

УДК 541(64+127)

**ОЦЕНКА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ
ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО КИНЕТИКЕ
ПОЛИМЕРАНОАЛОГИЧНОЙ РЕАКЦИИ**

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 экспериментальных и рассчитанных на ЭВМ кинетических данных. Продемонстрирована неоднозначность метода и предложен алгоритм оценки всех наборов констант, соответствующих эксперименту. Метод реализован в виде ФОРТРАН-программ для ЭВМ БЭСМ-6. Выделены области однозначности метода в зависимости от точности эксперимента.

Серьезным успехом теории эффекта «соседа» в описании необратимой реакции функциональных групп макромолекул [1–5] является возможность рассчитать любые характеристики распределения прореагировавших (\bar{B}) и непрореагировавших (\bar{A}) звеньев в сополимерах-продуктах реакции, исходя из численных значений индивидуальных кинетических констант ($k = \{k_0, k_1, k_2\}$; нижний индекс – число прореагировавших соседей).

Существенно скромнее успехи в решении обратных задач – определении численных значений индивидуальных кинетических констант по данным эксперимента. Разработаны и исследованы лишь методики оценки констант из данных по временным зависимостям концентраций триад звеньев [6, 7].

В то же время наиболее общим и самым доступным источником информации о константах, безусловно, являются экспериментальные данные по кинетике реакции – временные зависимости концентраций непрореагировавших звеньев. Надежных методик, позволяющих использовать для оценки констант кинетические данные, пока нет. Связано это в первую очередь с неоднозначностью решения обратной задачи кинетики: кинетическая кривая может быть удовлетворительно описана различными наборами индивидуальных кинетических констант [8, 9].

В настоящей работе сделана попытка исследовать возникающую неоднозначность и построить алгоритм определения различных наборов констант, удовлетворительно описывающих данные эксперимента.

Формулировка задачи. В рамках подхода наименьших квадратов [10] задача расчета «наилучших» оценок констант k^* сводится к поиску минимума суммы квадратов отклонений (СКО) модельной кинетической кривой $A_m(k, t)$ от экспериментальной $A_e(t)$ как функции индивидуальных кинетических констант k .

$$\text{СКО}(k) = \sum_{i=1}^N [A_m(k, t_i) - A_e(t_i)]^2, \quad (1)$$

где N – число экспериментальных точек.

$$k^*: \min_k \text{СКО}(k) \quad (2)$$

Реализация такого подхода включает разработку алгоритма решения прямой задачи — моделирования кинетики процесса $A_m(k, t)$ — и построение алгоритмов поиска минимума СКО (k), расчета погрешностей и корреляционных параметров оценок констант.

Для расчета модельной зависимости $A_m(k, t)$ использовали систему дифференциальных уравнений [5]

$$\begin{aligned}\frac{d(A)}{dt} &= -k_2(A) + 2(k_2 - k_1)(AA) + (2k_1 - k_0 - k_2)(AAA) \\ \frac{d(AA)}{dt} &= -2k_1(AA) - 2(k_0 - k_1)(AAA) \\ \frac{d(AAA)}{dt} &= [2k_1 + k_0 + A_0(k_0 - k_1)e^{-k_0 t}](AAA),\end{aligned}\quad (3)$$

где (A) , (AA) и (AAA) — мольные доли соответствующих последовательностей непрореагировавших звеньев; A_0 — доля непрореагировавших звеньев в момент времени $t=0$.

Численное интегрирование этой системы проводили методом Рунге — Кutta — Фельдберга [11] с автоматическим поддержанием точности интегрирования (шесть — семь значащих цифр).

Структура системы (3) позволяет рассматривать константу k_0 в качестве масштаба времени (подстановка $t=k_0 t$ не меняет вид системы), а относительные константы

$$k' = \frac{k_1}{k_0}, \quad k'' = \frac{k_2}{k_0} \quad (4)$$

в качестве собственно характеристик эффекта соседа.

При анализе неоднозначности можно использовать аналитическое выражение для площади $S(k)$, заключенной между кинетической кривой и временной осью, полученное из аналитического решения системы (3) в виде неполных γ -функций [5] и разложения их в ряды [12]

$$\begin{aligned}S(k) &= \int_0^\infty A(k, t) dt \\ S(k) &= \frac{1}{K_0} S^*(k', k'') = \frac{1}{k_0} \frac{A_0}{k' k''} \left\{ A_0(k'' - k') + k' + \right. \\ &\quad \left. + A_0^2(k' k'' - 2k'' + k') \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n A_0^n (k' - 1)^n}{(2k' + 1) \dots (2k' + 1 + n)} \right\}.\end{aligned}\quad (5)$$

Для расчета погрешностей и корреляционных параметров оценок констант использовали стандартный метод расчета дисперсионной матрицы и доверительных интервалов оценок констант [10].

Исследование неоднозначности обратной задачи проводили по методике, использованной ранее [6], когда при решении обратной задачи вместо экспериментальных данных берутся точные, полученные моделированием на ЭВМ для некоторого набора констант k_0 кинетические кривые — $A_{m_0}(k_0, t)$.

Неоднозначность решения обратной задачи проявляется в том, что функция СКО(k) имеет два¹ различных минимума: k_1^* и k_2^* . При этом k_1^* (глобальный) совпадает с k_0 , а СКО(k_1^*) близка к машинному нулю, в то время как k_2^* (локальный), координаты которого существенно отличаются от k_0 , а СКО(k_2^*) $>$ СКО(k_0).

На рис. 1 приведены кинетические кривые, соответствующие одной из пар минимумов, причем различие между кривыми настолько незначительно, что на рисунке отразить его не удается.

¹ Следует отметить, что в небольшой области, ограниченной неравенствами $1,1 > k' > 1$ и $k'' > 1$, возможно появление третьего минимума. Однако с практической точки зрения ситуация не усложняется, поскольку наличие даже самой незначительной экспериментальной погрешности приводит к перекрыванию доверительных интервалов двух минимумов.

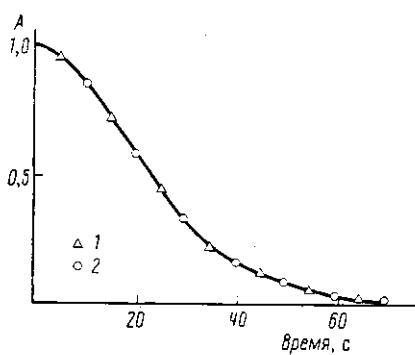


Рис. 1

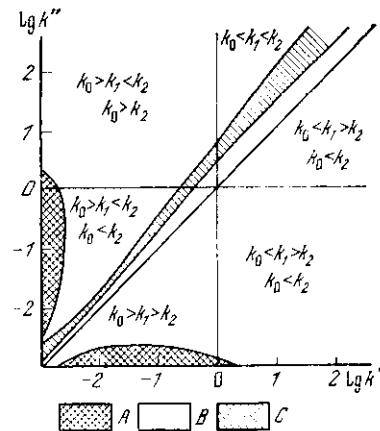


Рис. 3

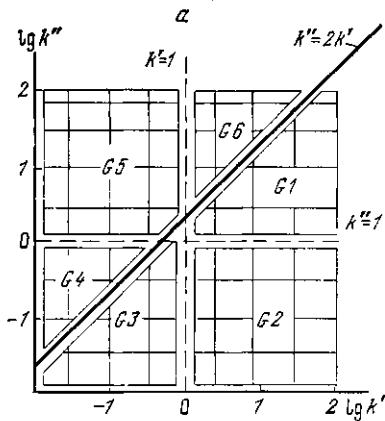


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимераналогичной реакции с эффектом соседа. 1 – соответствует набору констант $k = \{10^{-2} \text{ с}^{-1}, 10^{-1} \text{ с}^{-1}, 1 \text{ с}^{-1}\}$; 2 – соответствует набору констант $k = \{9,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}, 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}, 0,17 \text{ с}^{-1}\}$

Рис. 2. Сетка координат глобальных минимумов и соответствующая ей сетка координат локальных минимумов. а – сетка глобальных минимумов G , разбитая на участки $G1-G6$; б – сетка локальных минимумов L , участки $L1-L6$ – образы $G1-G6$

Рис. 3. Разграничение областей однозначности и неоднозначности для обратной задачи оценки кинетических констант при дисперсии погрешности эксперимента $s_{\alpha}^2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$. А – область однозначности, В – область неоднозначности, С – область «кашущейся однозначности»

Применение в данном случае алгоритма нелокальной минимизации (метода «оврагов» [13]) не приводит к успеху. В значительной части случаев траектория, вырабатываемая этим алгоритмом, выходя из одного минимума и, отслеживая дно оврага, не приводит в другой минимум. Специально проведенное исследование структуры поверхности $CRO(k)$ показало, что в этих случаях минимумы лежат в разных оврагах. Поэтому стратегия решения поставленной задачи была выбрана иной.

Предлагаемая в настоящей работе методика оценки координат минимумов состоит из двух алгоритмов: разработанного нами ранее [14, 15] алгоритма минимизации $A1$, сходящегося к тому минимуму, в области притяжения которого лежит начальное приближение, и второго алгоритма $A2$, по координатам одного из минимумов приближенно находящего координаты второго. Эти координаты используются далее в качестве начального приближения локальной минимизации $A1$ при поиске точных координат второго минимума.

Понижение размерности пространства констант. Чтобы алгоритм $A2$, узнав у $A1$ координаты одного из минимумов, мог указать область при-

тяжения другого, он должен располагать подробной информацией о связи между координатами минимумов. Такая информация связана с изучением топографии функции трех переменных СКО(\mathbf{k}) для большого числа различных k , что практически невыполнимо. Задача существенно упрощается при снижении размерности — переходе к относительным константам k' , k'' . При этом теряется необходимая для расчета СКО константа k_0 , которую тем не менее можно восстановить, если известна площадь S под кинетической кривой (уравнение (5)).

Таким образом, если зафиксировать численное значение площади S , соответствующее точке одного из минимумов (уравнение (5)), то в любой точке плоскости относительных констант k' и k'' можно восстановить абсолютные константы \mathbf{k} и рассчитать СКО (\mathbf{k}).

$$k_0 = \frac{S^*(k', k'')}{S}, \quad k_1 = k_0 k', \quad k_2 = k_0 k'' \quad (6)$$

Строго говоря, такой переход некорректен, поскольку при этом поиск абсолютного минимума СКО(\mathbf{k}) подменяется поиском минимума условного при фиксированной площади S , однако это оказывается несущественным по следующим причинам. Во-первых, проведенные нами численные эксперименты показали, что высоты локальных и глобальных минимумов очень близки, а следовательно, близки и кинетические кривые и площади S , заключенные под ними. Во-вторых, выбранная нами организация оценки координат минимумов вовсе не требует точной информации об их координатах. Алгоритм A2 должен лишь правильно указать область притяжения второго минимума, а точные координаты рассчитывает алгоритм A1 минимизацией в полном пространстве СКО(\mathbf{k}).

Таким образом, алгоритм A1 всегда работает в полном пространстве констант \mathbf{k} , а A2 — в пространстве относительных констант k' , k'' . После первой минимизации, сходящейся к точке \mathbf{k}_1^* , рассчитывается площадь $S(\mathbf{k}_1^*)$ и относительные константы k_1' и k_1'' . Обратный переход $\{k_2', k_2''\} \rightarrow \mathbf{k}_2$ после работы A2 осуществляется исходя из равенства площадей под кинетическими кривыми, соответствующими \mathbf{k}_1^* и точке \mathbf{k}_2 в области притяжения второго минимума.

Исследование связи между координатами минимумов. Чтобы найти различные наборы констант, соответствующих экспериментальной кинетической кривой, разумно прежде всего изучить взаимное расположение пар минимумов $\{k_1', k_1''\} \rightarrow \{k_2', k_2''\}$ для точных рассчитанных на ЭВМ кинетических кривых, соответствующих различным наборам относительных констант, равномерно покрывающим всю область разумных соотношений между константами ($10^{-2} < k' < 10^2$; $10^{-2} < k'' < 10^2$).

Для этого выбранная область разбивается прямоугольной сеткой G (рис. 2, а) $\{k_{1i}', k_{1j}''\}$, узлы которой определяют координаты глобального минимума. Для каждого узла сетки моделируется на ЭВМ кинетическая кривая с константами $k_{1ij} = \{1, k_1', k_1''\}$. В качестве начального приближения для определения координат соответствующего локального минимума k_{2ij} мы использовали координаты локального минимума предыдущего узла сетки. После перехода к относительным константам (4) получали очередную точку сетки L — локальных минимумов $\{k_{2i}', k_{2j}''\}$. Сетка L (рис. 2, б) существенно отличается от исходной равномерной сетки G , в которой можно выделить шесть основных участков ($G1-G6$), ограниченных прямыми $k'=1$, $k''=1$ и $k''=2k'$, образы которых в сетке L ($L1-L6$) не перекрываются с прообразами $G1-G6$. На прямой $k''=2k'$ оба минимума совпадают, образ совпадает с прообразом и обратная задача становится однозначной.

Полученная таким образом информация о связи между координатами минимумов позволяет построить простой алгоритм нахождения приближенных координат второго минимума: по координатам первого минимума $\mathbf{k}_1^* = \{k_0^*, k_1^*, k_2^*\}$ рассчитывается площадь под кинетической кривой S и относительные константы $\{k_1', k_1''\}$. Из хранимой в памяти ЭВМ в виде таблицы сетки G выбирается ближайший к полученным относительным константам узел и соответствующие ему в сетке L координаты локального

минимума $\{k'_2, k''_2\}$. По этим координатам и значению площади рассчитывается набор абсолютных констант k_2 , который и используется в качестве начального приближения для определения координат второго минимума² k'_2 .

Влияние экспериментальной погрешности на неоднозначность обратной задачи. После расчета координат минимумов k'_1 и k'_2 и остаточных дисперсий $\hat{s}^2 = \text{СКО}(k^*)/(N-3)$ необходимо оценить, в какой степени кинетические кривые $A(k'_1, t)$ и $A(k'_2, t)$ соответствуют данным эксперимента, характеризуемым дисперсией погрешности \hat{s}_o^2 . При этом возможны три различных случая.

1. Область однозначности³ ($\hat{s}_1^2 = \hat{s}_o^2$ и $\hat{s}_2^2 > \hat{s}_o^2$ или $\hat{s}_1^2 > \hat{s}_o^2$ и $\hat{s}_2^2 = \hat{s}_o^2$). Один из наборов констант удовлетворительно описывает эксперимент и отклонения модели от эксперимента укладываются в погрешность эксперимента. Наоборот, для второго набора констант отклонения выходят за пределы погрешности.

2. Область неоднозначности ($\hat{s}_1^2 = \hat{s}_o^2$ и $\hat{s}_2^2 = \hat{s}_o^2$). Отклонения модели от эксперимента для обоих наборов констант укладываются в погрешность эксперимента.

3. Эксперимент не соответствует модели эффекта «соседа» ($\hat{s}_1^2 > \hat{s}_o^2$ и $\hat{s}_2^2 > \hat{s}_o^2$). Отклонения экспериментальной кинетики от модели выходят за пределы, задаваемые погрешностью эксперимента для обеих кинетических кривых.

Проверку статистической значимости соотношений между дисперсиями проводили с помощью критерия Фишера [16] для уровня значимости 0,05. На рис. 3 приведено полученное таким образом с помощью численного эксперимента разграничение областей однозначности и неоднозначности для дисперсии экспериментальной погрешности $\hat{s}_o^2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ (соответствует относительной ошибке $\approx 1\%$). Область A – область однозначности, где можно выделить единственное решение обратной задачи. В области B оба набора констант соответствуют эксперименту, это область неоднозначности. На рисунке выделена область C , названная нами «областью кажущейся однозначности».

Ее появление связано с тем, что доверительные эллипсоиды для двух наборов констант, лежащих в этой области, перекрываются. Поэтому нет смысла говорить о двух различных наборах констант. Центром области C является линия с уравнением $k''=2k'$, на которой локальный и глобальный минимумы сливаются.

Размеры областей A и C по-разному зависят от величины экспериментальной погрешности: при повышении точности эксперимента область однозначности A увеличивается, а область кажущейся однозначности C сужается.

Конкретные макромолекулярные системы. Суммируя данные по неоднозначности обратной задачи, следует отметить, что даже при достаточно высокой точности кинетических измерений ($\approx 1\%$), только в узких областях замедления ($k_0 > k_1 > k_2$), немонотонного соотношения констант ($k_0 > k_1 < k_2$) и окрестности прямой $k''=2k'$ можно рассчитывать на однозначное решение. Во всех остальных случаях необходимо либо при интерпретации эксперимента рассматривать различные наборы констант, либо провести дополнительные опыты, например по исследованию триадной микроструктуры сополимеров-полупродуктов [6]. В таблице [17, 18] приведены результаты исследования кинетики различных макромолекулярных реакций, протекающих с эффектом соседа. Поскольку расчет

² В случае, если k'_2 совпадает с k'_1 , необходимо проверить, не принадлежат ли координаты минимума прямой $k''=2k'$. В противном случае можно в качестве первой таблицы использовать сетку L , а начальное приближение определять из соответствующего узла сетки G . Однако в нашей практике такое усложнение алгоритма не потребовалось.

³ Символы $=^*$, $>^*$ следует понимать со статистической точки зрения.

Результаты исследований кинетики полимераналогичных реакций с эффектом соседа

Реакция	Микроструктура полимера	Среда	k_1^*	k_2^{**}
Гидролиз ПММА	Изо	0,2 м. KOH	1 : 0,4 : 0,4	1 : 0,13 : 0,5
	Синдио	То же	1 : 0,2 : 0,05	1 : 0,02 : 0,3
	Изо	Пиридин – вода	1 : 8 : 100	1 : 9 : 16
Гидролиз полидифенилметилметакрилата	Изо	Пиридин – вода	1 : 20 : 100	1 : 21 : 42
	Синдио	То же	1 : 1 : 1	1 : 0,4 : 1,7
Гидролиз полифенилметакрилата	Изо	Пиридин – вода	1 : 40 : 1000	1 : 49 : 69
	Изо	Диоксан – буфер	1 : 55 : 100	1 : 56 : 27
	Изо	То же	1 : 18 : 65	1 : 18 : 45
	Продукт радикальной сополимеризации	–	1 : 2 : 10	1 : 3 : 4
Хлорирование ПЭ	–	Хлорбензол	1 : 0,35 : 0,08	1 : 0,03 : 0,46
Хлорирование <i>n</i> -гексадекана	–	CCl ₄	1 : 0,35 : 0,08	1 : 0,04 : 0,5
Хлорирование ПЭ (порядок 1/2)	–	CCl ₄	1 : 0,38 : 0,11	1 : 0,03 : 0,46
Хлорирование хлорциклооктана	–	CCl ₄	1 : 0,43 : 0,18	1 : 0,06 : 0,6
Хлорирование циклододекана	–	CCl ₄	1 : 0,43 : 0,18	1 : 0,06 : 0,6
Хлорирование циклооктацозана	–	CCl ₄	1 : 0,43 : 0,18	1 : 0,06 : 0,6
Кватернизация поли-4-винилпиридина	–	Нитрометан Метанол	1 : 0,3 : 0,3 1 : 1 : 0,1	1 : 0,1 : 0,4 1 : 0,03 : 1,3
Кватернизация поли-2-метил-5-винилпиридина	–	Метанол	1 : 0,6 : 0,1	1 : 0,03 : 0,8
Эпоксидирование полизопрена	–	CCl ₄ Бензол	1 : 0,60 : 0,30 1 : 0,67 : 0,42	1 : 0,1 : 0,8 1 : 0,1 : 0,9
Реакция полиметакрилоилхлорида с амином	–	–	1 : 0,1 : 0	1 : 0 : 0,2
Нуклеофильное замещение на ПММА	–	–	1 : 0,2 : 0	1 : 0 : 0,03
Этерификация полиметакриловой кислоты	Синдио	H ₂ SO ₄	1 : 0,1 : 0	1 : 0 : 0,2
Реакция метилсульфонилметиллития с ПММА	Синдио Изо	DMSO + бензол То же	1 : 0,055 : 0 1 : 1 : 0,003	1 : 0 : 0,07 1 : 0,001 : 1,3

* Индивидуальные кинетические константы, рассчитанные авторами.

** Оценка второго набора констант, удовлетворяющего эксперименту, проведенная нами с помощью алгоритма А2.

индивидуальных кинетических констант (предпоследняя графа) проводили без учета неоднозначности, мы оценили (с помощью алгоритма А2) набор констант, приблизительно соответствующий второму минимуму (последняя графа). К сожалению, вопрос об однозначности и о точных координатах второго набора констант нам решить не удалось, поскольку в опубликованных работах не приводятся исходные кинетические данные. Но и из приблизительных данных отчетливо видно, что различные наборы констант соответствуют совсем разному с точки зрения химии проявлению эффекта соседа.

Таким образом, исследователю следует учитывать неоднозначность оценки индивидуальных кинетических констант макромолекулярной реак-

ции, сопровождающейся эффектом соседа. С помощью же описанного подхода, включающего предложенный и реализованный в виде программ алгоритм оценки всех наборов констант, удовлетворительно описывающих данные эксперимента, можно выделить области однозначного решения задачи и исследовать влияние точности эксперимента на однозначность оценки констант скоростей.

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. В. 150. С. 223.
4. Klesper E., Johnsen A., Gronski W. // Makromolek. Chem. 1972. В. 160. С. 167.
5. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. 256 с.
6. Олоновский А. Н., Строганов Л. Б., Ноа О. В., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 887.
7. Олоновский А. Н., Строганов Л. Б., Ноа О. В., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1114.
8. Platé N. A., Noah O. V., Stroganov L. B. // Macromolecules. Main Lectures Presented at the 27th Intern. Symp. on Macromolec. Strasbourg/Ed. by Benoit K., Rempp P. Oxford; N. Y., 1982. Р. 65.
9. Платэ Н. А., Строганов Л. Б., Ноа О. В. // Вестн. АН СССР. 1983. № 4. С. 86.
10. Бард И. Нелинейное оценивание параметров М., 1979. 349 с.
11. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулдер К. Машины методы математических вычислений. М., 1980. 279 с.
12. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., 1963. 1100 с.
13. Гельфанд И. М., Цетлин М. Л. // Докл. АН СССР 1961. Т. 187. № 2. С. 295.
14. Олоновский А. Н., Строганов А. Д. // Новые приборы, устройства, методики, материалы и технологические процессы, разработанные учеными МГУ, предложенные для внедрения в народное хозяйство и науку. М., 1982. С. 60.
15. Филиппова О. Е., Олоновский А. Н., Кучанов С. И., Топчиеva И. Н. // Расчетные методы в физической химии. Калинин, 1983. С. 51.
16. Иванова В. М., Калинина В. Н., Нешумова Л. А., Решетникова И. О. Математическая статистика. М., 1984. 371 с.
17. Платэ Н. А., Ноа О. В., Строганов Л. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2243.
18. Platé N. A., Stroganov L. B., Noah O. V. // Polymer J. 1987. V. 19. № 5. Р. 613.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23.XII.1987

EVALUATION OF INDIVIDUAL KINETIC CONSTANTS FROM EXPERIMENTAL DATA ON KINETICS OF POLYMERANALOGOUS REACTIONS

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

Summary

The method of evaluation of individual kinetic constants of the irreversible polymeranalogous reaction of the first order accompanied with «neighboring groups effect» is proposed. The method is based on minimization of the sum of square deviations of experimental and computed kinetic data. The ambiguity of the method is demonstrated and the algorithm of evaluation of all constants sets corresponding to experiment is described. The method has been realized as a programs package. The regions of the unambiguity are determined for various experiment accuracies.