

УДК 541.64:542.952

К ОЦЕНКЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 1994 г. А. К. Коротков, А. В. Чернышев, В. В. Киреев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 23.09.93 г.

С использованием имитационного моделирования проведена оценка традиционных методов расчета констант сополимеризации и показана их высокая погрешность. Предложен новый метод линеаризации уравнения Майо-Льюиса и способ преобразования исходных данных для расчета констант, позволяющий учитывать конверсию мономеров в полимер.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений химии высокомолекулярных соединений является синтез сополимеров. Однако при получении сополимеров возникает ряд химических и технологических задач, одной из которых является обеспечение композиционной однородности. Для решения этой задачи обычно используют математическое описание процессов сополимеризации, позволяющее предсказывать динамику изменения состава сополимера и полимеризационной среды.

Наиболее распространенным методом математического описания процессов сополимеризации является установление зависимостей состава сополимеров от состава мономерной смеси, при этом в качестве определяемых параметров находят константы сополимеризации [1]. На основе констант сополимеризации моделируют микроструктуру сополимеров (вероятностный метод Монте-Карло), предсказывают изменение концентраций мономеров в ходе процесса и выбирают необходимый состав исходной смеси и степени конверсии для получения сополимера с необходимым комплексом композиционных параметров.

Константы сополимеризации кроме технологического имеют еще и важное теоретическое значение: на их основе, используя схемы Алфрея-Прайса или им подобные, осуществляют оценку взаимосвязи реакционной способности и химического строения мономеров.

Однако возникают серьезные трудности с получением достоверных и воспроизводимых значений констант вследствие неизбежной ошибки эксперимента и погрешностей расчетных методов. Невозможность получения достаточно достоверных значений констант сополимеризации во многом сдерживает их широкое применение при управлении технологическими процессами и

получении композиционно однородных сополимеров.

Для расчета констант сополимеризации используют математическую обработку экспериментальных данных по составу сополимеров и исходных мономерных смесей.

Одним из основополагающих уравнений математического описания процессов сополимеризации является дифференциальное уравнение состава Майо-Льюиса [2]

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 [M_1]^2 + [M_1] [M_2]}{r_2 [M_2]^2 + [M_1] [M_2]}, \quad (1)$$

где $r_1 = k_{11}/k_{12}$; $r_2 = k_{22}/k_{21}$; $[M_1]$ и $[M_2]$ – концентрации сомономеров; k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} – константы скоростей элементарных стадий сополимеризации.

При использовании этого дифференциального уравнения для расчетов обычно осуществляют замену: $d[M_1] \approx [m_1]$; $d[M_2] \approx [m_2]$ ($[m_1]$ и $[m_2]$ – концентрации мономерных звеньев в полимере). Приняв, что все мономеры расходятся на образование сополимера и соблюдается условие неизменности состава мономерной смеси за наблюдаемое время (степень конверсии мономеров в полимер <3%), уравнение Майо-Льюиса представляют в виде

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

При использовании уравнения Майо-Льюиса для математического описания статистически распределенных экспериментальных данных возникла необходимость в более простых математических формах, доступных для ручных или графических расчетов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5244).

Одной из таких форм является предложенная Файнеманом и Россом в 1950 г. линеаризация уравнения Майо-Льюиса [3]

$$\frac{F}{f} - F = - \frac{F^2}{f} r_1 + r_2, \quad (3)$$

$$\frac{f}{F} - \frac{1}{F} = - \frac{f}{F^2} r_2 + r_1. \quad (4)$$

Здесь $F = [M_1]/[M_2]$; $f = [m_1]/[m_2]$.

Однако константы, получаемые по этим равноправным формам уравнения, неоднозначны. Для устранения этой неоднозначности в 1969 г. Езрилев, Брохина и Роскин предложили симметричное линеаризованное уравнение Майо-Льюиса, позволяющее однозначно определить константы из экспериментальных данных [4]:

$$\sqrt{kx} - \frac{1}{\sqrt{kx}} = r_1 \sqrt{\frac{x}{k}} - r_2 \sqrt{\frac{k}{x}}, \quad (5)$$

$$\text{где } k = \frac{[M_2][m_1]}{[M_1][m_2]}, \quad x = \frac{[M_1]}{[M_2]}.$$

Чуть позже, в 1974 г. Келеном и Тюдешем было предложено еще одно симметричное уравнение, учитывающее разброс экспериментальных данных [5]:

$$\eta = r_1 \zeta - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \zeta). \quad (6)$$

В этом уравнении

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{[M_1]^2[m_2]}{[M_2]^2[m_1]} \right)_{\min} \left(\frac{[M_1]^2[m_2]}{[M_2]^2[m_1]} \right)_{\max}},$$

$$\eta = \frac{\frac{[M_1][m_2]}{[M_2][m_1]} \left(\frac{[m_1]}{[m_2]} - 1 \right)}{\alpha + \frac{[M_1]^2[m_2]}{[M_2]^2[m_1]}},$$

$$\zeta = \frac{\frac{[M_1]^2[m_2]}{[M_2]^2[m_1]}}{\alpha + \frac{[M_1]^2[m_2]}{[M_2]^2[m_1]}}.$$

С развитием компьютерных систем стало возможным и непосредственное итерационное решение уравнения Майо-Льюиса нелинейным ме-

тодом наименьших квадратов. При этом уравнение (2) приводится к виду

$$[m_1] = \frac{r_1 [M_1]^2 + [M_1] [M_2]}{r_1 [M_1]^2 + 2 [M_1] [M_2] + r_1 [M_1]^2}. \quad (7)$$

Приведенные выше методы используют экспериментальные данные, полученные при низких степенях конверсии мономеров в полимер. Это условие бывает трудно соблюсти в ряде случаев: малые количества исходной мономерной смеси; большие скорости полимеризации; высокая активность одного из мономеров. Все эти случаи приводят к получению опытных значений при относительно высоких степенях конверсии (когда не соблюдается постоянство состава мономерной смеси). Для расчетов констант по подобным данным используют интегральные формы уравнения Майо-Льюиса, например уравнение Скейста-Мейера [6]

$$\chi_m = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[\frac{f_1 - \delta}{(f_1)_0 - \delta} \right]^\gamma, \quad (8)$$

где $\chi_m = 1 - \frac{[M]}{[M]_0}$ (молярная степень превраще-

$$\text{ния); } \alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}; \beta = \frac{r_1}{1 - r_1}; \gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)};$$

$$\delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}; \text{ [M] и } [M]_0 \text{ - число молей обоих мо-}$$

номеров при заданной степени превращения и в начальный момент времени. Однако известна высокая чувствительность интегральных методов к ошибкам.

Такое многообразие методов обработки приводит к получению даже для одного и того же эксперимента различающихся значений констант. При этом критерий минимальности отклонения описания от экспериментальных точек не позволяет выделить наилучший метод; в каждом конкретном случае минимальное отклонение могут давать различные методы. Некоторый приоритет в точности расчетов имеет нелинейный метод, так как он непосредственно минимизирует отклонение расчетного состава сополимера от экспериментального, однако его недостатком является значительный объем расчетов.

В 1965 г. Мортимер и Тидвел [7] предложили метод планирования эксперимента для расчета констант сополимеризации, который заключается в проведении опытов в областях, где погрешность эксперимента меньше всего влияет на значения констант.

Настоящая работа продолжает исследования в области планирования эксперимента по сополимеризации и предполагает выбор оптимальных методов расчета. В работе также предложен про-

стой метод модификации исходных данных для расчета констант традиционными методами по экспериментальным данным, полученным, в частности, при несоблюдении неизменности состава мономерной смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки методов расчета был выбран известный в литературе метод имитационного моделирования [8], заключающийся в генерировании равномерно распределенных по диапазону состава экспериментальных данных: точки строятся при фиксированном составе мономерной смеси и на основе известного состава сополимера, определяемого из модельных констант. Случайные отклонения задаются случайными числами в интервале задаваемой погрешности.

Полученные значения констант сравнивали с модельными (константами, на основе которых моделировали состав). Исходя из 100 случайных экспериментов находили средние значения констант, характеризующие математическое ожидание, средние квадратичные отклонения расчетной величины от среднего значения, а также максимальные и минимальные отклонения.

Внимательно рассмотрев уравнения линейных методов, можно увидеть большое количество отношений концентраций, чем, по-видимому, исследователи добивались получения безразмерных коэффициентов. При решении систем линейных алгебраических уравнений наличие одновременно очень малых (≈ 0) и очень больших чисел ($\approx \infty$) способствует образованию плохо обусловленных систем, решения которых высокочувствительны к ошибкам.

Нами использован новый симметричный метод линеаризации уравнения Майо-Льюиса, в котором концентрации выражены в молярных долях и отсутствуют их соотношения:

$$\begin{aligned} [M_1][M_2][m_2] - [M_1][M_2][m_1] = \\ = -r_1[M_1]^2[m_2] + r_2[M_2]^2[m_1]. \end{aligned} \quad (9)$$

Предложенный метод, использующий нормированные величины концентраций от 0 до 1 моль/моль, предположительно должен иметь более низкую вероятность получения плохо обусловленных систем при решении систем линейных уравнений.

Далее с помощью имитационных моделей была проведена оценка следующих методов расчета констант: метода Файнемана-Росса (уравнение (3)); метода Файнемана-Росса (уравнение (4)); метода Келена-Тюдеша (уравнение (5)); метода Езиелева, Брохиной, Роскина (уравнение (6)); нового симметричного метода линеаризации (уравнение (9)); нелинейного метода наименьших квадратов (уравнение (7)).

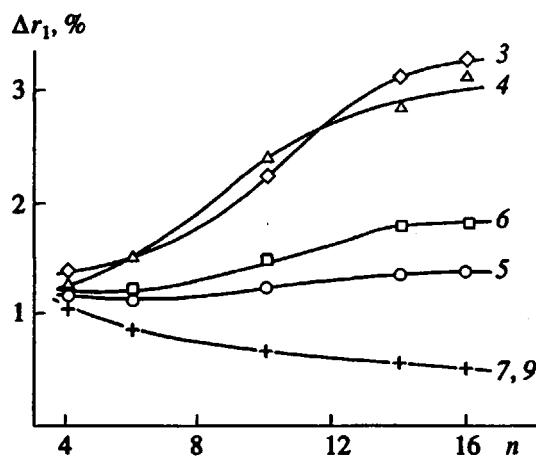


Рис. 1. Зависимость интервала 95%-ного попадания расчетной величины константы от числа обсчитываемых экспериментальных точек. (Область отрицательных отклонений, симметричная области положительных отклонений, не дана.) Δr_1 – среднее квадратичное отклонение расчетной величины от величины математического ожидания. Величина константы, взятой за модель, $r_1 = 2$. Моделируемая экспериментальная погрешность 1%. Номера кривых соответствуют номерам расчетных уравнений по тексту.

Исходя из полученных средних значений констант, характеризующих математическое ожидание, среднеквадратичных, максимальных и минимальных отклонений от средних значений и сопоставляя эти значения с модельными, было установлено, что новый симметричный метод линеаризации и нелинейный метод наименьших квадратов с наибольшей точностью определяют модельные значения констант. Особенностью их является также повышение точности определения констант с увеличением числа экспериментальных точек (рис. 1) в отличие от других методов, среднее значение ошибки которых либо растет (методы Файнемана-Росса или Езиелева), либо меняется слабо. На рис. 1 представлены зависимости диапазона, в который с вероятностью 95% попадают расчетные значения констант, от числа экспериментальных точек n . Диапазоны вычислены исходя из предположения о нормальном законе распределения получаемых значений констант (оценку допустимости предположения не проводили).

При небольшой экспериментальной погрешности (1%) и небольших значениях констант ($r = 2 - 4$) математическое ожидание констант практически равно модельным значениям. Однако с увеличением величины констант до $r = 10$ наблюдаются значительные отклонения средних получаемых значений от модельных констант. При небольших количествах экспериментальных точек (рис. 2а) имеют место положительные

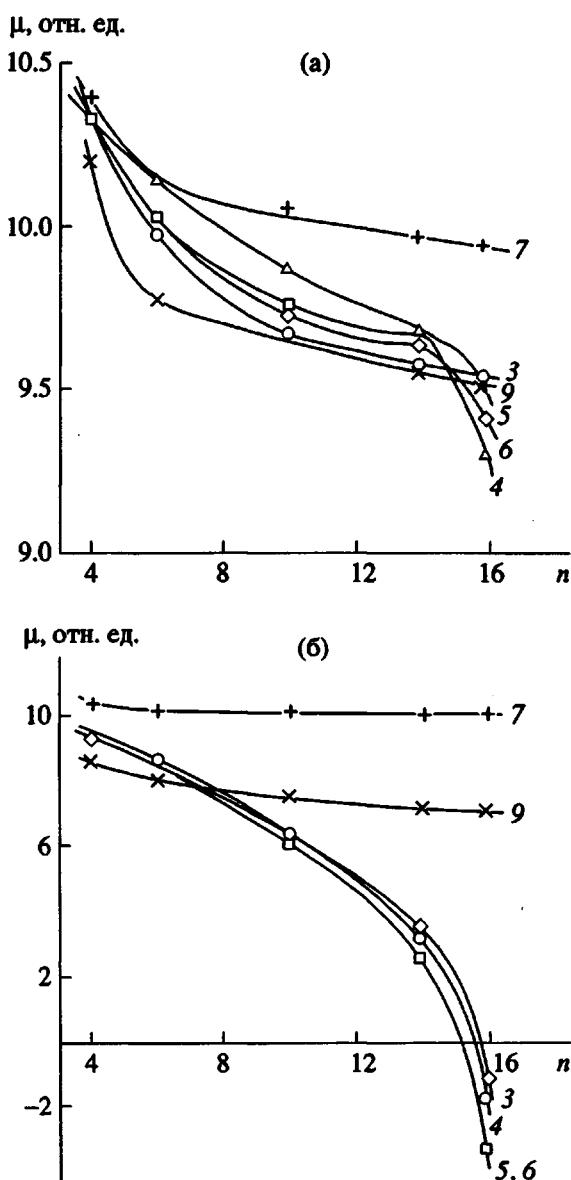


Рис. 2. Зависимость величины математического ожидания константы μ от числа обсчитываемых экспериментальных точек при моделируемой экспериментальной погрешности 1 (а) и 10% (б). Номера кривых соответствуют номерам расчетных уравнений по тексту.

отклонения математического ожидания от модельных значений; с ростом числа экспериментальных точек наблюдаются увеличивающиеся отрицательные отклонения. Наименьшее отклонение математического ожидания достигается в случае нелинейного метода наименьших квадратов. При использовании традиционных методов наблюдается резкое возрастание отклонения математического ожидания от модельных значений при большом числе экспериментальных точек, что, по-видимому, указывает на получение плохо

обусловленных систем линейных алгебраических уравнений.

С увеличением моделируемой экспериментальной погрешности рост отклонения для предложенного нового метода линеаризации, как и для нелинейного метода, значительно меньше, чем в случае традиционных методов (рис. 2б). Таким образом, преимущества нового метода при больших экспериментальных погрешностях наиболее очевидны.

Важным результатом является оценка максимальных возможных отклонений расчетных констант от средних, характеризующая разброс получаемых значений (таблица). Если при малой моделируемой погрешности (1 - 3%) и небольших значениях констант ($r = 1 - 4$) максимальное отклонение констант имеет разумную величину (4 - 200%), то при увеличении погрешности и констант максимальные отклонения достигают десятков тысяч процентов.

Такое положение несомненно требует более тщательного подхода к проведению эксперимента: необходим выбор области исходных составов, где ошибка эксперимента меньше всего влияет на точность в определении константы; расчет констант методами, дающими наименьшее отклонение от модельных констант (нелинейный метод наименьших квадратов); при больших ошибках проведение близлежащих опытов в каждой точке и увеличение числа экспериментальных точек.

Использование линейных методов, по-видимому, целесообразно в случае предварительной оценки констант ввиду простоты расчетов. Однако отклонения математического ожидания и разброс получаемых значений ставят под вопрос использование их с целью получения относительно точных значений констант.

С другой стороны, большие величины погрешностей, получаемые в методах Файнемана-Росса, Келена-Тюдеша или Езиелева, ставят под сомнение применимость опубликованных в литературе значений констант и требуют их уточнения.

Важным шагом на пути этого уточнения является учет степени превращения мономеров в сополимер за время реакции. При проведении эксперимента выделенный сополимер имеет средний за время реакции состав; в расчетах же наиболее корректно было бы использование мгновенного состава. При практических расчетах заменяют мгновенные величины на средние (уравнения (1) и (2)). Возникает вопрос: какому составу мономерной смеси сопоставить средний состав сополимера? Методы расчетов при низких степенях конверсии пренебрегают изменением состава мономерной смеси в ходе процесса, соотнося средний состав сополимера составу исходной мономерной смеси. Нами предложен относительно простой способ преобразования экспериментальных данных с учетом конверсии для уточне-

ния констант: способ основан на использовании традиционных методов расчета без использования интегральных форм

$$[M_1]' = [M_1]^0 - \frac{[m_1]}{2}; \quad [M_2]' = [M_2]^0 - \frac{[m_2]}{2};$$

где $[M_1]'$ и $[M_2]'$ – средние концентрации мономеров за время проведения эксперимента, принимаемые за мгновенные; $[M_1]^0$ и $[M_2]^0$ – исходная концентрация мономеров; $[m_1]$ и $[m_2]$ – концентрация звеньев в сополимере.

Такой подход интересен тем, что не требует пересмотра традиционных соотношений Майо-Льюиса (например, в нелинейном методе наименьших квадратов), реализованных в программном виде; он позволяет использовать имеющиеся программы с преобразованием исходных данных. С другой стороны, не требуется интегрирования уравнений состава для расчета предконцевых моделей процесса сополимеризации. И, наконец, нет строгой необходимости проведения экспериментов при низких степенях конверсии, что значительно облегчает и удешевляет экспериментальную работу.

Графическая интерпретация предлагаемого метода представлена на рис. 3. Средний состав сополимера в предлагаемом методе соотносится не исходному составу мономерной смеси (точка 2), как в методах для начальных конверсий, а среднему за время реакции составу мономерной смеси (точка 1). Ввиду кривизны линии состава средний состав сополимера не соответствует среднему за время реакции значению состава исходной мономерной смеси. Однако такое приближение значительно точнее сопоставления среднего со-

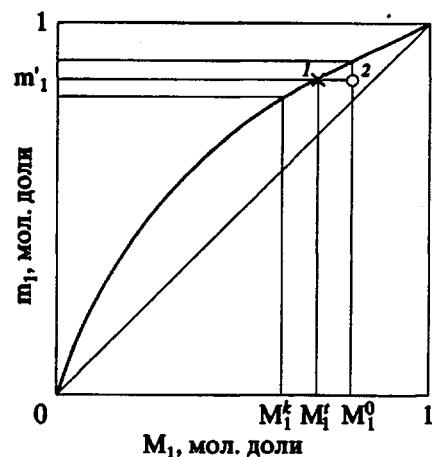


Рис. 3. Диаграмма состава, иллюстрирующая преимущества метода среднего состава. M_1^0 , M_1' , M_1^k – концентрация первого мономера (мол. доли) в начале реакции, средняя и в конце соответственно; m_1 – средний состав сополимера, полученного в реакции. Пояснения в тексте.

става сополимера начальному составу мономерной смеси.

В дальнейшем на основе проведенных исследований и работ Мортимера и Тидвелла мы предполагаем выработать новые подходы к планированию эксперимента, учитывающие не только минимально влияющие на ошибку констант области состава, но и граничные области состава при соответствующем проведении близлежащих опытов. Предполагается исследовать влияние областей проведения экспериментов на погреш-

Результаты имитационного моделирования эксперимента для расчета констант (100 случайных экспериментов)

Статистические параметры*	Значения констант r_1 и r_2 , полученные по уравнениям											
	(3)		(4)		(5)		(6)		(9)		(7)	
	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
Моделируемая экспериментальная погрешность 1%												
μ	4.05	4.04	4.09	4.09	4.05	4.05	4.06	4.06	3.96	3.96	3.99	3.99
σ	0.07	0.06	0.05	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01
$+ \Delta(\max)$	1.68	1.49	1.51	1.69	1.15	1.28	1.04	1.18	0.25	0.25	0.22	0.23
$- \Delta(\max)$	1.23	1.21	1.33	1.36	0.89	0.91	0.75	0.76	0.27	0.29	0.23	0.26
Моделируемая экспериментальная погрешность 10%												
μ	-3.2	58.4	38.1	-3.5	-6.1	-6.1	-7.8	-7.7	2.02	2.02	4.31	4.31
σ	0.69	0.40	31.6	0.70	0.73	0.72	0.96	0.92	0.04	0.04	0.15	0.16
$+ \Delta(\max)$	10.3	2207	2197	8.97	10.4	10.3	12.0	11.8	1.32	1.18	6.31	7.23
$- \Delta(\max)$	10.8	342	80.5	10.5	11.0	8.04	19.3	16.8	1.50	1.43	2.01	2.00

Примечание. Модельные константы сополимеризации $r_1 = 4$, $r_2 = 4$. Количество экспериментальных точек в каждом расчете 14.

* μ – математическое ожидание константы; σ – среднеквадратичное отклонение; $+ \Delta$ и $- \Delta$ – соответственно максимальное положительное и отрицательное отклонение от математического ожидания.

ность констант с использованием метода имитационного моделирования, а также выработать методы оценки доверительных интервалов констант при отсутствии повторных опытов.

С использованием вероятностного метода Монте-Карло планируется создание программ моделирования микроструктуры сополимеров на основе констант сополимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971.
2. Mayo F.R., Lewis F.M. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1594.
3. Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 269.
4. Езрилев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
5. Саутин С.Н., Лавров Н.А., Пунин А.Е., Хартман К. Методы расчета относительных активностей мономеров при сополимеризации: Учеб. пособие. Л.: ЛГТИ им. Ленсовета, 1986.
6. Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений: Радикальная полимеризация, ионная полимеризация, сополимеризация: Учеб. пособие. М.: Вышш. шк., 1984.
7. Tidwell P.W., Mortimer G.A. // J. Polym. Sci. A-1. 1965. V. 3. P. 369.
8. Шеннон Р. Имитационное моделирование систем – искусство и наука. М.: Мир, 1978.

On the Estimation of Methods of Calculating Copolymerization Constants

A. K. Korotkov, A. V. Chernyshov, and V. V. Kireev

Mendeleev University of Chemical Engineering,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

Abstract – Conventional methods of calculating copolymerization constants are estimated using simulation to show their high inaccuracies. A new method of linearizing the Mayo–Lewis equation, along with a method of modifying input data to calculate the constants with allowance for the conversion of monomers to polymer, is proposed.