

Kraków, 23.02.2018 r.

mgr inż. Marzena Wiener

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.:

**Metody doboru parametrów prowadzenia procesów kopolimeryzacji
na przykładzie kopolimeryzacji chlorku winylu z propylenem**

Głównym celem pracy było opracowanie i zweryfikowanie ogólnej metody doboru parametrów prowadzenia procesów technologicznych, z wykorzystaniem metody planowania doświadczeń, analizy wariancji oraz modelowania matematycznego. Opracowana metoda umożliwia skuteczne zredukowanie liczby koszt- i czasochłonnych badań z kilku tysięcy do kilkudziesięciu. Ponadto, pomimo tak znacznego ograniczenia liczby eksperymentów, proponowana metoda pozwala jednocześnie zachować wszystkie niezbędne informacje o badanym procesie.

Do zrealizowania założonego celu wykorzystano dane pochodzące z laboratorium chemicznego Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej. Bazując na wynikach doświadczeń laboratoryjnych procesu kopolimeryzacji chlorku winylu z propylenem, a także wykorzystując plan rotabilny połówkowy zbadano wpływ pięciu parametrów wejściowych (procentu molowego wprowadzonego propylenu, procentu molowego inicjatora, temperatury kopolimeryzacji, udziału stabilizatora w fazie wodnej, stosunku fazy wodnej do organicznej) zmieniających się na pięciu poziomach, na właściwości uzyskanego produktu, tzw. funkcję odpowiedzi (stopień przemiany chlorku winylu, liczbę K, płynięcie kopolimeru, ilość propylenu wbudowanego w kopolimer).

Przy klasycznym podejściu do prowadzenia badań doświadczalnych, określających wpływ wymienionych parametrów na analizowane funkcje odpowiedzi, należałoby przeanalizować łącznie 5^5 syntez. Wykorzystanie metody planowania doświadczeń pozwoliło na zredukowanie liczby eksperymentów z 3125 do 29, co stanowi niecały 1% wstępnie wymaganych doświadczeń.

W celu oszacowania siły oddziaływania danego czynnika wejściowego lub interakcji czynników na właściwości kopolimeru, dla poszczególnych funkcji odpowiedzi wykonano analizę wariancji, analizę efektów głównych i efektów współdziałań. Wyznaczono wartości efektów liniowych, a ich istotność sprawdzono przy użyciu statystyki testowej F .

Wykorzystując metodę najmniejszych kwadratów, dla każdej z poszczególnych wartości wyjściowych zbudowano model matematyczny. Dobór istotnych współczynników regresji wykonano przy użyciu testu t - Studenta oraz wykorzystując metodę regresji krokowej wstecznej. Oceny adekwatności wyznaczonych modeli dokonano wykorzystując test Fishera - Snedecora, współczynnik determinacji oraz weryfikację przy użyciu dostępnych danych doświadczalnych.

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość doboru parametrów prowadzenia procesów kopolimeryzacji, a także ograniczenia liczby bardzo często drogich i wymagających dużego nakładu pracy eksperymentów. Zmniejszenie liczby wykonywanych doświadczeń do ilości zapewniającej uzyskanie zbioru danych reprezentatywnych, pozwala na ich podstawie zbudować model matematyczny procesu, umożliwiającą otrzymanie produktu o pożądanych właściwościach. Zaprezentowana w pracy metoda doboru warunków prowadzenia procesu jest metodą uniwersalną i może zostać wykorzystana przy planowaniu dowolnego procesu kopolimeryzacji, a jej łatwość stosowania pozwala na wykorzystanie podczas projektowania także innych procesów chemicznych i technologicznych

Summary of the doctoral dissertation entitled:

Methods for selection of parameters to conduct copolymerization processes based on the example of copolymerization of vinyl chloride with propylene

The main objective of the study was to develop and verify a general method of selecting parameters of technological processes, with the use of the experiment design method, analysis of variance and mathematical modelling. The developed method effectively reduces the number of cost- and time-consuming studies from several thousand to several dozen. Moreover, despite such substantial reduction of the number of experiments, the method in question retains all indispensable information about the studied process.

The objective was achieved with the use of data collected from the chemical laboratory of the Institute of Heavy Organic Synthesis. On the basis of the results of laboratory experiments, yielded from the process of copolymerisation of vinyl chloride with propylene, and with the use of half-fractional rotatable design, the influence of five input parameters (mole percentage of the introduced propylene, mole percentage of the initiator, copolymerisation temperature, stabiliser to aqueous phase ratio, aqueous phase to organic phase ratio), alternating on five levels, on the properties of the obtained product, the so-called response function (vinyl chloride conversion, K - number, copolymer flow, amount of propylene incorporated into copolymer) was analysed.

If we took the classic approach to conducting experiments that determine the influence of the aforementioned parameters on the analysed response functions, the total of 5^5 syntheses would have to be carried out. The applied methods of experiment design reduced the number of experiments from 3125 to 29, which constituted little less than 1% of the initially required experiments.

In order to estimate the impact of a given input factor or the interaction of factors on the properties of a copolymer, an analysis of variance, main effect analysis and interaction effect analysis were carried out for individual response functions. The values of linear effects were also identified, and their significance was evaluated with the use of the F -test statistics.

A mathematical model was developed for each of the individual output parameters. The selection of significant regression coefficients was made with the use of Student's t -test and the backward stepwise regression method. The evaluations of the relevance of the identified models were made with the use of the F -test, determination coefficient and verification based on the available experiment data.

The conducted studies confirmed the ability to select the parameters of carrying out the copolymerisation process, as well as a reduction of the number of usually costly and laborious experiments to a number that yields a set of representative data based on which a mathematical model of the process can be developed that would allow a product with desirable properties. The presented method of selecting the conditions of conducting the process is universal and can be applied when designing any copolymerisation process. Its simplicity also allows it to be used for designing other chemical and technological processes.