

В. В. Романюк

Хмельницький національний університет

ОПТИМАЛЬНЫЙ ВЫБОР УРАВНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВА РЕЦИКЛАТОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНИМИЗАЦИИ МЕТРИКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПРОСТРАНСТВА $\mathbb{L}_\mu [T_1; T_N]$

Представлено критерій оптимального вибору температурної залежності в'язкості полімеру за даними вимірів його фактичної в'язкості з використанням мінімізації функціональної $\mathbb{L}_\mu [T_1; T_N]$ – відстані між передбачуваною температурною залежністю і зразковою. Запропоновано програмну підтримку у формі відкритого MATLAB-модуля для пошуку оптимального рівняння температурної залежності в'язкості за представленим критерієм.

Ключові слова: *полімер, рециклінг, рециклат, в'язкість, температурна залежність, температура переходу у скловидну речовину, рівняння Арреніуса, рівняння ВЛФ, функціональний простір, мінімальна відстань.*

Представлен критерий оптимального выбора температурной зависимости вязкости полимера по данным измерений его фактической вязкости с использованием минимизации функционального $\mathbb{L}_\mu [T_1; T_N]$ – расстояния между предполагаемой температурной зависимостью и образцовой. Предложена программная поддержка в форме открытого MATLAB-модуля для поиска оптимального уравнения температурной зависимости вязкости по представленному критерию.

Ключевые слова: *полимер, рециклінг, рециклат, вязкость, температурная зависимость, температура стеклования, уравнение Арреніуса, уравнение ВЛФ, функциональное пространство, минимальное расстояние.*

There has been represented a criterion of optimal selection of the polymer viscosity temperature dependence by measurement data of its actual viscosity with applying the minimization of functional $\mathbb{L}_\mu [T_1; T_N]$ – distance between presumptive temperature dependence and the patterned. It has been proffered the software support in the form of public MATLAB-module for searching the optimal equation of viscosity temperature dependence by the represented criterion.

Key words: *polymer, recycling, recycle, viscosity, temperature dependence, glass transition temperature, Arrhenius equation, WLF equation, functional space, minimal distance.*

Введение и постановка проблемы. Переработка или рециклинг отходов из полимерных материалов является серьезнейшей проблемой настоящего времени, которая, впрочем, пока успешно решается. Благодаря широкому спектру свойств, а также возможности управлять кристалличностью, полимеры полиэтилентерефталата (рис.1–3) находят разнообразное применение и занимают пятое место в мире от объема потребления всех полимерных материалов [1–5]. Основными областями использования полиэтилентерефталата являются производство прессформ, волокон и плёнок. Конечными потребителями этой продукции выступают производство бутылочной тары и упаковки, текстильная и шинная промышленность, производство фото- и киноплёнок, магнитных лент и дисков. Рециклинг полиэтилентерефталата составляет отдельный сегмент современного рынка. Перед изготовлением новых изделий из полимерных отходов проходит стадия их измельчения и расплавления. Изучение температурной зависимости вязкости расплава рециклатов полиэтилентерефталата имеет важнейшее значение для получения требуемых вязкостных свойств будущего материала или изделия из него.

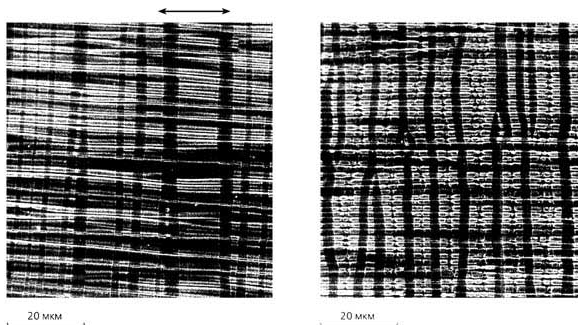


Рис. 1. Поверхность образца полиэтилентерефталата с тонким металлическим покрытием после его деформирования на 50 % при 100 °С и после его дополнительного растяжения еще на 50 % при 80 °С (изображение получено в сканирующем электронном микроскопе) [1]

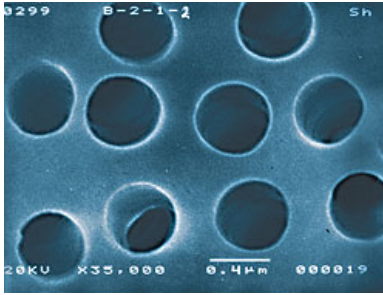


Рис. 2. Поверхність треквої мембрани (полімерної плівки із поліетилентерефталата або полікарбоната товщиною від 10 до 25 мкм, в якій створена система сквозних пор) під електронним мікроскопом [2]

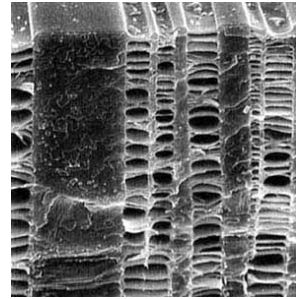


Рис. 3. Електронна мікрофотографія зразка поліетилентерефталата, деформованого в н-пропанолі (збільшення становить 1000 раз) [3]

Для побудови температурної залежності в'язкості розплаву використовують деякі емпіричні моделі з кількома невідомими параметрами, які визначаються із систем $N \in \mathbb{N} \setminus \{1\}$ нелінійних рівнянь, отриманих по N вимірюванням в'язкості розплаву η при різних температурах T . Однак група отриманих таким чином параметрів виявляється не єдиною в тому випадку, якщо кількість їх менше N . Тоді не слід думати, що проведені N вимірювань в'язкості містять зайві вимірювання. Просто, якщо N більше кількості невіданих параметрів в передбачуваній моделі температурної залежності в'язкості розплаву, то тоді породяться декілька оцінок такої моделі. І тоді виникає проблема оптимального вибору однієї із таких оцінок.

Аналіз досліджень по температурній залежності в'язкості розплаву. Існують дві базові моделі температурної залежності в'язкості, на яких будуються інші моделі, так чи інакше адаптуючи вихідні залежності до конкретних умов. Відоме рівняння Арреніуса пов'язане з теорією абсолютних швидкостей реакції. Воно має вигляд [6]

$$\eta(T) = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (1)$$

і використовується при $T \notin [T_g; T_g + 100]$, де T_g є температурою скловання розглянутого полімерного розплаву, а параметри A і B є невідомими константами для даного розплаву, які потрібно

оценить. Другая базовая модель температурной зависимости вязкости определяется уравнением Вильямса – Лэндела – Ферри [7]

$$\eta(T) = \eta_g \cdot 10^{\frac{C_1(T-T_g)}{C_2+T-T_g}} \quad (2)$$

для $T \in [T_g; T_g + 100]$ с четырьмя неизвестными: температурой стеклования T_g , вязкостью η_g рассматриваемого полимерного расплава, охлаждённого до этой температуры, а также константами C_1 и C_2 . Впрочем, если быть более скрупулёзными, то эти константы являются функциями температуры стеклования T_g .

Очевидно, что для получения оценочной температурной зависимости вязкости расплава вида (1) достаточно произвести два измерения вязкости при $T > T_g + 100$, ориентируясь на приблизительно известное значение температуры стеклования, задаваемое, возможно, в форме интервала. Заметим, что производить вязкостные измерения ниже температуры стеклования достаточно сложно, поэтому мы рассматриваем только правый луч от точки $T_g + 100$. Также известно, что, даже не имея никаких точных сведений о температуре стеклования T_g , для получения оценочной температурной зависимости вязкости расплава вида (2) достаточно произвести четыре измерения вязкости при $T \in (T_g; T_g + 100)$, взяв приблизительное значение температуры стеклования, задаваемое, возможно, в форме того же интервала.

Естественно считать, что при построении (1) или (2) вязкостные измерения следует проводить при достаточно отдалённых одна от другой температурах, что должно обеспечивать минимальную результирующую погрешность. Кроме того, должна быть соблюдена достаточная отдалённость от точек T_g и $T_g + 100$. Однако ввиду незнания (или несовершенных сведений) о точном значении температуры стеклования фактически любая группа из двух или четырёх измерений может образовывать соответственно модель (1) или (2). С другой стороны, зачастую проводят, вообще говоря, больше четырёх вязкостных измерений для получения более явных экспериментальных данных, что, как уже было подчёркнуто, порождает больше одной оценки модели вида (2) и, тем более, вида (1).

Формулировка цели статьи и постановка заданий. Ввиду того, что вынужденное, по определённым обстоятельствам, проведение более четырёх вязкостных измерений порождает больше одной

оценки модели вида (2) или (1), необходимо создать концепцию выбора оптимальной температурной зависимости $\eta_*(T)$ вязкости расплава рециклатов полиэтилентерефталата из получаемого после проведённых измерений множества таких зависимостей. Для решения этой задачи необходимо обосновать критерий оптимального выбора уравнения температурной зависимости вязкости, на основе чего разработать программную поддержку для автоматического поиска оптимальной температурной зависимости $\eta_*(T)$ и получения всех её параметров. Очевидно, что необходим пример, наглядно иллюстрирующий обоснованность предлагаемого критерия оптимального выбора $\eta_*(T)$ и подтверждающий пригодность разработанной программной поддержки. Кроме этого, следует позаботиться о возможном обобщении предлагаемой концепции, касательно, в частности, применения некоторых других моделей температурной зависимости вязкости, отличных от (1) и (2).

Критерий оптимального выбора уравнения температурной зависимости вязкости. Пусть проведено $N \geq 4$ измерений вязкости, что даёт $(N-1)$ -звеньевую ломаную $\eta_0 = \eta_0(T)$, последовательно соединяющую точки $[T_j \quad \eta_j]$ и $[T_{j+1} \quad \eta_{j+1}]$ на $\mathbb{R}^2 \quad \forall j = \overline{1, N-1}$, где η_i является вязкостью при температуре $T_i \quad \forall i = \overline{1, N}$. Тогда по этим N измерениям

$$\{\eta_i = \eta(T_i)\}_{i=1}^N, \quad T_j < T_{j+1} \quad \forall j = \overline{1, N-1}, \quad (3)$$

получим $Q_{\text{Арт}} = \frac{N!}{(N-2)! \cdot 2!}$ уравнений

$$\{\eta_q(T)\}_{q=1}^{Q_{\text{Арт}}} = \left\{ \left\{ \eta_{jl}(T) \right\}_{j=2}^N \right\}_{l=1}^{j-1} = \left\{ \left\{ A_{jl} \exp\left(\frac{B_{jl}}{T}\right) \right\}_{j=2}^N \right\}_{l=1}^{j-1} \quad (4)$$

температурной зависимости вязкости вида (1) и $Q_{\text{WLF}} = \frac{N!}{(N-4)! \cdot 4!}$

уравнений

$$\{\eta_q(T)\}_{q=Q_{\text{Арт}}+1}^{Q_{\text{Арт}}+Q_{\text{WLF}}} = \left\{ \left\{ \left\{ \left\{ \eta_{ijkl}(T) \right\}_{h=4}^N \right\}_{j=3}^{h-1} \right\}_{k=2}^{j-1} \right\}_{l=1}^{k-1} =$$

$$= \left\{ \left\{ \left\{ \left\{ \eta_g(T_h, T_j, T_k, T_l) \cdot 10^{\frac{C_1(T_h, T_j, T_k, T_l)[T-T_g(T_h, T_j, T_k, T_l)]}{C_2(T_h, T_j, T_k, T_l)+T-T_g(T_h, T_j, T_k, T_l)}} \right\}^N \right\}_{h=4}^{h-1} \right\}_{j=3}^{j-1} \right\}_{k=2}^{k-1} \Bigg\}_{l=1}^{l-1} \quad (5)$$

температурной зависимости вязкости вида (2). В множестве (4) параметры

$$A_{jl} = \eta_l \exp\left(-\frac{B_{jl}}{T_l}\right) = \eta_l \exp\left(-\frac{\frac{T_l T_j}{T_j - T_l} \ln \frac{\eta_l}{\eta_j}}{T_l}\right) =$$

$$= \eta_l \exp\left(\frac{T_j}{T_l - T_j} \ln \frac{\eta_l}{\eta_j}\right) = \eta_l \left(\frac{\eta_l}{\eta_j}\right)^{\frac{T_j}{T_l - T_j}} = \frac{(\eta_l)^{\frac{T_j}{T_l - T_j}}}{(\eta_j)^{\frac{T_j}{T_l - T_j}}} \quad (6)$$

и

$$B_{jl} = \frac{T_l T_j}{T_j - T_l} \ln \frac{\eta_l}{\eta_j} \quad (7)$$

по j -му $[T_j \quad \eta_j]$ и l -му $[T_l \quad \eta_l]$ измерениях вязкости, при $j = \overline{2, N}$ и $l = \overline{1, j-1}$, хотя это множество более удобно представлять в форме

$$\{\eta_q(T)\}_{q=1}^{Q_{\text{ЛГ}}} = \left\{ \left\{ \left\{ \eta_{jl}(T) \right\}_{j=2}^N \right\}_{l=1}^{j-1} \right\} = \left\{ \left\{ \left[\frac{(\eta_l)^{\frac{T_j}{T_l - T_j} \left(1 - \frac{T_j}{T}\right)} \right]^N \right\}_{j=2}^{j-1} \right\}_{l=1}^{j-1} \right\}, \quad (8)$$

что непосредственно следует из (6) и (7). А в множестве (5) каждая группа четырёх параметров $C_1(T_h, T_j, T_k, T_l)$, $C_2(T_h, T_j, T_k, T_l)$, $T_g(T_h, T_j, T_k, T_l)$, $\eta_g(T_h, T_j, T_k, T_l)$ из $Q_{\text{WLF}} = \frac{N!}{(N-4)! \cdot 4!}$ таких групп

$$\left\{ \left\{ \left\{ C_1(T_h, T_j, T_k, T_l), C_2(T_h, T_j, T_k, T_l), T_g(T_h, T_j, T_k, T_l), \right. \right. \right.$$

$$\eta_g (T_h, T_j, T_k, T_l) \Bigg\}_{h=4}^N \Bigg\}_{j=3}^{h-1} \Bigg\}_{k=2}^{j-1} \Bigg\}_{l=1}^{k-1} \quad (9)$$

находится как решение соответствующей системы нелинейных алгебраических уравнений

$$\eta_h - \eta_g \cdot 10^{\frac{C_1(T_h - T_g)}{C_2 + T_h - T_g}} = 0, \quad h = \overline{4, N}, \quad (10)$$

$$\eta_j - \eta_g \cdot 10^{\frac{C_1(T_j - T_g)}{C_2 + T_j - T_g}} = 0, \quad j = \overline{3, h-1}, \quad (11)$$

$$\eta_k - \eta_g \cdot 10^{\frac{C_1(T_k - T_g)}{C_2 + T_k - T_g}} = 0, \quad k = \overline{2, j-1}, \quad (12)$$

$$\eta_l - \eta_g \cdot 10^{\frac{C_1(T_l - T_g)}{C_2 + T_l - T_g}} = 0, \quad l = \overline{1, k-1}. \quad (13)$$

Заметим, что каждая из $Q_{\text{Arr}} + Q_{\text{WLF}}$ зависимостей (4) и (5), как и ломаная

$$\eta_0(T) = \alpha_{i+1,j} + \beta_{i+1,i} T = \eta_i - T_i \frac{\eta_i - \eta_{i+1}}{T_i - T_{i+1}} + \frac{\eta_i - \eta_{i+1}}{T_i - T_{i+1}} T = \eta_i + \frac{\eta_i - \eta_{i+1}}{T_i - T_{i+1}} (T - T_i) \\ \forall T \in [T_i; T_{i+1}], \quad i = \overline{1, N-1}, \quad (14)$$

является элементом функционального пространства $\mathbb{L}_\mu [T_1; T_N]$ при $\mu \geq 1$. Тогда здесь в качестве оптимальной зависимости $\eta_*(T) \in \mathbb{L}_\mu [T_1; T_N]$ нужно найти наиболее близкую по отношению к N измерениям (3) зависимость, то есть наиболее близкую в функциональном смысле зависимость по отношению к ломаной (14). В соответствии с этим

$$\eta_*(T) \in \arg \left\{ \min_{\{\eta_q(T)\}_{q=1}^{Q_{\text{Arr}} + Q_{\text{WLF}}}} \left\{ \rho_{\mathbb{L}_\mu [T_1; T_N]} (\eta_q(T), \eta_0(T)) \right\} \right\} \quad (15)$$

с метрикой

$$\rho_{\mathbb{L}_\mu [T_1; T_N]} (\eta_q(T), \eta_0(T)) = \left(\int_{T_1}^{T_N} |\eta_q(T) - \eta_0(T)|^\mu dT \right)^{\frac{1}{\mu}}, \\ q = \overline{1, Q_{\text{Arr}} + Q_{\text{WLF}}}. \quad (16)$$

Таким образом, критерий оптимального выбора (15) уравнения тем-

пературной зависимости вязкости расплава рециклатов основан на минимизации метрики функционального пространства $\mathbb{L}_\mu [T_1; T_N] \supset \left\{ \eta_0(T), \left\{ \eta_q(T) \right\}_{q=1}^{Q_{\text{arr}} + Q_{\text{wlf}}} \right\}$. Конечно же, здесь имеется очевидная зависимость выбора $\eta_*(T) \in \mathbb{L}_\mu [T_1; T_N]$ от параметра μ соответствующего пространства, однако практически обоснованный уже выбор значения μ часто будет приводить к задаче выбора $\eta_*(T) \in \mathbb{L}_2 [T_1; T_N]$, так как метрика пространства $\mathbb{L}_2 [T_1; T_N]$ отвечает энергетической характеристике его элементов [8].

Обобщение в критерии (15). Критерий (15) только что был построен для двух базовых моделей температурной зависимости вязкости, параметры которых (6), (7) и (9) находятся по вершинам ломаной $\eta_0(T)$. Но можно предполагать, что существуют и другие, возможно, пока неизученные, модели температурной зависимости вязкости расплава рециклатов полиэтилентерефталата, причём для построения каждой их них не обязательно требуется две или четыре вершины ломаной $\eta_0(T)$. Пусть существует K таких моделей, позволяющий получить K различных температурных зависимостей вязкости для одного и того же расплава рециклатов полиэтилентерефталата, куда, разумеется, уравнения (1) и (2) включены также. При этом для построения k -го уравнения требуется проведения M_k измерений вязкости, где $M_k \geq 2 \quad \forall k = \overline{1, K}$. Поскольку предполагается, что общее количество $N \geq M_k$ измерений вязкости, то уравнений k -го вида температурной зависимости вязкости всего получится $Q_k = \frac{N!}{(N - M_k)! M_k!}$. И тогда итоговое количество полученных температурных зависимостей вязкости

$$\sum_{k=1}^K Q_k = \sum_{k=1}^K \frac{N!}{(N - M_k)! M_k!} \quad (17)$$

несколько обобщит критерий (15) с метрикой (16), который здесь принимает вид

$$\eta_*(T) \in \arg \left\{ \min_{\left\{ \eta_q(T) \right\}_{q=1}^{k-1}} \left\{ \rho_{\mathbb{L}_\mu [T_1; T_N]} \left(\eta_q(T), \eta_0(T) \right) \right\} \right\} \quad (18)$$

с метрикой

$$\rho_{L_{\mu}[T_i; T_N]}(\eta_q(T), \eta_0(T)) = \left(\int_{T_i}^{T_N} |\eta_q(T) - \eta_0(T)|^{\mu} dT \right)^{\frac{1}{\mu}},$$

$$q = 1, \sum_{k=1}^K \frac{N!}{(N - M_k)! M_k!}. \quad (19)$$

Заметим, что критерий (18), кроме зависимости от значения μ и количества N вязкостных измерений данного расплава рециклатов полиэтилентерефталата, зависит также от выбора температур $\{T_i\}_{i=1}^N \subset [T_1; T_N]$ и состава семейства K базовых моделей температурных зависимостей вязкости.

МАТЛАВ-модуль для поиска оптимального уравнения температурной зависимости вязкости по критерию (15). Безусловно, поиск оптимального уравнения температурной зависимости вязкости в смысле реализации критерия (18) должен быть автоматизирован. На примере использования двух базовых моделей температурных зависимостей вязкости (1) и (2) создадим программный МАТЛАВ-модуль для осуществления такого поиска и всех необходимых предшествующих вычислений. Уравнения Аррениуса (8) или их параметры (6) и (7) программируются непосредственно. Параметры (9) Q_{WLF} уравнений ВЛФ будут найдены за счёт численного приближённого решения систем нелинейных алгебраических уравнений (10) – (13). После этого, когда все $\{\eta_q(T)\}_{q=1}^{Q_{Arr}+Q_{WLF}}$ температурных зависимостей вязкости найдены, предстоит вычислить $Q_{Arr}+Q_{WLF}$ интегралов в метрике (16). Для осуществления такой процедуры также можно воспользоваться численным методом с достаточно густой дискретизацией сегмента $[T_1; T_N]$, где каждый из $Q_{Arr}+Q_{WLF}$ интегралов в (16) разобьём на $N-1$ интеграл:

$$\rho_{L_{\mu}[T_i; T_N]}(\eta_q(T), \eta_0(T)) = \left(\sum_{i=1}^{N-1} \int_{T_i}^{T_{i+1}} |\eta_q(T) - \eta_0(T)|^{\mu} dT \right)^{\frac{1}{\mu}} =$$

$$= \left(\sum_{i=1}^{N-1} \int_{T_i}^{T_{i+1}} \left| \frac{\eta_i}{T_i - T_j} \left(1 - \frac{T_j}{T} \right) + \frac{\eta_i - \eta_{i+1}}{T_i - T_{i+1}} (T_i - T) - \eta_i \right|^\mu dT \right)^{\frac{1}{\mu}}, \quad q = \overline{1, Q_{\text{АГ}}}; \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \rho_{L_\mu[T_i; T_N]}(\eta_q(T), \eta_0(T)) &= \left(\sum_{i=1}^{N-1} \int_{T_i}^{T_{i+1}} |\eta_q(T) - \eta_0(T)|^\mu dT \right)^{\frac{1}{\mu}} = \\ &= \left(\sum_{i=1}^{N-1} \int_{T_i}^{T_{i+1}} \eta_g(T_h, T_j, T_k, T_l) \cdot 10^{\frac{C_1(T_h, T_j, T_k, T_l)[T - T_g(T_h, T_j, T_k, T_l)]}{C_2(T_h, T_j, T_k, T_l) + T - T_g(T_h, T_j, T_k, T_l)}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\eta_i - \eta_{i+1}}{T_i - T_{i+1}} (T_i - T) - \eta_i \right|^\mu dT \right)^{\frac{1}{\mu}}, \quad q = \overline{Q_{\text{АГ}} + 1, Q_{\text{АГ}} + Q_{\text{WLF}}}. \quad (21) \end{aligned}$$

В расстоянии (20) каждая пара индексов $\{j, l\}$ из множества $\left\{ \{j, l\}_{j=2}^N \right\}_{l=1}^{j-1}$ соответствует номеру q из множества $\overline{1, Q_{\text{АГ}}}$, а в расстоянии (21) каждая четвёрка индексов $\{h, j, k, l\}$ из множества

$\left\{ \left\{ \left\{ \{h, j, k, l\}_{h=4}^N \right\}_{j=3}^{h-1} \right\}_{k=2}^{j-1} \right\}_{l=1}^{k-1}$ соответствует номеру q из множества $\overline{Q_{\text{АГ}} + 1, Q_{\text{АГ}} + Q_{\text{WLF}}}$.

Код MATLAB-модуля «opt_awlf» для реализации выбора (15) с использованием вышеизложенных принципов и (20), (21) представлен на рис. 4 – 7. Этот модуль использует submodule «line2point» и «four_wlf_eq». Submodule «line2point» предназначен для вычисления параметров каждого из $N - 1$ прямолинейных участков ломаной (14). Submodule «four_wlf_eq» формирует в доступном для программной обработки виде системы нелинейных алгебраических уравнений (10) – (13), которые решаются с помощью встроенного MATLAB-модуля «fsolve» (строка 51 кода на рис. 5).

```

1 function [param_star index_star distance_awlf] = opt_awlf(Temperature_Set, Viscosity_Set, graphplot, ...
2     if nargin < 5
3         nmu = 2;
4     end
5     c = 0;
6     for j=2:length(Temperature_Set)
7         for l=1:j-1
8             A = (Viscosity_Set(l)^(Temperature_Set(l)/(Temperature_Set(l)-Temperature_Set(j))))/...
9                 (Viscosity_Set(j)^(Temperature_Set(j)/(Temperature_Set(l)-Temperature_Set(j))));
10            B = (Temperature_Set(l)*Temperature_Set(j))/(Temperature_Set(l)-Temperature_Set(j));
11            eval(['A' num2str(j) num2str(l) '=A;']);
12            eval(['B' num2str(j) num2str(l) '=B;']);
13            [beta alpha] = linepoints(Temperature_Set(j), Viscosity_Set(j), Temperature_Set(l), Viscosity_Set(l));
14            eval(['beta' num2str(j) num2str(l) '=beta;']);
15            eval(['alpha' num2str(j) num2str(l) '=alpha;']);
16        end
17    end
18    distance_a = 0; u = 0;
19    for j=2:length(Temperature_Set)
20        for l=1:j-1
21            eval(['Aa' num2str(j) num2str(l) '=A;']);
22            eval(['Ba' num2str(j) num2str(l) '=B;']);
23            c = 1; distance_a_mju = 0;
24            while c < length(Temperature_Set)
25                eval(['beta' num2str(c+1) num2str(c) '=beta;']);
26                eval(['alpha' num2str(c+1) num2str(c) '=alpha;']);
27                eta_Arhenius = A*exp(B./(Temperature_Set(c):0.0001:Temperature_Set(c+1) - 0.0001));
28                line = beta*(Temperature_Set(c):0.0001:Temperature_Set(c+1) - 0.0001) + alpha;
29                distance_a_mju(c) = sum(eta_Arhenius - line).^2/mju*0.0001;
30                c = c + 1;
31            end
32            u = u + 1;
33            distance_awlf(u, 1) = (sum(distance_a_mju)^(1/mju)); distance_awlf(u, 2:) = [j l];
34            eval(['distance_a' num2str(j) num2str(l) '=distance_awlf(u, 1);']);
35        end
36    end
37    distance_wlf = 0;
38    save inputviscosedata Temperature_Set Viscosity_Set

```

Рис. 4. Скриншот начала кода модуля «opt_awlf» для нахождения оптимальной температурной зависимости (15) вязкости расплава рециклатов полиэтилентерефталата с использованием минимизации метрики (16) функционального пространства $\mathbb{L}_\mu [T_1; T_N]$

Для запуска MATLAB-модуля «opt_awlf» необходимо ввести четыре или пять входных аргументов: набор температур $\{T_i\}_{i=1}^N$, набор соответствующих вязкостей (3), опцию построения графика функции $\eta_*(T) \in \mathbb{L}_\mu [T_1; T_N]$, опцию вывода промежуточных данных о решении систем нелинейных алгебраических уравнений (10) – (13), а также параметр μ , который, впрочем, по умолчанию задан как $\mu = 2$.

После завершения своего выполнения MATLAB-модуль «opt_awlf» возвращает в рабочее пространство MATLAB Workspace три вида рассчитанных или найденных выходных аргументов. Если найденная по (18) оптимальная температурная зависимость $\eta_*(T)$

```

E:\MATLAB\pdp1\work\AC Theory DoctoralDiss and Support\opt_awlf.m
File Edit Cell Tools Debug Desktop Window Help
Stack [In]

59 for h=4:length(Temperature_Set)
60     for w1=h-1
61         for k=2:1-1
62             for l=1:k-1
63                 k1 = 1; k2 = k; k3 = j; k4 = h;
64                 if w1_wlf_info == 1
65                     [r1 k2 k3 k4]
66                 end
67                 solve_wlf_4points_k k1 k2 k3 k4
68                 x0 = [-5; 100; 10000; 340]; % Make a starting guess at the solution
69                 if w1_wlf_info == 1
70                     options = optimset('MaxFunEvals', 9000, 'MaxIter', 2500); % Option to display ou
71                     [x_star, Eval] = fsolve(@four_wlf_eq, x0, options) % Call optimizer
72                     eval(['C1=' num2str(x_star(1)) ''])
73                     eval(['C2=' num2str(x_star(2)) ''])
74                     eval(['eta_w' num2str(x_star(3)) ''])
75                     eval(['Ty=' num2str(x_star(4)) ''])
76                 else
77                     options = optimset('MaxFunEvals', 9000, 'MaxIter', 2500, 'Display', 'Off'); % Op
78                     [x_star, Eval] = fsolve(@four_wlf_eq, x0, options); % Call optimizer
79                     eval(['C1=' num2str(x_star(1)) ''])
80                     eval(['C2=' num2str(x_star(2)) ''])
81                     eval(['eta_w' num2str(x_star(3)) ''])
82                     eval(['Ty=' num2str(x_star(4)) ''])
83                 end
84                 c = 1; distance_wlf_yy(c) = 0;
85                 while c < length(Temperature_Set)
86                     eval(['beta=beta' num2str(c+1) num2str(c) ''])
87                     eval(['alpha=alpha' num2str(c+1) num2str(c) ''])
88                     eta_w1c = eta_w10.'(C1'([Temperature_Set(c):0.0001:Temperature_Set(c+1) - 0.0001]-Ty)
89                     [C2'([Temperature_Set(c):0.0001:Temperature_Set(c+1) - 0.0001]-Ty)]);
90                     line = beta*(Temperature_Set(c):0.0001:Temperature_Set(c+1) - 0.0001) + alpha;
91                     distance_wlf_yy(c) = sum((eta_w1c - line).^2)*N0.0001;
92                     c = c + 1;
93                 end
94                 u = u + 1;
95                 distance_awlf(u, 1) = (sum(distance_wlf_yy)/1)/nyu; distance_awlf(u, 2)5 = [h j k l]
96                 eval(['distance_wlf' num2str(h) num2str(j) num2str(k) num2str(l) ']=distance_awlf(u, 1)');
97             end
98         end
99     end
100 end

```

Рис. 5. Фрагмент с частью кода модуля «opt_awlf», где используется MATLAB-модуль «fsolve»

```

E:\MATLAB\pdp1\work\AC Theory DoctoralDiss and Support\opt_awlf.m
File Edit Cell Tools Debug Desktop Window Help
Stack [In]

77     end
78     end
79     end
80 end
81 index_star = distance_awlf(find(distance_awlf == min(distance_awlf(:, 1))), 2)5;
82 if all(index_star == 1)
83     h_star_1_star_k_star_l_star = index_star;
84     eval(['load_wlf_4points' num2str(h_star_1_star_k_star_l_star(4)) num2str(h_star_1_star_k_star_l_star(1))
85         num2str(h_star_1_star_k_star_l_star(2)) num2str(h_star_1_star_k_star_l_star(3))]);
86     C1_star = C1; C2_star = C2; eta_w_star = eta_w; Ty_star = Ty;
87     param_star = [C1_star C2_star eta_w_star Ty_star];
88     if graphplot == 1
89         eta_opt = eta_w_star*10.'(C1_star'([Temperature_Set(1):0.01:Temperature_Set(length(Temperature_Set))
90             [C2_star-[Temperature_Set(1):0.01:Temperature_Set(length(Temperature_Set))]]);
91         f=figure; set(f, 'Name', 'Optimal temperature dependence of polymer viscosity has been obtained in t
92         plot([Temperature_Set(1):0.01:Temperature_Set(length(Temperature_Set))], eta_opt, 'b', 'LineWidth',
93         plot(Temperature_Set, Viscosity_Set, 'ro');
94     end
95     else
96         i_star_1_star = index_star(1:2);
97         eval(['A_star = A' num2str(i_star_1_star(1)) num2str(i_star_1_star(2)) '']);
98         eval(['B_star = B' num2str(i_star_1_star(1)) num2str(i_star_1_star(2)) '']);
99         param_star = [A_star B_star];
100         index_star = index_star(1:2);
101         if graphplot == 1
102             f=figure; set(f, 'Name', 'Optimal temperature dependence of polymer viscosity has been obtained in
103             eta_opt = A_star*exp(B_star./[Temperature_Set(1):0.01:Temperature_Set(length(Temperature_Set))]);
104             plot([Temperature_Set(1):0.01:Temperature_Set(length(Temperature_Set))], eta_opt, 'k', 'LineWidth',
105             plot(Temperature_Set, Viscosity_Set, 'ro');
106         end
107     end
108
109
110
111 function [beta alpha] = line2points(x1, y1, x2, y2, equation_display)
112 % It returns the coefficients of the line, passing through the two points [x1 y1] and [x2 y2].
113 % Also it returns the equation of the line if needed and been checked in the input.
114 if nargin == 4

```

Рис. 6. Результирующая часть кода модуля «opt_awlf»

```

115 equation_display = 0;
116 end
117 if x1 == x2
118     beta = []; alpha = [];
119     if equation_display == 0
120         disp([' The equation of the line, passing through the two points [' num2str(x1) ' ' num2str(y1)
121             disp([' x = ' num2str(x1)]]
122     end
123     return
124 end
125 beta = (y1 - y2)/(x1 - x2);
126 alpha = y1 - x1*(y1 - y2)/(x1 - x2);
127 if equation_display == 0
128     disp([' The equation of the line, passing through the two points [' num2str(x1) ' ' num2str(y1) '
129         if beta == 0
130             disp([' y = ' num2str(alpha)])
131         else
132             if alpha < 0
133                 disp([' y = ' num2str(beta) ' x - ' num2str(abs(alpha))])
134             else
135                 if alpha == 0
136                     disp([' y = ' num2str(beta) ' x'])
137                 else
138                     disp([' y = ' num2str(beta) ' x + ' num2str(alpha)])
139                 end
140             end
141         end
142     end
143
144
145
146 function F = four_wlf_eq(x)
147     load inputviscosedata % load the experimental viscosity (five) measurements
148     load wlf_4points_k
149     F = [Viscosity_Set(k1) - x(3)*10^(x(1)*(Temperature_Set(k1) - x(4))/(x(2) + Temperature_Set(k1) - x(4)))
150         Viscosity_Set(k2) - x(3)*10^(x(1)*(Temperature_Set(k2) - x(4))/(x(2) + Temperature_Set(k2) - x(4)))
151         Viscosity_Set(k3) - x(3)*10^(x(1)*(Temperature_Set(k3) - x(4))/(x(2) + Temperature_Set(k3) - x(4)))
152         Viscosity_Set(k4) - x(3)*10^(x(1)*(Temperature_Set(k4) - x(4))/(x(2) + Temperature_Set(k4) - x(4)))]
    
```

Рис. 7. Специальная часть кода модуля «opt_awlf» с субмодулями «line2point» и «four_wlf_eq», предназначенными для вычисления параметров каждого из $N-1$ прямолинейных участков ломаной (14) и формирования в доступном для программной обработки виде системы нелинейных алгебраических уравнений (10) – (13)

принадлежит классу уравнений (1), то пользователь получает параметры A_* и B_* функции

$$\eta_*(T) = A_* \exp\left(\frac{B_*}{T}\right) \quad (22)$$

при $A_* = \left\{ \left\{ A_{jl} \right\}_{j=2}^N \right\}_{l=1}^{j-1}$ и $B_* = \left\{ \left\{ B_{jl} \right\}_{j=2}^N \right\}_{l=1}^{j-1}$, иначе в MATLAB Workspace возвращаются четыре параметра $C_1^* = C_1(T_{h^*}, T_{j^*}, T_{k^*}, T_{l^*})$, $C_2^* = C_2(T_{h^*}, T_{j^*}, T_{k^*}, T_{l^*})$, температура $T_g^* = T_g(T_{h^*}, T_{j^*}, T_{k^*}, T_{l^*})$ и вязкость $\eta_g^* = \eta_g(T_{h^*}, T_{j^*}, T_{k^*}, T_{l^*})$ функции

$$\eta_*(T) = \eta_g^* \cdot 10^{\frac{C_1^*(T-T_g^*)}{C_2^*+T-T_g^*}} \quad (23)$$

класа уравнений (2), где

$$C_1^* = C_1(T_{h^*}, T_{j^*}, T_{k^*}, T_{l^*}) \in \left\{ \left\{ \left\{ C_1(T_h, T_j, T_k, T_l) \right\}_{h=4}^N \right\}_{j=3}^{h-1} \right\}_{k=2}^{j-1} \right\}_{l=1}^{k-1},$$

$$C_2^* = C_2(T_{h^*}, T_{j^*}, T_{k^*}, T_{l^*}) \in \left\{ \left\{ \left\{ C_2(T_h, T_j, T_k, T_l) \right\}_{h=4}^N \right\}_{j=3}^{h-1} \right\}_{k=2}^{j-1} \right\}_{l=1}^{k-1},$$

$$T_g^* = T_g(T_{h^*}, T_{j^*}, T_{k^*}, T_{l^*}) \in \left\{ \left\{ \left\{ T_g(T_h, T_j, T_k, T_l) \right\}_{h=4}^N \right\}_{j=3}^{h-1} \right\}_{k=2}^{j-1} \right\}_{l=1}^{k-1},$$

$$\eta_g^* = \eta_g(T_{h^*}, T_{j^*}, T_{k^*}, T_{l^*}) \in \left\{ \left\{ \left\{ \eta_g(T_h, T_j, T_k, T_l) \right\}_{h=4}^N \right\}_{j=3}^{h-1} \right\}_{k=2}^{j-1} \right\}_{l=1}^{k-1}.$$

В случае получения (22) в MATLAB Workspace возвращаются также соответствующие номера $j_* \in \{j\}_{j=2}^N$ и $l_* \in \{l\}_{l=1}^{j-1}$, а если оптимальная температурная зависимость вышла в форме (23), то пользователь получает соответствующие номера $h^* \in \{h\}_{h=4}^N$, $j^* \in \{j\}_{j=3}^{h-1}$, $k^* \in \{k\}_{k=2}^{j-1}$, $l^* \in \{l\}_{l=1}^{k-1}$. Эти номера позволяют судить о том, какие именно из N измерений (3) оказались наиболее обобщающими (заметим, не «наиболее достоверными», поскольку здесь речь идёт о заведомо достоверных данных, полученных, как предполагается, на надёжном и высокоточном оборудовании). Третий вид возвращаемых выходных аргументов – это данные о расстояниях (20) и (21).

Некоторое обобщение экспериментальной функции $\eta_0(T)$ в критерии (18). Возвратимся на некоторое время к экспериментальным данным (3). Эти точки были последовательно соединены в $(N-1)$ – звеневую ломаную $\eta_0(T)$, явившуюся впоследствии неким образом, относительно которого соизмерялись (в функциональном смысле) найденные $\{\eta_q(T)\}_{q=1}^{Q_{\text{Arr}}+Q_{\text{WLF}}}$ температурных зависимостей вязкости. Естественно считать, что ломаная (14) является следствием простейшей интерполяции N точек в (3). Однако известно [9], что через N точек можно

провести интерполяционный многочлен не выше $(N-1)$ -й степени. Ввиду этого вместо ломаной (14) в критерии (18) можно использовать функцию-образец

$$\eta_0(T) = \sum_{i=1}^N \lambda_{i-1} T^{i-1} \quad (24)$$

с коэффициентами $\{\lambda_{i-1}\}_{i=1}^N$, которые могут определяться из формы интерполяционного многочлена Лагранжа или Ньютона [9]. Очевидно, что чем меньше количество вязкостных измерений (3), тем более надёжным в критерии (18) является использование функции-образца (24). Предпочтение же ломаной (14) будет отдаваться, естественно, при достаточно больших N , когда использование в метрике (19) интерполяционного многочлена большой степени будет давать значительную методическую погрешность.

Пример построения оптимального уравнения температурной зависимости вязкости в MATLAB-модуле «opt_awlf». Рассмотрим пять измерений вязкости

$$\{[T_i \ \eta_i]\}_{i=1}^5 = \{[403.05 \ 133.8], [412.15 \ 69.9], [422.15 \ 37.5], [432.05 \ 21.3], [442.05 \ 12.9]\} \quad (25)$$

рециклатов отходов полиэтилентерефталата, проведённых вискозиметром CAP2000 + (рис. 8). Пример запуска с командной строки MATLAB и результаты работы модуля «opt_awlf» с данными (25) показаны на рис. 9.

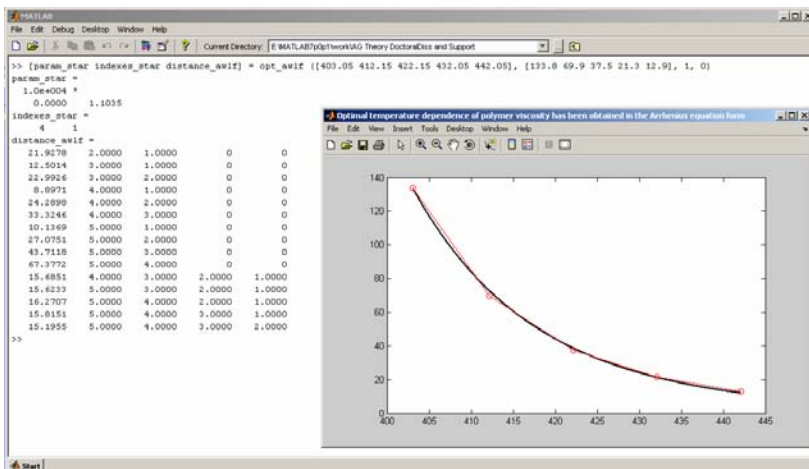
Как видим, по измерениям (25) оптимальной температурной зависимостью вязкости исследованного образца рециклатов отходов полиэтилентерефталата является экспоненциальная функция

$$\eta_*(T) = 1.723820767524216 \cdot 10^{-10} \cdot \exp\left(\frac{11034.5633938958}{T}\right) \quad (26)$$

как элемент пространства $\mathbb{L}_2[403.05; 442.05]$ и построенная по точкам $[T_4 \ \eta_4] = [432.05 \ 21.3]$ и $[T_1 \ \eta_1] = [403.05 \ 133.8]$. На рис. 10 показана оптимальная зависимость (26) на фоне экспериментальной четырёхзвеньевой ломаной $\eta_0(T)$. Видимое значительное отклонение функции (26) от $\eta_0(T)$ в окрестности точки $T = T_2$ объясняется



Рис. 8. Вискозиметр CAP2000+ [10]



```

MATLAB
File Edit Debug Desktop Window Help
Current Directory [E:\MATLAB\7\sp1\work\AG Theory Doctor\Clas and Support]

>> [para_wtac index_wtac distance_wtac] = opt_awlf ([400.05 412.15 422.15 432.05 442.05], [130.0 69.9 37.5 21.3 12.9], 1, 0)
para_wtac =
    1.0e+004 *
    0.0000    1.1035
index_wtac =
     4     1
distance_wtac =
    21.9278    2.0000    1.0000     0     0
    12.5014    3.0000    1.0000     0     0
    12.9926    3.0000    2.0000     0     0
     8.6971    4.0000    1.0000     0     0
    24.2890    4.0000    2.0000     0     0
    33.3246    4.0000    3.0000     0     0
    10.1769    5.0000    1.0000     0     0
    27.0751    5.0000    2.0000     0     0
    45.7118    5.0000    3.0000     0     0
    67.3772    5.0000    4.0000     0     0
    15.6851    4.0000    3.0000    2.0000    1.0000
    15.4233    5.0000    3.0000    2.0000    1.0000
    16.2707    5.0000    4.0000    2.0000    1.0000
    15.8151    5.0000    4.0000    3.0000    1.0000
    15.1955    5.0000    4.0000    3.0000    2.0000
>>
    
```

```

MATLAB
File Edit Debug Desktop Window Help
Current Directory [E:\MATLAB\7\sp1\work\AG Theory Doctor\Clas and Support]

>> format long
>> para_wtac
para_wtac =
    1.0e+004 *
    0.000000000000002    1.10345633938950
>> para_wtac(1)
ans =
    1.723020767524216e+010
>> para_wtac(2)
ans =
    1.103456339389500e+004
    
```

Рис. 9. Запуск модуля «орт_awlf» с данными (25) и результаты его выполнения в командном окне MATLAB

относительно быстрым изменением температурной зависимости на сегменте $[T_1; T_2]$.

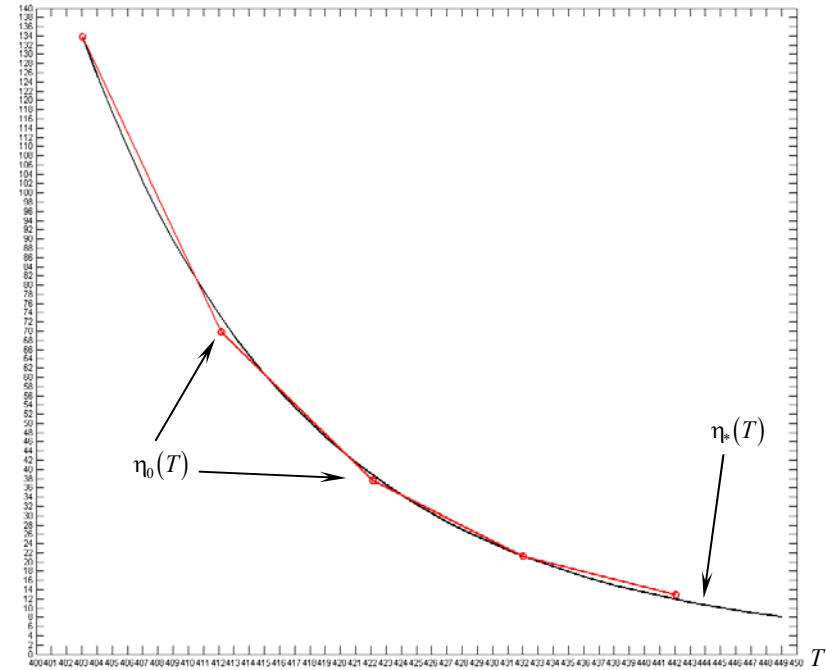


Рис. 10. Оптимальная температурная зависимость вязкости образца рециклатов отходов полиэтилентерефталата по измерениям (25) на фоне функции-образца (14)

Выводы и перспектива дальнейшего исследования. Созданная концепция выбора оптимальной температурной зависимости $\eta_*(T)$ вязкости расплава рециклатов полиэтилентерефталата из полученных после проведённых измерений (3) K множеств общей численностью (17) таких зависимостей основана на минимизации метрики (19) функционального пространства $\mathbb{L}_\mu [T_1; T_N]$. В качестве опорной кривой $\eta_0(T)$ можно брать ломаную (14) или же полином (24). В частности, при использовании модельных уравнений (1) и (2) критерий оптимального выбора (15) использует расстояния (20) и (21) с функцией-образцом (14), что и программно реализовано в форме MATLAB-модуля «орт_awlf». Результаты выполнения разработанного модуля предполагают их использование при выборе режима переработки расплавов рециклатов отходов по-

лиэтилентерефталата, где необходимо очень точное знание температурной зависимости вязкости $\eta(T)$. Приведённый пример с данными вязкостных измерений (25) демонстрирует полную работоспособность предлагаемой программной поддержки, проявляющуюся, в первую очередь, в наиболее точном приближении зависимости $\eta_*(T)$ к неизвестной $\eta(T)$ и отождествляемой с $\eta_0(T)$, что хорошо видно из рис. 10.

Перспектива дальнейшего исследования состоит в обобщении предлагаемой концепции, где, применив некоторые другие модели температурной зависимости вязкости, отличные от (1) и (2), можно получить более точные результаты для $\eta_*(T)$ как (18) с расстоянием (19). При этом докомпоновка программного кода не составит особых проблем. Однако существует вопрос о том, насколько адекватным или правомочным является использование функции-образца $\eta_0(T)$, будь то ломаная (14) или даже полином (24). Если есть обоснованные сомнения на этот счёт, то тогда в качестве критерия выбора оптимальной температурной зависимости вязкости можно брать минимизацию расстояния между каждой

парой функций $\{\eta_q(T), \eta_p(T)\}$ при индексе $q=1, \overline{\sum_{k=1}^K \frac{N!}{(N-M_k)!M_k!}}$ и индексе $p=1, \overline{\sum_{k=1}^K \frac{N!}{(N-M_k)!M_k!}}$. Это неизбежно приведёт к матричной

$\sum_{k=1}^K Q_k \times \sum_{k=1}^K Q_k$ -игре, решение которой, если таковое окажется не в числах стратегиях, нужно будет реализовывать за минимально возможное количество розыгрышей (каждый «розыгрыш» эквивалентен одной переработке расплавленного образца полиэтилентерефталата). Также открытым остаётся вопрос о том, сколько измерений N целесообразно сделать для того или другого образца полиэтилентерефталата в задаваемом диапазоне температур, и хватит ли задаваемого количества N для проведения полноценных измерений.

Библиографические ссылки

1. http://vivovoco.astronet.ru/VV/JOURNAL/NATURE/09_07/DURE.HTM
2. <http://www.trackpore.ru/products/product.htm?id=4>
3. <http://www.bestreferat.ru/referat-95165.html>

4. <http://www.plastinfo.ru/information/articles/156/>

5. http://www.polymers-money.com/articles/recycling/vtorichnoe_ispol_zov_5077.html

6. **Виноградов Г. В.** Реология полимеров / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. – М., 1977. – 440 с.

7. **Williams M. L.** The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids / M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77, № 14. – P. 3701 – 3707.

8. **Колмогоров А. Н.** Элементы теории функций и функционального анализа / А. Н. Колмогоров, С. В. Фомин. – М., 1968. – 496 с.

Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов / [Бронштейн И. Н., Семендяев А. К.]. – 13-е изд., испр. – М., 1986. – 544 с.

<http://www.brookfieldengineering.com>

Надійшла до редколегії 01.02.11