

УДК 541.64

С.А. Кондратов, В.В. Олейник

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ УРАВНЕНИЙ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС ДЛЯ РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета им. Владимира Даля, г. Рубежное Луганской обл.

Рассмотрена общая процедура получения систем уравнений материального баланса для равновесной гетерополиконденсации, осложненной циклизацией. Показано, что эти системы уравнений, в зависимости от величины констант равновесия поликонденсации и циклизации, могут иметь до трех положительных корней, из которых только один имеет физический смысл. Предложен критерий выделения истинного корня и метод автоматизированного нахождения его методом наименьших квадратов.

Процессы равновесной поликонденсации используются в промышленности [1–3] для получения высокополимеров и низкомолекулярных олигомеров (смола). В настоящее время разработаны подходы к моделированию равновесной поликон-

© С.А. Кондратов, В.В. Олейник, 2012

денсации как таковой [4–6,7–9], преимущественно для случая гомополиконденсации. Они базируются на составлении систем уравнений материального баланса по компонентам и бесконечной системы последовательных линейно-независимых равновесий. В силу принципа Флори о независимости

реакционной способности функциональных групп от длины цепи, все константы равновесий можно считать одинаковыми. Это приводит к тому, что равновесные концентрации олигомеров образуют геометрическую прогрессию, и условием существования решения уравнений является сходимость этой прогрессии. Вместе с тем, свойства решений этих систем не исследовались, что создает определенные проблемы в практике моделирования. Поэтому целью настоящей работы является изучение свойств решений систем уравнений равновесной поликонденсации, выявление их особенностей и нахождение истинных и ложных корней.

**Математическая модель**

Рассмотрим общую модель равновесной гетерополиконденсации, включающую побочный процесс циклизации, когда в системе в начальный момент присутствуют олигомеры (включая мономеры) и низкомолекулярный побочный продукт (НМП), причем концентрации функциональных групп не обязательно одинаковы (этот случай можно назвать обобщенной поликонденсацией). Будем считать, что в системе выполняется принцип Флори о независимости реакционной способности от длины полимерной цепи [1,4,7], вследствие чего константы однотипных равновесий одинаковы.

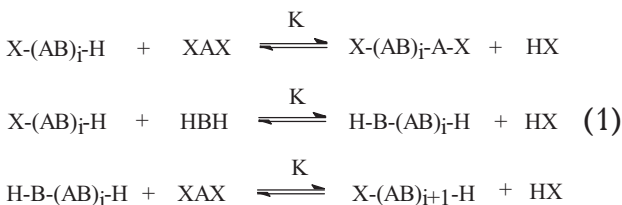
Пусть в равновесный процесс введен 1 кг смеси мономеров и полимеров, содержащих:

– олигомеры состава  $X-(A-B)_{i-1}-A-X$ ,  $H-B-(A-B)_{i-1}-H$  и  $X-(A-B)_i-H$ , (включая исходные мономеры  $XAX$  и  $HВH$ ) в концентрациях, соответственно,  $a_{1i}$ ,  $a_{2i}$  и  $a_{3i}$  моль/кг, ( $i=1,2,\dots,m$ );

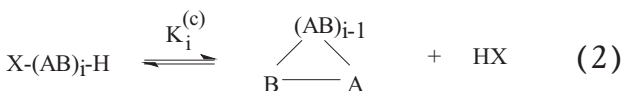
– циклические олигомеры с размером цикла  $j$  в концентрациях  $a_j^{(c)}$ .

– побочный продукт  $HX$  в концентрации  $b_0$  моль/кг.

В соответствии с [7–13] процесс равновесной поликонденсации можно рассматривать, как совокупность ступенчатых линейно-независимых реакций, в которых происходит взаимодействие олигомера  $X-(AB)_i-H$  ( $i=0,1,2,\dots$ ) с мономерами  $X-A-X$  и  $H-B-H$ :



При этом некоторые олигомеры могут образовывать циклические продукты в результате равновесных внутримолекулярных реакций:



Рассматривая степень полимеризации  $k$  в гетероолигомере, как наибольшее количество входящих в его состав фрагментов  $A$  или  $B$  исходных мономеров, можно сгруппировать рассмотренную совокупность по «слоям» с одинаковым количеством  $k$  (схема 1).

Исходя из схемы 1 и равновесий (2), можно составить систему из трех уравнений материального баланса: по фрагментам  $A$ ,  $B$  и  $X$  или  $H$ :

$$\left\{ \begin{aligned}
 \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot x_{3k-2} + \sum_{k=1}^{\infty} (k-1) \cdot x_{3k-1} + \\
 + \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot x_{3k} + \sum_j z_j = A_s \\
 \sum_{k=1}^{\infty} (k-1) \cdot x_{3k-2} + \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot x_{3k-1} + \\
 + \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot x_{3k} + \sum_j z_j = B_s \\
 2 \cdot \sum_{k=1}^{\infty} x_{3k-2} + \sum_{k=1}^{\infty} x_{3k} + b = A_X + C_{HX}^0
 \end{aligned} \right. \quad (3)$$

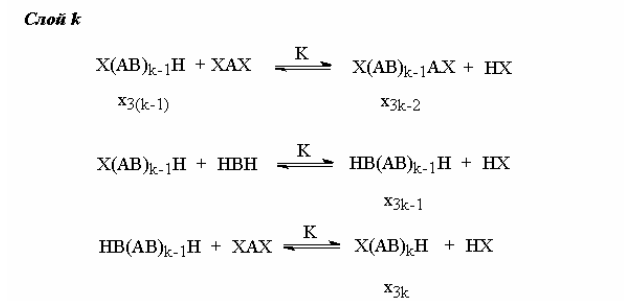
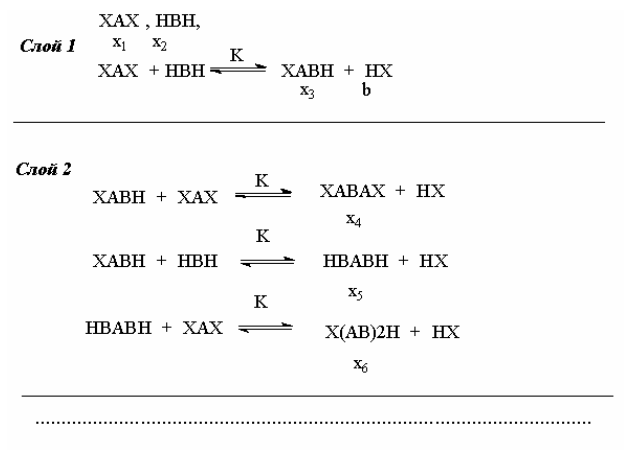


Схема 1

В (3)  $A_s$ ,  $B_s$ ,  $A_X$ ,  $C_{HX}^0$  – суммарные концентрации в системе фрагментов  $A$ ,  $B$  и  $X$  и побочного продукта  $HX$  в начальный момент времени, моль/кг,  $b$  – равновесная концентрация  $HX$  в системе,  $z_j$  – концентрация циклических олигомеров со степенью полимеризации  $j$ , моль/кг. При этом выполняются условия баланса по ком-

понентам:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^m i \cdot a_{3i-2} + \sum_{i=1}^m (i-1) \cdot a_{3i-1} + \\ + \sum_{i=1}^m i \cdot a_{3i} + \sum_j j \cdot a_j^{(c)} = A_s; \\ \sum_{i=1}^m (i-1) \cdot a_{3i-2} + \sum_{i=1}^m i \cdot a_{3i-1} + \\ + \sum_{i=1}^m i \cdot a_{3i} + \sum_j j \cdot a_j^{(c)} = B_s; \\ 2 \cdot \sum_{i=1}^m a_{3i-2} + \sum_{i=1}^m a_{3i} = A_X \end{cases} \quad (4)$$

где  $a_{3i-2}, a_{3i-1}, a_{3i}$  — начальные концентрации олигомеров  $X(AB)_{i-1}AX, H(AB)_{i-1}H, X-(AB)_iH$  ( $i=1,2,\dots$ ),  $a_j^{(c)}$  — начальные концентрации циклических олигомеров  $(AB)_j$ , моль/кг.

Рассматривая последовательные равновесия по слоям (схема 1), можно убедиться в справедливости следующих выражений:

$$\begin{aligned} x_{3k-2} &= K^{2(k-1)} \cdot \frac{x_1^k \cdot x_2^{k-1}}{b^{2(k-1)}}; \\ x_{3k-1} &= K^{2(k-1)} \cdot \frac{x_1^{k-1} \cdot x_2^k}{b^{2(k-1)}}; \\ x_{3k} &= K^{2k-1} \cdot \frac{x_1^k \cdot x_2^k}{b^{2k-1}}; \\ z_j &= \frac{K_j^{(c)} \cdot x_{3j}}{b} = K_j^{(c)} \cdot K^{2j-1} \cdot \frac{x_1^j \cdot x_2^j}{b^{2j-1}} \end{aligned} \quad (5)$$

Подставив (4) и (5) в (3), получаем модель в виде системы из трех уравнений, каждое из которых содержит бесконечные суммы, которые, по физическим соображениям, должны быть сходящимися. Рассчитаем суммы, входящие в систему (3)

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot x_{3k-2} &= \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot \frac{x_1^k \cdot x_2^{k-1}}{b^{2(k-1)}} \cdot K^{2(k-1)} = \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} x_1 \cdot k \cdot \left[ \frac{x_1^{k-1} \cdot x_2^{k-1}}{b^{2(k-1)}} \cdot K^{2(k-1)} \right] = x_1 \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot \gamma^{k-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

Выражение (7) при  $\gamma = \frac{x_1 \cdot x_2}{b^2} \cdot K^2 < 1$  представляет собой производную от суммы сходящейся геометрической прогрессии. Отсюда:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot x_{3k-2} &= x_1 \cdot \frac{d}{d\gamma} \left[ \sum_{k=0}^{\infty} \gamma^k \right] = x_1 \cdot \frac{d}{d\gamma} \left[ \frac{1}{1-\gamma} \right] = \\ &= \frac{x_1}{(1-\gamma)^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Вторая сумма в (3):

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty} (k-1) \cdot x_{3k-1} &= \sum_{k=1}^{\infty} (k-1) \cdot \frac{x_1^{k-1} \cdot x_2^k}{b^{2(k-1)}} \cdot K^{2(k-1)} = \\ &= K^2 \cdot \frac{x_1 \cdot x_2^2}{b^2} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} (k-1) \cdot \gamma^{k-2} = \frac{K^2 \cdot x_1 \cdot x_2^2}{(1-\gamma)^2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Аналогично для третьей суммы первого уравнения системы (3) получаем:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot x_{3k} &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k \cdot x_1^k \cdot x_2^k}{b^{2k-1}} \cdot K^{2k-1} = \\ &= \frac{K \cdot x_1 \cdot x_2}{b} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot \gamma^{k-1} = \frac{K \cdot x_1 \cdot x_2}{(1-\gamma)^2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Второе уравнение системы (3) симметрично первому и имеет аналогичную структуру. В третьем уравнении системы (3):

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty} x_{3k-2} &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x_1^k \cdot x_2^{k-1}}{b^{2(k-1)}} \cdot K^{2(k-1)} = \\ &= x_1 \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \gamma^{k-1} = \frac{x_1}{1-\gamma}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty} x_{3k} &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x_1^k \cdot x_2^k}{b^{2k-1}} \cdot K^{2k-1} = \\ &= \frac{b}{K} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x_1^k \cdot x_2^k}{b^{2k}} \cdot K^{2k} = \\ &= \frac{b}{K} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \gamma^k = \frac{b}{K} \cdot \frac{\gamma}{1-\gamma} = \frac{K \cdot x_1 \cdot x_2}{b \cdot (1-\gamma)}. \end{aligned} \quad (11)$$

В системе условий баланса (4):

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m [i \cdot a_{3i-2} + (i-1) \cdot a_{3i-1} + i \cdot a_{3i}] + \sum_j j \cdot a_j^{(c)} &= \\ &= \bar{V}_A \cdot \left( \sum_{i=1}^{3m} a_i + \sum_j a_j^{(c)} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

величина

$$\bar{v}_A = \frac{\sum_{i=1}^m [i \cdot a_{3i-2} + (i-1) \cdot a_{3i-1} + i \cdot a_{3i}] + \sum_j j \cdot a_j^{(c)}}{\sum_{i=1}^{3m} a_i + \sum_j a_j^{(c)}} \quad (13)$$

суть средняя степень полимеризации по мономеру А (по сумме линейных и циклических олигомеров).

Аналогично

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^m [(i-1) \cdot a_{3i-2} + i \cdot a_{3i-1} + i \cdot a_{3i}] + \sum_j j \cdot a_j^{(c)} = \\ & = \bar{v}_B \cdot \left( \sum_{i=1}^{3m} a_i + \sum_j a_j^{(c)} \right), \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$\bar{v}_B = \frac{\sum_{i=1}^m [(i-1) \cdot a_{3i-2} + i \cdot a_{3i-1} + i \cdot a_{3i}] + \sum_j j \cdot a_j^{(c)}}{\sum_{i=1}^{3m} a_i + \sum_j a_j^{(c)}} \quad (15)$$

является средней степенью полимеризации по мономеру В.

В третьем уравнении системы (3), вместо баланса по ХАХ можно составить аналогичное и симметричное уравнение баланса по НВН. Сложив вместе уравнения баланса по ХАХ и НВН, сократив на 2 и подставив в (3), получим окончательно:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{x_1 + K^2 \cdot \frac{x_2^2 \cdot x_1}{b^2} + K \cdot \frac{x_1 \cdot x_2}{b}}{\left(1 - K^2 \cdot \frac{x_1 \cdot x_2}{b^2}\right)^2} + \sum_j j \cdot K_j^{(c)} \cdot K^{2j-1} \cdot \frac{x_1^j \cdot x_2^j}{b^{2j-1}} = \\ & = \bar{v}_A \cdot \left[ \sum_{i=1}^{3m} a_i + \sum_j a_j^{(c)} \right] \\ & \frac{x_2 + K^2 \cdot \frac{x_2 \cdot x_1^2}{b^2} + K \cdot \frac{x_1 \cdot x_2}{b}}{\left(1 - K^2 \cdot \frac{x_1 \cdot x_2}{b^2}\right)^2} + \sum_j j \cdot K_j^{(c)} \cdot K^{2j-1} \cdot \frac{x_1^j \cdot x_2^j}{b^{2j-1}} = \\ & = \bar{v}_B \cdot \left[ \sum_{i=1}^{3m} a_i + \sum_j a_j^{(c)} \right] \\ & \frac{x_1 + x_2 + K \cdot \frac{x_1 \cdot x_2}{b}}{\left(1 - K^2 \cdot \frac{x_1 \cdot x_2}{b^2}\right)} + b = \sum_{i=1}^{3m} a_i + C_{\text{НХ}}^0 \end{aligned} \right. \quad (16)$$

Система (16) является общей для равновесной гетерополиконденсации олигомеров с учетом

циклообразования. При  $C_{\text{НХ}}^0 = 0$ ,  $\bar{v}_A = \bar{v}_B = m = 1$  и  $a_1 = a_2$ ;  $a_3 = 0$  получаем частный случай гетерополиконденсации двух мономеров ХАХ и НВН в условиях эквивалентности концентраций функциональных групп.

### Результаты моделирования и их обсуждение

Поскольку правые части систем (3–5) и (16) зависят только от средних и суммарных величин, то решения не зависят от функции распределения олигомеров в исходной смеси и определяются только соотношением концентраций фрагментов мономеров А и В, начальным содержанием побочного продукта НХ и циклических олигомеров в исходной смеси.

Для изучения количества корней и их расположения мы использовали метод растровой визуализации [14,15], который позволяет визуально исследовать экстремальные свойства многомерных поверхностей. Сущность этого метода применительно к замкнутым системам нелинейных уравнений вида  $f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) заключается в следующем. Пусть необходимо установить наличие корней этой системы в прямоугольной области  $D$ :  $a_i \leq x_i \leq b_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ). Для этого генерируем большое количество (10–20 тыс.) точек  $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ , равномерно распределенных в области  $D$ . В каждой точке рассчитываем значения

функционала  $R = \sum_{i=1}^n [f_i(x)]^2$ . С точки зрения мето-

да наименьших квадратов корни рассмотренной системы являются точками минимума функционала  $R$ , в которых он обращается в нуль. Для установления наличия корней строим по полученным данным точечные графики зависимости  $R$  от каждого из переменных  $x_1, \dots, x_n$ . На этих графиках большое количество точек образует подобие изображения (растровый образ), нижняя граница которого будет некоторым приближением проекции многомерной поверхности функционала  $R$ . На этом изображении, подбирая масштаб, можно установить приближенно точки минимума проекций функционала  $R$  по каждой переменной, а после сортировки значений функционала по возрастанию, в сочетании с растровым образом, можно найти приближенно координаты минимумов по всей совокупности проекций. Для повышения «разрешающей способности» растрового образа целесообразно ограничить сверху значения функционала, принимаемые во внимание и после установления предварительных границ провести исследования каждого минимума, сузив область поиска.

Исследования методом растровой визуализации проводили на модельной системе: процессе гетерополиконденсации с участием двух мономеров в концентрациях: первого 4, второго:

4,2 моль/кг, низкомолекулярного побочного продукта 0,5 моль/кг. Принимали:  $K=50$ ,  $K_C=0$ –2 моль/кг. Область поиска: по равновесной концентрации мономеров: 0–0,5 моль/кг, по НМП: 0–10 моль/кг.

Первую серию компьютерных экспериментов провели на модели, описываемой системой (17) при  $K_C=0$ . Как следует из результатов, приведенных на рис. 1, растровый образ указывает на возможность существования в рассмотренной области двух положительных корней. Дополнительными расчетами методом Ньютона и наименьших квадратов были уточнены значения этих корней (таблица).

**Зависимость положения корней системы уравнений**

(17) и величины  $\gamma = \frac{x_1 \cdot x_2}{b^2} \cdot K^2$  в зависимости от

величины константы равновесия циклизации  $K_C$ , моль/кг

K <sub>C</sub>		Корни		
		I	II	III
0	x <sub>1</sub>	0,0100	0,306	–
	x <sub>2</sub>	0,157	0,210	–
	b	7,41	10,41	–
	γ	0,717	1,48	–
0,1	x <sub>1</sub>	0,100	0,308	0,792
	x <sub>2</sub>	0,157	0,209	0,176
	b	7,41	10,37	9,26
	γ	0,717	1,39	4,07
0,5	x <sub>1</sub>	0,100	0,321	0,432
	x <sub>2</sub>	0,157	0,203	0,187
	b	7,42	10,10	9,55
	γ	0,714	1,59	2,22
0,7	x <sub>1</sub>	0,100	0,327	–
	x <sub>2</sub>	0,157	0,210	–
	b	7,43	9,81	–
	γ	0,713	1,78	–
2.2	x <sub>1</sub>	0,100	–	–
	x <sub>2</sub>	0,158	–	–
	b	7,43	–	–
	γ	0,713	–	–

При увеличении значения константы равновесия циклизации от 0 до 0,1 моль/кг на растровых изображениях фиксируется появление третьего положительного корня. Это наиболее отчетливо видно на растровом образе в координатах R–b (рис. 2). По мере увеличения  $K_C$  происходит сближение двух корней, и при  $K_C=1,95$  моль/кг они сливаются в один корень, а в дальнейшем этот корень трансформируется в локальный минимум, существенно больший 0, и в системе остается всего один положительный корень. Точные значения

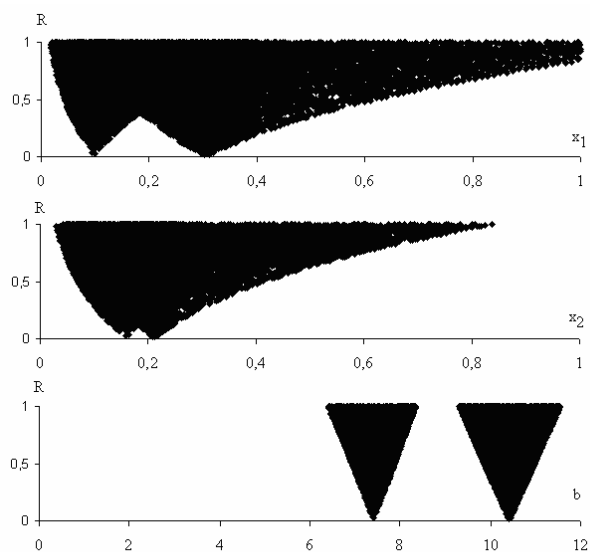


Рис. 1. Растровый образ функционала R по переменным  $x_1$ ,  $x_2$ , b для модели (16) при  $K_C=0$

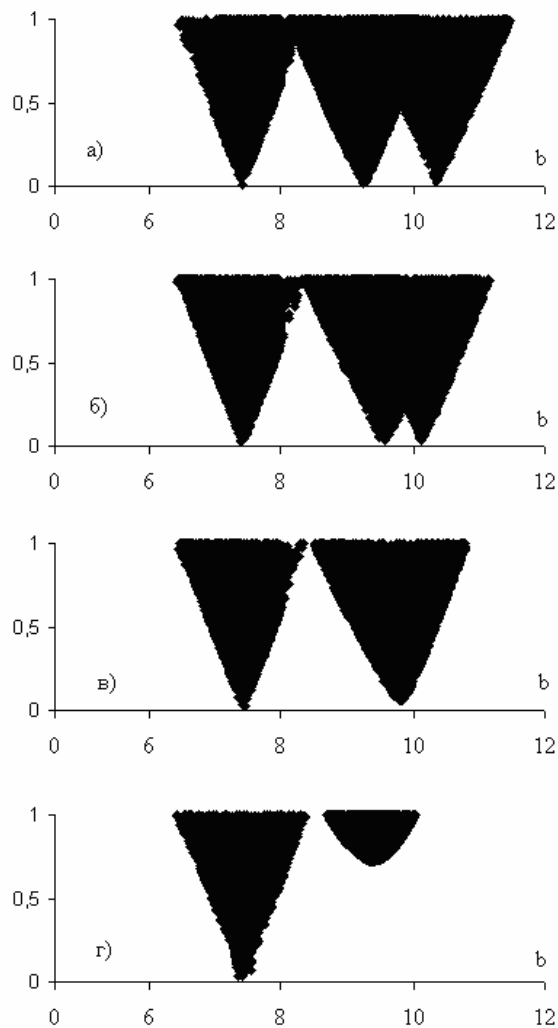


Рис. 2. Растровый образ системы (17) в координатах R – b при  $K_C = 0,1$  (а), 0,5 (б), 0,7 (в) и 0,9 моль/кг (г)

корней при  $K_C=0-2,2$  приведены в таблице.

Приведенные результаты показывают, что поведение решений модели (16) может быть сложным, и возникает вопрос интерпретации решений. Здесь возможны следующие соображения. В основу модели (16), положено представление бесконечных сумм в форме геометрической прогрессии

со знаменателем  $\gamma = \frac{x_1 \cdot x_2}{b^2} \cdot K^2$ . Эти суммы имеют

конечное значение только в случае, когда этот знаменатель меньше единицы. Поэтому в качестве критерия отбора корней, имеющих физический смысл, можно использовать соотношение  $\gamma < 1$ . С этой точки зрения, по данным табл. 1, истинными в приведенном диапазоне величин  $K_C$  являются корни, которые лежат в окрестности:  $x_1=0,100$ ;  $x_2=0,157$ ;  $b=7,41$  моль/кг, так как для них наблюдается значение  $\gamma < 1$ . Другие корни являются ложными, не имеющими физического смысла. В конце концов, в системе при возрастании  $K_C$  все ложные корни исчезают, и остается только один истинный корень. Другим критерием может быть равновесная концентрация низкомолекулярного продукта в системе, которая (при использовании в качестве исходных веществ мономеров) не может превышать суммы начальной концентрации НМП и удвоенной концентрации мономера, взятого в избытке (в данном случае 8,9 моль/кг). Этому критерию также удовлетворяет только приведенный корень. Однако этим критерием неудобно пользоваться, когда исходные вещества — смесь олигомеров.

Наличие нескольких корней создает проблемы при численном решении систем (16): при неудачном выборе начального приближения любые нелинейные методы [16,17] (Ньютона, наименьших квадратов) могут сходиться к ложному корню<sup>1</sup>. Во избежание этого можно использовать анализ решений по методике, изложенной в настоящей работе. Вместе с тем, процесс итерационного поиска истинного корня можно выполнить в автоматическом режиме, если использовать для решения метод наименьших квадратов, с включением в состав минимизируемого функционала ограниче-

ния  $\gamma = \frac{x_1 \cdot x_2}{b^2} \cdot K^2 < 1$ , например, как штрафную

функцию. Далее следует решать задачу нелинейного метода наименьших квадратов с ограничениями, исходя из точки допустимой области, где выполняется указанное неравенство. Такой универсальной допустимой точкой всегда является точка с координатами (0;0;1), для которой  $\gamma=0$

<sup>1</sup> Методом Монте-Карло мы установили, что для задачи, представленной на рис. 2, при случайном выборе начальных значений  $x_1^0$ ,  $x_2^0$  и  $b^0$  в 90 % случаев решение попадает в область ложных корней.

при любом значении  $K$ .

В заключение отметим, что в 1938 г. Я.Б. Зельдович [18] доказал, что системы уравнений, описывающие равновесия в системе с конечным числом реакций, имеют одно и только одно положительное решение. В настоящей работе показано, что в случае совокупности бесконечного числа равновесий (в процессах равновесной поликонденсации) может наблюдаться несколько положительных решений, что связано с особенностями структуры систем уравнений. При этом, однако, только один из этих корней имеет физический смысл, что связано с наложением на бесконечные суммы, входящие в уравнения баланса, дополнительных условий сходимости. То есть, для бесконечных систем равновесий принцип Зельдовича о единственности решения следует дополнить этими условиями сходимости.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пилати Ф., Тоцелли Н.* Вторичная переработка пластмасс / Ред. Ф. Ла Мангиа. — СПб.: Профессия, 2006. — С.292-327.
2. *Klein P.* Recycling and recovery of plastics / ed. J. Brahrdrup // Munich — Vienna. — N.Y.: Hansen, 1996. — P.494-504.
3. *Carta D., Cao G., D'Angeli C.* Chemical Recycling of (ethylene terephthalate) (PET) by Hydrolysis and Glycolysis // Environ Sci&Pollut. Res. — 2003. — Vol.10. — № 6. — P.390-394.
4. *Коршак В.В., Виноградова С.В.* Равновесная поликонденсация. — М.: Наука, 1968. — 444 с.
5. *Oudian G.* Principles of polymerization / 4-th edition / — New Jersey: Wiley Interscience, 2004. — 812 p.
6. *Виноградова С.В., Васнев В.А.* Поликонденсационные процессы и полимеры. — М.: Наука, 2000. — 373 с.
7. *Flory P.J.* Principles of polymer chemistry. — Ithaka: Cornell University, 1953. — 676 p.
8. *Силинг М.И.* Поликонденсация: физико-химические основы и математическое моделирование. — М.: Химия, 1988. — 256 с.
9. *Кучанов С.И.* Методы кинетических расчетов в химии полимеров. — М.: Химия, 1978. — 376 с.
10. *Хохлов А.Р., Кучанов С.И.* Лекции по физической химии полимеров. — М.: Мир, 2000. — 192 с.
11. *Ellias H.-G.* Polycondensations as Multiple Equilibria // J. Macromol. Chem., 1978. — Vol.A12. — № 1. — P.183-190.
12. *Watterson J.G., Stafford J.W.* Molecular Weight Distribution in Polycondensation // J. Macromol. Sci.. — 1971. — Vol.A5. — № 4. — P.679-685.
13. *Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопан Н.С.* Межцепной обмен в полимерах. — М.: Химия, 1975. — 237 с.
14. *Кондратов С.А.* Растровая визуализация области оптимума многомерных зависимостей // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. — Луганськ: СНУ ім. В.Даля, 2007. — Вип. 11[117]. —

Ч.2. – С.92-98

15. Амосов А.Л., Дубинский Ю.Л., Копченова Н.В. Вычислительные методы для инженеров. – М.: Высш. шк., 1994. – С.207-208.

16. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и

химической технологи. – М.: Высш. шк., 1985. с. 10-15.

17. Бард Й. Нелинейное оценивание параметров. – М.: Статистика, 1979. – 349 с.

18. Зельдович Я.Б. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс // Журн. физ. химии – 1938. – Т. 11. – № 5. – С. 685-687.

Поступила в редакцию 29.09.2011