методы теории химического строения (аддитивные схемы), методы теории графов и теории групп в химии, а также методы Монте-Карло, молекулярной и стохастической динамики и др., которые не исключают, а, скорее всего, дополняют друг друга.

В работе проведено критическое рассмотрение и сопоставление применяемых в термохимической кинетике расчетных методов (чисто теоретических, полуэмпирических, эмпирических), очерчены их сильные и слабые стороны, ограничения и границы применимости.

В принципе все физико-химические свойства можно вывести из фундаментальных положений квантовой механики и физической статистики. Однако полные неэмпирические расчеты (*ab initio*) весьма трудоемки, что ограничивает их практические возможности. Обсуждаются возможности метода Хартри-Фока (HF) в различных базисах с учетом электронной корреляции в рамках теории возмущений Меллера-Плессета (MP) 2-го и более высоких порядков: HF/3-21G, HF/6-31G*, MP2/3-21G, MP2/6-31G*, MP3/6-31G* и др.

Методы статистической термодинамики исходят при расчете свойств из суммы по состояниям (для одной молекулы или макротела) и требуют знания уровней энергии молекул (электронных, колебательных, вращательных), экспериментальное или теоретическое определение которых практически возможно лишь для молекул с небольшим числом атомов.

Методы молекулярной механики основываются на механической модели (с заданием того или иного силового поля – потенциальных функций с варьируемыми параметрами) и опираются (при описании невалентных взаимодействий) на эмпирические атом-атомные потенциалы.

Феноменологические методы более просты в обращении и успешно справляются с решениями задач массового расчета, хотя и требуют для своего использования определенного количества исходных (реперных) данных. Эти методы выступают как эффективный инструмент исследования закономерностей, связывающих свойства веществ со строением молекул, и неиссякаемый источник новых данных. Без таких методов невозможно создание информационно-поисковых систем, полноценных баз и банков данных, целенаправленный поиск новых структур, решение задач молекулярного дизайна [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-03-97500-рЦентр-а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР. 1958. 686 с.

2. Бучаченко А.А. Химия на рубеже веков: свершения и прогноз //Успехи химии, 1999. Т. 68, № 2. С. 99-118.

3. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении: Монография. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОНСЕРВАНТОВ ПАМЯТНИКОВ

Емельянов Д.Н., Волкова Н.В., Молодова А.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского.
Нижний Новгород, Россия

Многолетней практикой выработаны критерии выбора полимеров для реставрации памятников истории и культуры. Наиболее существенный при выборе полимеров для реставрации параметр – это долговечность реставрационного материала и в идеале она должна быть близкой к ожидаемому времени существования реставрируемого объекта [1].

Долговечность полимеров – это продолжительность времени от момента нагружения до разрушения полимерного тела. Долговечность полимеров зависит от приложенной нагрузки и от температуры опыта [2]. Что следует понимать под термином «долговечность реставрационных материалов», и в какой степени долговечность самого реставрационного материала, будь это осетровый клей или современный синтетический адгезив, играет существенную роль в сохранении отреставрированного объекта?

Применительно к реставрационным материалам долговечность понимается как время, в течение которого сохраняется целостность и декоративные свойства отреставрированного объекта, иными словами – время до повторной реставрации произведения искусства [1].

Для различных реставрационных ситуаций ответственными за разрушение могут быть различные свойства: например, при подклейке шелушащегося красочного слоя, при склейке фрагментов предметов прикладного искусства. При дублировании на новый реставрационный материал причиной повторного разрушения, скорей всего, будет снижение или утрата адгезионных свойств по отношению к авторским материалам – грунтам, штукатурному или какому-либо иному основанию живописи.

Рассматривая проблему долговечности, интересуются поведением реставрационного

материала в комплексе с авторским, поэтому и проблему старения реставрационных материалов нельзя рассматривать изолированно вне связи с материалом самого объекта [3].

Естественно предположить, что причиной утраты эксплуатационных свойств является процесс старения реставрационного материала, в основе которого лежат реакции взаимодействия полимерных молекул с кислородом воздуха, влагой, загрязнениями воздуха, приводящих к изменению химической и физической структуры материала памятника, и как следствие, к изменению его демонстрационных и физико-механических свойств.

Скорость и направление реакций окисления полимеров - консервантов контролируются многими факторами, которые принято делить на внешние и внутренние. К внутренним факторам относятся: химическое строение вещества, молекулярно-массовое распределение, конформация молекул и др., к внешним - температура, влажность, световое излучение, загрязнения воздуха (оксиды серы и азота), наличие в авторском материале ингибирующих или ускоряющих добавок, например, пигментов живописи или ионов металлов в произведениях прикладного искусства. Процесс окисления идет в твердой фазе, лимитируется диффузией кислорода и интенсивнее протекает в тонких пленках. Множественность факторов, влияющих на скорость и направление окислительных реакций, определяет и многовариантность исхода процесса, именно поэтому все попытки разработки математических моделей старения не увенчались успехом. Механизм процесса окисления любого полимера, например, полиэтилена, включает три стадии: инициирование, разрушение цепи и обрыв цепи. Лимитирующей стадией является распад гидроперекисей, который может приводить либо к сшиванию, либо к деструкции цепей. В соответствии с этим механизмом теоретически процесс окисления полимеров должен сопровождаться следующими изменениями их химического и физического строения:

1. накоплением кислородсодержащих групп – альдегидных и гидроксильных;
2. изменением молекулярно-массового распределения полимера в результате деструкции или сшивания цепей;
3. изменением свободного объема и морфологии полимерной цепи в результате образования и выделения газообразных продуктов деструкции

Эти изменения должны сопровождаться изменением физико-механических свойств, таких как прочность, относительное удлинение, адгезионные свойства, водопоглощение [4].

Интервал температур, в которых находится произведение искусства в экспозиции или запасниках, составляет 20-25ºС, для неотапливаемых памятников – от –25 до +30ºС.

Если мы рассмотрим современный ассортимент синтетических реставрационных материалов, то убедимся в том, что при выборе классов полимеров, рекомендованных в качестве реставрационных материалов, химики остановились именно на тех, которые не содержат вышеупомянутых групп. Так как сополимеры – консерванты на основе бутилакрилата и бутилметакрилата – свето-, влаго-, и погодо- стойки – это значит, что они прошли все необходимые предварительные испытания на долговечность, и в соответствии с этими испытаниями гарантируется срок сохранения свойств, обеспечивающих их работоспособность, в течение не менее 50 лет [1].

На скорость собственно процесса окисления влага существенного влияния не оказывает. Если в атмосфере присутствуют оксиды серы или азота, то в присутствии влаги возможно протекание кислотного гидролиза, следствием чего может быть разрушение как авторского, так и реставрационного материалов.

Способность реставрационного материала реагировать на влагу является наиболее важным фактором, отвечающим за долговечность реставрационного вмешательства. Если реставрационный материал поглощает влагу, то в условиях увлажнения памятника или при высокой относительной влажности окружающей среды происходит адсорбция и капиллярная конденсация влаги в объеме материала (в литературе приводятся сведения о том, что до 60% относительной влажности воздуха наблюдается линейная зависимость сорбции от относительной влажности, а при более высоких значениях происходит резкое увеличение количества сорбирующейся влаги и одновременно проницаемости пленок по отношению к парам воды и кислороду воздуха).

Снижение относительной влажности сопровождается процессами десорбции влаги из материала, при этом изменяется свободный объем и конформация полимерных молекул, что приводит к возникновению внутренних напряжений. Эти постоянные колебания влажности, сопровождающиеся изменением внутреннего объема и конформации, создают небольшие по величине, но постоянно действующие знакопеременные деформации в отреставрированном фрагменте произведения искусства [3].

В том случае, когда молекулы полимера способны быстро восстановить первоначальную, либо перейти в другую, но равновесную,

конформацию, переменное увлажнение и высушивание не сопровождается накоплением внутренних напряжений, и именно поэтому эластичные материалы более долговечны, чем жесткие. Следует заметить, что в том случае, когда жесткие материалы не способны поглощать влагу, их работоспособность достаточно велика.

Таким образом, эти два параметра – способность полимерной пленки поглощать влагу и способность полимерных молекул быстро перегруппировываться, возвращаясь к равновесной конформации, являются наиболее важными для оценки долговечности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Емельянов, Д.Н., Волкова Н.В. Критерии и методы применения синтетических полимеров для реставрации и консервации произведений искусства. // Горьк. Гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского.- Горький, 1981.- 20 с.- Деп. №665 Х П 281.

2. Заиков Г.Е. Энциклопедия полимеров.// М.: «Советская энциклопедия»,1974.- Т.1.- С. 753-757.

3. Федосеева, Т.С. О долговечности реставрационных материалов/ Т.С. Федосеева// Вестник.- М., 2002-2003.- №8.- С. 28-31.

4. Молодова А.А.,Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Сахарова О.И. Закономерности получения и термостарение акриловых сополимеров, армированных целлюлозной тканью. // Журнал «Вестник ННГУ». №3,2009, С.87-94.

ИСЛЕДОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ТЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СРЕД В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ

Лебедев Р.В., Лившиц С.А.
Казанский государственный энергетический университет
Казань, Россия

Современные работы, изучающие явление прогрессивного нарастания температуры, только поверхностно затрагивают проблему возникновения критических и неустойчивых режимов работы химико-технологического и теплоэнергетического оборудования. На данный момент нет достаточно полного анализа влияния управляющих параметров на температуру, скорость и вязкость жидкостей в трубах и каналах различной формы.

В связи с этим возникает задача аналитического исследования тепловых, гидродинамических и химических процессов в условиях прогрессивного нарастания температуры.

Для рассмотрения течения обобщенно-вязкой жидкости в проточном реакторе круглого сечения исследуется система уравнений (1), состоящая из уравнения движения, уравнения неразрывности, уравнения энергии и уравнений массопереноса для полимера и мономера.

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial r}\left(\mu\frac{\partial V_r}{\partial z}\right)+\frac{\partial}{\partial r}\left(\mu\frac{\partial V_z}{\partial r}\right)+2\frac{\partial}{\partial z}\left(\mu\frac{\partial V_z}{\partial z}\right)-\frac{\partial P}{\partial z}+\frac{\mu}{r}\frac{\partial V_r}{\partial z}+\frac{\mu}{r}\frac{\partial V_z}{\partial r}=0 \\ \frac{\partial V_r}{\partial r}+\frac{V_r}{r}+\frac{\partial V_z}{\partial z}=0 \\ V_r\frac{\partial T}{\partial r}+V_z\frac{\partial T}{\partial z}=a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right)+\frac{2\mu\cdot I_2}{c\cdot c_p}+\frac{Q_0 k_0}{c_\mu}e^{-E/RT}M^m J^n \\ V_r\frac{\partial M}{\partial r}+V_z\frac{\partial M}{\partial z}=D_\mu\left(\frac{\partial^2 M}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial M}{\partial r}\right)-k_0 e^{-E/RT}M^m J^n \\ V_r\frac{\partial J}{\partial r}+V_z\frac{\partial J}{\partial z}=D_J\left(\frac{\partial^2 J}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial J}{\partial r}\right)-k_{j0}e^{-E/RT}J^s \end{cases} \quad (1)$$

где r, z –текущие координаты; T –температура; P –давление; μ –коэффициент динамической вязкости; I_2 –второй инвариант тензора скоростей деформации; M и J - концентрации мономера и инициатора; Q_0, k_0, E –тепловой эффект, константа скорости и энергия активации химической реакции; R – газовая постоянная.

Решение системы уравнений проводится методом разложения искомых функций в ряды Тейлора в окрестности точки с координатами $(0;z_0)$.

В результате аналитического исследования проведенного для гомофазного полимеризационного реактора, были выбраны основные управляющие параметры и определенны об-