4. *Meader D., Atkins P. D. T., Happey F.* Polymer, 1978, v. 19, p. 1374.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
1.III.1982

METHOD OF PREPARATION OF SAMPLES FOR X-RAY STUDY OF ORIENTED FLAX NITRATE FIBERS

Sviridov A. F., Pertsin A. I., Sopin V. F., Marchenko G. N.

Summary

The method of preparation of cellulose nitrate samples for X-ray study is proposed including nitration of flax fibers by mixture of acids of the composition: 30% HNO_3, 63% H_2SO_4, 7% H_2O and the X-ray diagrams of these samples are given.

УДК 541(64+127)

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ НЕОБРАТИМОЙ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНОЙ РЕАКЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩЕЙСЯ ЭФФЕКТОМ «СОСЕДА», ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ ТРИАД В ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ

Олоновский А. Н., Строганов Л. Б., Ноа О. В., Платэ Н. А.

Разработан метод оценки индивидуальных кинетических констант необратимой полимераналогичной реакции первого порядка, сопровождающейся эффектом «соседа». Метод основан на минимизации суммы квадратов разностей, измеренных и рассчитанных на ЭВМ временных зависимостей концентраций триад звеньев в сополимерах – продуктах реакции. Метод реализован в виде ФОРТРАН-программ для ЭВМ БЭСМ-6. Предложена и реализована на ЭВМ методика исследования однозначности и точности оценок в зависимости от различных ограничений эксперимента. Продемонстрирована однозначность метода в разумной области абсолютных значений констант для типичных случаев проявления эффекта «соседа».

За прошедшее десятилетие были достигнуты серьезные успехи в разработке теории эффекта «соседа» в необратимой реакции функциональных групп макромолекул [1–6], позволяющей, исходя из численных значений индивидуальных кинетических констант $\mathbf{K}=\{K_0, K_1, K_2\}$ (подстрочный индекс – это число прореагировавших соседей), рассчитать такие важные характеристики сополимеров (продуктов реакции), как распределение прореагировавших (B) и непрореагировавших (A) звеньев, а также параметры функций композиционного распределения даже тогда, когда их нельзя измерить экспериментально. Это ставит индивидуальные кинетические константы в один ряд с важнейшими константами химии макромолекул, такими как константы сополимеризации и ММ. Однако если методы оценки констант сополимеризации и ММ из экспериментальных данных достаточно полно разработаны, то в случае индивидуальных кинетических констант ситуация иная. Единого корректного подхода к их оценке из данных эксперимента (методы решения обратных задач теории эффекта «соседа») пока нет. Предложен ряд разрозненных методик, ни одну из которых нельзя признать удовлетворительной, поскольку не исследованы принципиальные в данном случае вопросы влияния ошибок эксперимента на точность и однозначность оценок констант, границы применимости методик. По существу образовался разрыв между теоретическими разработками и экспериментальными исследованиями химических реакций функциональных групп макромолекул [7], заполнить который должен достаточно обоснованный метод решения обратных задач.

В соответствии с экспериментально изучаемой характеристикой полимераналогичной реакции метод расчета индивидуальных кинетических констант распадается на четыре самостоятельные обратные задачи: 1) оценка констант из временных зависимостей распределения звеньев сополимеров – продуктов реакции; 2) анализ в терминах констант зависимости распределения звеньев от состава продуктов реакции; 3) рассмотрение зависимости конверсии от времени – обратная задача кинетики полимераналогичной реакции; 4) использование для оценки констант функций композиционного распределения сополимеров продуктов.

Первая задача предполагает рассмотрение временных зависимостей любых характеристик распределения звеньев (диад, триад, тетрад..., функций распределения блоков по длинам и т. д.). Ввиду того что последовательности длиной больше трех звеньев для оценки констант пока не используются из-за экспериментальных затруд-

нений, при дальнейшем изложении мы будем оперировать исключительно с временными зависимостями концентраций триад звеньев

$$\mathbf{T}(t)=\{(\mathrm{AAA}),\ (\mathrm{AAB}),\ (\mathrm{BAB}),\ (\mathrm{ABA}),\ (\mathrm{BBA}),\ (\mathrm{BBB})\}$$

(T_i – концентрации соответствующих триад в полимерной цепи), являющимися пока самым богатым источником информации о реакциях функциональных групп макромолекул.

В настоящей работе делается попытка представить достаточно общий подход к оценке индивидуальных констант из данных по распределению триад звеньев, реализовать его в виде программ для ЭВМ, а также исследовать его однозначность, точность и границы применимости в зависимости от ошибок эксперимента, конверсий и других ограничений.

Решением аналогичных задач занимались Клеспер [8] и Бауэр [9]. В литературе описан подход Клеспера [8], который заключается в расчете индивидуальных кинетических констант, наилучшим образом удовлетворяющих дифференциальным уравнениям модели эффекта «соседа», записанным в виде временных зависимостей концентраций диад

$$\begin{aligned}\frac{d(\mathrm{AA})}{dt}&=-K_0(\mathrm{AAA})-K_1(\mathrm{AAB})\\ \frac{d(\mathrm{AB})}{dt}&=2K_0(\mathrm{AAA})-2K_2(\mathrm{BAB})\\ \frac{d(\mathrm{BB})}{dt}&=K_1(\mathrm{AAB})+2K_2(\mathrm{BAB}),\end{aligned}\qquad(1)$$

которые получают из экспериментальных данных по триадам с помощью хорошо известных [10] соотношений

$$\begin{aligned}(\mathrm{AA})&=(\mathrm{AAA})+1/2\ (\mathrm{AAB})\\ (\mathrm{AB})&=(\mathrm{AAB})+2\ (\mathrm{BAB})=(\mathrm{ABB})+2\ (\mathrm{ABA})\\ (\mathrm{BB})&=(\mathrm{BBB})+1/2\ (\mathrm{ABB})\end{aligned}\qquad(2)$$

После проведения графического дифференцирования зависимостей концентраций диад от времени задача расчета индивидуальных кинетических констант сводится к решению линейной относительно K_0, K_1, K_2 системы алгебраических уравнений. Это делается также графически, совершенно аналогично широко использовавшемуся в ранних работах по сополимеризации методу пересечений Майо – Льюиса. Метод привлекает наглядностью и простотой реализации. Применение метода при исследовании гидролиза синдиотактического ПММА [8], характеризуемого высокой точностью измерения концентрации триад и большим общим объемом эксперимента, приводит к надежным оценкам констант. К сожалению, границы применимости подхода не исследованы.

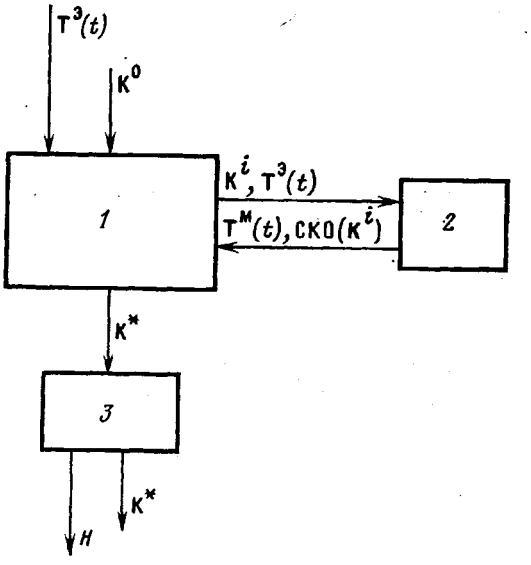
Использование же метода при недостаточно высокой точности эксперимента и малом общем количестве информации может привести не только к низкой точности оценок констант, но и просто к бессмысленным результатам из-за использования грубой, трудно формализуемой операции графического дифференцирования. По нашему мнению, основной областью такого подхода должен быть расчет начальных приближений индивидуальных кинетических констант для более корректных расчетных методик.

Метод Бауэра [9] позволяет оценить константы для одной временной точки, исходя из равенства измеренных и рассчитанных концентраций триад с центральным непрореагировавшим звеном (AAA), (AAB), (BAB) на ЭВМ. Метод имеет ряд серьезных недостатков. Прежде всего из-за расчетных трудностей в нем просто отбрасывается половина информации, получаемой в эксперименте (концентрации триад с центральными прореагировавшими звеньями (BBB), (BBA), (ABA)). Он совершенно не приспособлен для обработки большого количества экспериментальной информации и может быть использован разве что для самой грубой, предварительной оценки констант. Таким образом, ни подход Клеспера, ни тем более методику, предлагаемую Бауэром, нельзя признать удовлетворительной.

Предлагаемый нами подход заключается в поиске набора индивидуальных кинетических констант $(\mathbf{K})^*$, минимизирующего сумму квадратов отклонений (СКО) экспериментально измеренных $T_j^э(t)$ и модельных $T_j^м(t, \mathbf{K})$ концентраций триад

$$\mathbf{K}^*:\min_{\mathbf{K}}\mathrm{СКО}(\mathbf{K});\qquad \mathrm{СКО}(\mathbf{K})=\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{6}[T_j^э(t_i)-T_j^м(t_i,\mathbf{K})]^2\qquad(3)$$

Выбор критерия близости модели и эксперимента в виде суммы квадратов обусловлен как рядом преимуществ оценок наименьших квадратов с точки зрения статистики, так и возможностью воспользоваться хорошо разработанным аппаратом метода наименьших квадратов для расчета погрешностей и корреляционных пара-



Блок-схема алгоритма оценки индивидуальных кинетических констант из экспериментальных данных по распределению триад звеньев в продуктах реакций: *1* – блок поиска минимума СКО (К), *2* – блок решения прямой задачи, *3* – блок статистической обработки

метров оценок констант [11]. Практическая реализация такого подхода включает разработку алгоритма решения прямой задачи – моделирования временных зависимостей концентраций триад $T_j^{\text{м}}(t, \text{К})$, разработку алгоритма поиска минимума СКО (К), а также алгоритма расчета погрешностей оценок и корреляционных параметров (рисунок).

Алгоритм решения прямой задачи. Для моделирования временных зависимостей концентраций триад в ходе необратимой полимераналогичной реакции первого порядка с эффектом «соседа» использовали систему шести дифференциальных уравнений [1, 5]

$$\frac{d(\text{A})}{dt} = -K_2(\text{A}) + 2(K_2-K_1)(\text{AA}) + (2K_1-K_0-K_2)(\text{AAA})$$

$$\frac{d(\text{AA})}{dt} = -2K_1(\text{AA}) - 2(K_0-K_1)(\text{AAA})$$

$$\frac{d(\text{AAA})}{dt} = -(2K_1+K_0)(\text{AAA}) - 2(K_1-K_0)\cdot\frac{(\text{AAAA})_0}{(\text{AAA})_0}(\text{AAA})e^{-K_0t}$$

$$\frac{d(\text{AXA})}{dt} = -2K_2(\text{AXA}) + 2(K_2-K_1)(\text{AXAA}) + 2(K_2-K_1)(\text{AAA}) - \\ -2(K_2-2K_1+K_0)\frac{(\text{AAAA})_0}{(\text{AAA})_0}(\text{AAA})e^{-K_0t} \qquad (4)$$

$$\frac{d(\text{AXAA})}{dt} = -(2K_1+K_2)(\text{AXAA}) + (K_1-K_0)\frac{(\text{AXAAA})_0}{(\text{AXAA})_0}(\text{AXAA})e^{-K_0t} + \\ +(K_2-K_0)\cdot\frac{(\text{AAAA})_0}{(\text{AAA})_0}(\text{AAA})e^{-K_0t} + \\ +(K_2-K_1)(\text{AAXAA}) - (K_2-2K_1+K_0)\frac{(\text{AAAAA})_0}{(\text{AAA})_0}(\text{AAA})e^{-2K_0t}$$

$$\frac{d(\text{AAXAA})}{dt} = -4K_1(\text{AAXAA}) + 2(K_1-K_0)\frac{(\text{AAXAAA})_0}{(\text{AAXAA})_0}(\text{AAXAA})e^{-K_0t} + \\ +2(K_1-K_0)\frac{(\text{AAAAA})_0}{(\text{AAA})_0}(\text{AAA})e^{-2K_0t},$$

где (X... У) – концентрация (в мольных долях) последовательности X... У, $(A_jXA_j) = (A_{i+j+1}) + \frac{(A_iBA_j)}{2}$, $(X...У)_0$ – концентрация последовательности X... У в момент времени $t=0$. Для получения концентраций триад необходимо воспользоваться следующими формулами:

$$(AAB)=2((AA)-(AAA))$$

$$(AB)=2((A)-(AA))$$

$$(ABA)=(AXA)-(AAA)$$

$$(ABB)=(AB)-2(ABA)$$

$$(BAB)=(ABA)+1/2(BBA)-1/2(BAA)$$

$$(BBB)=1-(AAA)-1/2(AAB)-1/2(BBA)-(ABA)-(BAB)$$

Интегрировали численно методом Рунге – Кутта – Фельдберга четвертого-пятого порядков с автоматическим выбором шага [12]. Входными параметрами программы являются значения индивидуальных кинетических констант, значения концентраций пентад в исходном продукте (в случае, если исходный продукт – сополимер), а также точность интегрирования, которая поддерживалась в пределах шести-семи значащих цифр.

Алгоритм минимизации. Для поиска минимума СКО (**K**) использовали метод линеаризации [13], в котором зависимость $T_j(t, \mathbf{K})$ в точке $\mathbf{K}^0$ аппроксимируется линейной зависимостью

$$T_j(t, \mathbf{K}) \approx T_j(t, \mathbf{K}^0) + \sum_{i=0}^{2} \frac{\partial T_j(t, \mathbf{K}^0)}{\partial K_i} \Delta K_i \tag{5}$$

Учет необходимых условий экстремума ∂СКО(**K**)$/\partial K_i=0$ приводит к системе уравнений для вычисления поправок

$$\Delta\mathbf{K} = (GG^{\mathrm{T}})^{-1}\mathrm{grad}\,\text{СКО}(\mathbf{K}), \tag{6}$$

$$\text{где } G = \begin{pmatrix} \frac{\partial T_1(t_1)}{\partial K_0} & \frac{\partial T_2(t_1)}{\partial K_0} & \dots & \frac{\partial T_6(t_1)}{\partial K_0} & \dots & \frac{\partial T_6(t_N)}{\partial K_0} \\ \frac{\partial T_1(t_1)}{\partial K_2} & & \dots & & & \frac{\partial T_6(t_N)}{\partial K_2} \end{pmatrix},$$

которые при точном выполнении условия (5) давали бы непосредственно значения индивидуальных кинетических констант ($\mathbf{K}^1=\mathbf{K}^0+\Delta\mathbf{K}$), минимизирующие СКО (линейный метод наименьших квадратов). Поскольку разложение (5) не выполняется точно, поправки $\Delta\mathbf{K}$ лишь приближают $\mathbf{K}^1$ к минимуму в сравнении с $\mathbf{K}^0$, что позволяет построить итерационный процесс движения к минимуму,

$$\mathbf{K}^{i+1}=\mathbf{K}^i+h_0\Delta\mathbf{K}, \tag{7}$$

на каждом шаге которого вычисляются поправки $\Delta\mathbf{K}$ (уравнение (6)), а оптимальная длина шага h_0 в направлении $\Delta\mathbf{K}$ находится одномерной минимизацией СКО (**K**) в направлении $\Delta\mathbf{K}$

$$h_0 : \min_{0\leq h\leq 1} \text{СКО}\ (\mathbf{K}^i+h\Delta\mathbf{K}) \tag{8}$$

Процесс ведется до тех пор, пока поправки не станут достаточно малыми (например, $\Delta K_i<10^{-7}$). При конкретной реализации итерационного процесса (7), (8) на ФОРТРАНЕ для ЭВМ БЭСМ-6 использовали алгоритмы линейной алгебры из работы [14] и одномерной минимизации из работы [12]. Частные производные (6) вычисляли согласно

$$\frac{\partial T_j}{\partial K_i} \approx \frac{T_j(K_i+\delta_i)-T_j(K_i)}{\delta_i}, \qquad \delta_i=\delta_0 K_i \tag{9}$$

Численные эксперименты показали, что устойчивость и скорость сходимости алгоритма практически не зависят от δ_0 в интервале 10^{-3}–10^{-6}.

Статистическая обработка. Использование при минимизации СКО (**K**) метода линеаризации позволяет просто организовать статистическую обработку оценок индивидуальных кинетических констант в точке минимума $\mathbf{K}^*$, поскольку матрица $(GG^{\mathrm{T}})^{-1}$ (выражение (6)) с точностью до множителя совпадает с дисперсионной матрицей оценок индивидуальных кинетических констант [11],

$$H = \frac{\text{СКО}(\mathbf{K}^*)}{N-3}(GG^{\mathrm{T}})^{-1}, \tag{10}$$

диагональные элементы которой $s_i = h_{ii}$ представляют собой дисперсии оценок констант, а недиагональные h_{ij} просто связаны с коэффициентами корреляции K_i и K_j

$$r_{ij} = \frac{h_{ij}}{\sqrt{h_{ii} h_{jj}}}$$

Методика исследования однозначности и точности решения обратной задачи. Сложная структура уравнений, описывающих эффект «соседа», выражается в ряде случаев в практически одинаковых зависимостях между экспериментально измеряемыми параметрами процесса при существенно различающихся наборах индивидуальных кинетических констант. При решении обратных задач это приводит либо к неоднозначности оценок констант (несколько наборов индивидуальных кинетических констант удовлетворительно описывают одни и те же экспериментальные данные), либо к очень низкой точности их, несмотря на высокую точность экспериментальных данных. Поэтому чрезвычайно важно знать границы разумного использования того или иного метода решения обратной задачи с точки зрения точности и однозначности оценки констант при конкретных экспериментальных ограничениях (**O** — параметры, описывающие эти ограничения). В нашем случае такими ограничениями могут быть ограничения конверсии, получающиеся из-за невозможности бесконечно долго наблюдать за процессом. Ограничения точности анализа триад включают конечные ошибки измерения и различные функции распределения ошибок и потери точности при решении обратной задачи ЯМР-спектроскопии или другого метода, используемого для измерения $\mathbf{T}^{э}(t)$ и т. д.

Для изучения влияния различных ограничений **O** на оценки констант мы использовали возможность рассчитать на ЭВМ точные модели зависимостей $\mathbf{T}^{мэ}(t, \mathbf{K}^{т}, \mathbf{O})$, которые получились бы при проведении эксперимента с ограничениями **O** для полимерной системы, характеризуемой точными значениями индивидуальных констант $\mathbf{K}^{т}$. Использование таких «модельных экспериментальных» зависимостей в качестве входной информации программ, реализующих исследуемый метод решения обратной задачи, приводит к оценкам констант $\mathbf{K}^{*}$, вообще говоря, отличным от точных значений $\mathbf{K}^{т}$. Ясно, что различия между $\mathbf{K}^{т}$ и $\mathbf{K}^{*}$ обусловлены лишь введенными ограничениями эксперимента **O**, и именно рассмотрение этих различий должно определять область разумного решения обратной задачи.

Расчет модели эксперимента $\mathbf{T}^{мэ}(t, \mathbf{K}, \mathbf{O})$ осуществлялся добавлением к уравнениям прямой задачи (4) уравнений, описывающих соответствующие ограничения эксперимента. Например, ограничение конверсии значением $(\mathbf{A})_{макс}$ достигается введением в задачу (4) условия $(\mathbf{A}) \leqslant (\mathbf{A})_{макс}$. Ограничение точности эксперимента, характеризуемого нормально распределенной погрешностью с дисперсией s^2 моделируется введением в задачу (4) условия

$$\mathbf{T}^{мэ}(t, \mathbf{K}, s^2) = \mathbf{T}(t, \mathbf{K}) + N(0, s^2), \tag{12}$$

где $N(0, s^2)$ — нормально распределенное псевдослучайное число с нулевым математическим ожиданием и с дисперсией s^2, реализованное программно с применением RANNOR [15].

Однозначность методики. В рамках подхода минимизации суммы квадратов (3) неоднозначность решения обратной задачи выражается в наличии на поверхности СКО (**K**) нескольких минимумов, близких по глубине. При этом возникают существенные трудности в организации алгоритма поиска, который должен «уметь» найти все минимумы, и при статистической обработке. Дело в том, что при близких глубинах локальных минимумов выбор статистически более значимого требует проведения дополнительного эксперимента [16]. Для изучения поверхности СКО (**K**) с точки зрения наличия нескольких минимумов использовали метод [17], заключающийся в проведении процесса минимизации из достаточно большого числа (15–20) начальных точек $\mathbf{K}^{0}$, охватывающих область разумных значений констант. Таким способом нами было исследовано пять различных поверхностей СКО (**K**), соответствующих типовым случаям проявления эффекта «соседа»: $\mathbf{K}_1 = (10^{-1}; 10^{-2}; 10^{-3}$ мин$^{-1})$ — сильное замедление; $\mathbf{K}_2 = (0{,}4; 0{,}2; 0{,}1)$ — слабое замедление; $\mathbf{K}_3 = (0{,}1; 0{,}1; 0{,}1)$ — отсутствие эффекта «соседа»; $\mathbf{K}_4 = (0{,}1; 0{,}2; 0{,}4)$ — слабое ускорение; $\mathbf{K}_5 = (10^{-3}; 10^{-2}; 10^{-1})$ — сильное ускорение. Масштаб абсолютных значений констант выбирали, исходя из разумного времени наблюдения за процессом (от нескольких минут до нескольких суток). Во всех исследованных случаях был обнаружен лишь один минимум $\mathbf{K}_i^{*}$ (с точностью, определяемой машинной арифметикой), совпадающий с $\mathbf{K}_i$, что позволяет сделать заключение об однозначности метода оценки констант в исследованной нами области.

Влияние погрешности эксперимента и ограниченной конверсии на точность оценки индивидуальных кинетических констант. Исследование влияния погрешности эксперимента и ограниченной конверсии на точность оценки констант представляет наибольший интерес для химика-экспериментатора, поскольку позволяет заранее (до проведения эксперимента) понять, может ли метод при реальной величине экспериментальной ошибки привести к удовлетворительным по точности оценкам констант.

Такое исследование было проведено для типичных случаев, характеризуемых наборами индивидуальных кинетических констант $\mathbf{K}_1$—$\mathbf{K}_5$. Ограниченная точность эксперимента моделировалась на ЭВМ, как это описано выше (условие (12)) в интервале дисперсий $2{,}5 \cdot 10^{-3}$–$0{,}04$. Для большей наглядности описания точности

эксперимента дисперсией параллельно ей использовали значения доверительного интервала τ с вероятностью попадания 0,95 ($\tau=2s$ при нормальном распределении ошибок эксперимента). Поскольку значения концентраций триад изменяются от 0 до 1, ошибке измерения τ в % ($T_j \pm \tau \cdot 10^{-2}$) соответствует доверительный интервал $\tau \cdot 10^{-2}$, среднеквадратичная ошибка $s=1/2\,\tau \cdot 10^{-2}$ и дисперсия $s^2=1/4\,\tau \cdot 10^{-4}$. По такой условной шкале исследованный нами интервал дисперсий соответствует ошибке эксперимента от 1 до 40%. Для отбраковки случайных выбросов среднеквадратичные отклонения оценок констант s_{kt}, рассчитанные в блоке статистической обработки, усреднялись по 10 реализациям $\mathbf{T}^{мэ}(t, \mathbf{K}, s^2)$, отвечающим разным наборам псевдослучайных ошибок $N(0, s^2)$ (условие (12)). Результаты таких расчетов для $\tau=10\%$

Погрешности оценок индивидуальных кинетических констант для типичных проявлений эффекта «соседа»
(20 измерений, конверсия 0,9, ошибка эксперимента 10%)

τ	K_5	K_4	K_3	K_2	K_1
τ_{k_0}	25	19	21	26	20
τ_{k_1}	34	40	42	50	48
τ_{k_2}	650	60	28	18	14

и конверсии 0,9 иллюстрирует таблица, в которой приведены среднеквадратичные отклонения оценок индивидуальных кинетических констант, выраженные в шкале τ, по отношению к численным значениям оценок констант

$$\tau_{k_i}=2s_{k_i}/K_i^* \cdot 10^2 \qquad (13)$$

Суммируя результаты численных экспериментов для различных погрешностей, можно заключить, что погрешности оценок констант составляют в благоприятных условиях 20–30% при точности эксперимента 3–5%. Благоприятные условия – замедление или слабое ускорение при достаточно широком интервале исследованных конверсий. При сильных ускорениях и конверсиях <70% ошибка определения K_2 резко возрастает и достигает 500% и более при той же точности эксперимента 3–5%.

По-видимому, нереально (да и не разумно) при разработке и исследовании эффективности метода решения обратной задачи пытаться получить детальную информацию о влиянии ограничений эксперимента на значения оценок индивидуальных кинетических констант. Важно, что предлагаемый подход позволяет по-новому подойти к подготовке экспериментальной работы. Действительно, задавшись хотя бы приблизительно условиями эксперимента и его точностью, можно, используя описанные выше программы в предполагаемой области констант, рассчитать ряд модельных экспериментальных зависимостей $\mathbf{T}^{мэ}(t, \mathbf{K}, \mathbf{O})$, решить обратные задачи и узнать, сравнивая $\mathbf{K}$ и $\mathbf{K}^*$, на какую точность оценок констант можно рассчитывать в данном случае.

Таким образом, в работе предложен и реализован в виде программ на ФОРТРАНЕ метод оценки индивидуальных кинетических констант, основанный на минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных временных зависимостей триад звеньев сополимеров – продуктов от модельных, рассчитанных по точным дифференциальным уравнениям, описывающим эффект «соседа».

Продемонстрирована однозначность метода в области разумных абсолютных значений констант для типичных случаев проявления эффекта «соседа».

Предложена и реализована в виде программ на ФОРТРАНЕ методика исследования точности оценок в зависимости от различных ограничений эксперимента и исследована точность оценки констант в зависимости от ошибок эксперимента и предельных конверсий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ноа О. В., Тоом А. Л., Васильев Н. Б., Литманович А. Д., Платэ Н. А.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 877.
2. *Ноа О. В., Тоом А. Л., Васильев Н. Б., Литманович А. Д., Платэ Н. А.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 412.
3. *Klesper E., Gronski W., Barth V.* Makromolek. Chem., 1971, B. 150, № 3, S. 223.
4. *Klesper E., Johnsen A., Gronski W.* Makromolek. Chem., 1972, B. 160, № 2, S. 167.
5. *Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В.* Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. 256 с.
6. *Platé N. A., Noah O. V., Stroganov L. B.* In: Macromolecules. Main Lectures Presented at the 27th International Symposium on Macromolecules Strasbourg/Ed. Benoit H., Rempp P. Oxford – N. Y.: Pergamon Press, 1982, p. 65.
7. *Сикорский Р.* Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Ташкент, 1978.

8. *Klesper E., Barth V.* Polymer, 1976, v. 17, № 9, p. 787.
9. *Bauer B. J.* Macromolecules, 1979, v. 12, № 4, p. 704.
10. *Бови Ф. А.* ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977. 456 с.
11. *Бард Й.* Нелинейное оценивание параметров. М.: Статистика, 1979. 349 с.
12. *Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. 279 с.
13. *Соколов С. Н., Силин И. Н.* Нахождение минимумов функционалов методом линеаризации. Дубна, 1961. 18 с. (Препринт/Объед. ин-т ядер. исслед.: Д 810).
14. *Уилкинсон, Райнш.* Справочник алгоритмов на языке АЛГОЛ (линейная алгебра). М.: Машиностроение, 1976. 389 с.
15. Дополнение к подробному описанию библиотеки СП на ФОРТРАНе для БЭСМ-6. М.: ОНТИ ВЦ МГУ, 1971. 164 с.
16. *Федоров В. В.* Теория оптимального эксперимента (планирование регрессионных экспериментов). М.: Наука, 1978. 312 с.
17. *Калиткин Н. Н.* Численные методы. М.: Наука, 1978. 512 с.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16.IV.1982

METHOD OF EVALUATION OF KINETIC CONSTANTS OF IRREVERSIBLE POLYMERANALOGOUS REACTION WITH NEIGHBORING GROUPS EFFECT FROM EXPERIMENTAL DATA ABOUT TRIADS DISTRIBUTION IN REACTION PRODUCTS

Olonovskii A. N., Stroganov L. B., Noah O. V., Platè N. A.

Summary

The method of evaluation of individual kinetic constants of irreversible polymeranalogous reaction of the first order with neighboring groups effect has been worked out. The method is based on minimization of the sum of squares of differences between measured and calculated time dependences of concentrations of triads of units in copolymers being the intermediate products of the reaction. The method is realized in the form of FORTRAN-programs for BESM-6 computer. The technique of the study of unambiguity and accuracy of evaluations for various limitations of experiment is proposed and realized. The unambiguity of the method in the reasonable region of absolute values of constants for typical cases of neighboring groups effect is demonstrated.