

Галина Токарік, Павло Замотасєв, Зоя Стрельцова,
Олександр Шийчук

ПОРІВНЯННЯ СТАТИСТИЧНОЇ ДОСТОВІРНОСТІ ДВОХ МЕТОДІВ ОБРОБКИ ДАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ АНАЛІЗУ

Постановка завдання дослідження

На даний час полімерні матеріали набули широкого вжитку. Область їх застосування невпинно розширюється. З метою покращення експлуатаційних властивостей полімерів дослідники використовують різноманітні методи модифікації: фотохімічне і хімічне зшивання макромолекул, співполімеризацію, заміщення бокових функціональних груп та ін. Зшивання макромолекул поперечними ковалентними зв'язками веде до суттєвого підвищення теплостійкості, гнучкості, ударної міцності, біостійкості тощо.

Найбільш поширеним та доступним методом визначення кількості зшивок у модифікованих полімерах є екстракція розчинної частки (золю) від нерозчинної частки полімеру (гелю). Обробку експериментальних даних золь-гель аналізу можна здійснювати різними методами. Найбільш поширеним серед дослідників є рівняння Чарлзбі-Піннера^{2,4}:

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

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.

Рівняння (1) використовується для обробки даних з радіаційного зшивання макромолекул. У випадку фотохімічного зшивання замість дози опромінення використовують час опромінення, а у випадку хімічного – концентрацію зшиваючого реагента.

Разом з тим рівняння Чарлзбі-Піннера є повністю справедливим тільки для полімерів з початковим, найбільш ймовірним розподілом макромолекул за молекулярною масою. У багатьох випадках молекулярно-масовий розподіл промислових марок полімерів відрізняється від найбільш ймовірного, а

експериментальні дані не підпорядковуються лінійній залежності в координатах Чарлзбі-Піннера[10, с.113; 11, с.1656; 12, с.3607]. Враховуючи потребу в розширенні області застосування рівняння Чарлзбі-Піннера, запропоновано використовувати ряд удосконалених формул[9, с.415; 10, 113], які, однак, потребують додаткових математичних обчислень.

З іншого боку, існує давно відомий метод обробки даних золь-гель аналізу в логарифмічних координатах[4, с.115], який не знайшов широкого застосування через те, що коефіцієнти нахилу ліній апроксимації неявним чином залежать від форми початкового розподілу. Нещодавно запропоновано використовувати логарифмічно-логарифмічні координати обробки даних золь-гель аналізу. З використанням математичних моделей для прогнозування коефіцієнтів нахилу апроксимаційних ліній[5, с.61; 13, с.548] метод виявився придатним як для фотохімічного[6, с.61; 13, с.548], так і для радіаційно-хімічного[5, с.61; 11, с.1656] та пероксидного зшивання поліолефінів[7, с.139].

Разом з тим навіть у випадку доброї лінеризації даних в логарифмічно-логарифмічних координатах спостерігаються певні відхилення, зумовлені похибками експерименту. Дана робота має на меті виявити, наскільки доброякісно лінеризуються реальні експериментальні дані в логарифмічно-логарифмічних координатах у порівнянні з координатами Чарлзбі-Піннера.

Експериментальна частина

Для статистичного аналізу запозичено широкий масив експериментальних даних – 84 приклади з фотохімічного[4, с.115], радіаційно-хімічного[8, с.2049] та хімічного[1] зшивання полімерних молекул. Експериментальні дані залежності вмісту гел-фракції від часу опромінення для фотохімічного зшивання, дози опромінення для радіаційно-хімічного зшивання або концентрації ініціатора для хімічного зшивання трансформовані в координати Чарлзбі-Піннера (залежність $s + \sqrt{s}$ від $1/t$, $s + \sqrt{s}$ від $1/D$, $s + \sqrt{s}$ від $1/C$ відповідно) та в логарифмічно-логарифмічні координати (залежність $\lg s$ від $\lg t$, $\lg s$ від $\lg D$, $\lg s$ від $\lg C$ аналогічно). Обробку здійснено в середовищі Microsoft Excel, який дає можливість легко і з максимальною точністю за методом найменших квадратів провести лінії регресії відповідно до лінійного рівняння апроксимації[3, с.472]:

$$y = mx + b. \quad (2)$$

Для конкретних випадків модифікації рівняння (2) приймас вигляд:

$$\text{для фотохімічного зшивання } \lg S = m \cdot \lg t + b, \quad (3)$$

$$\text{для радіаційно-хімічного зшивання } \lg S = m \cdot \lg D + b, \quad (4)$$

$$\text{для хімічного зшивання } \lg S = m \cdot \lg C + b, \quad (5)$$

де t - час опромінення (хв.) для фотохімічного зшивання;

D - доза опромінення (кР) для радіаційно-хімічного зшивання;

C - концентрація ініціатора (моль/кг) для хімічного зшивання;

m - тангенс кута нахилу;

b - точка перетину прямої з вертикальною віссю.

Точка перетину апроксимаційної прямої з горизонтальною віссю (тобто точка початку утворення гель-фракції) визначається за коефіцієнтами лінійної апроксимації (m і b), які виводяться програмою на екран комп'ютера [3, с.472]. Точність визначення моменту початку утворення гель-фракції (гель-точки) таким методом можна оцінити за величиною параметра R^2 коефіцієнта достовірності, який також виводиться на екран за вимогою користувача. Чим більше наближаються експериментальні точки до прямої, тим вишого значення набуває параметр R^2 і відповідно більшу точність має значення гель-точки, розраховане за рівнянням лінійної апроксимації. У випадку абсолютно лінійної залежності величина параметра R^2 становить 1.

Позитивним є те, що значно легше проводити обрахунки визначення точки гелю в логарифмічних координатах. За умови $y = 0$ (використаємо для прикладу рівняння (3) - y відповідає кількості гелю, тобто $S = 1$), рівняння (3) трансформується до вигляду:

$$m \cdot \lg t - b, \quad (6)$$

звідки $\lg t = (b + y) / m$, то

$$t = 10^{(b + y) / m}. \quad (7)$$

Таким чином, точка перетину апроксимаційної прямої з горизонтальною віссю (тобто початку утворення гель-фракції) в логарифмічних координатах визначається за коефіцієнтами лінійної апроксимації m і b .

Для випадку координат Чарлзбі-Піннера обрахунки точки гелювання значно ускладнюються тим, що вертикальна вісь представлена не просто вмістом золь-фракції, а залежністю $s + \sqrt{s}$, тому точку перетину апроксимаційної прямої з горизонтальною віссю $1/t$ вже не можна подати такою простою залежністю, як рівняння (7).

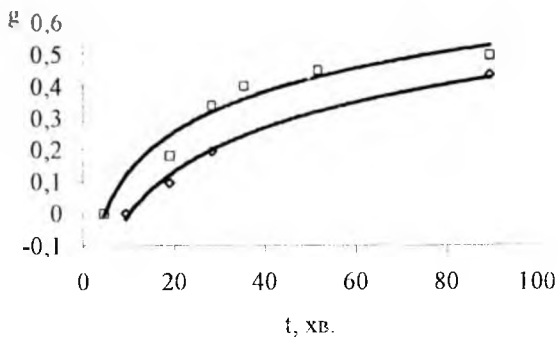


Рис. 1. Залежність вмісту гель-фракції від часу опромінення світлом лампи ДРТ-100 для поліетиленових плівок⁶, що містять 0,06 моль/кг ди-трет-бутилпероксиду (↓) та 0,06 моль/кг ди-трет-бутилпероксиду + 0,03 моль/кг нафталіну (*)

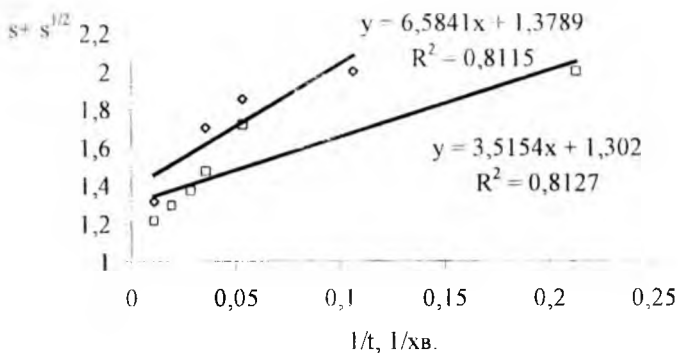


Рис. 2. Лінеаризація даних золь-гель аналізу в координатах Чарлзбі-Піннера (за даними рис. 1)

Результати та обговорення

На рис. 1 подано залежності вмісту гель-фракції від часу опромінення поліетиленових плівок та лінеаризації даних золь-гель аналізу в координатах Чарлзбі-Піннера (рис. 2) і в логарифмічно-логарифмічних координатах (рис. 3). У даному випадку використано приклад, де координати Чарлзбі-Піннера виявились непридатними для обробки експериментальних даних, а в логарифмічно-логарифмічній шкалі можна отримати ліпший результат. На рис. 2 і 3 приведені рівняння апроксимації та значення коефіцієнта R^2 .

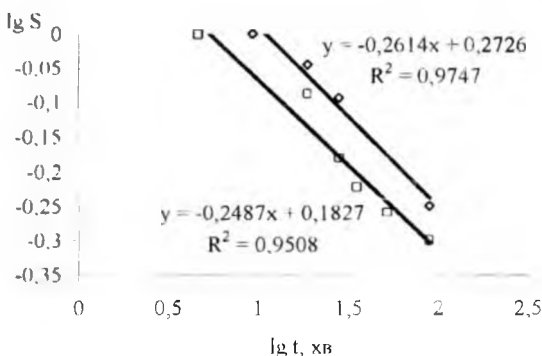


Рис. 3. Логарифмічна залежність масової частки золю від часу опромінювання (за даними рис. 1)

На рис. 4 представлено гістограми, які відображають частоту появи певних значень коефіцієнта достовірності R^2 для двох розглянутих методів: координати Чарлзбі-Піннера (світлі стовпчики) та логарифмічно-логарифмічні координати (темні стовпчики).

Як видно з рис. 4а, при фотохімічній модифікації полімерів коефіцієнт достовірності коливається в доволі широких межах: для методу Чарлзбі-Піннера - від 0,68 до 1, а за методом логарифмічно-логарифмічної шкали - від 0,81 до 1. Тим часом з рис. 4а добре видно, що для методу логарифмічно-логарифмічної шкали характерні дещо більш високі значення коефіцієнта достовірності R^2 .

Натомість, високі значення коефіцієнта достовірності для обох методів обробки даних характерні і при радіаційно-хімічній (рис. 4б) та хімічній (рис. 4в) модифікації. Варто визначити, що найбільшу кількість високих показників R^2 отримано при обробці даних з радіаційно-хімічної

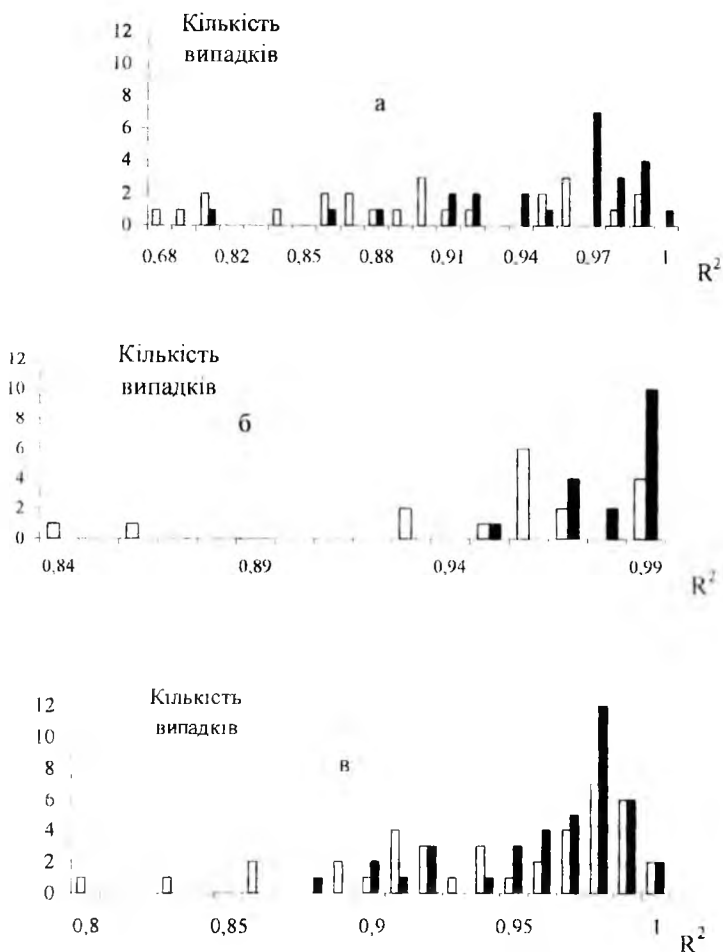


Рис. 4. Порівняння коефіцієнта достовірності R^2 при обробці даних золь-гель аналізу в координатах Чарзбі-Піннера (*) та в логарифмічно-логарифмічній шкалі (—):

а – при фотохімічному зшиванні; б – при радіаційно-хімічному зшиванні, в -- при хімічному зшиванні

модифікації в логарифмічно-логарифмічних координатах (рис.4б) десять показників $R^2 = 0,99$ (це означає практично лінійну

залежність), два показники - 0,98 чотири – 0,97 і тільки один – 0,95. Значення R^2 нижчих від 0,95 не спостерігались.

Метод Чарлзбі-Піннера забезпечує меншу лінійність щодо даного способу модифікації (рис.4б). Для випадку хімічної модифікації (рис.4в) статистичні відхилення від лінійності в логарифмічно-логарифмічних координатах також незначні – величина параметра R^2 знаходиться в межах від 0,88 до 1. Обробка даних за методом Чарлзбі-Піннера забезпечує помітно меншу точність – спостерігаються звичення R^2 від 0,79 до 1 (рис.4в).

Висновки

Для фотохімічної, радіаційно-хімічної та хімічної модифікації полімерів обробка експериментальних даних золь-гель аналізу в логарифмічно-логарифмічній шкалі забезпечує помітно вищу точність порівняно з методом Чарлзбі-Піннера. 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.

1. Калафски Л. Химическое пространственное структурирование и модификация полиолефиновых систем: Дис. ... канд. хим. наук. – Львов, 1998.
2. Качан А.А., Замогаев П.В. Фотохимическое модифицирование полиолефинов. – Киев.: Наукова думка, 1990. – С.79.
3. Персон Р. Excel для Windows 95 в подлиннике (пер. с англ.). – С-Пб.: ВИН-Сапкт-Петербург, 1996. – С.472-475.
4. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. – М.: ИЛ, 1962. – С.115-132.
5. Шийчук О.В., Король Г.В. Логарифмічна залежність золь від дози опромінення в процесі радіаційного зшивання полімерів // Укр. хім. журнал.-2000.- № 11-12 - С.61.
6. Шийчук О.В., Король Г.В. Експериментальна перевірка методу обробки даних золь-гель аналізу в логарифмічних координатах// Укр. хім. журнал.-2000.- № 7-8.- С.61.
7. Шийчук О.В., Токарик Г.В. Ефективність органічних пероксидів у процесі зшивання поліетилену // Хімія і фізика твердого тіла.-2000. - Т 1.- №1.- С.139.

8. Jones R.A. A synopsis of empirical gel fraction analytical methods: application of the Wanxi equation of polyethylenes irradiated in vacuo and in presence of acetylene // *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics* - 1994. - Vol.32. - P 2049.
9. Luo Y, Li P, Jiang B. The estimation of polydispersity index of molecular weight distribution with a radiation crosslinking technique: I. Effect of molecular weight distribution with a radiation crosslinking of polyethylene // *Radiat. Phys. Chem.* -- 1987. -- Vol. 29. -- N 6. -- P.415.
10. Olejniczak J., Rosiak J. and Charlesby A. Gel-dose curves for polymer undergoing simultaneous crosslinking and scission // *Radiat. Phys. & Chem.* - 1991. -- Vol. 38. -- N 1. - P 113.
11. Quantitative analysis of the temperature effect on the radiation crosslinking and scission of polyethylene macromolecules. A. Shyichyk, I. Shyichyk, G. Wu., Y. Katsumura // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* - 2001. -- Vol. 39. - N 10. - P. 1656.
12. Saito O., Kang H., Dole M. Theory of gel dose curves for polymers undergoing simultaneous crosslinking and scission // *J. Chem Phys.* 1967 - Vol 46. N 9. - P. 3607.
13. Shyichyk A., Tokaryk G. Competitive chain scission under photo-crosslinking of polyethylene // *Polimery.* - 2000. - Vol. 45. -- N 7 - 8. - P. 548.

Tokaryk G.V., Zamotaev P.V., Streltsova Z.O., Shyichuk A. V. A comparison of statistical reliability of two methods to treatment of sol-gel analyse date. Using brad experimental data on photochemical, radiation-chemical and chemical crosslinking of polymers, the comparison of linear dependence of sol-gel data has been performed in the Charlesby-Pinner coordinates as well as in logarithmic-logarithmic scale. The statistical treatment were performed by means of the reliability coefficient R^2 .

Fig 4, Litr. 13.