

УДК 541.64:678-43

**ПЛАНИРОВАНИЕ ОПЫТА ДЛЯ РАСЧЕТА КОНСТАНТ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ И ИХ ПОИСК
С ПОМОЩЬЮ АНАЛОГОВОЙ И ЦИФРОВОЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ
МАШИН**

*Л. И. Батик, М. Е. Баснер, Б. К. Басов,
В. Л. Цайлингольд, В. И. Коробов*

Известные методы определения констант сополимеризации [1—3] основаны на графическом или аналитическом решении дифференциального уравнения состава сополимера

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{r_1 M_1^2 + M_1 M_2}{r_2 M_2^2 + M_1 M_2}, \quad (1)$$

Уравнение (1) выражает зависимость между мгновенными значениями состава сополимера и справедливо для любой степени превращения. Поскольку при значительной степени превращения происходит заметное изменение состава сополимера, непосредственное использование уравнения (1) для расчета констант r_1 и r_2 неприемлемо. При малой степени превращения уравнение (1) тождественно уравнению

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{r_1 M_1^2 + M_1 M_2}{r_2 M_2^2 + M_1 M_2}, \quad (2)$$

где $\frac{m_1}{m_2}$ — отношение мольных концентраций в сополимере при малой степени превращения.

Используемые в настоящее время графические методы расчета констант сополимеризации основаны на решении уравнения (1) (метод пересечений Майо — Льюиса) или на применении уравнения (2) (метод линеаризации Файнемана — Росса) [2, 5].

Оба метода достаточно трудоемки, требуют определенных навыков в обработке экспериментальных данных, делают необходимым проведение многих опытов и не дают объективной оценки влияния условий опыта (начальный состав, конверсия) на погрешность в определении констант.

В работах Тидвелла и Бинкена [6, 7] впервые предлагается проводить планирование начальных условий эксперимента с целью повышения точности в определении констант сополимеризации. Начальное соотношение мономеров выбирается по критерию Бокса — Лукаса, а расчет констант проводится по нелинейному методу наименьших квадратов. В этих работах, основанных на применении дифференциального уравнения состава сополимера, предполагается проведение эксперимента с малыми степенями превращения.

Как показали исследования параметрической чувствительности изменения состава сополимера к изменению констант r_1 и r_2 , точность определяемых констант зависит не только от начального соотношения, но и от степени превращения мономеров.

В настоящей работе при исследовании параметрической чувствительности состава сополимера из соображений удобства решалась не прямая задача подбора значений r_1 и r_2 по измененной интегральной кривой, а обратная — получение интегральной кривой с измененными значениями констант r_1 и r_2 .

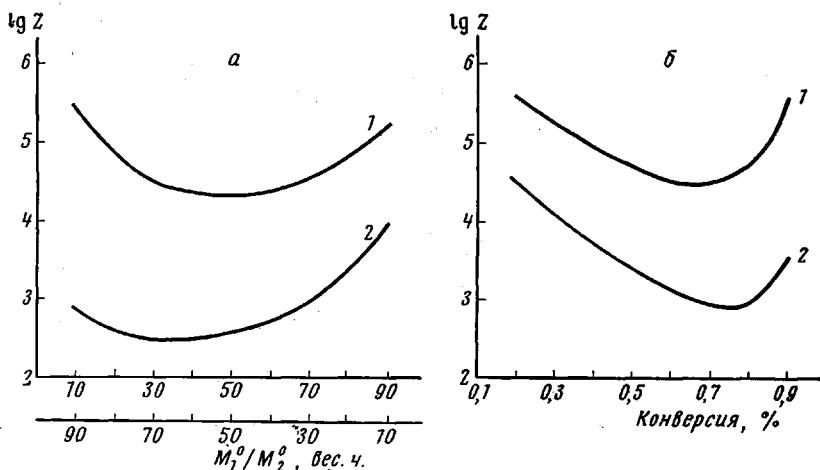


Рис. 1. Зависимость параметрической чувствительности Z от начального соотношения мономеров (a) и от конверсии (б): 1 — Z_1 ; 2 — Z_2

Вначале для заданных значений констант определяли состав сополимера для различных конверсий x . Затем давали приращение r_1 , и для тех же самых конверсий определяли новые значения M_1 и M_2 , которые отличались от найденных ранее на величину ΔM_1 и ΔM_2 . Вычисляли величину Z_1 , характеризующую чувствительность изменения состава сополимера к изменению константы r_1 :

$$\frac{(\Delta r_1)^2}{\Delta Y_1} = Z_1,$$

где

$$\Delta Y_1 = \Delta M_1^2 + \Delta M_2^2.$$

Величина $Z_1 \rightarrow \infty$ при $x \rightarrow 0$ и $x \rightarrow 100$ и достигает минимального значения в некоторой промежуточной области конверсии.

Эта промежуточная область, имеющая четко выраженный минимум для Z_1 , представляет наибольший интерес, так как при постановке эксперимента в этой области конверсии константа сополимеризации r_1 будет определена с минимальной погрешностью.

Приведенный метод расчета параметрической чувствительности состава к константе r_1 и изложенные соображения полностью относятся и к константе r_2 .

Расчет параметрической чувствительности был проведен нами для различных значений констант в диапазоне 0,1—100, начальных составов 0,1—0,9 и конверсий 0,05—0,95.

Из рис. 1 видно, что минимальные значения функций Z_1 и Z_2 приходятся на разные начальные составы и конверсии, т. е. условия опыта, позволяющие свести к минимуму ошибку в определении константы r_1 , не совпадают с условиями опыта для определения константы r_2 также с минимальной ошибкой.

Отсюда возникает необходимость постановки опытов с двумя начальными соотношениями мономеров и получения экспериментальных точек в разных областях конверсий.

Постановка двух опытов с неодинаковыми начальными условиями становится необходимой также из-за условий неоднозначного определения

констант r_1 и r_2 при некоторых неблагоприятных сочетаниях начальных соотношений мономеров.

Чтобы показать это, запишем дифференциальное уравнение состава сополимера (1) в виде

$$\frac{dP}{dq} = \frac{r_1 + \frac{P}{q}}{r_2 + \frac{q}{P}}, \quad (3)$$

где

$$P = \frac{1}{M_1}, \quad q = \frac{1}{M_2}.$$

Разделив переменные и интегрируя, получим

$$r_1(q - q_0) - r_2(P - P_0) = f,$$

где

$$f = \int_{P_0}^P \frac{q}{P} dP - \int_{q_0}^q \frac{P}{q} dq. \quad (4)$$

Нормальные уравнения, полученные при использовании метода наименьших квадратов, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} r_1 \sum_{i=1}^n (q_i - q_0)^2 - r_2 \sum_{i=1}^n (q_i - q_0)(P_i - P_0) &= \sum_{i=1}^n f_i(q_i - q_0) \\ r_1 \sum_{i=1}^n (q_i - q_0)(P_i - P_0) - r_2 \sum_{i=1}^n (P_i - P_0)^2 &= \sum_{i=1}^n f_i(P_i - P_0) \end{aligned} \quad (5)$$

Чтобы система (5) имела единственное решение, и, следовательно, константы r_1 и r_2 были бы найдены однозначно, определитель D системы (5) не должен быть равен нулю.

Нетрудно убедиться, что определитель

$$D = \sum_{i=1}^n (q_i - q_0)^2 \sum_{i=1}^n (P_i - P_0)^2 - \left[\sum_{i=1}^n (q_i - q_0)(P_i - P_0) \right]^2 \quad (6)$$

будет равен нулю, если P и q связаны следующим соотношением

$$P = aq \quad (7)$$

где

$$a = \frac{M_2^0}{M_1^0}$$

Учитывая тот факт, что $\frac{dP}{dq} = a$, можно найти условие, связывающее

M_1^0 , M_2^0 , r_1 , r_2 , при котором однозначное определение констант сополимеризации невозможно

$$\frac{M_2^0}{M_1^0} = \frac{r_1 + a}{r_2 + \frac{1}{a}} \quad (8)$$

Отсюда следует, что если исходное соотношение мономеров было выбрано таким, что выполняется условие (8), однозначное определение кон-

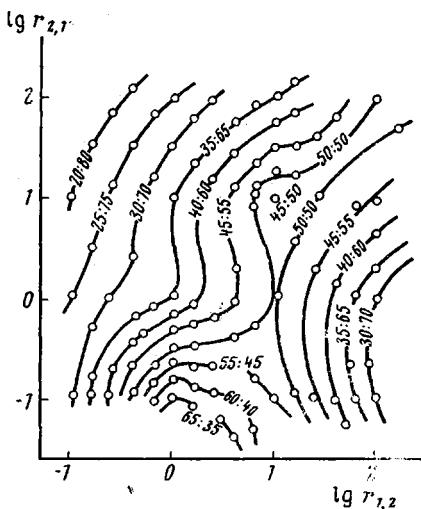


Рис. 2. Нахождение наилучшего состава смеси мономеров (вес.ч) для определения r_1 и r_2

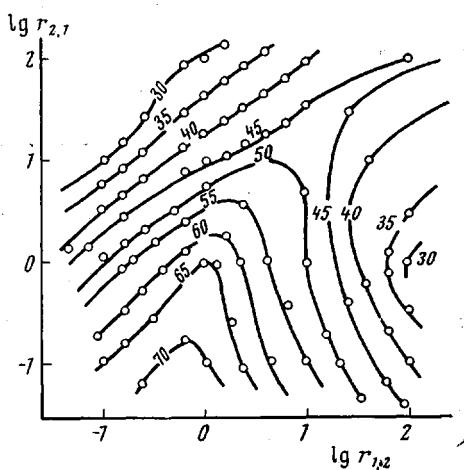


Рис. 3. Нахождение наилучшей конверсии мономеров (%) для определения r_1 и r_2

стант по одному опыту (одно начальное соотношение) невозможно. Это может случиться, если

$$r_1 > 1 \text{ и } r_2 > 1$$

или

$$r_1 < 1 \text{ и } r_2 < 1$$

Если известно, что одна из констант > 1 , а другая < 1 , то для определения r_1 и r_2 достаточно одного опыта с одним начальным соотношением мономеров.

При этом, разумеется, с наибольшей точностью может быть определена только одна из констант. В результате расчетов, выполненных на цифровой вычислительной машине, были получены графические зависимости

условий проведения опыта для различных сочетаний констант r_1 и r_2 (рис. 2, 3).

Постановка опыта предполагает предварительную оценку констант сополимеризации, например по схеме $Q - e$ [1], методу аппроксимации, приближенному уравнению Медведева [3] или Бригса [4].

Так при $r_1 \approx 1$ и $r_2 \approx 0,1$ для определения r_1 с минимальной погрешностью следует поставить опыт с $M_1^0/M_2^0 = 65/35$ (см. рис. 2) и конверсией 65—75% (см. рис. 3).

Аналогично, для определения r_2 должны быть выбраны $M_1^0/M_2^0 = 25/75$ и конверсия 45—55%.

На рис. 4 показаны значения величины Z , которые позволяют определить ошибку, учитывающую неточность эксперимента. Ошибка в определении констант сополимеризации рассчитывается по формуле:

$$\pm \Delta r_{(1,2)} = \sqrt{Z_{(1,2)} \frac{\Phi_{(1,2)\min}}{n}} \quad (9)$$

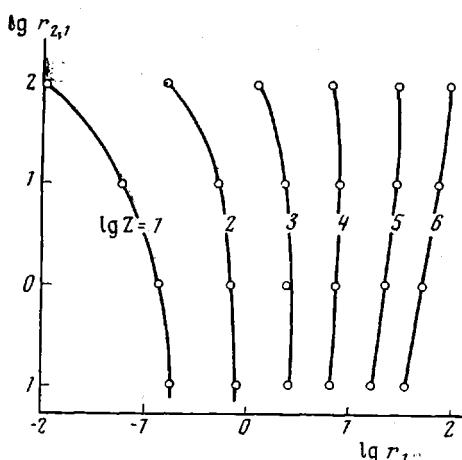


Рис. 4. Оценки погрешности при определении r_1 и r_2

определить ошибку, учитывающую неточность эксперимента. Ошибка в определении констант сополимеризации рассчитывается по формуле:

где $\Phi_{(1,2)min}$ — минимальное значение функции Φ , полученное в результате поиска констант; n — число точек в опыте.

Методика определения констант сополимеризации с помощью аналоговой вычислительной машины (АВМ). Предлагаемая методика является модификацией метода подобранной кривой [1] и основана на машинном решении уравнения (4).

Решение заключается в подборе констант r_1 и r_2 (потенциометры 15, 16, см. схему) так, чтобы полученная на машине теоретическая кривая состава сополимера наилучшим образом соответствовала экспериментальным значениям.

Критерием соответствия экспериментального и рассчитанного состава является минимизируемая функция вида:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \{[M_{1p} - M_{1e}]^2 + [M_{2p} - M_{2e}]^2\}, \quad (10)$$

где M_{1p} — расчетная концентрация M_1 в точках конверсии 1, 2, ..., n ; M_{2p} — расчетная концентрация M_2 в точках конверсии 1, 2, ..., n ; M_{1e} — концентрация M_1 в точках конверсии 1, 2, ..., n в опыте; M_{2e} — концентрация M_2 в точках конверсии 1, 2, ..., n в опыте. На АВМ решается система уравнений

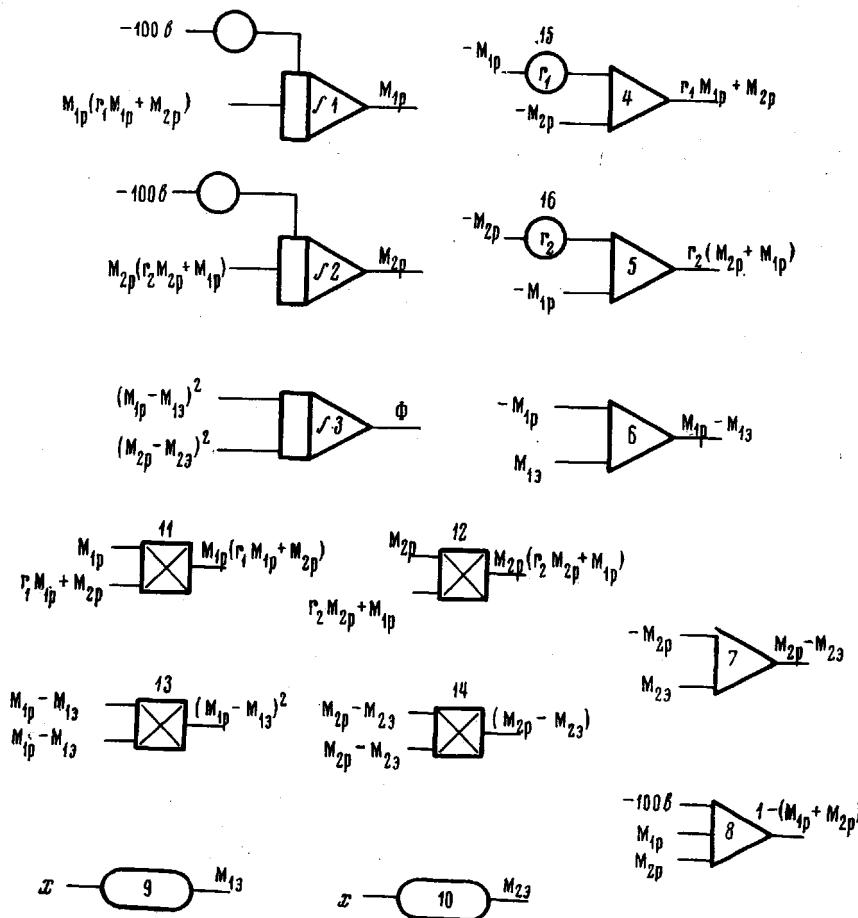
$$-\frac{dM_{1p}}{dt} = r_1 M_{1p}^2 + M_{1p} M_{2p} \quad (11)$$

$$-\frac{dM_{2p}}{dt} = r_2 M_{2p}^2 + M_{1p} M_{2p} \quad (12)$$

$$\frac{d\Phi}{dt} = (M_{1p} - M_{1e})^2 + (M_{2p} - M_{2e})^2 \quad (13)$$

где t — временная координата.

Структурная схема набора задачи на АВМ имеет вид



где 1—3 — блоки интегрирования; 4—8 — блоки суммирования; 9, 10 — блоки функциональных преобразователей; 11—14 — блоки перемножения; 15, 16 — потенциометры для r_1 и r_2 .

Экспериментальные значения M_{1a} и M_{2a} воспроизводятся с помощью блоков кусочно-линейной аппроксимации (блоки функциональных преобразователей), как функция конверсии.

Методика определения констант сополимеризации с помощью цифровой вычислительной машины (ЦВМ). В основу алгоритма поиска констант на ЦВМ положен градиентный метод оптимизации функции Φ , обеспечивающий быструю сходимость функции при значительных начальных отклонениях r_1 и r_2 . В применении к задаче поиска констант сополимеризации он состоит в следующем.

Для начальных значений M_1^0 и M_2^0 рассчитывается функция Φ_0 ; вычисляется функция Φ_1 при

$$r_1 = r_1^0 + \Delta r_1^0 \quad \text{и} \quad r_2 = r_2^0; \quad \Phi_2 \text{ — при } r_1 = r_1^0 \quad \text{и} \quad r_2 = r_2^0 + \Delta r_2^0;$$

рассчитываются величины $\frac{\Delta\Phi_1}{\Delta r_1^0}$ и $\frac{\Delta\Phi_2}{\Delta r_2^0}$; выбирается максимальная величина из зна-

чений $\left| \frac{\Delta\Phi_1}{\Delta r_1^0} \right|$ и $\left| \frac{\Delta\Phi_2}{\Delta r_2^0} \right|$; рассчитывается величина шага по координатам r_1 и r_2

$$h_1 = - \frac{\frac{\Delta\Phi_1}{\Delta r_1^0}}{\left| \frac{\Delta\Phi}{\Delta r} \right|_{\max}} \cdot \frac{1}{N} r_1^0, \quad h_2 = - \frac{\frac{\Delta\Phi_2}{\Delta r_2^0}}{\left| \frac{\Delta\Phi}{\Delta r} \right|_{\max}} \cdot \frac{1}{N} r_2^0,$$

где N — число, корректирующее величину шага ($N > 1$); рассчитываются значения r_1 и r_2 при движении по градиенту; вычисляется функция Φ_h для значений r_1 и r_2 и проверяется критерий правильности движения по градиенту

$$\Phi_h < \Phi_0$$

При невыполнении этого неравенства рассчитывается новый градиент и шаг. Поиск констант r_1 и r_2 прекращается как только $\left| \frac{d\Phi_1}{dr_1} \right| + \left| \frac{d\Phi_2}{dr_2} \right| < \varepsilon$, где ε — заданное число.

Выходы

Проведенная работа позволяет после предварительной оценки приближенного значения констант сополимеризации выбирать наилучшие условия проведения эксперимента.

Это значение констант находится по известным методам (например, схема $Q - e$). Далее, по графикам рис. 2, 3 выбираются условия проведения опыта (начальные составы смеси мономеров и области наилучших конверсий). Таким образом, разработанная методика предопределяет постановку эксперимента при заранее заданных условиях, обусловливающих минимальную погрешность в определении констант сополимеризации и исключает произвол в выборе начальных условий.

Применение средств современной вычислительной техники — аналого-вой и цифровой вычислительных машин (АВМ и ЦВМ), позволило исследовать в широком диапазоне изменения начальных и текущих концентраций мономеров и конверсий в зависимости от различных сочетаний констант сополимеризации ($r_1 = 0,1 - 100$; $r_2 = 0,1 - 100$).

В результате стало возможным для значительно более точного определения констант сократить число опытов максимум до двух. Разработанные алгоритмы поиска констант на АВМ и ЦВМ полностью исключают ручные вычислительные операции при обработке экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А л ф е й, Д. Б о р е р, Г. М а р к, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
2. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1954, 1944.
3. А. Д. А б к и н, С. С. М е д в е д е в, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
4. C. Walling, E. R. Briggs, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1774, 1945.
5. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
6. P. W. Tidwell, G. A. Mortimer, J. Polymer Sci., A3, 369, 1965.
7. D. W. Benken, J. Polymer Sci., A2, 645, 1964.

EXPERIMENT PLANNING AND THE CALCULATION OF COPOLYMERIZATION CONSTANTS OF BINARY MIXTURES USING COMPUTING MACHINES

*L. I. Batik, M. E. Basner, B. K. Basov,
V. L. Tsallingol'd, V. I. Korobov*

Summary

The influence of experimental conditions on the accuracy of determining copolymerization constants for binary mixtures of monomers was studied. Practical recommendations for choosing the best experimental conditions leading to minimal error in determining the copolymerization constants are given. A description of algorithms for finding copolymerization constants on computing machines is given.