

МОНИТОРИНГ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ НА ОСНОВЕ СКРЫТОЙ МАРКОВСКОЙ ЦЕПИ

А. А. Хвостов^{1,2}, И. А. Хаустов², С. Г. Тихомиров², Е. А. Битюкова^{✉2}

*Кафедра прикладной математики и механики (1),
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»;
кафедра информационных и управляющих систем (2),
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
eabityukova@yandex.ru; Воронеж, Россия*

Ключевые слова: гель-проникающая хроматография; деструкция полимеров в растворе; молекулярно-массовое распределение; скрытые цепи Маркова; термоокислительная деструкция.

Аннотация: Предложен подход к синтезу системы контроля и управления процессом термоокислительной деструкции. Управление осуществляется на основе математической модели процесса в виде цепи Маркова и уравнений связи скрытых переменных с наблюдаемыми. В качестве наблюдаемых переменных используются инварианты молекулярно-массового распределения полимера (ММР) – средневзвешенная, среднечисленная молекулярные массы полимера и коэффициент полидисперсности. Исходными данными для системы контроля и управления является начальное состояние системы в виде ММР полимера, полученное лабораторным способом. Оценка параметров скрытой марковской цепи осуществляется по данным наблюдаемых переменных, значения которых изменяются непрерывно во времени. Непрерывный контроль средневзвешенной молекулярной массы полимера проводится любым из известных способов (например, по динамической вязкости раствора). По полученным данным рассчитаны ММР в ходе процесса деструкции.

Введение

Процессы деструкции высокомолекулярных соединений широко применяются в технологиях синтеза и переработки полимеров. Например, известен метод получения низкомолекулярных полимеров с активными функциональными группами в процессе их термоокислительной деструкции в растворе [1]. Такой подход позволяет осуществлять контролируемую деструкцию и получать продукцию заданного качества. Кроме того, процессы термоокислительной деструкции эффективны в области переработки производственного брака, а также данный вид деструкции может быть использован для разрушения сверхвысокомолекулярных полимеров, которые откладываются и накапливаются на технологическом оборудовании (полимеризаторах, трубопроводах и др.) [2].

Процесс деструкции сопровождается разрушением макромолекул и изменением структуры полимера. Главной характеристикой полимера в ходе деструкции является молекулярно-массовое распределение (ММР). Управление процессом деструкции заключается в поддержании необходимых режимных параметров

процесса (времени пребывания реакционной смеси в зоне реакции, температуры смеси, концентрации компонентов) и обеспечения целевого параметра – ММР. Для расчета управляющих воздействий необходима математическая модель процесса и средство непрерывного мониторинга целевого показателя качества.

Механизм деструкции полимеров представляет собой последовательность случайных событий (элементарных актов деструкции) с конечным количеством исходов. Вероятность перехода макромолекулы после акта деструкции в новое состояние (фракцию ММР) зависит только от состояния, из которого совершается переход, и не зависит от всей предыстории процесса. Для описания такого рода процессов помимо уравнений химической кинетики, статистических методов моментов, воспроизводящих функций, Монте-Карло [3 – 5] используется аппарат цепей Маркова [6, 7].

Математическая модель процесса деструкции

В работах [8, 9] предложена математическая модель для процессов деструкции полибутадиена в растворе толуола, формализующая процесс деструкции полимера как цепь Маркова (рис. 1). Динамика ММР полимера описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений Колмогорова–Чепмена:

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{P}, \quad \mathbf{P}|_{t=0} = \mathbf{P}_0;$$

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{bmatrix} -\sum_{j=2}^N \lambda_{1,j} & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \lambda_{1,2} & -\sum_{j=3}^N \lambda_{2,j} & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda_{1,i} & \lambda_{2,i} & \dots & -\sum_{j=i+1}^N \lambda_{i,j} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda_{1,N} & \lambda_{2,N} & \dots & 0 & \lambda_{N-1,N} & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \dots \\ P_i \\ \dots \\ P_N \end{bmatrix}; \quad \mathbf{P}_0 = \begin{bmatrix} P_{10} \\ P_{20} \\ \dots \\ P_{i0} \\ \dots \\ P_{N0} \end{bmatrix}, \quad (1)$$

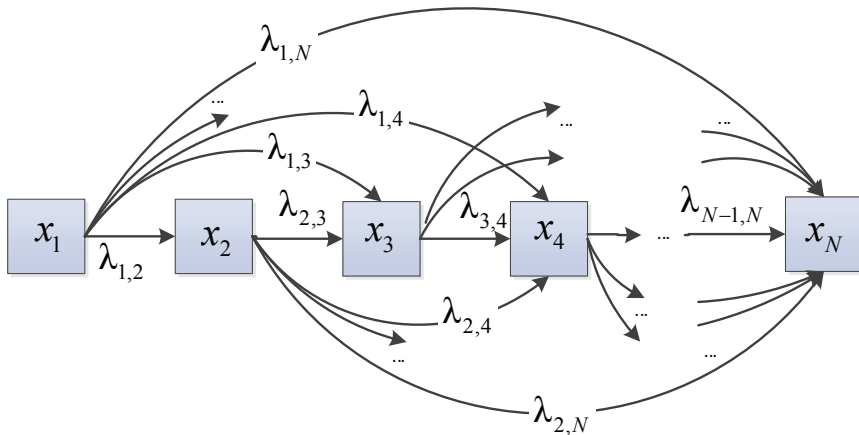


Рис. 1. Граф состояний системы

где Λ – матрица переходов; $\lambda_{i,j}$ – интенсивности переходов из i -го в j -е состояние; \mathbf{P} – вектор вероятности нахождения системы в заданном состоянии; P_i – вероятность, определяющая нахождение макромолекулы в i -м состоянии (молекулярной фракции), $i = \overline{1, N}$, N – число состояний (молекулярных фракций), \mathbf{P}_0 – вектор вероятностей при $t = 0$.

Оценку динамики математического ожидания молекулярной массы $M[t]$, отражающую динамику средневзвешенной молекулярной массы, проводили по выражению

$$\frac{dM}{dt} = \sum_i^N P_i(t) m_i, \quad (2)$$

где m_i – средняя масса макромолекул, относящихся к i -й фракции.

При учете влияния температуры или концентрации агента деструкции на λ уравнение (1) становится нелинейным, и для его решения целесообразно использовать численные методы интегрирования систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Решение (1) осуществлено численно в среде MathWorks Simulink™. Для преобразования системы (1) в структурную схему Simulink™ использовалась методика, представленная в [10]. Идентификация параметров математической модели проводилась по экспериментальным данным процесса деструкции полибутадиена в растворе на базе Воронежского филиала ФГУП «НИИСК» [6, 7].

Интеграция математической модели в систему управления технологическим процессом

Для использования цепи Маркова в задаче управления процессом деструкции необходимо непрерывно оценивать ММР полимера. В условиях производства это не всегда возможно реализовать. Для непрерывного контроля за ходом процесса деструкции можно использовать инварианты ММР, отражающие его интегральную характеристику. В таком случае целесообразно использовать модель процесса на основе скрытой марковской цепи (СМЦ), где реальная структура системы воспроизводится по некоторым наблюдаемым величинам, которые поддаются непосредственному или косвенному измерению с приемлемой погрешностью [11, 12]. Тогда скрытая часть описывается с помощью марковской цепи (1), а в качестве наблюдаемых переменных выступают непрерывно измеряемые интегральные оценки функции ММР Q_k . Для описания связи наблюдаемых переменных с переменными состояния \mathbf{P} используются функциональные отношения $Q_k = q_k(P_1, P_2, \dots, P_N)$. Например, косвенную оценку такой интегральной характеристики ММР, как средневзвешенной молекулярной массы M_M , можно получить по измерениям мощности, затрачиваемой на перемешивание полимеризата, степени затухания ультразвукового сигнала или по перепаду давления, создаваемого при течении раствора полимера [13, 14].

Тогда СМЦ задается множеством $\mathbf{Ch} = \{\mathbf{S}, \mathbf{P}, \mathbf{Q}, \lambda, \mathbf{q}, \mathbf{P}_0\}$, где \mathbf{S} – вектор состояний; \mathbf{P} – вектор вероятности нахождения системы в состоянии \mathbf{S} , ($P(S_n) = P_n$); \mathbf{Q} – вектор наблюдений размерностью M ; $\Lambda = \lambda_{ij}$ – матрица интенсивностей переходов из состояния i в состояние j для $\forall t \in [0, T_M]$, где T_M – время моделирования; $\mathbf{q} = q_{n,m}$ – матрица-функция отображения $\mathbf{P} \rightarrow \mathbf{Q}$; \mathbf{P}_0 – вектор вероятности нахождения системы в состоянии \mathbf{S} в момент времени $t = 0$. Соответствующий граф состояний представлен на рис. 2.

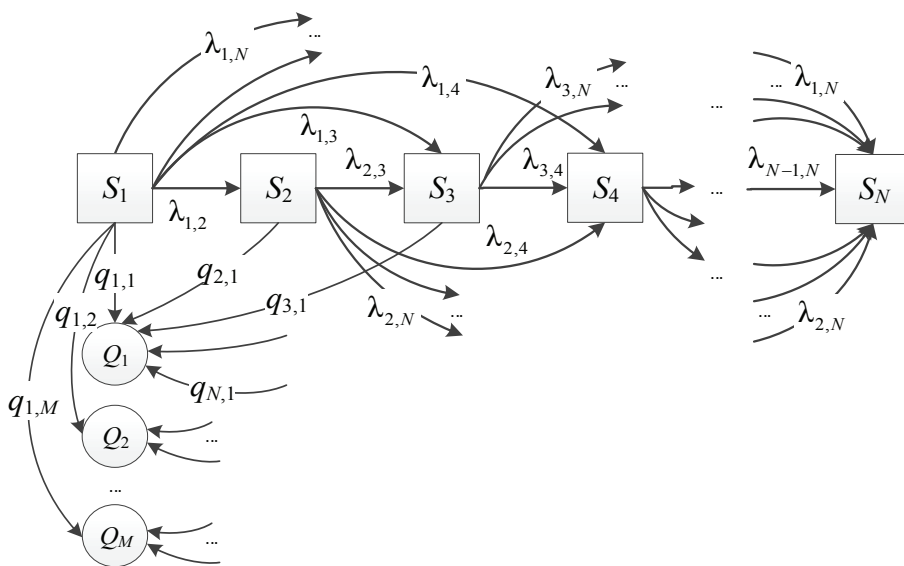


Рис. 2. Граф состояний системы для скрытой цепи Маркова

Функциональная связь наблюдаемых переменных с переменными состояния, формируемыми цепью Маркова, позволяет реализовать оценку скрытой части цепи по измерениям наблюдаемой переменной при условии идентификации параметров скрытой части по эксперименту. В этом случае математическая модель будет представлять собой систему уравнений Колмогорова–Чепмена с добавлением уравнений связи скрытых переменных с наблюдаемыми (средневзвешенной M_W и среднечисленной M_N молекулярной массой полимера, коэффициентом полидисперсности K_P):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathbf{P}(t)}{dt} = \Lambda \cdot \mathbf{P}(t), \\ M_W(t) = \frac{\sum_i^N m_i P_i(t)}{\sum_i^N P_i(t)}, \quad M_N(t) = \frac{1}{\sum_i^N \left(\frac{P_i(t)}{\sum_i^N P_i(t)} \right)}, \quad K_P(t) = \frac{M_W(t)}{M_N(t)}; \\ \mathbf{P}(0) = \mathbf{P}_0. \end{array} \right. \quad (3)$$

Рассмотрим пример оценки скрытой части СМЦ по одной наблюдаемой переменной M_W . Структура процедуры оценки параметров скрытой части СМЦ представлена на рис. 3.

Исходные данные (начальное ММР полимера) подаются на вход модели СМЦ. В блоке оценки параметров осуществляется итерационный процесс оценки Λ , минимизирующий среднеквадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных наблюдаемых переменных M_W

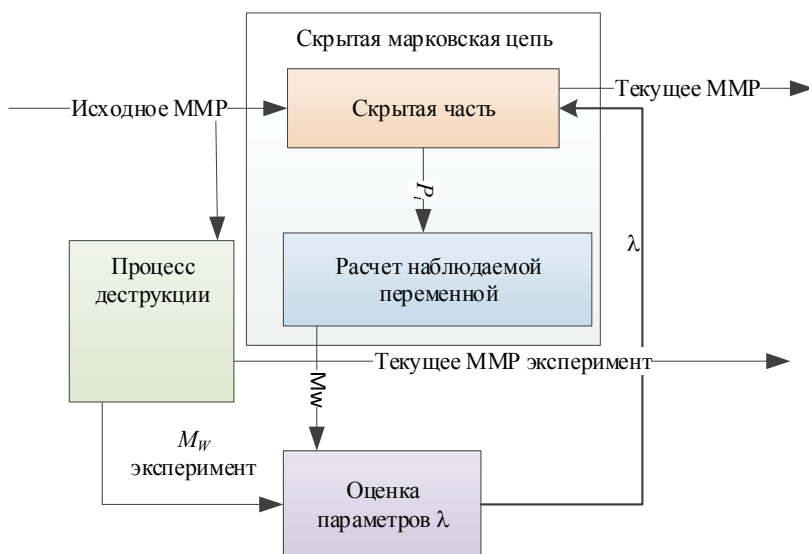


Рис. 3. Структура процедуры оценки параметров скрытой части СМЦ

$$S = \sum_{i=1}^N [M_W(t_i)^{\text{эксп}} - M_W(t_i)^{\text{расч}}]^2 \xrightarrow{\lambda} \min, \quad (4)$$

где N – количество контрольных точек при заданном времени деструкции, ограничения на значения параметров $\lambda_{ij} \geq 0$.

Оценка параметров СМЦ проведена по экспериментальным значениям M_W , M_N и K_P (табл. 1), уравнениям связи скрытых переменных с наблюдаемыми (3).

В результате параметрической идентификации получена матрица интенсивностей переходов скрытой части марковской цепи

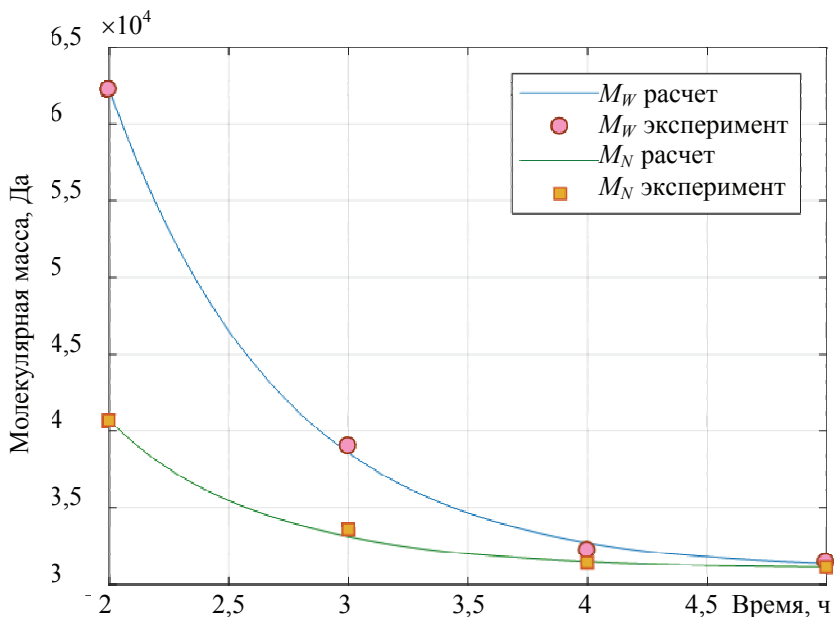
$$\lambda = \begin{pmatrix} 0 & 0.83897 & 0.56438 & 0.27719 & 0.21639 & 0.40077 \\ 0 & 0 & 0.8497 & 0.63415 & 0.27954 & 0.39883 \\ 0 & 0 & 0 & 0.99542 & 1.0415 & 0.23174 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2.0863 & 0.068497 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.6529 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Таблица 1

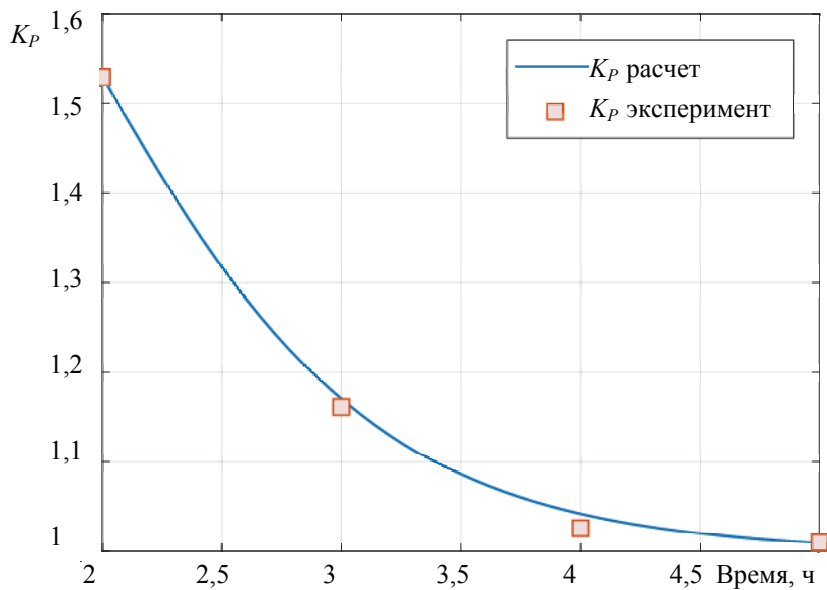
Динамика изменения наблюдаемых переменных

Наблюдаемые переменные	Время процесса деструкции, ч			
	2	3	4	5
Средневзвешенная молекулярная масса M_W	$6,225 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$	$3,224 \cdot 10^4$	$3,145 \cdot 10^4$
Среднечисленная молекулярная масса M_N	$4,07 \cdot 10^4$	$3,36 \cdot 10^4$	$3,142 \cdot 10^4$	$3,115 \cdot 10^4$
Коэффициент полидисперсности K_P	1,529	1,161	1,025	1,01

Относительная погрешность расчета наблюдаемых переменных (M_W , M_N , K_P) составила в среднем 3,5 %, максимальная не превысила 25 % (рис. 4, 5). Относительная погрешность расчета ММР в среднем составила 12 %, максимальная в единичных случаях для отдельных фракций превысила 50 % (см. рис. 5), что выше погрешности расчета функции ММР по марковской цепи. Однако характер изменения функции ММР при этом отражается качественно верно (см. рис. 4).



a)



б)

Рис. 4. Динамика изменения наблюдаемых переменных СЦМ (M_W , M_N и K_P)

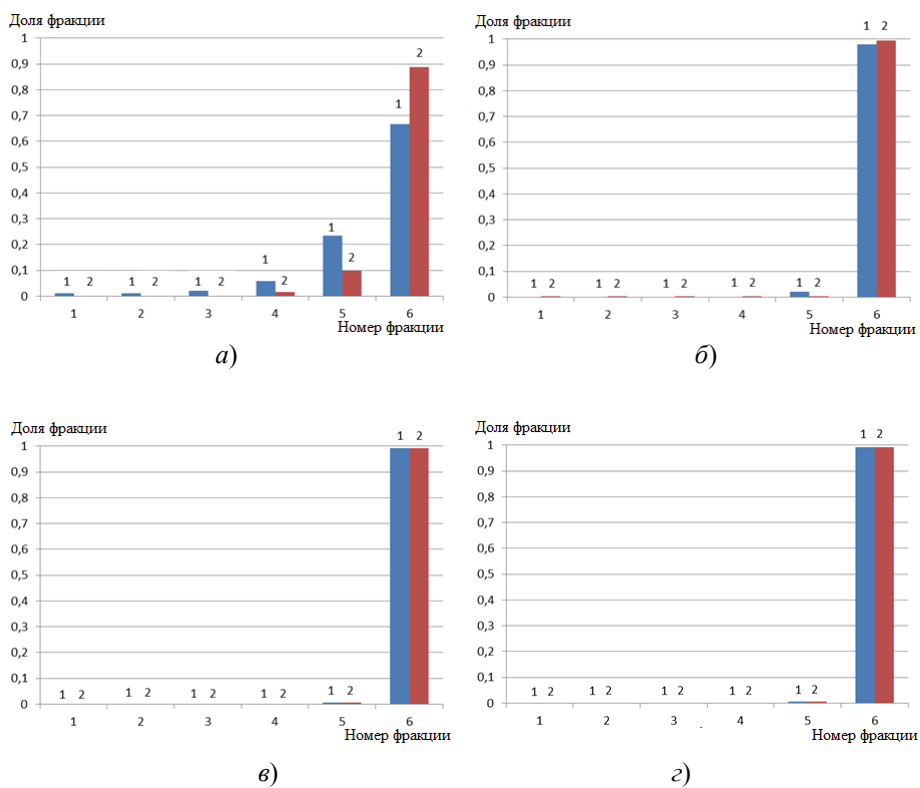


Рис. 5. ММР полимера в ходе деструкции в течение времени, ч:
 а – 2; б – 3; в – 4; г – 5; 1 – эксперимент; 2 – расчет

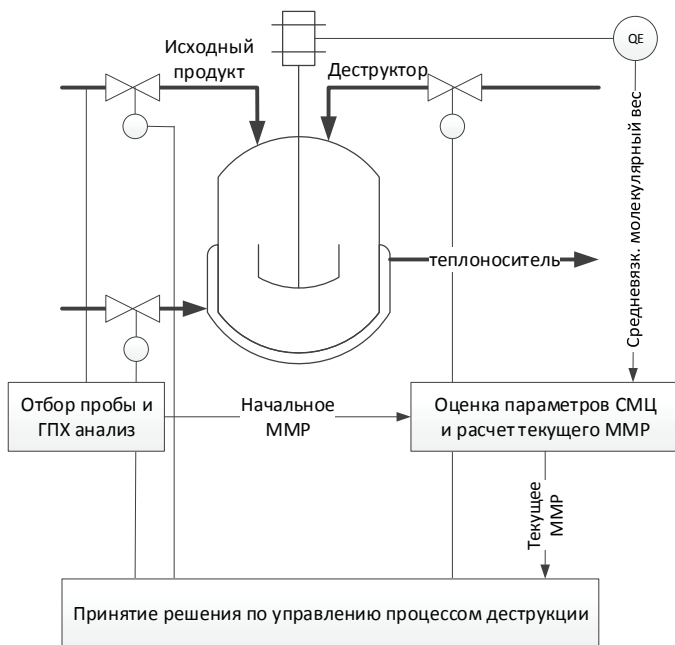


Рис. 6. Функциональная схема процесса деструкции

Таким образом, зная начальное состояние системы в виде ММР полимера, проведя оценку параметров скрытой марковской цепи по данным наблюдаемых переменных, значения которых измеряются непрерывно во времени, можно оценивать динамику ММР в ходе процесса деструкции. Техническая реализация в условиях промышленного производства происходит следующим образом (рис. 6). Перед загрузкой в реактор сырье подвергается контролю качества с использованием метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ). После этого в реакторе стабилизируется температура и подается агент деструкции. Далее в ходе процесса деструкции осуществляется непрерывное измерение крутящего момента на валу перемешивающего устройства и измерение вязкости раствора для оценки M_w (можно также реализовать другой способ косвенного контроля в соответствии с [13, 14]). В случае отклонения целевого значения M_w , соответствующего заданному ММР полимера, осуществляется коррекция расхода агента деструкции или температуры в реакторе до минимизации отклонения, рассчитанного по скрытой цепи Маркова значения M_w от требуемого.

Заключение

Разработанный подход позволяет осуществлять непрерывную оценку ММР только на основе измеряемых в ходе процесса деструкции наблюдаемых переменных. С точки зрения практического применения такой подход позволяет использовать лабораторную оценку ММР полимера путем ГПХ лишь на начальной стадии для исходного сырья, а затем использовать доступные для измерения в режиме реального времени косвенные оценки качества (например, косвенно измерять средневзвешенную молекулярную массу M_w по динамической вязкости раствора полимера). Стоит отметить, что интегральная характеристика не является исчерпывающей характеристикой функции ММР и для каждого типа полимера и технологической схемы требуется идентификация параметров скрытой части цепи Маркова по данным ГПХ.

Список литературы

1. Синтез низкомолекулярных каучуков с функциональными группами методом термоокислительной деструкции / Ю. К. Гусев, В. Н. Папков, Т. Н. Шехавцова [и др.] // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : материалы XVII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23 – 27 мая 2011 г. – М., 2012. – С. 45–46.
2. Попов, А. П. Системный анализ, моделирование и управление периодическим процессом термоокислительной деструкции полимеров в растворе : дис. ... канд. техн. наук / А. П. Попов. – Воронеж, 2015. – 243 с.
3. Системный анализ процесса термоокислительной деструкции полимеров в растворе как объекта управления / В. К. Битюков, И. А. Хаустов, А. А. Хвостов, А. П. Попов // Вестн. Воронежского гос. ун-та инженерных технологий. – 2014. – № 3(61). – С. 61 – 66. doi: 10.20914/2310-1202-2014-3-61-66
4. Подвальный, С. Л. Структурно-молекулярное моделирование непрерывных технологических процессов многоцентровой полимеризации : монография / С. Л. Подвальный, А. В. Барбанов. – Воронеж : Научная книга, 2011. – 104 с.
5. Улитин, Н. В. Методы моделирования кинетики процессов синтеза и молекулярно-массовых характеристик полимеров : монография / Н. В. Улитин, К. А. Терещенко. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2014. – 228 с.
6. Gagniuc, P. A. Markov Chains: From Theory to Implementation and Experimentation / P. A. Gagniuc. – Wiley, 2017. – 256 p.

7. Кафаров, В. В. Системный анализ процессов химической технологии: измельчение и смешение : монография / В. В. Кафаров, И. Н. Дорохов, С. Ю. Арутюнов ; отв. ред. Н. М. Жаворонков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Юрайт, 2023. – 440 с.

8. Матрично-графовая модель процесса деструкции полимерных материалов / А. А. Хвостов, С. Г. Тихомиров, И. А. Хаустов, А. А. Журавлев, А. В. Карманов // Вестн. Воронежского гос. ун-та инженерных технологий. – 2018. – Т. 80, № 3(77). – С. 50 – 55. doi: 10.20914/2310-1202-2018-3-50-55

9. Математическая модель изменения фракционного состава полибутадиена в ходе его деструкции в растворе на основе цепи Маркова / А. А. Хвостов, А. В. Иванов, С. Г. Тихомиров, В. И. Рязских, И. А. Хаустов, В. К. Битюков // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2018. – Т. 24, № 1. – С. 67 – 78. doi: 10.17277/vestnik.2018.01.pp.067-078

10. Herman, R. Solving Differential Equations Using Simulink / R. Herman. – 2017. – 92 p. – URL : <https://ya.ru/search/?text=Herman%2C+R.+Solving+Differential+Equations+Using+Simulink+%2F+R.+Herman.+%E2%80%93+2017.+%E2%80%93+92+%D1%80.&lr=13> (дата обращения: 25.03.2025).

11. Ghahramani, Z. An Introduction to Hidden Markov Models and Bayesian Networks / Z. Ghahramani // International Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence. – 2001. – Vol. 15, No. 1. – P. 9 – 42. doi:10.1142/S0218001401000836

12. Elliott, R. J. Hidden Markov Models: Estimation and Control / R. J. Elliott, L. Aggoun, J. B. Moore. – Springer Science & Business Media, 2008. – 382 p. – URL : <https://users.cecs.anu.edu.au/~john/papers/BOOK/B05.PDF> (дата обращения: 25.03.2025).

13. Пат. 2131887 Российская Федерация, МПК C08F 2/04 (1995.01), G05D 27/00 (1995.01). Способ контроля молекулярных параметров в процессах растворной полимеризации диенов / Битюков В. К., Тихомиров С. Г., Хвостов А. А.; заявитель и патентообладатель Воронежская государственная технологическая академия. – № 97120768/04; заявл. 15.12.1997; опубл. 20.06.1999.

14. Пат. 2418298 Российская Федерация, МПК G01N 29/07 (2006.01), G01N 29/11 (2006.01). Способ ультразвукового контроля средневесовой молекулярной массы полимеров в растворе / Битюков В. К., Хвостов А. А., Енютин А. Ю.; патентообладатель ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия». – № 2010105442/28; заявл. 15.02.2010; опубл. 10.05.2011. – Бюл. № 13. – 7 с.

Monitoring of Polymer Molecular Weight Distribution during Thermal-Oxidative Degradation Based on Hidden Markov Chain

A. A. Khvostov^{1,2}, I. A. Khaustov², S. G. Tikhomirov², E. A. Bityukova²✉

Department of Applied Mathematics and Mechanics, Voronezh State Technical University (1); Department of Information and Control Systems, Voronezh State University of Engineering Technologies (2), eabityukova@yandex.ru, Voronezh, Russia

Keywords: gel permeation chromatography; polymer degradation in solution; molecular weight distribution; hidden Markov chains; thermal-oxidative degradation.

Abstract: The article considers a variant of technical implementation of the system of monitoring and control of the process of thermal-oxidative degradation. Control is carried out using a mathematical model of the process. The mathematical

model is obtained in the form of a system of Kolmogorov-Chapman equations with the addition of equations for the connection of hidden variables with observables. As observable variables, the invariants of the molecular-mass distribution of the polymer (MWD) are used - the weighted average, the number of average molecular masses of the polymer and the polydispersity coefficient. The primary data of the monitoring and control system is the initial state of the system in the form of the MWD of the polymer, obtained by a laboratory method. The parameters of the hidden Markov chain are estimated based on the data of the observable variables, the values of which are measured continuously in time. Continuous monitoring of the weighted average molecular mass of the polymer is carried out by any of the known methods (for example, by the dynamic viscosity of the solution). Based on the data obtained, the MWD is calculated during the degradation process.

References

1. Gusev Yu.K., Papkov V.N., Shekhavtsova T.N. [et al.], *Rezinovaya promyshlennost': syr'ye, materialy, tekhnologii : materialy XVII Mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* [Rubber industry: raw materials, materials, technologies: materials XVII Int. scientific-practical. conf.], Moskva, 23-27 May 2011, Moscow, 2012, pp. 45-46. (In Russ.)
2. Popov A.P. *PhD of Candidate's thesis (Engineering)*, Voronezh, 2015, 243 p. (In Russ.)
3. Bityukov V.K., Khaustov I.A., Khvostov A.A., Popov A.P. [System analysis of the process of thermo-oxidative destruction of polymers in solution as a control object], *Vestnik Voronezhskogo gos. un-ta inzhenernykh tekhnologiy* [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies], 2014, no. 3(61), pp. 61-66. doi: 10.20914/2310-1202-2014-3-61-66 (In Russ., abstract in Eng.)
4. Podval'nyy S.L., Barabanov A.V. *Strukturno-molekulyarnoye modelirovaniye nepreryvnykh tekhnologicheskikh protsessov mnogotsentrovoy polimerizatsii: monografiya* [Structural and molecular modeling of continuous technological processes of multi-center polymerization: monograph], Voronezh: Nauchnaya kniga, 2011, 104 p. (In Russ.)
5. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A. *Metody modelirovaniya kinetiki protsessov sinteza i molekulyarno-massovykh kharakteristik polimerov: monografiya* [Methods for modeling the kinetics of synthesis processes and molecular-weight characteristics of polymers: monograph], Kazan': Izdatel'stvo KNITU, 2014, 228 p. (In Russ.)
6. Gagniuc P.A. *Markov Chains: From Theory to Implementation and Experimentation*, Wiley, 2017, 256 p.
7. Kafarov V.V., Dorokhov I.N., Arutyunov S.Yu.; Zhavoronkov N.M. (Ed.). *Sistemnyy analiz protsessov khimicheskoy tekhnologii: izmel'cheniye i smesheniye: monografiya* [Systems analysis of chemical engineering processes: grinding and mixing: monograph], Moscow: Yurayt, 2023, 440 p. (In Russ.)
8. Khvostov A.A., Tikhomirov S.G., Khaustov I.A., Zhuravlev A.A., Karmanov A.V. [Matrix-graph model of the process of destruction of polymeric materials], *Vestnik Voronezhskogo gos. un-ta inzhenernykh tekhnologiy* [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies], 2018, vol. 80, no. 3(77), pp. 50-55. doi: 10.20914/2310-1202-2018-3-50-55 (In Russ., abstract in Eng.)
9. Khvostov A.A., Ivanov A.V., Tikhomirov S.G., Ryazhskikh V.I., Khaustov I.A., Bityukov V.K. [Mathematical model of changes in the fractional composition of polybutadiene during its destruction in solution based on the Markov chain], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2018, vol. 24, no. 1, pp. 67-78. doi: 10.17277/vestnik.2018.01.pp.067-078 (In Russ., abstract in Eng.)

10. Herman R. *Solving Differential Equations Using Simulink*, 2017, 92 p. available at: <https://ya.ru/search/?text=Herman%2C+R.+Solving+Differential+Equations+Using+Simulink+%2F+R.+Herman.+%E2%80%93+2017.+%E2%80%93+92+%D1%80.+&lr=13> (accessed 25 March 2025).

11. Ghahramani Z. An Introduction to Hidden Markov Models and Bayesian Networks, *Internatioanal Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence*, 2001, vol. 15, no. 1, pp. 9-42. doi:10.1142/S0218001401000836

12. Elliott R.J., Aggoun L., Moore J.B. *Hidden Markov Models: Estimation and Control*, Springer Science & Business Media, 2008, 382 p. available at: <https://users.cecs.anu.edu.au/~john/papers/BOOK/B05.PDF> (accessed 25 March 2025).

13. Bityukov V.K., Tikhomirov S.G., Khvostov A.A. *Sposob kontrolya molekulyarnykh parametrov v protsessakh rastvornoy polimerizatsii diyenov* [Method for monitoring molecular parameters in solution polymerization of dienes], Russian Federation, 1999, Pat. 2131887 (In Russ.)

14. Bityukov V.K., Khvostov A.A., Yenyutin A.Yu. *Sposob ul'trazvukovogo kontrolya srednevesovoy molekulyarnoy massy polimerov v rastvore* [Method for ultrasonic monitoring of the average molecular weight of polymers in solution], Russian Federation, 2011, Pat. 2418298 (In Russ.)

Überwachung der Molekulargewichtsverteilung des Polymers im Prozess des thermo-oxidativen Abbaus auf der Grundlage der versteckten Markov-Kette

Zusammenfassung: Es ist ein Ansatz für die Synthese des Systems zur Überwachung und Steuerung des thermo-oxidativen Abbauprozesses vorgeschlagen. Die Kontrolle wird auf der Grundlage des mathematischen Modells des Prozesses durchgeführt. Es ist ein mathematisches Modell in Form der Markov-Kette und Gleichungen zur Verbindung von verborgenen Variablen mit beobachtbaren Variablen verwendet. Als beobachtbare Variablen werden die Invarianten der Polymermolekularmassenverteilung (MMD) – gewichteter Durchschnitt, durchschnittliche Molekularmassen des Polymers und Polydispersitätskoeffizient – verwendet. Die Ausgangsdaten für das Überwachungs- und Kontrollsystem sind der Anfangszustand des Systems in Form der MMR des Polymers, der durch eine Labormethode ermittelt ist. Die Schätzung der Parameter der verborgenen Markov-Kette erfolgt auf der Grundlage der beobachteten Variablen, deren Werte kontinuierlich in der Zeit gemessen werden. Die kontinuierliche Kontrolle des gewichteten durchschnittlichen Molekulargewichts des Polymers erfolgt durch eine der bekannten Methoden (z. B. durch die dynamische Viskosität der Lösung). Die MMR während des Abbauprozesses ist aus den erhaltenen Daten berechnet.

Surveillance de la distribution de masse moléculaire par limer dans le processus de destruction par oxydation thermique à base de chaîne de markov latente

Résumé: Est proposée une approche de la synthèse du système de contrôle et de commande du processus de la destruction de l'oxydation thermique. La gestion est basée sur un modèle mathématique de processus. Est utilisée la méthode mathématique sous la forme d'une chaîne de Markov et des équations de la relation entre les variables cachées et les observables. Les variables observées sont les invariants de la distribution de masse molaire du polymère (MMP) – poids moléculaire moyen pondéré, poids

moléculaire moyen du polymère et coefficient de polydispersité. Les données de base pour le système de contrôle et de contrôle sont l'état initial du système sous forme de polymère MMP, obtenu en laboratoire. Les paramètres de la chaîne de Markov latente sont évalués à partir des variables observées, dont les valeurs sont mesurées dans le temps. Le contrôle continu du poids moléculaire moyen pondéré du polymère est effectué par l'une des méthodes connues (par exemple, la viscosité dynamique de la solution). Selon les données obtenues, les MMP sont calculées pendant le processus de destruction.

Авторы: *Хвостов Анатолий Анатольевич* – доктор технических наук, профессор кафедры прикладной математики и механики, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», профессор кафедры информационных и управляющих систем, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия; *Хаустов Игорь Анатольевич* – доктор технических наук, профессор кафедры информационных и управляющих систем; *Тихомиров Сергей Германович* – доктор технических наук, профессор кафедры информационных и управляющих систем; *Битюкова Елизавета Алексеевна* – аспирант, ассистент кафедры информационных и управляющих систем, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия.