0,55% гидропероксида циклогексанона (ГПЦ) и 0,1% нафтената кобальта (НК) в пересчете на металл. Конверсию двойных связей (Гдв) определяли

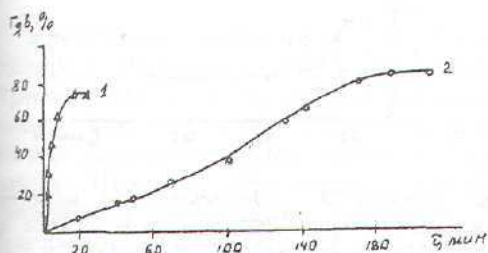


Рисунок 1 - Конверсия двойных связей ДФТ при полимеризации в пленках толщиной 35 мкм при 338 К. Парциальное давление кислорода, кПа: 1-0, 2-21. ОВС: 0,55% ГПЦ, 0,1% НК

броматометрически после набухания пленок в ледяной уксусной кислоте в течение 72 часов.

Результаты исследования представлены на рис.1. Видно, что при пленкообразовании отсутствует индукционный период полимеризации независимо от наличия кислорода. Механизм полимеризации ДФТ описывается общей схемой полимеризации виниловых соединений [3].

Схема

Инициирование:



Рост цепи:



Обрыв цепи:



Двойные связи используются в индукционном периоде при полимеризации ДФТ в блоке по реакции 2 схемы, но скорость их использования намного ниже, чем при гомополимеризации, т.к. $k_2/k_6^{0,5} : k_3/k_4^{0,5} \ll 1$. При полимеризации в пленке скорость инициирования выше примерно в 500 раз, что соответствует увеличению скорости реакции примерно в 22 раза. $k_2/k_6^{0,5}$ увеличивается при увеличении температуры на 15К примерно в 17 раз. Расчеты показали, что при полимеризации в пленке скорость конверсии двойных связей больше в 50 раз скорости конверсии двойных связей при полимеризации в блоке.

Экспериментальные данные показывают увеличение всего лишь в 3 раза. А это говорит о том, что при полимеризации в пленке двойные связи в начальный период полимеризации используются не только по реакции 2 схемы, но и в окислительно-деструктивных превращениях.

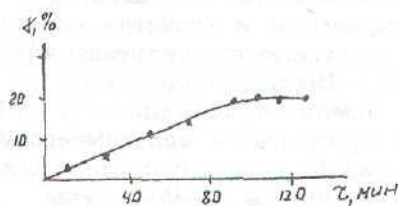


Рисунок 2 - Относительное изменение кислорода в пленке ДФТ толщиной 35 мкм при 338К на воздухе. ОВС: 0,55% ГПЦ и 0,11% НК

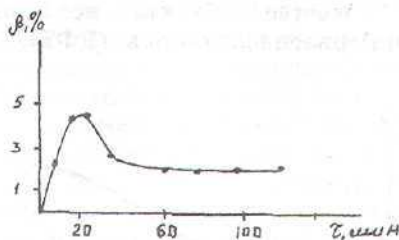


Рисунок 3 - Относительное изменение массы пленки ДФТ толщиной 35 мкм при 338К на воздухе. ОВС: 0,55% ГПЦ и 0,11% НК

О существенном вкладе деструктивных превращений можно судить, сравнивая относительное содержание кислорода в пленке (γ) (рис. 2) и изменение массы пленки (β) (рис. 3). Как видно из рис. 3, масса пленки увеличивается в присутствии кислорода на 2 %, а содержание кислорода - на 20% (рис. 2). Следовательно, летучие продукты окислительной деструкции (CO , CO_2 , H_2O , CH_2O и др.) улетучиваются из пленки. Деструктивные процессы особенно развиты в начальный период пленкообразования, исходя из максимума на зависимости рис. 3 (при плавном ходе кривой рис. 2).

Процессы деструкции объясняют тот факт, что в присутствии кислорода глубина полимеризации выше, чем в бескислородных условиях. Это можно объяснить и пластифицирующим действием групп -O-O- в трехмерном полимере, образованном на воздухе, который для такого жесткоцепочного олигомера, как ДФТ, может быть существенным.

SUMMARY

The new type of vinyl oligomer - polyfunctional vinyl ester was obtained and it's filmformation was studied.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Могилевич М.М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования.-М.: Химия, 1977.-173 с.
2. Салистый С.М., Иващенко Е.Д., Миронович Л.М. // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология, 1997.-Т. 40.-№6. -С. 83-85.
3. Багдасарян Х.С. Теория радикальной полимеризации.-М.: Наука, 1966.-300 с.

Поступила в редколлегию 30 октября 1998 г.