

УДК 681.52.136

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЗНАЧИМЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬЭТИЛАЛЯ ВЫСШЕГО СОРТА

Рябкова Т.А., Луконин В.П., Мончарж Э.М.

Дзержинский политехнический институт, филиал Нижегородского государственного технического университета имени Р.Е. Алексеева, Дзержинск, e-mail: tanychikr@mail.ru

Проведен эксперимент на лабораторной установке для идентификации значимых технологических параметров при получении поливинилформальэтилаля высшего сорта. Для установления условий, при которых массовая доля этилальных групп входит в заданные регламентом границы, в качестве плана эксперимента использовалась полуреплика от полно-факторного эксперимента 2⁸. На основе этого эксперимента был произведен регрессионный анализ для нахождения факторов, определяющих качество высокосортного поливинилформальэтилаля, и найдено уравнение регрессии. Подтверждена адекватность уравнения регрессии по критерию Фишера. Таким образом, установлено, что на получение высокосортного поливинилформальэтилаля оказывают влияние следующие факторы: температура первой стадии ацеталирования; время выдержки при температуре первой стадии ацеталирования; скорость снижения температуры после завершения второй стадии ацеталирования; расход формалина и скорость подъема температуры в конце процесса ацеталирования поливинилового спирта. Поэтому именно этими параметрами необходимо управлять при автоматизации процесса получения поливинилформальэтилаля высшего сорта.

Ключевые слова: поливинилформальэтиаль, эксперимент, регрессионный анализ

IDENTIFICATION OF IMPORTANT TECHNOLOGICAL PARAMETERS TO OBTAIN THE HIGHEST GRADE POLIVINILFORMALETILALYA

Ryabkova T.A., Lukonin V.P., Moncharzh E.M.

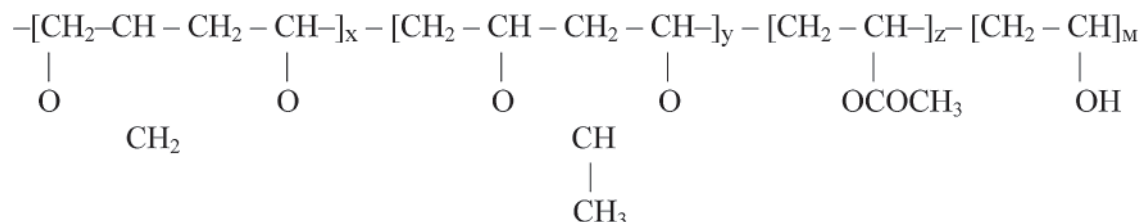
*Dzerzhinsky Polytechnic Institute branch of the Nizhny Novgorod State Technical University
n.a. R.E. Alekseev, Dzerzhinsk, e-mail: tanychikr@mail.ru*

An experiment in a laboratory setting to identify important process parameters in obtaining polivinilformaletilalya premium. To establish conditions under which the mass fraction etilalnyh groups within a specific boundary rules, as the plan of the experiment was used polureplika from full-factorial experiment 2⁸. On the basis of this experiment was carried out regression analysis to find the factors that determine the quality of high-grade polivinilformaletilalya and found the regression equation. Confirmed the adequacy of the regression equation by Fisher. Thus, it was found that for a high-grade polivinilformaletilalya affected by the following factors: the temperature of the first stage acetalation, dwell time at the first stage acetalation, the rate of decrease in temperature after completion of the second stage acetalation; formalin consumption and rate of rise of temperature at the end of acetalation polyvinyl alcohol. Therefore, it is necessary to control these parameters in the automation of the process of obtaining polivinilformaletilalya premium.

Keywords: polivinilformalyetilal, experiment, regression analysis

Поливинилформальэтиаль (ПВФЭ) относится к поливинилацетатам (ПВАц), обладает высокой адгезией к различным материалам, в том числе к металлу и стеклу, хорошими электроизоляционными свойствами [2].

Эмпирическая формула ПВФЭ [1]:



где x – содержание поливинилформальэтилаля = (41,3–45,65) % масс.; y – содержание поливинилэтилаля = (36,1–41,8) % масс.; z – содержание поливинилацетата = (0,5–1,46) % масс.; m – содержание поливинилового спирта (ПВС) = (22,49–11,09) % масс.

Производство поливинилацетата в СССР существовало в ОАО «Пластпо-

лимер» (г. Санкт-Петербург); «Кусковский хим. завод» (г. Москва); ПО «Поливинилацетат», (г. Ереван, Армения); СПО «Азот» (г. Северодонецк, Украина).

В настоящее время в России производство поливинилацетата отсутствует. Поэтому точного технологического регламента по производству ПВФЭ не существует, и основной за-

дачей является определение в лабораторных условиях параметров, которые существенно влияют на качество готового продукта.

Для получения высокосортного поливинилформальэтилаля массовая доля формальных групп должна быть в преде-

лах (18–21)%, массовая доля этилальных групп (18–20)% и кислотное число не более 0,12 мг КОН на 1 г сухого продукта [5].

В табл. 1 представлена выборка значений показателей качества поливинилформальэтилаля, полученного на лабораторной установке.

Таблица 1

Технические характеристики ПВФЭ, полученные экспериментально

Номер синтеза	Массовая доля ацетальных групп, %		Кислотное число, мг КОН на 1 г сухого продукта, <i>k</i>
	Формальные, <i>m1</i>	Этилальные, <i>m2</i>	
1	18,9	23,9	0,04
2	17,6	24,3	0
3	18,8	23,2	0,36
4	19,6	24,1	0
5	19,0	24,1	0,08
6	18,6	25,1	0
7	22,8	21,3	0
8	18,8	24,4	0,17
9	20,2	20,6	0,06
10	19,9	23,4	0
11	21,0	22,8	0
12	19,9	21,95	0
13	16,2	26,2	0
14	21,7	22,0	0
15	20,1	22,7	0
16	20,7	21,1	0
17	19,1	23,4	< = 0,03
18	18,6	23,6	< = 0,03
19	20,3	21,7	< = 0,03
20	17,7	20,3	< = 0,03
21	19,3	23,3	< = 0,03
22	20,5	21,3	< = 0,03
23	17,6	25,8	< = 0,03
24	19,4	24,7	< = 0,03
25	17,8	25,7	< = 0,03
26	18,7	20,8	< = 0,03
27	15,3	26,9	< = 0,03
28	18,1	24,9	< = 0,03
29	15,3	27,7	< = 0,03
30	18,9	20,6	< = 0,03
31	19,3	23,6	< = 0,03
32	19,2	23,8	< = 0,03
33	19,5	23,2	< = 0,03
34	17,6	20,6	< = 0,03
35	21,2	20,9	< = 0,03
36	17,4	25,4	< = 0,03
37	17,0	26,6	< = 0,03
38	18,9	24,6	< = 0,03
39	20,7	20,4	< = 0,03
40	21,7	20,5	0
41	21,8	20,3	0
42	21,1	22,2	< = 0,03
43	21,7	20,6	< = 0,03
44	21,0	21,8	0

Из экспериментальных данных, полученных на лабораторной установке, видно, что показатель m_2 (массовая доля этилальных групп) выходит за допустимые границы, которые соответствуют поливинилформальэтилалу высшего сорта.

В качестве плана эксперимента использовалась полуреплика от полно-факторного эксперимента 2^8 .

Перечень факторов, варьируемых в эксперименте:

x_1 – температура первой стадии ацеталирования (70°C – верхний уровень, 68°C – нижний уровень);

x_2 – время выдержки (3 ч 18 мин – верхний уровень, 2 ч 42 мин – нижний уровень при температуре, равной x_1);

$x_3 = u_1$ – скорость снижения температуры после завершения первой стадии ацеталирования ($17^\circ\text{C}/\text{ч}$ – верхний уровень, $13^\circ\text{C}/\text{ч}$ – нижний уровень);

$x_4 = u_2$ – скорость снижения температуры после завершения второй стадии ацеталирования ($14^\circ\text{C}/\text{ч}$ – верхний уровень, $10^\circ\text{C}/\text{ч}$ – нижний уровень);

x_5 – время выдержки (3 ч 18 мин – верхний уровень, 2 ч 42 мин – нижний уровень при температуре 4°C);

x_6 – расход формалина (3,1 кг/15 мин – верхний уровень, 3,1 кг/20 мин – нижний уровень);

x_7 – расход ацетальдегида (6,6 кг/15 мин – верхний уровень, 6,6 кг/20 мин – нижний уровень);

$x_8 = u_3$ – скорость подъема температуры ($5,6^\circ\text{C}/\text{ч}$ – верхний уровень, $5^\circ\text{C}/\text{ч}$ – нижний уровень).

Для установления связи между массовой долей этилальных групп m_2 и факторами, варьируемыми в данном эксперименте, применялось линейное уравнение регрессии [6]:

$$m_2 = b_0 + b_1 \cdot z_1 + b_2 \cdot z_2 + b_3 \cdot z_3 + b_4 \cdot z_4 + b_5 \cdot z_5 + b_6 \cdot z_6 + b_7 \cdot z_7 + b_8 \cdot z_8, \quad (1)$$

где $z_j = \frac{x_j - x_{\text{ср}}}{h}$ – кодированное значение факторов x_j ;
 $h = \frac{\text{верхний уровень} - \text{нижний уровень}}{2}$ – шаг; b_j – коэффициент регрессии.

Для каждой строки определялись соответствующие значения откликов (m_2 опытное – массовая доля этилальных групп). План эксперимента с полученными результатами приведен в табл. 2.

Таблица 2

План эксперимента с результатами

Номер опыта	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5	z_6	z_7	z_8	m_2 опытное, %	m_2 расчетное, %
1	1	1	1	1	1	1	1	1	18,94	19,1190
2	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	19,60	19,3941
3	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	18,40	18,6939
4	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	19,24	19,3690
5	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	18,70	18,8936
6	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	18,80	18,7685
7	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	18,90	18,6183
8	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	19,30	19,3436
9	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	18,90	19,0810
10	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	19,80	19,5811
11	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	19,50	19,4309
12	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	19,40	19,5310
13	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	19,00	18,8304
14	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	19,50	19,7307
15	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	19,30	19,0305
16	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	18,80	19,0804

В результате обработки экспериментальных данных [7] были получены искомые коэффициенты для уравнения (2).

Коэффициенты регрессии:
 $b_0 = 19,156$; $b_1 = -0,131$; $b_2 = 0,119$;

$b_3 = 0,019$; $b_4 = -0,194$; $b_5 = -0,056$;
 $b_6 = 0,094$; $b_7 = -0,044$; $b_8 = 0,156$.

Тогда полученное уравнение регрессии (1) примет вид:

$$m_2 = 19,156 - 0,131 \cdot z_1 + 0,119 \cdot z_2 + 0,019 \cdot z_3 - 0,194 \cdot z_4 - 0,056 \cdot z_5 + 0,094 \cdot z_6 - 0,044 \cdot z_7 + 0,156 \cdot z_8. \quad (2)$$

Для оценки дисперсии воспроизводимости $S_{m_2}^2$ первый опыт был проведен пять раз.

Номер опытов, n	1	2	3	4	5
Результат, m_2	18,9	18,8	19,0	18,9	19,1

Найдено среднее значение результатов всех опытов m_{2cp} и получены дисперсия воспроизводимости опытов и среднеквадратическое отклонение воспроизводимости опытов S_{m_2} :

$$S_{m_2}^2 = \frac{\sum_{i=1}^5 (m_{2_i} - m_{2cp})^2}{n-1} = 0,013; \quad (3)$$

$$S_{m_2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (m_{2_i} - m_{2cp})^2}{n-1}} = 0,11, \quad (4)$$

где n – объем выборки, $n = 5$.

Проведена проверка значимости параметров.

Коэффициент регрессии b_j является значимым, если выполняется условие значимости $|b_j| > S_{b_j} \cdot t$.

У всех коэффициентов ошибка S_b одинаковая, поскольку план эксперимента является ортогональным.

$$S_b = \frac{S_{m_2}}{\sqrt{N}} = \frac{0,11}{\sqrt{16}} = 0,028, \quad (5)$$

где N – общее количество опытов.

$$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^{16} (m_{2_{опыт\ i}} - m_{2_{расч}})^2}{N-l} = \frac{0,627}{16-6} = 0,0627, \quad (7)$$

где l – количество значимых коэффициентов.

Уравнение регрессии адекватно, если S_r^2 и $S_{m_2}^2$ относятся к одной генеральной совокупности, что оценивается по дисперсионному отношению:

$$F = \frac{S_r^2}{S_{m_2}^2} = \frac{0,0627}{0,013} = 4,823. \quad (8)$$

По таблице квантелей распределения Фишера [3] для заданного уровня значи-

Доверительный интервал ошибки коэффициента регрессии $S_b \cdot t$, где t – критерий Стьюдента [3], равный:

$$t(\alpha, f) = 2,78,$$

где $\alpha = 0,05$ – уровень значимости; $f = m - 1$ – число степеней свободы для S_{m_2} .

Тогда доверительный интервал ошибки коэффициента регрессии равен:

$$S_b \cdot t = 0,028 \cdot 2,78 = 0,079. \quad (6)$$

В соответствии с условием значимости значимыми коэффициентами регрессии оказались:

$$b_0 = 19,156; b_1 = -0,131; b_2 = 0,119;$$

$$b_4 = -0,194; b_6 = 0,094; b_8 = 0,156.$$

Значимые коэффициенты относятся к факторам, значимо влияющим на показатель качества m_2 . К таким факторам относятся x_1, x_2, x_4, x_6 и x_8 . Именно эти факторы необходимо найти и стабилизировать при промышленной реализации процесса.

Проверка адекватности уравнения регрессии осуществлялась по критерию Фишера F . Для того чтобы при заданном уровне значимости $\alpha = 0,05$ проверить нулевую гипотезу H_0 о принадлежности двух выборок одной генеральной совокупности, необходимо вычислить наблюдаемое значение критерия.

Адекватность полученного уравнения регрессии определялась остаточной дисперсией:

мости α и чисел степеней свободы f_1 для S_r^2 , f_2 для $S_{m_2}^2$, найдена критическая точка $F_k(\alpha, f_1, f_2)$.

Критическое значение критерия Фишера:

$$F_k(0,05; 10; 4) = 5,96. \quad (9)$$

Сравнив (8) и (9), выяснено, что $F < F_k$, поэтому уравнение регрессии адекватно.

В итоге установлено, что на получение высокосортного поливинилформальтилаля оказывают влияние следующие факторы: температура первой стадии аце-

талирования; время выдержки при температуре первой стадии ацеталирования; скорость снижения температуры после завершения второй стадии ацеталирования; расход формалина и скорость подъема температуры в конце процесса ацеталирования поливинилового спирта. Поэтому именно этими параметрами необходимо управлять при автоматизации процесса получения поливинилформальдегида высшего сорта.

Список литературы

1. Гмурман Е.В. Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статике. – М.: Высшая школа, 2003. – 403 с.
2. Коршак В.В. Технология пластических масс. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1985 – 560 с.
3. Петрович М.Л. Регрессионный анализ и его математическое обеспечение на ЕС ЭВМ: практическое руководство. – М.: Финансы и статистика, 1982. – 199 с.
4. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата – Л.: Химия, 1983 – 176 с.
5. Технические требования к ПВФЭ согласно ТУ 2215-529-00208947-2010.
6. Тюрин Ю.Н., Макаров А.А. Статистический анализ данных на компьютере – М.: ИНФРА-М, 1998. – 528 с.

7. Штойер Р. Многокритериальная оптимизация. – М.: Радио и связь, 1992. – 504 с.

References

1. Gmurman E.V. Rukovodstvo k resheniju zadach po teorii veroyatnostej i matematicheskoj statike M.: Vysshaja shkola, 2003 403 p.
2. Korshak V.V. Tekhnologija plasticheskikh mass M.: Khimija, Izd. 3-e, pererab. i dop., 1985 560 p.
3. Petrovich M.L. Regressionnyj analiz i ego matematicheskoe obespechenie na ES EhVM: prakticheskoe rukovodstvo M.: Finansy i statistika, 1982 199 p.
4. Rozenberg M.E. Polimery na osnove vinilacetata L.: Khimija, 1983 176 p.
5. Tekhnicheskie trebovanija k PVFEh soglasno TU 2215-529-00208947-2010.
6. Tjurin J.N., Makarov A.A. Statisticheskij analiz danykh na kompjutere M.: INFRA-M, 1998 528 p.
7. Shtojjer R. Mnogokriterial'naja optimizacija M.: Radio i svjaz, 1992 504 p.

Рецензенты:

Добротин С.А., д.т.н., профессор, директор ООО «НТЦ «Безопасность», г. Дзержинск;
Сажин С.Г., д.т.н., профессор, генеральный директор ООО «НТЦ «АСТ», г. Дзержинск.
Работа поступила в редакцию 07.11.2012.