

on oxide $\text{Mo}_{12}\text{SbTeO}_x$ catalyst promoted by the components of a beryllium has been investigated. The optimum on a yield composition (methacrolein, methacrylonitril, butadiene-1,3) of catalyst and also process conditions have been established.

1. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1988.
2. Бурагохайн Дебен. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Львов: ЛПИ, 1989.
3. Роксана М. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Львов: ЛПИ, 1991.

Державний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 18.03.99

УДК 541.64

О. В. Шийчук, Г. В. Король

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПЕРЕВІРКА МЕТОДУ ОБРОБКИ ДАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ АНАЛІЗУ В ЛОГАРИФМІЧНИХ КООРДИНАТАХ

За допомогою експериментальних даних з фотохімічного зшивання поліолефінів перевірено нову методику обробки даних золь-гель аналізу. Лінійна апроксимація результатів може бути легко здійснена в середовищі електронних таблиць. Значення гел-точки вираховується з максимально можливою точністю за методом найменших квадратів. Кількісно оцінити точність отриманих результатів можна за допомогою коефіцієнтів достовірності лінійної апроксимації.

Процеси зшивання макромолекул мають важливе значення у промисловій модифікації полімерів [1, 2]. Для оптимізації технології зшивання необхідно знати концентрацію зшивок у полімерній речовині. Найбільш простим і доступним методом дослідження кількості зшивок у полімерах є золь-гель аналіз, обробку експериментальних даних якого можна виконувати різними методами. Найбільшу популярність серед дослідників знайшло рівняння Чарлзбі-Піннера [2, 3]:

$$S + \sqrt{S} = \frac{G_s}{2G_c} + \frac{A}{G_c \cdot M_w \cdot D}, \quad (1)$$

де S — вміст золь-фракції; D — доза опромінення; G_c — вихід зшивок на 100 еВ поглинутої енергії; $G_s/2G_c$ — відношення ймовірності деструкції до ймовірності зшивання полімерних ланцюгів в ініційованих радикальних процесах; M_w — середньомолекулярна маса; A — коефіцієнт.

Це рівняння використовується для обробки даних з радіаційного зшивання. Для фотохімічного зшивання замість дози опромінення використовують час опромінення [4—6].

Разом з тим рівняння Чарлзбі-Піннера (1) є справедливим тільки для полімерів з початковим найбільш ймовірним розподілом макромолекул за молекулярною масою. Для багатьох промислових марок полімерів молекулярно-масовий розподіл значною мірою відрізняється від найбільш ймовірного і тому використання цього рівняння приводить до суттєвих похибок, оскільки експериментальні дані не підпорядко-

вуються лінійній залежності в координатах Чарлзбі-Піннера [7]. З метою врахування ММР зразка запропоновано удосконалену емпіричну формулу [8]:

$$S + \sqrt{S} = \frac{G_s}{2G_c} + \frac{A}{G_c \cdot M_w} \cdot \left(\frac{1}{D}\right)^w$$

де коефіцієнт w визначається з рівняння:

$$M_w/M_N = 15.9 \cdot (1.25 - w)^{1.613}.$$

Ще одну версію удосконаленого рівняння Чарлзбі-Піннера запропоновано в роботі [9]. У цьому випадку в рівнянні фігурує певна "віртуальна" доза опромінення, величина якої підбирається для досягнення якомога більш прямолінійної апроксимації експериментальних даних. Вказані рівняння можуть бути використані в багатьох випадках, однак обидва вони потребують додаткових математичних обчислень.

З іншого боку, існує давно відомий метод обробки даних золь-гель аналізу в логарифмічних координатах [2, 3]. Цей метод не знайшов широкого застосування, оскільки коефіцієнти нахилу ліній апроксимації залежать від форми початкового розподілу. Разом з тим вплив форми молекулярно-масового розподілу на коефіцієнти нахилу логарифмічно-логіфімічних залежностей кількісно досліджено в роботі [10]. Встановлено, що для полімерів з початковим молекулярно-масовим розподілом типу Шульца-Цімма взаємозв'язок між масовою часткою золю S і коефіцієнтом зшивання δ дійсно опи-

© О. В. Шийчук, Г. В. Король, 2000

сується простою формулою:

$$\ln S = -K \cdot \ln \delta \quad (2)$$

Коефіцієнт зшивання δ пропорційний дозі опромінення r , а величина коефіцієнта нахилу K залежить від ширини початкового молекулярно-масового розподілу [10].

Метою даної роботи є перевірка достовірності співвідношення (2) на реальному експериментальному матеріалі

Експериментальні дані були запозичені з монографії [2], де наведено численні результати досліджень з фотохімічного зшивання поліолефінів. Усі рисунки в статті містять посилання на відповідні сторінки цитованої монографії, де можна знайти необхідні деталі експериментів з фотохімічного зшивання. Експериментальні значення вмісту золю і часу опромінення були занесені в електронні таблиці Microsoft Excel і трансформовані до вигляду: десятковий логарифм

масової частки золю залежно від логарифму часу опромінення в хвилинах. За отриманими даними побудовано точкові графіки (див. рис. 1—4). Засобами Microsoft Excel за методом найменших квадратів проведено лінії регресії від-повідно до лінійного рівняння апроксимації [11]:

$$y = mx + b,$$

а для випадку фотохімічного зшивання дане рівняння прийме вигляд:

$$\lg S = m \cdot \lg t + b, \quad (3)$$

де y відповідає логарифму масової частки золю; x — логарифму часу опромінення в хвилинах; m — тангенс кута нахилу; b — точка перетину прямої з вертикальною віссю. Величини отриманих коефіцієнтів m і b представлено в таблиці. Для оцінки відповідності оброблених даних лінійній залежності на екран виводиться також коефіцієнт достовірності апроксимації R^2 (див.

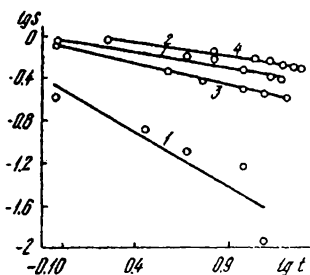


Рис. 1. Залежність виходу гель-фракції від часу опромінення для поліетиленових плівок лампою ПРК-2 при використанні в якості фотоініціаторів $C_2H_4Cl_2$ (1), $CHCl_3$ (2), CCl_4 (3) (ст. 114, рис. 6.2, а [2]) та поліетилену, який містить 0.3 % бензоїлхлориду, з $\lambda = 253.7$ нм (4) (ст. 117, рис. 6.3 [2]).

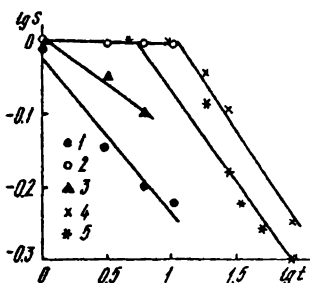


Рис. 2. Залежність виходу гель-фракції від часу опромінення світлом лампи ДРТ-1000 для поліетиленових плівок, що містять: тетрафторбензохінон (1), бензохінон (2) і тетрабромбензохінон (3) у концентрації $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (ст. 147, рис. 6.16 [2]); 0.06 моль/кг ди-трет-бутилпероксиду (4), 0.06 моль/кг ди-трет-бутилпероксиду + 0.03 моль/кг нафталіну (5) (ст. 171, рис. 6.27 [2]).

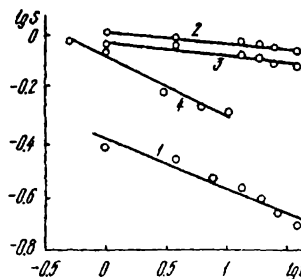


Рис. 3. Залежність виходу гель-фракції від часу опромінення поліетиленових плівок: лампою БУВ-30 при використанні в якості фотоініціаторів $C_2H_4Cl_2$ (1), $CHCl_3$ (2), CCl_4 (3) (ст. 114, рис. 6.2, б [2]); лампою ДРТ-1000 в присутності нафтохінону (4); концентрація ініціаторів дорівнює $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (ст. 147, рис. 6.16 (2) [2]).

таблицю). У випадку абсолютної прямої він дорівнює 1, а при повній відсутності лінійної кореляції величина цього параметра становить 0.

Для числової обробки даних золь-гель аналізу за новою методикою взято результати 19 експериментів з фотохімічного зшивання поліолефінів. Умови цих експериментів відрізнялись типом джерела опромінення та концентрацією фотоініціатора. Як видно з рис. 1—4, практично в усіх випадках логарифм вмісту золю виявляє пряmolінійну залежність від логарифма часу опромінення. Ступінь відхилення експериментальних даних від пряmolінійних залежностей можна кількісно оцінити за коефіцієнтом достовірності. Як видно з таблиці, його величина коливається

Числові параметри лінійної апроксимації експериментальних даних з фотохімічної модифікації поліолефінів за методом найменших квадратів

№ рисунка	$-m$	b	R^2	$-b/m$	Точка гелю, хв	
Рис. 1	1	0.29	-0.03	0.93	-0.10	0.79
	2	0.41	-0.09	0.99	-0.22	0.60
	3	1.02	-0.49	0.89	-0.48	0.33
	4	0.26	0.05	0.97	0.19	1.53
Рис. 2	1	0.21	-0.02	0.97	-0.11	0.78
	2	0.01	$3 \cdot 10^{-6}$	1	0.0006	1.00
	3	0.12	0.003	0.97	0.03	1.06
	4	0.26	0.27	0.98	1.05	11.1
	5	0.25	0.18	0.95	0.74	5.43
Рис. 3	1	0.04	0.003	0.94	0.08	1.19
	2	0.05	-0.03	0.88	-0.63	0.23
	3	0.18	-0.39	0.96	-2.13	0.01
	4	0.21	-0.09	0.97	-0.41	0.39
Рис. 4	1	0.55	0.21	0.99	0.37	2.36
	2	0.67	0.49	0.94	0.74	5.55
	3	0.46	0.49	0.98	1.08	11.96
	4	0.17	0.19	0.97	1.12	13.27
	5	0.21	0.24	0.97	1.12	13.10
	6	0.09	0.12	0.94	1.24	17.24

в межах від 1 до 0.88. Все ж таки більшість значень коефіцієнтів достовірності перевищують величину 0.9, що підтверджує досить високу лінійність отриманих залежностей. У випадках низьких значень параметра R^2 спостерігаються хаотичні відхилення від апроксимаційної прямої, що зумовлено, очевидно, випадковими похибками експерименту.

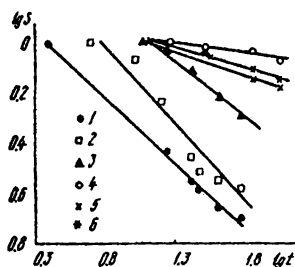


Рис. 4. Залежність виходу гель-фракції від часу опромінення поліетиленових плівок: світлом лампи БУВ-30, які містять CCl_4 + бензол (1), CHCl_3 + бензол (2) і CCl_4 (3), (ст. 168, рис. 6.26 [2]); світлом лампи ДРТ - 1000, які містять 0.06 моль/кг гідропероксиду трет-бутилу (4), 0.06 моль/кг гідропероксиду трет-бутилу + 0.03 моль/кг нафталіну (5) та 0.03 моль/кг нафталіну (6) (ст. 171, рис. 6.27 [2]).

З рис. 1--4 добре видно, що побудовані залежності мають різні коефіцієнти нахилу. Відповідно до математичної моделі [10], яка стосується розподілу Шульца з полідисперсністю від 1.5 до 6, де відбувається чиста зшивка, коефіцієнти нахилу повинні мати значення в межах від 1.1 до 1.7. В таблиці представлено експериментальні величини коефіцієнтів нахилу, отримані за методом найменших квадратів. Як бачимо, ці значення помітно відрізняються від очікуваних. Найбільш імовірною причиною таких відхилень може бути паралельний процес деструкції макромолекул, який часто супроводжує фотохімічне зшивання поліолефінів [2].

Робота в середовищі Microsoft Excel дає можливість легко і з максимально можливою точністю визначити момент початку утворення гель-фракції. Дійсно, за умови $y = 0$ (в нашому випадку y відповідає кількості гелю, тобто $S = 1$) рівняння (3) трансформується до вигляду:

$$m \cdot \lg t = -b,$$

звідки $\lg t = -b/m$,

$$t = 10^{(-b/m)}. \quad (4)$$

Таким чином, точка перетину апроксимаційної прямої з горизонтальною віссю (тобто точка гелю) визначається за коефіцієнтами лінійної апроксимації: m і b . Точність визначення моменту початку утворення гель-фракції таким методом можна оцінити за величиною параметра R^2 : чим більше наближаються експериментальні точки до прямої, тим більше значення має параметр R^2 і відповідно більшу точність має значення моменту початку утворення гель фракції, розраховане за рівнянням (4).

Обробка результатів золь-гелю аналізу легко виконується шляхом побудови експериментальних даних в логарифмічних координатах за допомогою електронних таблиць. Лінійна апроксимація дає можливість визначити точку гелю за методом найменших квадратів і кількісно оцінити достовірність отриманого результату.

РЕЗЮМЕ. С допомогою експериментальних даних по фотохімічному зшиванню поліолефінів перевірена нова методика обробки даних золь-гель аналізу. Лінійна апроксимація результатів легко здійснюється в середі електронних таблиць. Значення гель-точки вираховується з максимально можливою точністю по методу найменших квадратів. С допомогою коефіцієнта лінійної апроксимації можна кількісно оцінити точність результатів.

SUMMARY. A new method to treatment of sol-gel analysis data has been verified with experimental data on photochemical

crosslinking of polyolefines. Linear approximation of results may be made easily in an electronic tables medium. A gel-point value is calculated with maximal possible accuracy with the least squares method. The accuracy of results obtained may be evaluated quantitatively by means of validity coefficients of linear approximation.

1. Lipatow Yu. S., Kozak N. V., Nizelsky Yu. N. et al. // *Mendeleev Commun.* -1996. -P. 148—150.
2. Качан А. А., Замотает П. В. Фотохимическое модифицирование полиолефинов. -Киев.: Наук. думка, 1990. -С. 79—81, 111—179.
3. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. -М.: Иностр. лит., 1962. -С. 115—132.

4. Charlesby A., Grace C. S., Pilkington F. B. // *Proc. Roy. Soc. London A.* -1962. -268, № 1333. -P. 205—221.
5. De Boer J., Pennings A. J. // *Macromol. Chem. Rapid Commun.* -1981. -2, № 12. -P. 749—755.
6. Chodak I., Lazar M. // *Angew. Macromol. Chem.* -1982. -106, № 1135. -P. 153—160.
7. Saito O., Kang H., Dole M. // *J. Chem. Phys.* -1967. -46, № 9. -P. 3607—3616.
8. Luo Y., Li P., Jiang B. // *Radiat. Phys. Chem.* -1987. -29, № 6. -P. 415—418.
9. Olejniczak J., Rosiak J., Charlesby A. // *Ibid.* -1991. -38, -P. 113.
10. Shyichuk A. V. // *Eur. Polym. J.* -1996. -32, № 9. -P. 1167—1168.
11. Персон Р. Excel для Windows 95 в подлиннике / Пер. с англ. -СПб.: "БНВ - Санкт-Петербург", 1996. -С. 472—475.

Прикарпатський університет, Івано-Франківськ

Надійшла 09.04.99

Contents № 7

Inorganic and Physical Chemistry

VOLKOV S. V., GRAFOV A. V., TISATO F., KOVAL L. I., TAMBURINI S. Study by NMR-spectroscopy of <i>bis</i> -(cyclopentadienyl)zirconium and -gafniu complexes with alcoholato-ligands containing bicyclo[2.2.1]heptane moiety	3
KOSTROMINA M. A., LEVCHUK O. V., TRACHEVSKII V. V. Heteronucleous complexes of calcium and strontium with oxyethylidendiphosphonic acid and boron	9
MAZURENKO Y. A., TSYMBAL L. I., ZHELEZNOVA L. I. Synthesis of aluminium, gallium and indium hexamethyl disilazanates	13
MIRONYUK I. F. Chemical transformations in the SiCl ₄ —H ₂ O system at stoichiometric component ratio	17
BOGATYRYOV V. M. Interaction of phosphorus trichlorides with silica surface in the presence of triethylamine	20
LOZOVAYA O. A., KEVORKOV D. G., PAVLYUK V. V. Isothermal section of phase diagram for the Li—Ti—Bi system at 470 K	23
BELOTSKII D. P., DREMLYUZHENKO S. G., KULIKOVSKAYA S. M., CHERVENNYUK G. I., MARTYNYUK B. O. Phase equilibrium in the Bi—Se—I system	24
CHUMAK V. L., RENSKII I. A. Calculation of equilibrium constants of multistage ionic association	27
SHAPOVALOV V. V. Determination of kinetic parameters of vigorous exothermal solid-phase reactions	31

Electrochemistry

SHVAB N. A., LITOVCHENKO V. D. Effect of the fluidization conditions of a bed of glass particles on cathodic processes	37
KUBLANOVSKIY V. S., GALUSHKIN A. V. A study of activation energy in the case copper electrodeposition from sulfate solutions	40
WINKLER I. A., KORZHIK V. P., NECHIPORUK V. V. To the boundary convective instability origin of the binar electrolyte in a vertical cylinder of finite height	42
ZOZULIA V. V., LAVRINENKO Y. N., PROKOPENKO V. A., PERTSOV N. V. On the mechanism of processes in the galvanic couple iron—carbon (coke) in an aerated solution containing heavy metal ions	48
KUSHKHOV K. B., UZDENOVA A. S., VINDIZHEVA M. K., ZIMIN A. V. Electroreduction of gadolinium and samarium ions in halide melts	50

Chemistry of High-Molecular Compounds

MELNICHEKO V. I. Styrene-polybutadiene copolymerization in the presence of dicumylperoxide and mercaptans	55
BAZHAN L. V., ZHIZNEVSKII V. M., GUMENETSKII V. V., MAIKOVA S. V. Joint oxidative dehydrogenation, oxidation and oxidative ammonolysis of butene-1 and isobutylene	58
SHIICHUK A. V., KOROL G. V. Experimental analysis data in logarithmic coordinates	61