

Таким образом, полученная математическая модель с учетом протекания процесса на четырех типах активных центров позволяет рассчитать средние молекулярные массы полимера и построить молекулярно-массовое распределение.

1. Подвальный С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М.: Химия, 1979. – 350с.
2. Самарский А.А. Введение в численные методы: учебное пособие для вузов. М.: Наука, 1987. – 288с.
3. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965. – 286с.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА НА ПРОЦЕСС ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Борисевич С.С., Янборисов В.М.

Уфимская государственная академия экономики и сервиса

При термической деструкции ПВХ наблюдается автокаталитическое ускорение реакции дегидрохлорирования в присутствии хлористого водорода в замкнутом объеме [1, 2]. Однако до сих пор не ясно, как молекула HCl влияет на скорость стадий дегидрохлорирования макромолекул: реакции отщепления HCl из нормальных ВХ звеньев; дегидрохлорирования β -хлораллильных и полиенилхлоридных группировок.

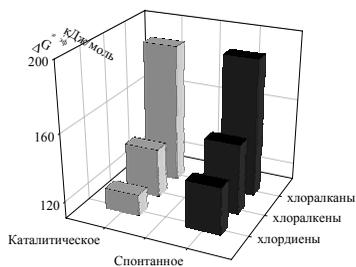


Рис.2. Эффективная свободная энергия активации реакции дегидрохлорирования хлоралканов, хлоралкенов и хлордиенов.

С помощью метода B3LYP с базисными набором 6-31G(d) в рамках четырехцентрового мономолекулярного механизма исследованы реакции спонтанного и каталитического дегидрохлорирования низкомолекулярных соединений, имитирующих нормальные винилхлоридные звенья, β -хлораллильные и полиенилхлоридные группировки. Найлены активированные комплексы данных реакций (рис. 1). Результаты расчетов показали, что хлористый водород в рамках исследуемого механизма не

влияет на дегидрохлорирование хлоралканов, но ускоряет отщепление HCl из хлордиенов и хлоралкенов (рис. 2). Таким образом, можно сделать следующие выводы. Во-первых, хлороводород, скорее всего, не оказывает влияния на скорость дегидрохлорирования нормальных винилхлоридных звеньев. Во-вторых, HCl катализирует дегидрохлорирование β -хлораллильных и полиенилхлоридных группировок, причем данные реакции, вероятно, протекают по мономолекулярному механизму с обменом атомов водорода и хлора между катализатором (HCl) и реагентом.

1. *Minsker K.S.* Chemistry of Chlorine Containing Polymers: Syntheses, Degradation, Stabilization New York. Nova Sci. Publ. Inc., Huntington, 2000. P.164.
2. *Starnes W.H., Ge X.* // *Macromolecules*. 2004. 37, P.352-359.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОНОМЕРОВ И ИНТЕРМЕДИАТОВ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ

Самигуллина З.С., Янборисов В.М.

Уфимская государственная академия экономики и сервиса

Полиариленфталиды – полимеры, обладающие высокой термостойкостью, хорошей растворимостью в органических растворителях и устойчивостью к действию минеральных кислот и щелочей. Первые сообщения о синтезе полиариленфталидов поликонденсацией хлорпроизводных *o*-кетокарбоновых кислот относятся к 80-м годам XX века [1]. Однако многие детали механизма реакции изучены не до конца. Для их установления необходимо определение структуры мономеров и интермедиатов поликонденсации. Решить эту задачу можно с помощью квантовохимических расчетов. В качестве исследуемых мономеров были выбраны изомерные соединения типа:

Конформационный анализ мономеров и все дальнейшие расчеты проводились в рамках теории ограниченного метода Хартри-Фока с использованием базиса 6-31G*.

При расчете термохимических параметров для каждого соединения были выбраны конформеры с содержанием более 20%. Полученные результаты по энтальпии реакции изомеризации показали, что хлорзамещенные арилфталиды являются более выгод-

