

M. G. Krakovyak, Ye. A. Sycheva, T. V. Sheveleva, V. M. Denisov,  
Ye. V. Anufrieva

LUMINESCENCE METHOD OF DETERMINATION  
OF THE STEREOCHEMICAL STRUCTURE  
(CONTENT OF SYNDIOTACTIC TRIADS)  
OF POLYMETHACRYLIC ACID

Summary

The luminescence method of determination of the stereochemical structure (content of syndiotactic triads) of polymethacrylic acid based on the measurement of the intensity of auramine luminescent glow in aqueous solutions of analised polymers is proposed. The possibilities of the method are demonstrated for the study of syndiotacticity of samples obtained by radical polymerization in various conditions.

УДК 541.64:547.1'128:536.4

© 1990 г. О. В. Лычковская, В. Н. Рыжков, В. П. Рыбалко,  
Б. И. Дьяченко, В. В. Киреев

УСТАНОВЛЕНИЕ СОСТАВА ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКИХ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЫСОКОСЕТЧАТЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Предложен новый метод определения состава многокомпонентной полимерной системы, основанный на решении системы нормальных уравнений, в которой неизвестными величинами являются доли компонентов этой системы, а известными параметрами – необходимые суммы ее расчетных характеристик и их экспериментальных значений. Эффективность метода продемонстрирована на примере установления состава твердых продуктов термической и термоокислительной деструкции полиметилсилекскиоксана.

Во многих случаях свойства полимеров (смеси полимеров, полимерной композиции и др.) аддитивны и линейно зависят от их состава, т. е. для некоторой группы свойств многокомпонентной полимерной системы справедливо выражение

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_i = \sum_{i=1}^N X_i \cdot q_i, \\ \sum_{i=1}^n q_i = 1 \end{array} \right. \quad (1)$$

где  $q_i$  – доля отдельных компонентов в системе ( $q_i \geq 0$ );  $X_i$  – свойства или характеристики этих компонентов, рассчитанные при условии  $q=1$ ;  $Y_i$  – исследуемая характеристика системы.

Часто актуальна не только прямая задача – установление свойств системы в зависимости от ее состава, но и обратная. Например, в химии ВМС изменение состава полимера при каком-либо химическом воздействии влечет за собой и изменение его свойств; при этом по характеру изменения свойств представляется возможным определить, как и на сколько изменился его состав.

Традиционно оценку  $q_i$  проводят методом последовательного исключения переменных. Однако этот метод не всегда дает надежные результаты из-за экспериментальной ошибки. Кроме того, если исследуемых характеристик больше, чем компонентов системы, решение становится неоднозначным: число возможных решений равно  $C_n^N$

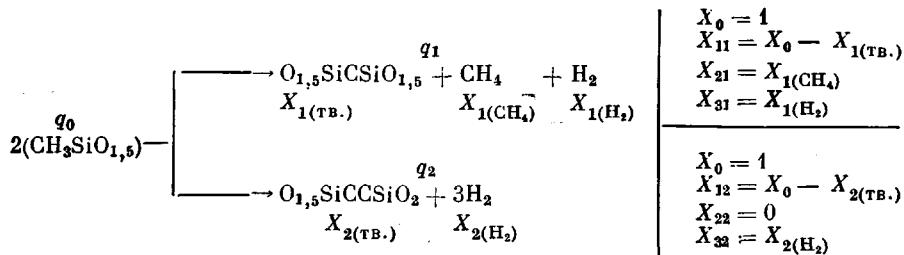
$$C_n^N = \frac{N!}{(N-n)! \cdot n!}, \quad (2)$$

где  $N$  и  $n$  – число уравнений и компонентов в выражении (1) соответственно.

В настоящей работе предложен способ определения состава продуктов разложения полимеров, основанный на решении системы нормальных уравнений (СНУ), в которой неизвестными величинами являются доли компонентов системы  $q_i$ .

а известными параметрами – необходимые суммы расчетных характеристик  $X_{ij}$  и их экспериментальных значений  $Y_{ij}$ .

Алгоритм этого метода может быть проиллюстрирован на примере определения состава продуктов пиролиза полиметилсилоксана (ПМССО) по данным предельных потерь массы ( $\Delta m_\infty = Y_1$ ) и соответствующих им выделившихся количеств  $\text{CH}_4$  ( $Y_2$ ) и  $\text{H}_2$  ( $Y_3$ ), определенных по данным пиролитической газовой хроматографии. Схема возможных реакций пиролиза ПМССО при  $1000^\circ$  в инертной атмосфере в течение 5 ч при условии полного выделения водорода ( $q_0=0$ ) может быть представлена следующим образом:



( $X_{ij}$  – масса продуктов, рассчитанная по уравнению реакции).

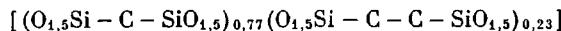
Отсюда с учетом обозначений составлена система уравнений (3) (численные значения параметров ее представлены в табл. 1, А)

$$\left\{ \begin{array}{l}
 q_1 + q_2 = 1 \\
 X_{11}q_1 + X_{12}q_2 = Y_1 \\
 X_{21}q_1 + X_{22}q_2 = Y_2 \\
 X_{31}q_1 + X_{32}q_2 = Y_3
 \end{array} \right. \quad (3)$$

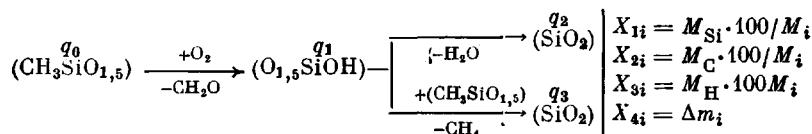
После формирования соответствующих сумм (табл. 1, Б) решение системы уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l}
 q_1 \sum X_{1i}^2 + q_2 \sum X_{1i}X_{2i} = \sum X_{1i}Y_i \\
 q_1 \sum X_{1i}X_{2i} + q_2 \sum X_{2i}^2 = \sum X_{2i}Y_i
 \end{array} \right. \quad (4)$$

дало значения  $q_1=0,7678$ ,  $q_2=0,2320$ , что позволило определить состав элементарного звена твердого продукта пиролиза ПМССО



Необходимость решения другой задачи (определение состава продуктов термоокислительной деструкции образцов ПМССО (табл. 2), синтезированных в различных условиях) возникла при интерпретации необычного вида кривой потерь массы [5] (табл. 2, образец 1). Данный факт (понижение  $\Delta m$  с ростом температуры) может быть объяснен увеличением содержания SiOH-групп. Однако прямое определение OH-групп в нерастворимом остатке не представляется возможным. Поэтому по приведенной ниже схеме реакций ( $M_i$  – ММ  $i$ -го звена ( $i=0-3$ ))



была записана система уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l}
 1 = q_0 + q_1 + q_2 + q_3 \\
 Y_1 = 41,84q_0 + 40,65q_1 + 40,74(q_2 + q_3) \\
 Y_2 = 17,90q_0 \\
 Y_3 = 4,50 q_0 + 1,46q_1 \\
 Y_4 = -2,94q_1 + 10,48(q_2 + q_3),
 \end{array} \right. \quad (5)$$

<sup>1</sup> Представления [1, 2] об обязательной вырожденности СНУ из-за условия  $\sum q_i=1$  являются несостоятельными [3, 4]; в каждом конкретном случае необходимо проводить соответствующую проверку и при необходимости привлекать большие методов или перед исследованием заранее их планировать.

Таблица 1

**Фактические данные пиролиза ПМССО (А) и расчетные параметры (Б) системы нормальных уравнений (4)**

i	А			Б				
	$X_{1i}$	$X_{2i}$	$Y_i$	$X_{1i}^2$	$X_{2i}^2$	$X_{1i}X_{2i}$	$X_{1i}Y_i$	$X_{2i}Y_i$
0	1	1	1	1	1	1	1	1
1	0,1345	0,0451	0,1111	0,018090	0,020340	0,006066	0,014943	0,005011
2	0,1195	0	0,0932	0,014280	0	0	0,011137	0
3	0,0150	0,0451	0,0199	0,000225	0,020340	0,000677	0,000299	0,000897
$\Sigma$	—	—	—	1,032598	1,004068	1,006742	1,026379	1,005908

Таблица 2

**Экспериментальные ( $Y_1$  —  $Y_4$ ) и расчетные ( $\hat{Y}_1$  —  $\hat{Y}_4$ ) значения параметров термоокислительной деструкции ПМССО \***  
(Воздух, 30 мин)

T°	Образцы ПМССО	Si, %		C, %		H, %		$\Delta m, \%$	
		$Y_1$	$\hat{Y}_1$	$Y_2$	$\hat{Y}_2$	$Y_3$	$\hat{Y}_3$	$Y_4$	$\hat{Y}_4$
550	I	45,34	45,33	3,82	3,97	1,86	1,07	7,53	7,45
	II	44,58	44,57	4,71	4,96	2,77	1,44	5,93	5,79
	III	43,49	43,36	11,40	11,54	3,69	2,95	3,27	3,25
650	I	46,07	44,87	0,46	0,40	0,82	0,52	6,03	6,36
	II	44,12	44,68	0,97	1,00	0,83	0,67	6,32	6,02
	III	44,08	44,33	0,88	0,96	1,28	0,76	5,37	5,20

\* Методика получения образцов I—III описана в работе [5].

Таблица 3

**Состав продуктов термоокислительной деструкции ПМССО**

T°	Образцы ПМССО	Мольная доля звеньев			$\sum \hat{q}_i$
		$(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,6})$ , $\hat{q}_0$	$(\text{O}_{1,5}\text{SiOH})$ , $\hat{q}_1$	$(\text{SiO}_2)$ , $(\hat{q}_2 + \hat{q}_3)$	
550	I	0,227	0,0528	0,7255	1,0000
	II	0,2770	0,1332	0,5896	0,9998
	III	0,6445	0,0357	0,3198	1,0000
650	I	0,0225	0,0289	0,6865	1,0000
	II	0,0562	0,3103	0,6336	1,0001
	III	0,0547	0,3509	0,5944	1,0000

\* OH (вес.%) = 24,62  $q_1$ .

в которой  $Y_1$ — $Y_3$  отражают содержание в остатке Si, C и H соответственно, а  $Y_4$  — потери массы исходного ПМССО по всем возможным направлениям ( $\Delta m_i$ ).

После решения системы нормальных уравнений<sup>2</sup>, аналогичной рассмотренной в первом примере, был определен состав трех образцов ПМССО (табл. 3) и расчетные значения Si, H и C (табл. 2), хорошее совпадение которых с данными элементного анализа подтверждает эффективность предложенного метода. Интересно, что анализ полученных данных по содержанию OH-групп также подтверждает исходное предположение (табл. 3).

Предложенный метод позволяет помимо установления состава нивелировать ошибку данных, привнесенную различными методами. Он применим также для оценки состава твердых продуктов деструкции других полимеров. При этом надежность выводов выше, если в расчет привлекается большее количество методов исследования.

<sup>2</sup> Для приведения в один масштаб столбца характеристик расчет в данном случае целесообразнее проводить исключением любого  $q_i$  из первого уравнения системы (5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Применение математических методов для исследования многокомпонентных систем. М., 1974. 176 с.
2. Зедгинидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. М., 1976. 390 с.
3. Murty J. S., Das M. N. // Ann. Math. Stat. 1968. № 5. Р. 1517.
4. Новик Ф. С., Кожевников И. Ю., Прогасевич Г. Ф., Слотин Ю. С. // Завод. лаб. 1982. Т. 48. № 3. С. 41.
5. Рыбалко В. П., Федотова Е. Ф., Мельниченко Л. С., Дьяченко Б. И., Киреев В. В. // Новые связующие для армированных стеклопластиков. М., 1982. С. 40.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
15.03.90

O. V. Lychkovskaya, V. N. Ryzhov, V. P. Rybalko, B. I. D'yachenko,  
V. V. Kireev

### DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF SOLID PRODUCTS OF THERMAL TRANSFORMATIONS OF HIGH-NETWORK POLYORGANOSILOXANES

#### S u m m a r y

The new method of determination of the composition of the multicomponent polymer systems is proposed basing on the solution of the normal equations system with unknowns being the fractions of the system components and known parameters being the necessary sums of the calculated characteristics of a system and their experimental values. Efficiency of the method is demonstrated for the determination of the composition of solid products of thermal and thermooxidative degradation of polymethylsilsesquioxane.