

НЕКОТОРЫЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Московский С.Л., Гольдин П.О., Любецкий С.Г.

Вопросу определения констант сополимеризации r_1 и r_2 в уравнении состава сополимера

$$y = x(1+r_1x)/(r_2+x), \quad (1)$$

где $x=M_1/M_2$, $y=m_1/m_2$ (M_1 , M_2 и m_1 , m_2 — концентрации первого и второго мономера в исходной смеси и в полимере соответственно), посвящена обширная литература, обзор которой можно найти в работе [1].

Не останавливаясь на самом раннем методе «пересечений» [2], рассмотрим методы, примененные впоследствии, наиболее распространенным из которых является метод наименьших квадратов [3, 4], минимизирующий квадратичный функционал

$$\Phi(r_1, r_2) = \sum_{i=1}^n w_i(y_i - y_i^*)^2 = \min \quad (2)$$

Здесь $y_i = x_i(1+r_1x_i)/(r_2+x_i)$, i — номер опыта, n — число опытов, x_i , y_i^* — экспериментальные значения x и y .

При наличии повторных измерений $w_i = 1/g(x_i)$ (веса измерений) можно интерпретировать как величину, обратно пропорциональную дисперсии экспериментальной ошибки, либо как введенную в уравнение (2) функцию какого-нибудь параметра. В отсутствие повторных измерений и в предположении их равноточности полагают $w_i = 1$. Точность определения констант сополимеризации существенно зависит от вида $g(x_i)$ и далеко не всегда принятие $g(x_i) = 1$ дает наилучшие оценки [4].

Ввиду нелинейности исходного уравнения (1) определение r_1 и r_2 из условия (2) представляет определенные вычислительные трудности и, как правило, реализуется на ЭВМ с применением различных приближенных методов [5]. При этом часто используют различные способы линеаризации исходного уравнения (1) с целью облегчения вычислений.

Цель данной работы — доказательство того, что к оценкам r_1 и r_2 , полученным при такого рода линеаризации и последующей минимизации полученного функционала, следует относиться весьма осторожно, так как они часто не совпадают с оценками, доставляемыми прямой минимизацией исходного функционала (2).

Рассмотрим сначала несколько наиболее распространенных способов линеаризации уравнения (1).

Файнеман и Росс [6] с помощью введения функций

$$F = x^2/y \quad G = x(y-1)/y \quad (3)$$

преобразуют уравнение (1) к форме

$$G = r_1 F - r_2 \quad (4)$$

В той же работе рассмотрен и другой вид уравнения (4)

$$\frac{G}{F} = -\frac{r_2}{F} + r_1 \quad (5)$$

Езрилев с сотр. [7] получили симметричное уравнение

$$\frac{G}{\sqrt{F}} = r_1 \sqrt{F} - \frac{r_2}{\sqrt{F}} \quad (6)$$

Келен и Тюдош [8] используют уравнение

$$\frac{G}{\alpha+F} = r_1 \frac{F}{\alpha+F} - \frac{r_2}{\alpha+F} \quad (7)$$

которое с помощью обозначений

$$\xi = \frac{F}{\alpha+F} \quad \eta = \frac{G}{\alpha+F} \quad (8)$$

приведено к виду

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (9)$$

Дополнительный параметр α рассчитывается как среднее геометрическое минимального и максимального значений F

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} F_{\max}}$$

Интересно отметить, что уравнения (5)–(7) получены из уравнения (4) путем деления его на выражение вида $(\beta+F)^s$, причем в первом случае $\beta=0$, $s=1$; во втором $\beta=0$, $s=1/2$, а в третьем $\beta=\alpha$, $s=1$. Как будет показано ниже, такие преобразования уравнения (4) с последующим применением метода наименьших квадратов для расчета r_1 и r_2 влияют на получаемые значения этих величин.

Обобщая описанные в работах [6–8] способы линеаризации уравнения (1), заметим, что она проводится введением некоторых функций

$$z=f(x, y), \quad u=\varphi(x, y), \quad v=\psi(x, y), \quad (10)$$

так что уравнение (1) преобразуется к виду

$$z=r_1 u + r_2 v \quad (11)$$

и в дальнейшем минимизируется функционал .

$$Q(r_1, r_2) = \sum_{i=1}^n (z_i^p - z_i^s)^2 = \min \quad (12)$$

Здесь

$$z_i^p = r_1 \varphi(x_i, y_i^s) + r_2 \psi(x_i, y_i^s), \quad z_i^s = f(x_i, y_i^s) \quad (13)$$

Линейность выражения (11) позволяет найти r_1 и r_2 из условия (12) по простым формулам [9], однако эти значения не будут удовлетворять условию (2).

В самом деле, разложив функции (13) в ряды Тейлора по степеням $(y_i - y_i^s)$, с учетом равенств (10) и (11) будем для $(z_i^p - z_i^s)$ иметь

$$(z_i^p - z_i^s) = a_1 (y_i - y_i^s) + a_2 (y_i - y_i^s)^2 + a_3 (y_i - y_i^s)^3 - \dots, \quad (14)$$

где

$$a_m = (-1)^m \left[r_1 \frac{\partial^m \varphi}{\partial y^m} + r_2 \frac{\partial^m \psi}{\partial y^m} - \frac{\partial^m f}{\partial y^m} \right]_{x=x_i, y=y_i} \quad (m=1, 2, \dots)$$

Возведя обе части равенства (14) в квадрат и суммируя от $i=1$ до $i=n$, находим, что минимум левой части полученного равенства совпадает с минимумом функционала (12), но поскольку в правой его части могут встречаться отрицательные слагаемые, то ее минимум в общем случае не совпадает с минимумом функционала (2). Следовательно, определенные по линеаризованному уравнению оценки r_1 и r_2 могут служить лишь в качестве приближенных к точным (в смысле (2)) значениям [3].

К этому же выводу можно прийти, если рассматривать нелинейное уравнение вида (1) как регрессионное. Тогда, если существует линеаризующее преобразование L , которое переводит нелинейную форму в

линейную, то для того, чтобы оценки \hat{r}_1 и \hat{r}_2 , полученные методом наименьших квадратов из преобразованного уравнения регрессии, обладали оптимальными свойствами (несмещенностью, минимальной дисперсией и т. д.), необходимо, чтобы предположение об аддитивности ненаблюдавшейся случайной ошибки было справедливым для преобразованной, а не для первоначальной модели (1). Таким образом, для преобразованной модели ξ и для некоторого наблюдения y_i , соответствующего набору независимых переменных x_i , предполагается, что

$$L(y_i) = L[\xi_i(x_i; r_1, r_2)] + \varepsilon_i,$$

где случайная величина ε_i распределена независимо, со средним значением $M(\varepsilon) = 0$ и дисперсией $D(\varepsilon) = \text{const}$, что далеко не всегда выполняется (и еще реже проверяется). Между тем этот факт нельзя игнорировать без исследования аддитивности для каждого конкретного преобразования. Рассмотрим, например, уравнение (9) в предположении аддитивности случайной ошибки ε' для него и попробуем провести обратное преобразование к виду (1). Имеем

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi + \frac{r_2}{\alpha} + \varepsilon' \quad (15)$$

Подставим уравнения (8) и (3) в уравнение (15)

$$\frac{x(y-1)}{y(\alpha+x^2/y)} = \frac{r_1(x^2/y)}{\alpha+x^2/y} - \frac{r_2}{\alpha+x^2/y} + \varepsilon',$$

далее, выделив y в левую часть, получим

$$y = \frac{x(r_1x+1)}{x+r_2-\varepsilon'\alpha} + \frac{\varepsilon'x^2}{x+r_2-\varepsilon'\alpha} \quad (16)$$

Очевидно, что в уравнении (16) поправка ε' входит неаддитивным образом и, кроме того, зависит от величины x , что противоречит условию применения метода наименьших квадратов [4]. Таким образом, минимизация функционалов $\Phi(r_1, r_2)$ и $Q(r_1, r_2)$ даст различные оценки \hat{r}_1 и \hat{r}_2 .

Необходимо помнить еще об одном аспекте проблемы сравнения точности оценок, достижимых линеаризованным и прямым методом. Как уже упоминалось, эта точность связана не только с применяемым методом вычисления r_1 и r_2 , но и с погрешностью эксперимента, обусловленной статистической природой r_1 и r_2 . Применительно к методу наименьших квадратов это приводит к задаче оценивания совместной доверительной области для параметров r_1 и r_2 . Доверительный интервал для каждого отдельного параметра можно оценить, используя t -распределение Стьюдента

$$r_j - t_{1-\gamma/2} s_{\bar{v}_j} \sqrt{c_i} \leq r_j \leq r_j + t_{1-\gamma/2} s_{\bar{v}_j} \sqrt{c_i} \quad (j=1, 2),$$

где γ — уровень значимости, $s_{\bar{v}_j} = (\Phi/(n-1))^{1/2}$, а c_i — величины, обратные числу измерений x_i , если измерения равноточные. Тогда совместная доверительная область оценок параметров r_1 и r_2 задается уравнением [4]

$$\Phi_{1-\gamma} = \Phi_{\min} \left(1 + \frac{3}{n-3} F_{1-\gamma}^v \right),$$

где Φ_{\min} совпадает с $\min \Phi(r_1, r_2)$ (2), а $F_{1-\gamma}^v$ — табличное значение распределения Фишера при выбранном γ и $v = (v_1, v_2)$, где v_1, v_2 — степени свободы ($v_1=3, v_2=n-3$). Практически часто оказывается, что r_1 и r_2 — разнопорядковые величины, и если, например, при $r_1 \gg r_2$ относительная ошибка определения r_1 невелика, то ошибка определения r_2 может достигать порядка самой величины.

Численное сравнение точности оценок, доставляемых различными методами линеаризации и нелинейным методом наименьших квадратов, выполнено в работе [10].

Таким образом, применение метода наименьших квадратов для линеаризованных моделей уравнения состава сополимера дает, как правило, приближенные оценки r_1 и r_2 , не совпадающие с результатами использования метода наименьших квадратов для уравнения (1) в пределах погрешности эксперимента. Для корректного определения оценок r_1 и r_2 методом наименьших квадратов необходимо исследовать распределение случайной ошибки как для прямой модели (1), так и для линеаризованных моделей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Joshi R. M. J. Macromolec. Sci. A, 1973, v. 7, № 6, p. 1231.
2. Mayo F. R., Lewis F. M. J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, № 9, p. 1594.
3. Румянцевский Л. З. Математическая обработка результатов эксперимента. М.: Наука, 1971. 192 с.
4. Химмельблau D. Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973. 948 с.
5. Behnken D. W. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 2, p. 645.
6. Fineman M., Ross S. D. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, № 2, с. 259.
7. Езрилев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 8, с. 1670.
8. Kellen T., Tüdös F. J. Macromolec. Sci. A, 1975, v. 9, № 1, p. 1.
9. Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. Л.: Наука, 96 с.
10. McFarlane R. C., Reilly P. M., O'Driscoll K. F. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 1, p. 251.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
17.VI.1981

УДК 541.64:547.42

О МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОМ

*Фирсов В. А., Парамонов Ю. М., Артемов В. Н.,
Липская В. А.*

В литературе описано существенное влияние малых добавок эластомеров [1] и полимеров [2] на свойства сетчатых эпоксиполимеров, свидетельствующее о возможности успешной структурной модификации реактопластов с помощью каучуков и линейных полимеров.

Нами в качестве модификатора эпоксиполимеров использован полигидроксиэфир дифенилпропана и эпихоргидрина (ПГЭ) с $M_n=20\,000$. ПГЭ растворяли в эпоксидных смолах при 160–180°, смесь охлаждали до 50–80°, после чего добавляли стехиометрическое количество отвердителя. Отвердители – 3,3'-дихлор-4,4'-диамино-дифенилметан (ДХ), 4,4'-диаминодифенилсульфон, смесь ДХ и 3,3'-дихлор-4,4'-диамино-трифенилметана (диамин-304), изометилтетрагидрофталевый ангидрид – представляли собой продукты с содержанием основного вещества не менее 95%. Содержание эпоксидных групп в эпоксидацновых смолах марок ЭД-24 – 23,4%, ЭД-20 – 21,1%, в эпоксипарааминофенольной смоле УП-160 – 37,1%. Полимеры на основе указанных смол и отвердителей с добавками определенных количеств ПГЭ получали по ступенчатому режиму в интервале температур 100–160°.

Для вышеперечисленных систем выявлены общие закономерности зависимости основных свойств отвержденных эпоксиполимеров от количества введенного ПГЭ. На рис. 1 на примере эпоксиполимеров, полученных на основе УП-610 и диамина-304, показаны типичные зависимости прочностных характеристик полимеров от количества введенного модификатора. Как видно из рисунка, при небольших добавках ПГЭ (0,5–1,5 вес.ч.) наблюдается заметное повышение прочности, модуля упругости при растяжении и относительного удлинения при разрыве, что, согласно работе [3], можно интерпретировать как эффект легирования. Дальнейшее увеличение количества ПГЭ (1,5–3,0 вес. ч.) приводит к понижению указанных показателей, причем в ряде систем, как и в приводимой на рис. 1, до более низкого уровня, чем в исходной системе (без ПГЭ). При повы-