

УПРАВЛЕНИЕ СИНТЕЗОМ ПОЛИМЕРОВ ПЕРИОДИЧЕСКИМ СПОСОБОМ НА ОСНОВЕ ДРОБНОЙ ПОДАЧИ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИИ

И. А. Хаустов

*Кафедра информационных и управляющих систем,
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет
инженерных технологий», г. Воронеж; haustov_ia@mail.ru*

Ключевые слова и фразы: деструкция полимеров в растворе; дробная дозировка реагентов; процесс полимеризации термоэластопластов; управление.

Аннотация: Рассмотрены особенности управления процессами синтеза полимеров на основе полимеризации и деструкции на примере получения термоэластопластов и низкомолекулярных полимеров.

В результате исследования процессов деструкции и полимеризации периодическим способом, на примере синтеза низкомолекулярных каучуков и термоэластопластов выявлено, что применение дробной дозировки исходных компонентов реакции позволяет в обоих случаях обеспечить получение продуктов синтеза с заданным качеством.

Приведено принципиальное отличие реализации дробной подачи реагентов. В первом случае расчет дополнительной дозировки осуществляется по результатам оценки активности инициатора непосредственно во время проведения процесса, то есть реализуется управление с обратной связью. Во втором случае определение исходного качества полимера проводится до начала процесса деструкции. Проведение деструкции с дробной подачей инициатора позволяет получать прогнозируемую деструкцию по линейному закону в зависимости от времени, то есть степень разрушения линейно связана со временем реакции. В этом случае реализуется программное управление.

Управление процессами синтеза полимеров на основе полимеризации и деструкции рассматривается на примере получения термоэластопластов и низкомолекулярных полимеров. Общее свойство рассматриваемых процессов с точки зрения технологии производства заключается в том, что они проводятся по периодической схеме и, как следствие, являются нестационарными. Данные процессы описываются схожими по своей структуре системами дифференциальных уравнений, позволяющими установить взаимосвязь между управляемыми параметрами и возможными управляющими воздействиями.

Основной задачей управления такими процессами является получение полимера с заданной среднечисленной молекулярной массой M_n . При этом задача регулирования полидисперсности K_p получаемых продуктов практически не ставится, поскольку в первом случае узость молекулярно-массового распределения (ММР) достигается за счет применения высокоэффективной иницирующей сис-

темы и проведения полимеризации по механизму анионной системы [1]. Во втором случае ММР неуклонно стремится к виду распределения Флори, а коэффициент полидисперсности – к значению 2 [2, 3].

Получение термоэластопластов с заданной M_n технически возможно в том случае, если соблюдается технологический регламент и исходные компоненты реакции не имеют примесей, негативно влияющих на процесс инициирования активных центров и сам процесс полимеризации. Но в реальных условиях производства добиться высокой чистоты исходных компонентов практически невозможно. В этом случае лабораторным методом определяют содержание примесей в исходном сырье, а затем производится перерасчет дозировок исходных компонентов. При этом обеспечить непрерывный лабораторный контроль исходного сырья не удастся. Чувствительность инициатора к примесям очень высокая (концентрация, соответствующая тысячным долям процента, резко снижает активность инициатора). В этой связи даже при малом изменении концентрации примесей не удастся получить полимер с заданной молекулярной массой. В результате при смешении полимеров разных партий в усреднителе наблюдается отклонение его M_n и расширение ММР.

Техническим решением указанной проблемы, обладающим научной новизной, является применение дробной подачи компонентов реакции в полимеризатор. Возможность дробной подачи реагентов для управления качеством синтезируемых полимеров была исследована в работе [4]. Однако рассматривался непрерывный процесс синтеза диенов, и дробность заключалась в распределении подачи исходных компонентов реакции в каскаде реакторов полимеризации.

Принцип управления на основе дробной подачи реагентов в реакторе периодического действия для производства термоэластопластов заключается в том, что расчет дополнительной дозировки производится на основе данных оперативного контроля активности иницирующей системы. Методика оценки активности инициатора рассмотрена в ранее проведенных исследованиях [5]. Оценка активности дает возможность рассчитывать дополнительные дозировки исходных компонентов и подачи их в реактор в начале процесса синтеза (6...8 мин после дозировки исходных компонентов и начала синтеза) в целях коррекции качества термоэластопластов. Для расчета дополнительных дозировок используются результаты текущих измерений параметров технологического процесса: температуры реакции на входе и выходе охлаждающей рубашки полимеризатора; данные об исходных дозировках и объемной подаче хладагента. Таким образом, предлагается реализовать систему регулирования с обратной связью. Но поскольку процесс скоротечный (период полимеризации первой стадии – синтез полистироллития – 30...40 мин) и коррекцию можно провести только вначале процесса, то используется разовая дополнительная дозировка.

Рассмотрим особенности управления процессом деструкции при получении низкомолекулярных каучуков с заданной M_n . Для проведения контролируемой реакции необходимо выполнить следующие условия:

- наличие информации о качестве исходного сырья, то есть его M_n ;
- возможность проведения прогнозируемой деструкции и обеспечение заданной степени деструкции;
- обеспечение технологического регламента процесса.

Важнейшей задачей системы управления процессом деструкции является регулирование степени разрушения полимера, величина которой может быть различна и зависит от того, какой вид полимера требуется получить по технологии (M_n конечная) и какое его исходное качество (M_n начальная).

В качестве управляющих воздействий, влияющих на поведение процесса деструкции, выделим следующие параметры: температуру процесса; концентрацию полимера в растворе (объемная доля); концентрацию инициатора деструкции (в молях); соотношение концентраций деструктора и полимера в реакционной смеси; интенсивность барботирования реакционной смеси атмосферным воздухом; скорость подачи инициатора.

Как показали проведенные исследования, наиболее эффективным способом влияния на кинетику деструкции является управление концентрацией инициатора.

Решение задачи управления в целях получения прогнозируемой деструкции непосредственно связано с исследованием кинетики процесса деструкции, рассмотренной в [6]. Введя допущение, что объем реакционной массы увеличивается незначительно за счет дополнительной дозировки инициатора в реактор, то есть $V(0) \square V_1$, получена математическая модель, описывающая кинетику процесса:

$$\frac{dD(t)}{dt} = 2k_2I_0 - k_1P(t)D(t), \quad \frac{dP(t)}{dt} = k_1P(t)D(t), \quad P(0) = P_0, \quad D(0) = 0, \quad (1)$$

$$G_I(t) = k_2I_0V_0M_I, \quad (2)$$

где $D(t)$, $P(t)$ – текущая концентрация деструктора и полимера соответственно, моль/л; k_1 – константа скорости деструкции, $\text{мин}^{-1} \cdot \text{л}/\text{моль}$; k_2 – константа скорости образования деструктора, мин^{-1} ; I_0 , P_0 – начальные концентрации инициатора и полимера соответственно, моль/л; V_0 – начальный объем реакционной массы, л; M_I – молекулярная масса инициатора, г/моль; $G_I(t)$ – расход инициатора, кг/мин, t – время, мин.

Решение системы уравнений (1) получено в виде:

$$P(t) = \varphi(t) / (k_1\psi(t) + 1/P_0), \quad D(t) = P_0 + 2k_2I_0t - P(t), \quad (3)$$

где $\psi(t) = \int_0^t e^{k_1P_0\tau + 2k_1k_2I_0\tau^2} d\tau$, $\varphi(t) = e^{k_1P_0t + 2k_1k_2I_0t^2}$.

На рисунке 1 изображены варианты протекания деструкции полимера при различных начальных условиях: кривая 1 соответствует протеканию реакции при исходных дозировках, соответствующих экспериментальным данным; кривые 2 и 3 – при увеличении начальной концентрации полимера в 10 и 5 раз соответственно. Во всех трех случаях концентрация инициатора поддерживается постоянной в ходе процесса деструкции.

Анализ полученных зависимостей показал, что стабилизация концентрации инициатора независимо от исходных свойств полимера (его M_n и, следовательно, мольной концентрации полимера) обеспечивает проведение деструкции по линейному закону, то есть изменение концентрации пропорционально времени деструкции. Поскольку P_0 – постоянная величина и определяется исходным качеством полимера, то степень деструкции подчиняется также линейному закону изменения во времени.

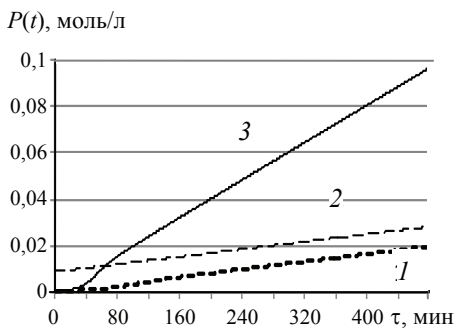


Рис. 1. Кинетика деструкции полимера при различных начальных условиях

Кроме того, изменение начальной концентрации полимера пропорционально влияет на смещение графиков по оси ординат (см. рис. 1, кривая 2), а изменение концентрации инициатора пропорционально влияет на угол наклона (см. рис. 1, кривая 3), то есть на изменение скорости деструкции. Таким образом, график изменения концентрации полимера имеет наклонную асимптоту, а кинетика процесса деструкции приближенно описывается линейной зависимостью

$$P(t) = P_0 + 4k_2 I_0 t, \quad (4)$$

Выражение (4) получено при рассмотрении конечных пределов $\lim_{t \rightarrow +\infty} P(t)/t$ и $\lim_{t \rightarrow +\infty} (P(t) - 4k_2 I_0 t)$, используя правило Лопиталья.

Однако в условиях промышленного производства обеспечить непрерывную дозировку инициатора с высокой точностью достаточно сложно. Необходимо отметить, что из-за высокой чувствительности кинетики деструкции к концентрации инициатора небольшие отклонения, вызванные погрешностью дозаторов, могут существенно влиять на рассматриваемый процесс. Например, для реакционной массы объемом 1 т с исходными начальными концентрациями компонентов реакции необходимо обеспечить дозировку инициатора со скоростью 7...50 г/мин.

Более удобна с точки зрения технологии проведения процесса реализация дробного дозирования инициатора. Подача инициатора осуществляется через равные промежутки времени одинаковыми порциями.

Величина дозировки рассчитывается по формуле

$$V_d = I_0 V_0 M_I (1 - e^{-k_2 t_d}), \quad (5)$$

где t_d – период дробной дозировки инициатора, мин.

На рисунке 2 представлено сравнение кинетики деструкции при непрерывной и дробной подачах инициатора: кривая 1 – график изменения концентрации полимера при непрерывной подаче инициатора; кривые 2, 3 и 4 – при дробной подаче инициатора с периодом 1, 2 и 3 ч соответственно. Как видно из рисунка, дробная дозировка также приводит к протеканию реакции деструкции, сохраняя линейную форму кинетики.

Кинетическое уравнение деструкции в зависимости от условий дробной подачи инициатора в зону реакции и температуры реакционной массы получено в виде

$$P(t) = (P_0 + 4k_2 I_0 t)(1 + c_0 t_d + c_1 T t_d), \quad (6)$$

где c_0, c_1 – эмпирические коэффициенты; T – температура, °С.

Преимущество управления на основе дробной дозировки инициатора в реагирующую среду заключается в том, что при одинаковых начальных условиях проведения реакции удастся существенно (более чем в 1,5 раза) сократить время проведения процесса до заданной степени деструкции.

В результате исследования процессов деструкции и полимеризации периодическим способом, на примере синтеза низкомолекулярных каучуков и термоэластопластов выявлено, что применение дробной дозировки исходных компонентов реакции позволяет в обоих случаях обеспечить получение продуктов синтеза с заданным качеством.

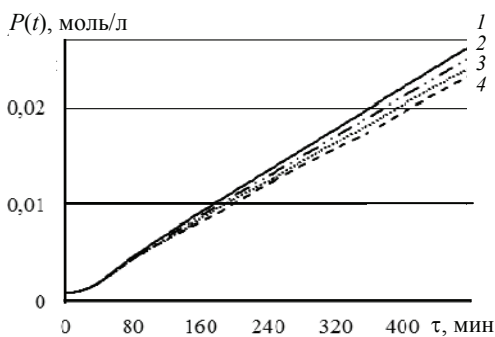


Рис. 2. Сравнение кинетики деструкции при непрерывной и дробной подачах инициатора

Принципиальное отличие реализации дробной подачи реагентов заключается в том, что в первом случае расчет дополнительной дозировки осуществляется по результатам оценки активности инициатора непосредственно во время проведения процесса, то есть реализуется управление с обратной связью. Во втором случае определение исходного качества полимера проводится до начала процесса деструкции. Проведение деструкции с дробной подачей инициатора позволяет реализовать прогнозируемую деструкцию по линейному закону в зависимости от времени, и степень разрушения полимера линейно связана со временем реакции. В данном случае реализуется программное управление.

Список литературы

1. Моисеев, В. В. Термоэластопласты / В. В. Моисеев. – М. : Химия, 1985. – 184 с.
2. Каминский, В. А. О кинетике деструкции полимеров по закону случая / В. А. Каминский, А. А. Кузнецов // Теорет. основы хим. технологии. – 2012. – Т. 46, № 4. – Р. 453 – 457.
3. Browarzik, D. Application of continuous kinetics to polymer degradation / D. Browarzik, A. Koch // J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem. – 1996. – Vol. 33, no. 11. – P. 1633.
4. Система поддержки принятия решений в производстве СКД / В. К. Битюков [и др.] // Каучук и резина. – 2004. – № 6. – С. 15 – 19.
5. Тихомиров, С. Г. Использование математической модели для оценки концентрации активных центров полимеризации в начале процесса синтеза термоэластопластов / С. Г. Тихомиров, И. А. Хаустов, М. Л. Моторин // Вестн. Воронеж. гос. технол. акад. – 2011. – Т. 48, № 2. – С. 38 – 41.
6. Тихомиров, С. Г. Кинетика процесса термоокислительной деструкции полимеров: получение аналитической зависимости / С. Г. Тихомиров, И. А. Хаустов, А. П. Попов // Междунар. науч.-исслед. журн. – 2013. – № 10 (2). – С. 95 – 96.

The Synthesis Control of Polymers Batchwise Technique on the Basis of the Reaction Components Fractional Filling

I. A. Khaustov

*Department of Information and Control Systems,
Voronezh State University of Engineering Technologies, khaustov_ia@mail.ru*

Key words and phrases: control; degradation of polymers in solution; fractional dosing of reagents; thermoelastoplastes polymerization process.

Abstract: This article deals with to the preparation of low molecular weight polymers and thermoelastoplastes. From the point of view of production technology, a common property of these processes is that the processes are carried out on the basis of a periodic scheme and, therefore, are non-stationary. These processes are described by systems similar in their structure to the systems of differential equations that allow to establish the relationship between controlled parameters and possible control actions. A polymer with a specified average molecular weight is the main object of these control processes.

In the results of research of the degradation process and a batch polymerization process exemplified by the synthesis of low molecular weight rubbers and thermoplastic elastomers showed that the use of fractional dosages starting reaction components allows to provide in both cases obtaining products of the synthesis with a predetermined quality.

The principal difference between the implementation of the fractional flow of reactants is in the first case an extra dose calculation is carried out on evaluation activity initiator directly during the process, i.e. it's implemented with feedback control. In the second case, the definition of the original quality of the polymer is carried out prior to the degradation process. The degradation with fractional filling of the initiator allows to carry out predictable degradation linearly versus time and degree of degradation is linearly related to the reaction time. In this case, program control is realized.

References

1. Moiseev V. (*Termoelastoplasty*), Moscow: Khimiya, 1985, 184 p.
2. Kaminskii V.A., Kuznetsov A.A. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*, 2012, vol. 46, no. 4, pp. 453-457.
3. Browarzik D., Koch A. J. *Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 1996, vol. 33, no 11, p. 1633.
4. Bitiukov V.K., Lebedev V.F., Tikhomirov S.G., Khvostov A.A., Khromykh E.A. *Kauchuk i rezina*, 2004, no. 6, pp. 15-19.
5. Tikhomirov S.G., Khaustov I.A., Motorin M.L. *Bulletin of the Voronezh State Technological Academy*, 2011, vol. 48, no. 2, pp. 38-41.
6. Tikhomirov S.G., Khaustov I.A., Popov A.P. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal*, 2013, no. 10 (2), pp. 95-96.

Steuerung von der Synthese der Polymere von der periodischen Weise aufgrund der Bruchabgabe der Komponenten der Reaktion

Zusammenfassung: Es sind die Besonderheiten der Steuerung von den Prozessen der Synthese der Polymere aufgrund der Polyrisation und der Destruktion am Beispiel des Erhaltens der Thermoelastes und der niedermolekularen Polymere betrachtet. Infolge der Forschung der gegebenen Prozesse der Destruktion und der Polyrisation von der periodischen Weise, am Beispiel der Synthese der niedermolekularen Kautschuke und der Thermoelastes ist es gezeigt, dass die Anwendung der Bruchdosierung der Ausgangskomponenten der Reaktion für beide Fälle zulässt, der Lebensmittel der Synthese mit der aufgegebenen Qualität zu sichern.

Commande de la synthèse des polymères par le moyen périodique à la base de l'amenée fractionnée des composants de la réaction

Résumé: Sont examinées les particularités de la commande des processus de la synthèse des polymères à la base de l'obtention des thermoélastoplastes et polymères bas-moléculaires. A l'issue de l'étude des données des processus de la destruction et de la polymérisation par le moyen périodique à l'exemple de la synthèse des caoutchoucs bas-moléculaires et thermoélastoplastes est montré que l'application du dosage fractionné des composants initiaux permet d'assurer l'obtention des produits de la synthèse de la qualité donnée.

Автор: Хаустов Игорь Анатольевич – кандидат технических наук, доцент кафедры информационных и управляющих систем, ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж.

Рецензент: Тихомиров Сергей Германович – доктор технических наук, профессор кафедры информационных и управляющих систем, ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж.