

**МЕТОДИКА ОЦЕНКИ С ПОМОЩЬЮ МАЛЫХ ЭВМ  
КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНОЙ РЕАКЦИИ  
ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ  
ТРИАД ЗВЕНЬЕВ В ЦЕПЯХ**

**Олоновский А. Н., Стrogанов 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 отклонений измеренных временных зависимостей концентраций триад звеньев в сополимерах – продуктах реакции от рассчитанных на ЭВМ. Метод реализован на программируемом калькуляторе. Продемонстрировано влияние точности численного интегрирования системы дифференциальных кинетических уравнений на однозначность оценок констант.

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 ( $k = \{k_0, k_1, k_2\}$ , нижний индекс – число прореагировавших соседей), рассчитать любые характеристики распределения прореагировавших В-звеньев и непрореагировавших А-звеньев в сополимерах – продуктах реакции.

Меньших успехов удалось добиться в решении обратных задач, а именно в определении численных значений индивидуальных кинетических констант по экспериментальным данным о распределении звеньев. В работе [7] мы провели анализ описанных в литературе методов решения таких задач и, продемонстрировав их недостаточность, предложили расчетную методику, основанную на минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных  $T^e(t)$  и модельных  $T^m(t, k)$  временных зависимостей концентраций триад звеньев А и В ( $T = \{(AAA), (AAB), (BAB), (ABA), (BBA), (BBB)\}$  ((AAA), (AAB) и т. д. – концентрации соответствующих триад в цепи макромолекулы).

Методика [7] задумана как «эталонная». В ней используется численное интегрирование системы точных дифференциальных уравнений модели с автоматическим выбором шага интегрирования, обеспечивающим высокую точность интегрирования в сочетании с эффективным алгоритмом минимизации.

Для широкого использования в химических лабораториях как сама методика [7], так и используемая в ней техника (ЭВМ БЭСМ-6) слишком громоздки. Для практических целей было бы полезно применять малые, доступные ЭВМ типа настольных программируемых калькуляторов, например, отечественные 15 ВСМ-5 и ДЗ-28. Правда, специфика этих машин, заключающаяся в малом объеме оперативной памяти и низком быстродействии, делает совершенно бесперспективным перенесение на такие ЭВМ алгоритмов, ориентированных на большие машины. Для этого необходимы методы, специально разработанные для малых машин, использующие простые приближенные системы дифференциальных уравнений, упрощенные алгоритмы интегрирования и минимизации.

Систематическое же сравнение результатов приближенных методик с эталонными позволяет установить точные границы применимости приближений и выбрать схему расчета, обеспечивающую необходимую точность.

Цель настоящего исследования – разработка такой приближенной методики оценки индивидуальных констант для малых ЭВМ.

**Описание упрощенного подхода.** В методике использована система дифференциальных уравнений для В-приближения, для которого сравнение с точными расчетами, проведенное в работе [1], демонстрирует весьма незначительную разницу для случая сильных ускорений ( $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$ ) и практически полное совпадение для замедлений и слабых ускорений

$$\begin{aligned}
 \frac{d(AAA)}{dt} &= -k_0(AAA) - 2(AAA)F \\
 \frac{d(AAB)}{dt} &= -k_1(AAB) - [(AAB) - 2(AAA)]F \\
 \frac{d(BAB)}{dt} &= -K_2(BAB) + (AAB)F \\
 F &= \frac{2k_0(AAA) + k_1(AAB)}{2(AAA) + (AAB)} \\
 \frac{d(ABA)}{dt} &= k_0(AAA) - 2(ABA) \frac{2k_2(BAB) + k_1(AAB)}{(AAB) + 2(BAB)}
 \end{aligned} \tag{1}$$

$$(BBA) = 2(BAB) + (AAB) - 2(ABA)$$

$$(BBB) = 1 - (AAA) - 0.5(AAB) - 0.5(BBA) - (BAB) - (ABA)$$

Для интегрирования системы (1) применяли простейший метод Рунге – Кутта третьего порядка с постоянным шагом [8]. Минимум суммы квадратов отклонений (СКО) модели от эксперимента

$$\text{СКО}(k) = \sum_{i=1}^N \{ [(AAA)_{i^0} - (AAA)_{i^M}]^2 + [(AAB)_{i^0} - (AAB)_{i^M}]^2 + \\ + [(ABA)_{i^0} - (ABA)_{i^M}]^2 + [(BBA)_{i^0} - (BBA)_{i^M}]^2 + [(BAB)_{i^0} - (BAB)_{i^M}]^2 + \\ + [(BBB)_{i^0} - (BBB)_{i^M}]^2 \} \quad (2)$$

находили с помощью алгоритма, представляющего собой предельно упрощенный координатный спуск [9]. Начальные значения индивидуальных кинетических констант и начальные шаги по константам задаются исследователем. В процессе минимизации шаги уменьшаются до тех пор, пока они станут меньше некоторой заданной величины. Возможность использования этого простого алгоритма минимизации связана в первую очередь с отсутствием на поверхности СКО ( $k$ ) локальных минимумов, установленным в работе [7].

**Сравнение с результатами «эталонного» метода.** Проверка влияния сделанных упрощений на эффективность работы алгоритма показала, что упрощенное интегрирование – наилучшее «узкое место» приближенного подхода, из-за которого может возникнуть неоднозначность решения. Например, для исходных данных, точно соответствующих набору констант  $k = \{0.4, 0.2, 0.1\}$  поверхность СКО ( $k$ ) при использовании упрощенного интегрирования имеет два минимума:  $k = \{0.3999, 0.2000, 0.1000\}$  и  $k = \{2.6043, 0.2382, 0.1023\}$ . Детальный разбор таких, на первый взгляд, «загадочных» ситуаций показывает, что неоднозначность связана с существенным различием в величинах шага интегрирования, необходимых для обеспечения разумной точности расчета при сильных изменениях численных значений индивидуальных кинетических констант. Алгоритм поиска, изменяющий значения констант, не изменяет шаг интегрирования, что приводит в ряде случаев к возникновению ложных минимумов, лежащих в области больших ошибок интегрирования. Оказалось, что для преодоления этого затруднения достаточно в алгоритме поиска при изменении значений индивидуальных кинетических констант изменять и шаг интегрирования  $h$  обратно пропорционально изменению максимальной константы (3)

$$\frac{h_i}{h_0} = \frac{\max(k_0^0, k_1^0, k_2^0)}{\max(k_0^i, k_1^i, k_2^i)} \quad (3)$$

В остальном численные эксперименты по сравнению упрощенного подхода с «эталонным» позволяют установить, что погрешности, возникающие при работе упрощенной методики, во всех практически важных случаях не существенны. Так, для очень «неблагоприятного» случая ( $k = \{0.001, 0.5, 1.0\}$  – сильное ускорение) различие между оценками констант  $k^*$ , полученными по упрощенной методике, и  $k^{**}$ , полученными «эталонным» методом [7], значительно меньше ошибки, вносимой погрешностями эксперимента ( $k^{**} = \{0.0100, 0.5000, 0.9999\}$ ,  $k^* = \{0.0100, 0.4999, 0.9958\}$ ).

**Реализация на ЭВМ.** Упрощенная методика оценки индивидуальных кинетических констант по экспериментальным временными зависимостям концентраций триад звеньев А и В реализована в виде программы на настольном программируемом калькуляторе 15 ВСМ-5 (объем оперативной памяти 1 кбайт, быстродействие 300 операций в секунду). Из-за недостаточного объема оперативной памяти программа состоит из трех блоков, хранящихся на магнитной ленте и поочередно переписываемых в оперативную память. Первый блок осуществляет подготовку памяти и «упаковку» трехразрядных десятичных чисел (данных эксперимента) по четыре в 12-разрядный числовой регистр памяти, второй – поиск «наилучших» значений констант, третий – статистическую обработку оценок индивидуальных кинетических констант и расчет дисперсионной матрицы констант [7]. Время работы программы зависит от числа экспериментальных точек и составляет 8–12 ч. Единственным практически важным ограничением является невозможность обрабатывать одновременно данные, содержащие больше 30 экспериментально измеренных концентраций триад звеньев.

Таким образом, описанный выше упрощенный метод оценки индивидуальных кинетических констант полимераналогичной реакции по экспериментальным данным о распределении триад звеньев, реализованный на отечественном настольном программируемом калькуляторе 15 ВСМ-5, приводит к величинам оценок, практически не отличающимся от тех, которые получаются при использовании точного метода [7].

## ЛИТЕРАТУРА

- Ноа О. В., Тоом А. Л., Васильев Н. Б., Литманович А. Д., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 877.
- 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, C. 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 27<sup>th</sup> Internat. Symp. on Macromolecules Strasbourg/Ed. Renoit H., Rempp P. Oxford-N. Y.: Pergamon Press, 1982, p. 65.
7. Олоновский А. Н., Строганов Л. Б., Ноа О. В., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 887.
8. Бахвалов Н. С. Численные методы. М.: Наука, 1975. 632 с.
9. Розенброк Х., Стори С. Вычислительные методы для инженеров-химиков. М.: Мир, 1968. 443 с.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
10.III.1983

**TECHNIQUE OF EVALUATION WITH THE AID OF MINI-COMPUTERS  
OF KINETIC CONSTANTS OF POLYMERANALOGOUS REACTIONS  
FROM EXPERIMENTAL DATA ON TRIADS OF UNITS DISTRIBUTION**

*Olonovskii A. N., Stroganov L. B., Noah O. V.,  
Platé N. A.*

**S u m m a r y**

The technique of evaluation of individual kinetic constants of irreversible polymeranalogous reaction of the first order accompanied by neighboring groups effect is proposed. The method is based on minimization of the sum of squares of deviations of measured time dependences of concentrations of triads of units in copolymers – reaction products from ones calculated with computer. The method is realized in programmed calculator. The influence of the accuracy of numerical integration of the system of differential kinetic equations on unambiguity of constants estimation is demonstrated.