

УДК 541.64:66.09; 541.64:678.019.3

А. В. Шийчук

**ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ СТЕПЕННОЙ АППРОКСИМАЦИИ  
К РАСЧЕТУ ИНДЕКСА ДЕСТРУКЦИИ ПО ДАННЫМ ВИСКОЗИМЕТРИИ**

Количественно определена погрешность расчета индекса деструкции согласно приближенному уравнению  $[\eta]/[\eta]_0 = A \cdot (DI+1)^{n-a}$ . Отмечено, что указанное уравнение нельзя использовать в области малых значений индекса деструкции.

Деструктивные изменения полимерного материала начинаются еще на стадии переработки в изделие и продолжают накапливаться во время его эксплуатации. Для определения устойчивости полимера к воздействию различных агрессивных факторов (температура, механические нагрузки, окислители, УФ-излучение) требуется по возможности более точное измерение молекулярной массы. Наиболее простым и надежным методом, регистрирующим изменения молекулярной массы, является метод вискозиметрии разбавленных растворов, всявязи с чем представляет интерес поиск количественной взаимосвязи между характеристической вязкостью и глубиной деструкции полимера [1—3]. В частности, широкое молекулярно-массовое распределение можно представить в виде суперпозиции двух или более распределений Флори, что заметно упрощает дальнейшие расчеты [1, 2]. Более общий подход, распространяющийся и на широкие, и на узкие распределения, применен в работе [3]. Ее автор использовал более раннюю теорию, предполагающую, что при деструкции полимера с начальным распределением Шульца изменяется показатель полидисперсности, но сохраняется принадлежность формы ММР к распределению Шульца. На основании этого удалось вывести приближенное уравнение, описывающее изменения характеристической вязкости ( $[\eta]$ ) с ростом индекса деструкции ( $DI$ ):

$$[\eta]/[\eta]_0 = A \cdot (DI+1)^{n-a} \tag{1}$$

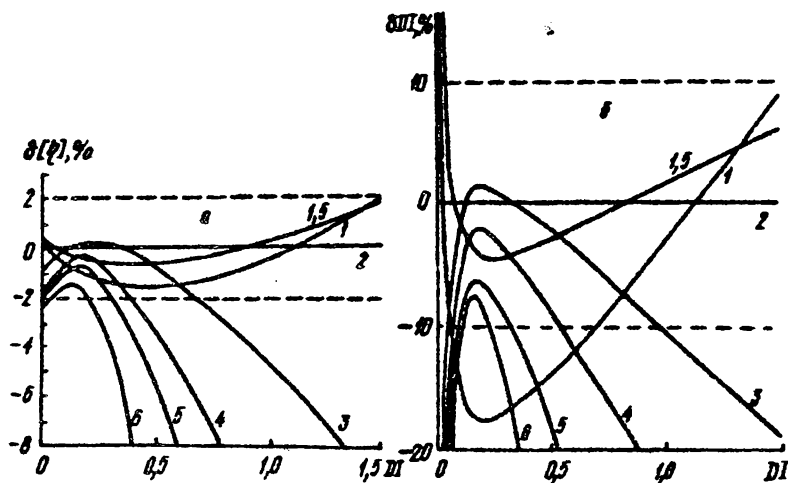
где  $a$ —параметр уравнения Марка-Хаувинка;  $A$  и  $n$ —некие константы, величина которых зависит от ширины ММР полимера, подвергающегося деструкции (см. таблицу). Проведенный в работе [3] теоретический анализ показал, что уравнение (1) может быть использовано лишь до некоторого предельного значения индекса деструкции. В таблице приведены допустимые пределы индекса деструкции по данным статьи [3].

Параметры уравнения (1) при  $a=0.7$

Показатель полидисперсности начального ММР	$A$	$n$	Допустимый диапазон $DI$ по данным		
	по [3]		[3]	рисунка <i>a</i>	рисунка <i>б</i>
1	1.003	0.348	1.0	1.5	0.7+1.55
1.5	1.004	0.157	1.6	1.6	0.03+1.85
2	1.000	0.000	Без ограничений		
3	0.991	-0.294	0.6	0.7	0.04+1.0
4	0.981	-0.560	0.5	0.4	0.07+0.52
5	0.977	-1.165	0.25	0.18	0.1+0.24

© А. В. Шийчук, 1994

Возможность проведения независимой оценки точности равенства (1) появляется в связи с разработкой компьютерной модели изменений ММР при деструкции [4]. С этой целью выполнена серия машинных экспериментов для распределения Шульца (см. таблицу). При этом использована программа DESTRA4 (алгоритм описан в [4]); функции плотности вероятности разрывов соответствуют механизму статистически равномерной деструкции. Сравнение результатов расчета согласно равенству (1) с данными компьютерного эксперимента дает относительную погрешность расчета характеристической вязкости (см. рисунок, а). Ее величина действительно невелика, и лишь для широких распределений наблюдаются существенные расхож-



Относительные погрешности расчета характеристической вязкости (а) и индекса деструкции (б) согласно уравнению (1). Цифры у кривых — индекс полидисперсности начального ММР.

дения между расчетными и экспериментальными величинами. Очевидно, точность расчетов характеристической вязкости согласно уравнению (1) может считаться вполне приемлемой, если не превышает экспериментальную погрешность измерения  $[\eta]$ , которая составляет примерно 2—3% [5, 6]. При таком уровне точности границы применимости равенства (1) достаточно хорошо совпадают с прогнозами автора уравнения (ср. колонка 4 и 5 в таблице), который исходил из допустимой погрешности в 3,5%. Для распределения Флори ( $M_w/M_n=2$ ) равенство (1) обладает абсолютной точностью и диапазон его применимости не ограничивается.

С другой стороны, следует учесть, что уравнение (1) изначально предназначено для расчета индекса деструкции по измерениям характеристической вязкости. Поэтому гораздо больший интерес представляет оценка погрешности расчета индекса деструкции ( $\delta DI$ ). Для ее определения равенство (1) необходимо преобразовать к виду

$$DI = \left( \frac{[\eta]}{[\eta]_0 \cdot A} \right)^{\frac{1}{n-s}} - 1. \quad (2)$$

Результаты сравнения расчетов согласно (2) с данными машинного эксперимента приведены на рисунке 1, б. Видно, что тенденция хода кривых сохраняется, хотя по величине погрешность  $\delta DI$  заметно больше, чем  $\delta[\eta]$ . Кроме того, существенная ошибка расчета индекса деструкции наблюдается для всех распределений на начальных стадиях деструкции, так как при малых  $DI$  сказывается даже незначительные по абсолютной величине отклонения. Допустимую точность определения  $DI$  можно установить на вполне приемлемом уровне 10%. Границы применимости уравнения (2) при таком условии показаны в таблице (колонка 5). Как видим, для широких

распределений рабочий диапазон равенства (2) весьма узок. Этот отрицательный факт усугубляется тем обстоятельством, что многие промышленные марки полимеров обладают широким молекулярно-массовым распределением.

Таким образом, допустимый диапазон применимости степенной аппроксимации, по данным работы [3], имеет ограничения в области больших и малых значений индекса деструкции. Применение компьютерной модели дает возможность уточнить указанные пределы для любого реального ММР.

**РЕЗЮМЕ.** Кількісно визначена похибка розрахунку індексу деструкції згідно наближеного рівняння Чі:  $[\eta]/[\eta]_0 = A \cdot (DI+1)^{n-d}$ . Відмічено, що вказане рівняння не можна використовувати в області малих значень індексу деструкції.

**SUMMARY.** The inaccuracy of Degradation Index calculation according to approximate equation of Chee:  $[\eta]/[\eta]_0 = A \cdot (DI+1)^{n-d}$  had been determined quantitatively. Has been found that above equation can not be applied in the area of low values of Degradation Index.

1. Берлин А. А., Янборисов В. М., Минскер С. О. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. В. -1986. -28. № 9. -С. 702-705.
2. Журавлев М. А., Туганов Н. Г. // Там же. -1990. -32, № 2. -С. 142-145.
3. Chee K. K. // J. Appl. Polym. Sci. -1990. -41, № 5/6. -Р. 985-994.
4. Шийчук А. В., Луцяк В. С. // Укр. хим. журн. -1993. -596, № 27 -С. 219-223.
5. Шатенштейн А. И., Вырскій Ю. П., Правикова Н. А. и др. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весаового распределения полимеров.-М.; Химия, -1964.
6. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Манаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. -М.: Наука, 1978.

Научн. МП ТГК, Черновцы

Поступила 24.02.93

УДК 531.3:541.64:547.538:678.046

Р. В. Панкевич, В. С. Дутка

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ХРОМА

Изучено влияние оксида хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) на полимеризацию стирола, инициированную пероксидом бензоила (ПБ), полипероксидом себациновой кислоты (ПСК) и гидропероксидом трет-бутила (ГПТБ). Показано, что поверхность  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  влияет на скорость деструкции инициаторов и, тем самым, на скорость полимеризационного процесса. Найдены кинетические и активационные параметры реакции распада ПБ, ПСК и ГПТБ в полимеризационных средах и предложен механизм полимеризации стирола в присутствии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

В последнее время в литературе большое внимание уделяется рассмотрению особенностей полимеризационных процессов, протекающих на поверхности твердых частиц [1—3]. Полимеризация на поверхности высокодисперсной твердой фазы может быть использована для синтеза сорбентов, пигментов, ионообменных материалов и т. д. Кроме того, полимеризационное наполнение можно рассматривать как один из перспективных способов создания высоконаполненных полимерных композиционных материалов. Наиболее часто для синтеза наполненных полимеров используются различные оксиды [4]. Однако в литературе практически отсутствуют данные о влиянии оксидов металлов переменной валентности на полимеризационный процесс. В составе большинства природных минералов, пригодных для

© Р. В. Панкевич, В. С. Дутка, 1994