

УДК 66.095.26

**ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ДЛЯ НАХОЖДЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА
ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

***С. П. Новикова, Г. С. Колесников, А. С. Тевлина,
В. В. Бирюков***

Для получения гомогенных ионитовых мембран широко используется метод прививки виниловых мономеров, содержащих ионогенные группы, к полиолефиновым пленкам, дающий возможность получить мембранны с высокими электрохимическими свойствами, большой механической прочностью, эластичностью, химической стойкостью. Наиболее важными условиями, от которых зависит протекание процесса привитой полимеризации, являются: 1) соотношение мономеров, участвующих в реакции, 2) концентрация инициатора, 3) температура реакции, 4) продолжительность реакции.

Задачей исследования является отыскание такого сочетания перечисленных условий, при которых процесс привитой сополимеризации протекает, приближаясь к оптимальному. Оценкой протекания процесса (критерием оптимизации) могут служить, в зависимости от поставленной задачи, различные признаки: обменная емкость, селективность, механическая прочность, электрохимические свойства полученных мембран.

Нами рассматривается процесс привитой сополимеризации α -фенилвинилфосфоновой кислоты (α -ФВФК) с акрилонитрилом (АН) к пленке фторсодержащего сополимера в присутствии инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты.

Обменная емкость, селективность и электрохимические свойства полученных мембран зависят от содержания ионогенных групп, которое в данном случае может быть однозначно определено по содержанию фосфора. Поэтому в качестве критерия оптимизации нами было выбрано содержание фосфора в пленке.

Реакцию привитой сополимеризации проводили в запаянных ампулах, нагреваемых в водяном термостате. Обычно подобного рода многофакторные задачи решаются сугубо эмпирическими, интуитивными методами.

Из упорядоченных способов иногда применяется метод «прямоугольной сетки» (разделение каждого фактора на некоторое число уровней и реализация всех возможных соотношений уровней) и чаще — метод Гаусса — Зайделя (последовательное отыскание частных оптимумов по одному фактору). Первый метод обычно связан с проведением большого числа опытов. Второй метод, даже при правильном его проведении, также требует длительного пути движения к оптимуму. Дело в том, что частные оптимумы по каждому фактору после изменения уровней остальных факторов сдвигаются, так что циклы варьирования следует повторять многократно до

прекращения сдвига оптимумов. Чем больше факторов, тем сложнее достижение оптимума с помощью изложенных двух методов.

В настоящей работе предпринята попытка использовать для решения рассмотренной задачи математико-статистический метод планирования эксперимента, предложенный в 1951 г. Боксом и Вильсоном (см. [1]). Поэтому методу на основании предварительного опыта, теоретических представлений или интуитивных соображений выбираются исходные основные уровни по всем факторам процесса. Возле выбранной исходной точки ставится небольшая, специальным образом спланированная, серия опытов, в которой одновременно изменяются все факторы процесса на двух уровнях. Эти уровни отличаются от основного уровня по данному фактору на шаги варьирования, выбираемые с таким расчетом, чтобы заметно перекрыть погрешность опытов по результирующему параметру процесса (параметру оптимизации) — в данном случае по содержанию фосфора в полученной пленке.

После реализации опытов полученные данные математически обрабатываются для описания процесса уравнением линейного приближения по методу наименьших квадратов. На основании этого уравнения намечается серия опытов в направлении движения к оптимуму по градиенту (крутое восхождение). После этого наилучшая полученная точка выбирается за новый исходный уровень, и цикл повторяется, пока вычисленный по результатам опытов статистический критерий Фишера не покажет, что процесс находится в околооптимальной области. Здесь можно принять два варианта продолжения.

Если подбор оптимальных условий делается предварительно и в дальнейшем подлежит уточнению в промышленном масштабе, на этом можно закончить исследование, так как дальнейшие опыты в околооптимальной области не дадут сколько-нибудь заметного увеличения выхода в процессе. Однако если исследование проводится как окончательное и важно получить данные с возможно большей точностью, то в околооптимальной области ставится более крупная серия опытов по особой схеме «ротатабельного» планирования и по ее результатам проводится математическое описание околооптимальной области полиномом второго порядка. По полученному описанию можно определить параметры оптимальной точки и предсказать сдвиг параметра оптимизации при отклонении условий проведения процесса от оптимальных.

Результаты опытов представлены в таблице, где в первой строке указывается величина каждого из варьируемых факторов для первоначально выбранного исходного уровня, а во второй — интервалы варьирования*. Каждый фактор варьируется в последующей серии опытов на двух уровнях — верхнем и нижнем (соответственно обозначаемых + и —), которые отличаются от основного уровня на интервал варьирования. Число всех возможных сочетаний уровней для 4 факторов составляет 16 (или в общем случае 2^n , где n — количество факторов, влияющих на процесс), и эти 16 вариантов опытов будут являться полным факторным экспериментом на двух уровнях.

Но для определения направления движения к оптимуму нет необходимости ставить полный факторный эксперимент. Как известно, для представления процесса уравнением линейного приближения:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + \dots + b_nx_n \quad (1)$$

необходимо иметь по меньшей мере $n + 1$ различных вариантов опытов, т. е. в нашем случае 5.

Для более точного определения направления и упрощения математических расчетов планирование удобно проводить по так называемой ортогональной матрице. В ортогональной матрице алгебраическая сумма уров-

* Методика проведения расчетов изложена, например, в работе Айвазяна [3].

Матрицы планирования эксперимента

Показатель	x_1	x_2	x_3	x_4	y			Построчная дисперсия, σ^2	Рассчитанное значение y_p	$(\bar{y} - y_p)^2$			
	мольное отношение α -ФВФК:АН	количество инициатора, мол. %	продолжи- тельность реакции, часы	температура реакции, °C	содержание фосфора в пленке, %								
					1	2	среднее y						
Основной уровень	0,33	2,0	5	70	—	—	—	—	—	—			
λ_i — интервал варирования	0,05	0,5	1	5	—	—	—	—	—	—			
Матрица планирования эксперимента	1	—	—	—	0,87	0,98	0,93	0,0061	—	—			
	2	+	—	—	3,03	2,60	2,82	0,1013	—	—			
	3	—	+	—	3,67	3,38	3,53	0,0450	—	—			
	4	+	+	—	2,02	1,41	1,71	0,1800	—	—			
	5	—	—	+	3,22	3,19	3,20	0,0005	—	—			
	6	+	—	+	1,30	1,47	1,38	0,0145	—	—			
	7	—	+	+	1,72	2,43	2,02	0,2450	—	—			
	8	+	+	+	3,83	3,62	3,73	0,0201	—	—			
Коэффициент регрессии b_i	$b_1 = -0,01$	$b_2 = 0,34$	$b_3 = 0,18$	$b_4 = 0,89$	$b_0 = 2,42$	$\sigma^2 = 0,039$	$\sigma = 0,197$	$\varepsilon = 0,165$					
Новый основной уровень	0,33	2,5	1,5	80	—	—	—	—	—	—			
Новые интервалы варирования	0,07	0,3	0,5	2	—	—	—	—	—	—			
Матрица планирования эксперимента	1	—	—	—	0,95	1,85	1,40	0,245	1,42	0,0002			
	2	♦	—	—	1,87	1,97	1,92	0,080	2,00	0,0064			
	3	—	+	—	2,60	2,80	2,70	0,320	2,66	0,0016			
	4	+	+	—	0,95	1,35	1,15	0,125	1,22	0,0049			
	5	—	—	+	2,90	3,70	3,30	0,080	3,36	0,0036			
	6	+	—	+	1,70	2,22	1,96	0,405	1,92	0,0016			
	7	—	+	+	2,30	2,70	2,50	0,005	2,58	0,0064			
	8	+	+	+	3,70	3,00	3,35	0,020	3,26	0,0081			

Продолжение

Показатель	x_1	x_2	x_3	x_4	y			Построчная дисперсия, σ^2	Расчитанное значение y_p	$(\bar{y} - y_p)^2$			
	мольное отношение α -ФВФК:АН	количество инициатора, мол. %	продолжи- тельность реакции, часы	температура реакции, °C	содержание фосфора в пленке, %								
					1	2	среднее y						
Коэффициент регрессии b_i	$b_1 = -0,19$	$b_2 = +0,14$	$b_3 = +0,49$	$b_4 = +0,153$	$b_0 = 2,29$		$\sigma^2 = 0,08$		$\varepsilon = 0,236$				
$b_i \times \lambda_i$	0,0133	0,042	0,245	1,06			$F = 0,28 < F_{\text{табл}} = 4,4$ при $P = 0,95$						
Шаг варьирования	0,015	0,04	14 мин.	1									
Крутое восхождение	1	0,315	2,54	104 мин.	81	4,55	—	4,55	—	—			
	2	0,300	2,58	118 мин.	82	4,34	—	4,34	—	—			
	3	0,285	2,62	132 мин.	83	5,57	—	5,57	—	—			
Основной уровень	0,38	2,5	1,5	80,5	—	—	—	—	—	—			
Интервал варьирования	0,03	0,3	0,3	1,5	—	—	—	—	—	—			
Матрицы планирования	Опыты эксперимента	1	—	—	—	—	—	3,04	—	3,43 0,016			
	2	+	—	—	+	—	—	4,00	—	3,45 0,300			
	3	—	+	—	+	—	—	4,07	—	4,21 0,020			
	4	+	+	—	—	—	—	3,20	—	3,23 0,001			
	5	—	—	+	+	—	—	3,84	—	3,87 0,001			
	6	+	—	+	—	—	—	2,76	—	2,89 0,017			
	7	—	+	+	—	—	—	4,20	—	3,65 0,300			
	8	+	+	+	+	—	—	3,30	—	3,67 0,136			
Коэффициент регрессии b_i	$b_1 = -0,24$	$b_2 = +0,14$	$b_3 = -0,03$	$b_4 = +0,25$	$b_0 = 3,55$		$\sigma^2 = 0,08$		$\varepsilon = 0,236$				

 $F = 7,8 > F_{\text{табл}} = 4,4$ при $P = 0,95$

ней для каждого фактора должна быть равна нулю (т. е. в каждом столбце должно быть одинаковое количество нижних и верхних уровней). Такое же правило должно соблюдаться и для парных взаимодействий, т. е. для всех парных произведений факторов — x_1x_2 , x_1x_3 , x_1x_4 и т. д. Ортогональные матрицы планирования, в зависимости от числа факторов и степени дробности матрицы, могут иметь 4, 8, 16, 32, 64 и т. д. число опытов. Практически обычно выбирается ближайшая ортогональная матрица, в которой число опытов больше $n + 1$ (в данном случае 8). Планы ортогональных матриц с наилучшей разрешающей способностью приводятся в литературе [1].

Для расчета статистических критериев необходимо знать среднеквадратичную ошибку, или иначе, дисперсию процесса σ^2 , характеризующую разброс результатов опыта при одинаковых условиях. Если она известна из предыдущих опытов, каждый опыт в матрице планирования достаточно проводить по одному разу. Если дисперсия велика, то приходится дублировать опыты для увеличения точности определения параметра оптимизации.

В случае, если дисперсия неизвестна заранее, она рассчитывается по результатам дублированных опытов

$$\sigma^2 = \frac{1}{N\gamma} \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{\gamma-1} \left(y_{jk} - \frac{1}{\gamma} \sum_{k=1}^{\gamma} y_{jk} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где y_{jk} — значение параметра оптимизации (в нашем случае содержание фосфора в пленке) для j -й строчки и k -го по счету повторения опыта; γ — число повторений опыта; N — число дублированных опытов (строк), на основе которых определяется дисперсия. В частности, для нашего случая $\sigma^2 = 0,039$.

Далее определяются коэффициенты линейного приближения в формуле (1): b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 . В ортогональной матрице для этого достаточно алгебраически сложить средние значения параметра оптимизации в каждой строке со знаком соответствующего фактора и разделить результат на число опытов:

$$b_i = \left(\sum_{j=1}^N \bar{y}_j x_{ij} \right) / N, \quad (3)$$

где b_i — коэффициент для i -го фактора; \bar{y}_j — среднее значение параметра оптимизации в j -й строке; x_{ij} — знак уровня варьирования в j -й строке для i -го фактора (для коэффициента b_0 все знаки x_{0j} будут +). В нашем случае $b_0 = 2,42$; $b_1 = -0,01$; $b_2 = 0,34$; $b_3 = 0,18$; $b_4 = 0,89$.

Затем проводится оценка значимости полученных коэффициентов с помощью статистического критерия Стьюдента t . Этот критерий определяется по величинам N , n и γ с помощью таблиц [2]. Далее определяется доверительный интервал по формуле:

$$\varepsilon = t \sqrt{\sigma^2 / N}. \quad (4)$$

Коэффициенты значимы, если они больше или равны ε . В нашем случае $t = 2,37$ и $\varepsilon = 0,165$; следовательно один из коэффициентов незначим. Причины незначимости могут быть следующие: а) основной уровень для факторов с незначимыми коэффициентами близок к оптимальному (частичный экстремум); б) интервал варьирования мал; в) данный фактор не влияет на значение параметра оптимизации. При незначимости всех или большинства коэффициентов следует повторить матрицу планирования, увеличив интервалы варьирования для факторов, коэффициенты которых оказались незначимыми.

В нашем случае следует учесть еще одно обстоятельство. В опытах № 5, 8 мембранны при относительно высоком содержании фосфора получились механически непрочными. Вызвано это, по-видимому, прежде всего большой продолжительностью реакции. В связи с этим было решено изменить основной уровень для времени с 5 до 1,5 час. В этих условиях следует по-другому рассматривать и интервалы варьирования: если для 5 час. был достаточным интервал варьирования в 1 час, то для 1,5 часа можно взять интервал варьирования в 0,5 часа.

Далее, поскольку коэффициент b_4 оказался существенным, был увеличен и основной уровень по температуре с 70 до 80°. Это потребовало, в свою очередь, уменьшить интервалы варьирования для инициатора, так как при высокой температуре его влияние на скорость реакции возрастает. Интервалы варьирования для отношения α -ФВФ : АН были увеличены с 0,05 до 0,07, как это следовало из незначимости полученного коэффициента.

Для нового основного уровня и новых интервалов варьирования была вновь реализована матрица планирования из 8 опытов. Расчет коэффициентов для этой матрицы по методу наименьших квадратов дает следующие величины: $b_0 = 2,29$; $b_1 = -0,19$; $b_2 = 0,14$; $b_3 = 0,49$; $b_4 = 0,153$. Полученные коэффициенты также незначимы, однако, они имеют одинаковый порядок. Увеличивать и дальше интервалы варьирования из технологических соображений нецелесообразно.

Для продолжения опытов следует выяснить, удовлетворяет ли полученное линейное приближение критерию Фишера. Если критерий Фишера меньше табличного, то переходят к движению по градиенту (кругому восхождению). С этой целью поставим полученные коэффициенты в уравнение (1) и для каждого опыта рассчитаем «предсказанную» величину параметра оптимизации.

Критерий Фишера определяется по формуле:

$$F = \sum_{j=1}^N (y_{pj} - \bar{y}_j)^2 / [N - (n+1)]\sigma^2/\gamma,$$

где y_{pj} и \bar{y}_j — соответственно рассчитанное и фактическое среднее значение параметра оптимизации в j -й строке. Далее по величинам n , N и γ определяется табличный критерий Фишера $F_{\text{табл}}$ [2]. Если $F \leq F_{\text{табл}}$, линейное приближение адекватно и можно переходить к другому восхождению; в нашем случае $F = 0,28$ и $F_{\text{табл}} = 4,4$, т. е. представление процесса линейным уравнением адекватно.

Для расчета шага кругого восхождения вычисляются произведения интервалов варьирования на коэффициенты регрессии $b_i\lambda_i$; шаг выбирается для того из факторов, в котором максимально $b_i\lambda_i$ (в нашем случае для температуры 1°). Шаги для остальных факторов вычисляются пропорционально их произведениям $b_i\lambda_i$ (коэффициент пропорциональности определен как отношение выбранного шага по базовому параметру — температуре к произведению $b_i\lambda_i$ для этого фактора). Полученные расчетные значения шагов округляются и добавляются к основному уровню и на основании этого намечаются три опыта в направлении кругого восхождения. Реализация этих опытов показала увеличение содержания фосфора; однако во всех трех опытах пленка вновь получилась механически непрочная. В данном случае жесткость пленки, по-видимому, зависит от соотношения мономеров. Поэтому вторая матрица планирования экспериментов была повторена с увеличенным основным уровнем для соотношения мономеров до 0,38. В опытах 2, 3 и 7 этой матрицы были получены наилучшие результаты по содержанию фосфора, но в опыте 7 пленка по сравнению с другими оказалась более жесткой. Регрессионный анализ этой матрицы показывает, что линейное уравнение типа (1) неадекватно опи-

сывает процесс (критерий Фишера больше табличного). Это свидетельствует о том, что процесс находится в околооптимальной области.

Поскольку настоящее исследование проводилось в лабораторных условиях, было нецелесообразно проводить изучение найденной околооптимальной области по схемам центрального композиционного планирования. Полученные в результате опытов пленки имели высокое содержание фосфиновых групп, хорошую ионообменную емкость ($2,5-2,8 \text{ мг-экв/г}$), электросопротивление порядка $600 \text{ ом} \cdot \text{см}$.

Применение этого метода в данном конкретном процессе натолкнулось на определенные затруднения, связанные с неоднозначностью параметра оптимизации и наличием ограничивающего фактора — механической прочности. В связи с этим при оптимизации химических процессов очень важное значение приобретает формулирование комплексных параметров оптимизации, включающих различные признаки, характеризующие результаты процесса.

Выводы

Показана возможность применения математических методов для определения оптимальных условий процесса привитой сополимеризации α -фенилвинилфосфиновой кислоты с акрилонитрилом к пленке из фторсодержащего сополимера.

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

Поступила в редакцию
7 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Налимов, Н. А. Чернова, Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, изд. «Наука», 1965.
2. Экспериментально-статистические методы получения математического описания и оптимизации сложных технологических процессов, 2, НИИТЭХИМ, 1964, стр. 49, 50.
3. С. А. Аязян, Заводск. лаб., 30, 832, 937, 1964.

APPLICATION OF MATHEMATICAL METHODS FOR FINDING OPTIMUM CONDITIONS OF GRAFT-COPOLYMERIZATION

S. P. Novikova, H. S. Kolesnikov, A. S. Tevlina, V. V. Biryukov

Summary

On the example of α -phenylvinylphosphinic acid and acrylonitrile it has been shown the possibility of application of mathematical methods for determination of optimum conditions of graft-copolymerization to the film of fluorocontaining copolymer.