

УДК 678.012.4

Проблемно-ориентированная система контроля молекулярных параметров полимера и ее использование. Д о б р и н с к и й Я. Х., П а в л е н к о И. В., Ш е в к у н о в В. В. — В кн.: Приборы для научных исследований и автоматизации эксперимента. Л., «Наука», 1982, с. 172—182.

Одной из важнейших задач, стоящих перед промышленностью полимерных материалов, является задача получения полимеров с заданными физико-механическими свойствами. Для решения этой задачи необходимо наладить контроль качественных характеристик полимера в процессе производства. На основе сочетания методов гель-проникающей хроматографии и мембранного разделения с привлечением средств вычислительной техники разработана система оперативного контроля молекулярных параметров (молекулярно-массового распределения и содержания гель-фракции) полиизопрена в процессе полимеризации. Система является информационным модулем АСУ технологическим процессом полимеризации. Лит. — 4 назв., ил. — 5, табл. — 2.

ПРОБЛЕМНО-ОРИЕНТИРОВАННАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРА И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Одной из важнейших характеристик полимерных материалов является их молекулярно-массовое распределение (ММР), в значительной степени определяющее комплекс физико-механических свойств полимера. Определение этой характеристики наиболее легко осуществимо при помощи метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Этот метод в последнее десятилетие завоевал ведущее место в качестве метода анализа ММР полимеров. Однако в отечественной практике область применения метода гель-проникающей хроматографии до сих пор ограничивалась исследовательскими лабораториями. Вместе с тем некоторые особенности метода ГПХ, а именно сравнительно малая продолжительность анализа и возможность автоматической обработки результатов, предполагают возможность использования метода в качестве средства оперативного контроля ММР полимера в промышленных процессах полимеризации. Последнее обстоятельство приобретает в настоящее время исключительную важность. Это связано с тем, что одной из важнейших задач, стоящих перед промышленностью полимерных материалов, является задача получения полимеров с заданными физико-механическими свойствами. Для решения этой задачи необходимо прежде всего обеспечить контроль качественных характеристик полимера на всех стадиях его производства. В первую очередь подлежит такому контролю процесс полимеризации как определяющая стадия в производстве полимерных материалов. На этой стадии формируется ММР полимера, которое, с одной стороны, определяется условиями проведения процесса полимеризации, а с другой стороны, тесно связано с качественными характеристиками конечного продукта.

Метод ГПХ является наиболее пригодным для целей оперативного контроля ММР полимера в промышленных условиях. Однако оперативный контроль ММР полимера в непрерывном процессе полимеризации предъявляет к методу контроля ряд требований. Во-первых, метод ГПХ по своей сути является дискретным методом. Продолжительность ГПХ-анализа полимера на гель-хроматографе определяет минимально возможный интервал дискретного контроля ММР. Следовательно, продолжительность ГПХ-анализа полимера должна соответствовать характеристикам изменения ММР в ходе процесса полимеризации. Во-вторых, оперативный контроль ММР полимера не ограничивается собственно ГПХ-анализом. Образец полимера должен быть соответствующим образом отобран из полимеризационного реактора, чтобы предотвратить возможные искажения ММР полимера в момент или после отбора образца. Затем из отобранного образца должна быть приготовлена проба, пригодная для ввода в прибор. И, наконец, результаты ГПХ-анализа должны быть определенным образом обработаны для получения информации о ММР полимера и его параметрах, причем обработаны автоматически. Таким образом, мы должны приспособить целый комплекс методов, методик, приборных и вычислительных средств к решению конкретной практической задачи. Только в результате этого и может

быть создана проблемно-ориентированная система контроля молекулярных параметров полимера, при этом использование метода ГПХ и окружающих его методик в едином комплексе позволит определять не только ММР полимера, но и ряд других параметров.

Исследования промышленного процесса полимеризации изопрена в стационарных условиях показали [1], что необходимый интервал дискретного контроля ММР полимера не должен превышать одного часа. Полиизопрен представляет собой полимер с весьма широким диапазоном молекулярных масс (20 000—5 000 000) [2], что создает известные трудности при разработке аналитической системы прибора, приводя к ее неизбежному удлинению. Подбор аналитической системы и режима работы хроматографа, обеспечивающих требуемую продолжительность анализа, представляет собой, таким образом, серьезную методическую задачу.

Для целей оперативного контроля ММР полиизопрена нами разработана методика ГПХ-анализа полиизопрена СКИ-3 на жидкостном хроматографе ХЖ1303, снабженном аналитической системой из четырех колонок длиной 1200 мм и диаметром 4 мм каждая, заполненных пористым стеклом с размерами частиц 63 мк и размерами пор 200, 300, 1600 и 1800 Å соответственно. Скорость прокачки элюента в рабочей магистрали прибора 1 мл/мин, температура термостатов 40° С. В качестве элюента использовался 6%-й раствор тетрагидрофурана в толуоле. Добавление тетрагидрофурана производилось в целях предотвращения адсорбции полимера на сорбенте [3]. Предлагаемая методика анализа обеспечивает полный выход хроматограммы полиизопрена за 50 мин от момента ввода пробы.

Калибровка аналитической системы осуществлялась при помощи полистирольных стандартов с последующим пересчетом калибровочной зависимости на основании принципа универсальной калибровки Бенуа [4] с использованием образцов полиизопрена с известными хроматограммами и экспериментальными значениями характеристической вязкости $[\eta]$.

Коэффициенты калибровочной зависимости вида

$$\lg M = \sum_{i=0}^n D_i V_i^k, \quad (1)$$

где M — молекулярная масса, D_i — коэффициенты, V_R — удерживаемый объем, определялись исходя из условия наилучшего совпадения экспериментальных значений $[\eta]$ со значениями, рассчитанными из хроматограмм.

Для разработанной аналитической системы и режима работы прибора было проведено исследование концентрационных эффектов при ГПХ-анализе полиизопрена. Концентрационные эффекты, возникающие при концентрациях пробы, превышающих некоторый предел, приводят к существенным погрешностям при пересчете хроматограммы в ММР полимера. Это связано с тем, что при повышенных концентрациях пробы удерживаемый объем начинает зависеть от концентрации пробы. На основании исследования влияния концентрации пробы на величину удерживаемого объема и результаты расчета ММР полимера был выделен рабочий диапазон концентраций вводимой пробы, лежащий в пределах от 0.12 до 0.18 вес. %.

Отбор образцов из полимеризационного реактора осуществлялся с помощью специально сконструированных пробоотборных устройств, обеспечивающих точный и воспроизводимый отбор определенного объема полимеризата, полную герметизацию отобранного объема и стоппирование полимеризации в отобранном образце путем обеспечения равномерной диффузии стоппера (этилового спирта) по всему объему отобранного образца. Герметизация отобранного объема необходима для предотвращения испарения изопентана, являющегося растворителем при полимеризации изопрена, и, следовательно, для того, чтобы концентрация отобранного

образца в точности соответствовала концентрации полимера в реакторе. Это обеспечивает возможность определения концентрации полимера в реакторе при обработке экспериментальной хроматограммы. Отобранный образец представляет собой, таким образом, раствор полимера, концентрация которого довольно велика и находится в известных пределах (8—14%), обусловливаемых технологическим регламентом проведения процесса полимеризации.

На стадии подготовки пробы для ГПХ-анализа должны быть решены следующие задачи: во-первых, должна быть получена проба, концентрация которой лежит в рабочем диапазоне концентраций; во-вторых, полученная проба должна быть отделена от гель-фракции. Вместе с тем на стадии подготовки пробы могут быть определены исходные данные для расчета некоторых дополнительных параметров при обработке результатов анализа. Такими исходными данными являются масса исходного образца полимеризата P_0 , степень разведения исходного образца n и масса гель-фракции, содержащейся в исходном образце, P_r .

Подготовка пробы осуществляется следующим образом: образец из капсулы пробоотборного устройства вытесняется в специальную фильтрационную ячейку, предварительно заполненную фиксированным количеством того же растворителя, который используется при ГПХ-анализе полиизопрена, т. е. 6%-м раствором тетрагидрофурана в толуоле. P_0 определяется путем взвешивания капсулы пробоотборного устройства до и после вытеснения образца, n рассчитывается исходя из значения P_0 и объема растворителя, содержащегося в ячейке. Объем растворителя подбирается таким образом, чтобы концентрация результирующей пробы лежала в рабочем диапазоне концентраций. Это легко осуществимо, поскольку известны пределы, в которых находится концентрация полимера в полимеризационном реакторе, и эти пределы достаточно узки. После 15-минутного перемешивания раствора на магнитной мешалке осуществляется его фильтрование под давлением 5 кгс/см² с интенсивным перемешиванием через мембрану с размерами пор не более 1 мкм. При этом достигается освобождение пробы от гель-фракции, а взвешивание мембраны до и после фильтрования раствора позволяет определить массу гель-фракции, содержащейся в исходном образце полимеризата, P_r . Продолжительность операций пробоотбора и подготовки пробы составляет не более 30 мин.

Требование к продолжительности анализа не является единственным, которому должен удовлетворять метод оперативного контроля ММР в промышленных условиях. Как и любой метод контроля в промышленных условиях, метод контроля ММР должен быть максимально автоматизирован, т. е. участие человека должно быть сведено к минимуму. Технические сложности, с которыми связано создание хроматографов-автоматов, заставляют в настоящее время идти по пути функционирования человека на этапе реактор—хроматограф. Однако это функционирование в разработанной системе оперативного контроля ММР сведено к выполнению простых операций, не требующих высокой квалификации исполнителя. С момента ввода пробы в прибор и до получения окончательного результата анализа в любом удобном для использования технологами виде участие человека может и должно быть исключено. Для этого необходимы, во-первых, автоматическая обработка результатов анализа и, во-вторых, объединение хроматографа, аналого-цифрового преобразователя и ЭВМ в единую систему оперативного контроля.

Система контроля ММР полиизопрена в процессе полимеризации создавалась как информационно-измерительный модуль АСУ технологическим процессом полимеризации изопрена. Действующая АСУ технологическим процессом полимеризации изопрена использует вычислительный комплекс М-6000—М-4030, в котором М-6000 выполняет функции сбора информации и управления, а М-4030 — обработки информации с применением сложных

алгоритмов. Поскольку, с одной стороны, программа обработки хроматограммы не реализуема в рамках возможностей ЭВМ М-6000, а, с другой стороны, оперативный контроль ММР полимера не имеет смысла без соотнесения с параметрами режима полимеризации, значения которых поступают в М-6000, то система оперативного контроля ММР также была сформирована на базе вычислительного комплекса ЭВМ М-6000—М-4030.

На рис. 1 приведена структурная схема информационно-измерительной системы контроля ММР полимера в ходе процесса полимеризации. Система состоит из жидкостного хроматографа ХЖ1303, устройства УПРП-1, выполняющего роль аналого-цифрового преобразователя, комплекса ЭВМ М-6000—М-4030 и дисплея. Кроме того, поскольку стадии пробоотбора и подготовки пробы являются связующим звеном между хроматографом и реактором, вносят вклад в запаздывание по каналу контроля ММР и оказывают влияние на результаты анализа, мы относим и эти стадии к системе контроля ММР полимера.

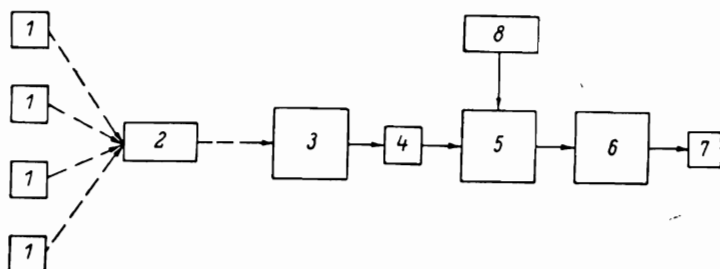


Рис. 1. Структурная схема системы контроля ММР в ходе процесса полимеризации.

1 — устройство полуавтоматического пробоотбора; 2 — узел подготовки пробы; 3 — хроматограф; 4 — УПРП-1; 5 — ЭВМ М-6000; 6 — датчики параметров режима полимеризации; 7 — ЭВМ М-4030; 8 — дисплей.

Аналоговый сигнал с выхода хроматографа преобразуется при помощи УПРП-1 в цифровую форму и поступает в накопительный регистр ЭВМ М-6000. Накопленный в М-6000 массив экспериментальной хроматограммы вместе с параметрами режима полимеризации, усредненными на интервале длительностью 35 мин, до момента пробоотбора перебрасывается на дисковую память ЭВМ М-4030, где хранится вплоть до момента обращения оператора к программе обработки экспериментальной хроматограммы, которая также хранится в дисковой памяти М-4030. Момент отбора пробы фиксируется в М-6000 с помощью сигнала синхронизации, вырабатываемого при отборе пробы. Результаты обработки хроматограммы вместе с усредненными параметрами режима полимеризации выводятся на дисплей и на распечатку, а также поступают в информационный банк данных по ММР, организованный на отдельном диске, где хранятся результаты всех анализов вместе с соответствующими параметрами режима полимеризации и откуда они могут быть запрошены набором кода соответствующего анализа, состоящего из даты и номера пробы.

Организация информационно-измерительной системы контроля ММР обеспечивает возможность текущего контроля ММР полимера и статистической обработки данных по ММР и параметрам режима полимеризации за длительный период времени.

Алгоритм обработки экспериментальной хроматограммы включает в себя расчет дифференциальной и интегральной функций распределения по молекулярным массам полимера, средних молекулярных масс и индексов полидисперсности. В рабочем диапазоне концентраций пробы

определена зависимость площади пика от концентрации введенной пробы:

$$S_{\text{п}} = f(C_{\text{пр}}), \quad (2)$$

где $S_{\text{п}}$ — площадь пика; $C_{\text{пр}}$ — концентрация пробы (%).

С использованием этой зависимости, а также значений P_0 , P_r и n , определенных на стадии подготовки пробы, могут быть рассчитаны такие важные для контроля за ходом технологического процесса полимеризации параметры, как содержание полимера в полимеризационном реакторе $C_{\text{п}}$, глубина конверсии мономера X и содержание гель-фракции в полимере C_r :

$$\left. \begin{aligned} C_{\text{п}} &= C_{\text{пр}}n + \frac{P_r}{P_0} \cdot 100\%, \\ X &= \frac{C_{\text{п}}}{m_0} \cdot 100\%, \\ C_r &= \frac{P_r}{C_{\text{п}}P_0/100} \cdot 100\%, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где m_0 — концентрация мономера в шихте.

Определение этих параметров параллельно с определением ММР полимера на протяжении одного анализа превращает метод ГПХ в средство многостороннего оперативного контроля за ходом процесса полимеризации.

С использованием разработанной системы контроля ММР проведено исследование динамики молекулярных параметров полиизопрена СКИ-3 в ходе процесса полимеризации при возмущениях входных и промежуточных параметров процесса.

Процесс полимеризации изопрена в ПО «Нижнекамскнефтехим» осуществляется непрерывно в батареях, состоящих из двух последовательно соединенных реакторов. В первый реактор батареи подается шихта (раствор изопрена в изопентане), каталитический комплекс и регулятор молекулярной массы (водород). Реакционная смесь проходит последовательно оба реактора батареи. Входными параметрами процесса являются: расход и температура шихты $Q_{\text{ш}}$ и $T_{\text{ш}}$, дозировка каталитического комплекса $D_{\text{к.к}}$, дозировка водорода D_{H_2} и концентрация мономера в шихте $C_{\text{ш}}$. Промежуточными параметрами процесса являются температуры реакционной смеси в первом и втором реакторах батареи T_1 и T_2 . В качестве выходной характеристики процесса мы будем рассматривать ММР полимера. ММР полимера является многопараметрической функцией распределения, причем ее параметры не являются независимыми друг от друга. Здесь, таким образом, мы имеем дело с принципиально новой выходной переменной объекта управления, представляющей собой не параметр и не набор независимых параметров, а непрерывную функцию.

При исследовании динамики молекулярных параметров полимера в процессе полимеризации можно выделить следующие задачи:

1) определение степени влияния изменений входных и промежуточных параметров процесса полимеризации на ММР и выделение управляющих воздействий, т. е. тех параметров режима полимеризации, изменяя которые можно осуществлять направленное изменение ММР полимера на выходе батарей;

2) определение характеристик переходных процессов по ММР при возмущениях на входные и промежуточные параметры процесса;

3) изучение функции ММР полимера и ее параметров как выходных характеристик объекта управления и исследование возможности дифференциации входных и промежуточных параметров процесса по степени воздействия на различные параметры ММР.

При анализе ММР полимеров принято в качестве параметров функции ММР использовать отношения ее последовательных моментов, дающие значения средних молекулярных масс (СММ) полимера:

$$\left. \begin{aligned} M_n &= \int_0^{\infty} M R_N(M) dM, & M_z &= \frac{\int_0^{\infty} M^3 R_N(M) dM}{\int_0^{\infty} M^2 R_N(M) dM}, \\ M_w &= \frac{\int_0^{\infty} M^2 R_N(M) dM}{\int_0^{\infty} M R_N(M) dM}, & M_{z+1} &= \frac{\int_0^{\infty} M^4 R_N(M) dM}{\int_0^{\infty} M^3 R_N(M) dM} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где M_n — среднечисленная молекулярная масса; M_w — средневесовая молекулярная масса; M_z — z -средняя молекулярная масса; M_{z+1} — $z+1$ -средняя молекулярная масса; $R_N(M)$ — дифференциальная численная функция распределения по молекулярным массам полимера.

Рассмотрим динамику СММ в промышленном процессе полимеризации. Экспериментальные исследования осуществлялись следующим образом:

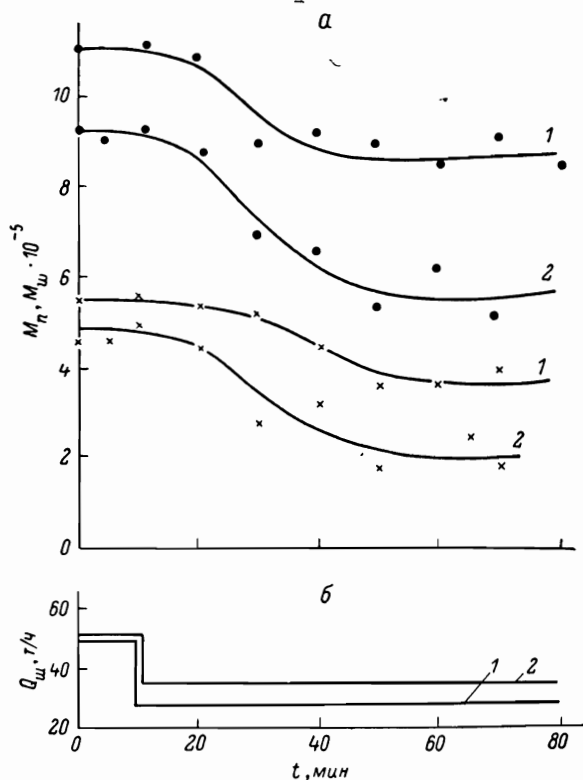


Рис. 2. Изменение СММ на выходе первого реактора при возмущении по расходу шихты (а) и диаграмма изменения расхода шихты (б).

Крестики — M_n ; точки — M_w . 1 — 25 т/ч; 2 — 15 т/ч.

в стационарном состоянии процесса полимеризации наносилось ступенчатое возмущение на один из параметров процесса, равное 30—100% от исходного значения параметра.

На рис. 2 представлено изменение M_n и M_w на выходе первого реактора при ступенчатых возмущениях по расходу шихты на входе в батарею, различающихся по величине. Переходный процесс в данном случае отличается сравнительно малой инерционностью (время запаздывания $\tau=2$ мин, постоянная времени $T_0=20$ мин).

На рис. 3 показано изменение M_n и M_w на выходе первого реактора батареи при прямом и обратном ступенчатом возмущении по дозировке водорода. При уменьшении дозировки водорода (левая ветвь кривой на рис. 3) τ составило 39.5 мин, T_0 — 34.5 мин, а при увеличении дозировки водорода τ равнялось 11 мин, T_0 — 7.5 мин.

Проведенные исследования динамики средних молекулярных масс при ступенчатых возмущениях по температуре шихты и температуре реакцион-

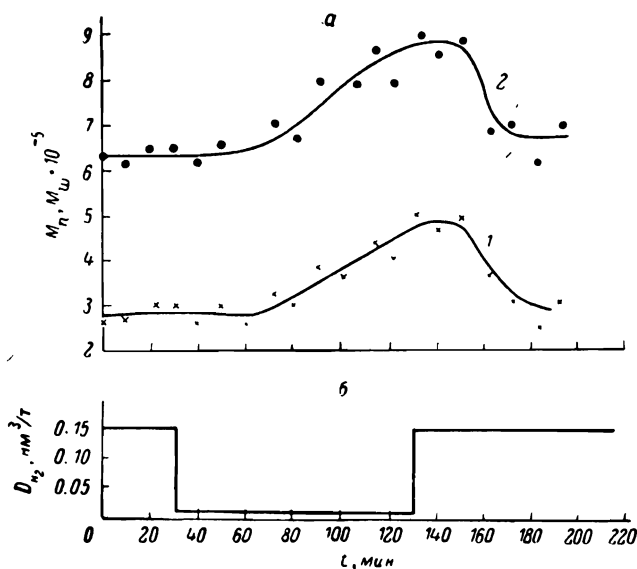


Рис. 3. Изменение СММ на выходе первого реактора при ступенчатом возмущении по дозировке водорода (а) и диаграмма изменения дозировки водорода (б).

Обозначения те же, что на рис. 2.

ной смеси показали, что переходные процессы по СММ при воздействии на эти параметры характеризуются значительной инерционностью.

Общепринятые параметры ММР полимера, а именно СММ, имеют, однако, существенный недостаток. Являясь интегральными характеристиками, они слабо отражают изменения во фракционном составе полимера. Кроме того, при возмущении на данный входной параметр процесса характер изменения всех СММ одинаков. Это не позволяет осуществить дифференциацию управляющих воздействий по степени влияния на тот или иной параметр ММР и упростить задачу управления.

Таблица 1

Коэффициенты передачи возмущений для M_n и M_w

Возмущение	K_0	
	M_n	M_w
По расходу шихты	6.8	3.2
По дозировке водорода	-3.5	-1.6
По температуре реакционной смеси	-0.05	-0.021
По температуре шихты	0.94	0.64

В табл. 1 даны относительные коэффициенты передачи для M_n и M_w при всех исследовавшихся возмущениях. Коэффициенты передачи K_0 рассчитывались в соответствии с соотношением

$$K_0 = \frac{2(M_\infty - M_0)}{(\mu_\infty - \mu_0)(M_\infty + M_0)}, \quad (5)$$

где M_∞ — значение M_n или M_w по окончании переходного процесса; M_0 — значение M_n или M_w до нанесения возмущения; μ_0 — исходное значение параметра процесса полимеризации; μ_∞ — значение параметра процесса полимеризации после нанесения возмущения.

Нормирование коэффициентов передачи на среднее арифметическое стационарных значений СММ позволяет производить сравнение коэффициентов передачи по различным СММ.

При любых возмущениях K_0 для M_n больше соответствующего значения для M_w , т. е. M_n всегда проявляет большую чувствительность к внешнему воздействию.

С целью изучения возможности дифференциации управляющих воздействий и характера изменения функции ММР полимера на выходе процесса полимеризации был проведен фракционный анализ исследованных переходных процессов. Фракционный анализ осуществлялся при помощи следующих подходов.

1. По интегральным массовым функциям распределения по молекулярным массам полимера, соответствующим дискретным точкам контроля ММР в реализациях переходных процессов, выделялись фиксированные процентные уровни (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 99%) и вычислялись относительные коэффициенты изменения значений молекулярных масс, соответствующих этим уровням, по формуле

$$K_{Q_i} = \frac{2[M_i(\infty) - M_i(0)]}{(\mu_\infty - \mu_0)[M_i(\infty) + M_i(0)]}, \quad (6)$$

где K_{Q_i} — коэффициент изменения значений молекулярной массы, соответствующей i -му процентному уровню; $M_i(\infty)$ — значение молекулярной массы, соответствующей i -му процентному уровню по окончании переходного процесса; $M_i(0)$ — значение молекулярной массы, соответствующей i -му процентному уровню до нанесения возмущения.

Затем строились графики зависимости

$$K_Q = f[Q_i(M)], \quad (7)$$

где $Q_i(M)$ — i -й процентный уровень интегральной массовой функции распределения по молекулярным массам.

На рис. 4 приведены графики зависимости (7) для различных возмущений. Легко видеть, что эти зависимости существенно различаются.

Для возмущения по дозировке водорода характерен значительно больший коэффициент изменения в низкомолекулярной области молекулярных масс, чем в высокомолекулярной, а при возмущении по температуре шихты наблюдается противоположная картина. Таким образом, здесь намечаются пути для дифференциации управляющих воздействий. Скажем, если нам необходимо сдвинуть низкомолекулярную границу функции ММР в сторону более низких молекулярных масс, не затрагивая при этом существенно высокомолекулярную границу, мы можем осуществить увеличение дозировки водорода. Подобные эффекты не могли быть выявлены при анализе переходных процессов по СММ. Учитывая при измерении функции ММР на выходе процесса знак отклонения от заданной функции ММР и диапазона молекулярных масс, в котором отклонение максимально, мы можем упростить задачу управления, используя каждый раз только те из управляющих воздействий, влияние которых наиболее сильно сказывается в данном диапазоне молекулярных масс.

2. Второй подход к анализу изменений функции ММР на выходе процесса полимеризации заключается в следующем: фиксировались определенные узкие фракции полимера и по интегральным массовым функциям

распределения по молекулярным массам, соответствующим дискретным точкам контроля ММР в реализациях переходных процессов, рассчитывались процентные содержания этих фракций. Затем вычислялись коэффициенты изменения процентного содержания каждой фракции по формуле

$$K_{M_i} = \frac{Q(\Delta M_i)_\infty - Q(\Delta M_i)_0}{\mu_\infty - \mu_0}, \quad (8)$$

где K_{M_i} — коэффициент изменения процентного содержания i -й фракции; ΔM_i — диапазон молекулярных масс i -й фракции; $Q(\Delta M_i)_\infty$ — процентное содержание i -й фракции по окончании переходного процесса; $Q(\Delta M_i)_0$ — процентное содержание i -й фракции до нанесения возмущения.

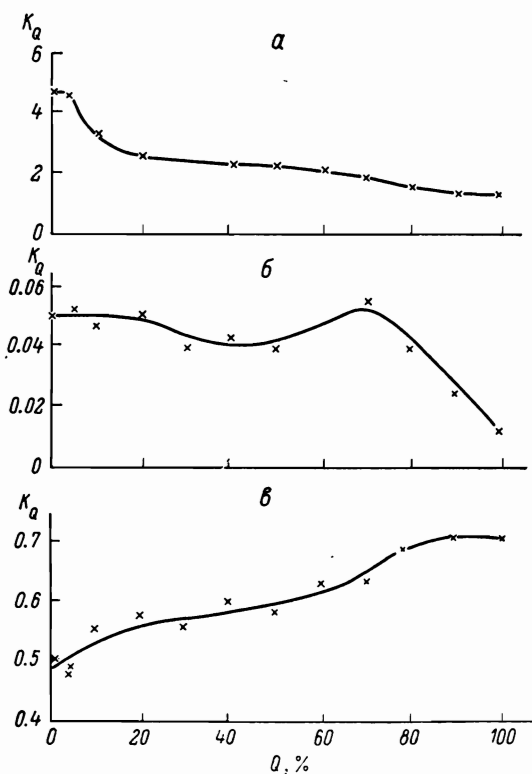


Рис. 4. Зависимость K_q от процентного уровня интегральной массовой функции распределения по молекулярным массам при возмущениях по дозировке водорода (а), температуре реакционной смеси (б) и температуре шихты (в).

Полученные значения использовались для построения зависимости

$$K_{M_i} = f(\lg M_i). \quad (9)$$

На рис. 5 представлены графики зависимости (9) для возмущений по дозировке водорода и температуры шихты. Наблюдаемая картина изменения K_M согласуется с характером изменения СММ. Очевидно, что она отражает сдвиг функции ММР в ту или другую сторону и соответственно уменьшение или увеличение СММ. Таким образом, общий характер изменения K_M не несет дополнительной информации по сравнению с анализом переходных процессов по СММ. Однако количественный анализ зависимости (9) дает возможность получения дополнительной информации. Нас в данном случае будут интересовать некоторые критические точки или области, количественно характеризующие зависимость (9), а именно

$$\left. \begin{aligned} \Delta M_i |_{K_M=0} &= 0, \\ \Delta M_i |_{K_M=\max} &= \max. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Эти области показывают нам, процентное содержание какой фракции претерпело наибольшее изменение под действием того или иного возмущения, а какой не изменилось. В табл. 2 приведены диапазоны молекулярных

Т а б л и ц а 2
Диапазоны молекулярных масс фракций, соответствующие критическим точкам

Возмущение	Диапазон молекулярных масс фракций		Границы ММР
	$K_M = 0$	$K_M = \max$	
По дозировке водорода	398860—450172	116104—131622, 922523—1038255	19037—3158461
По температуре шихты	282431—318054	107551—121531, 643276—1448840	21047—3158461

масс фракций, соответствующие критическим точкам для обоих случаев возмущений. Легко видеть, что при одинаковых границах ММР различные возмущения по-разному влияют на процентный состав фракций полимера. Представляет интерес та область значений K_M , в которой изменений про-

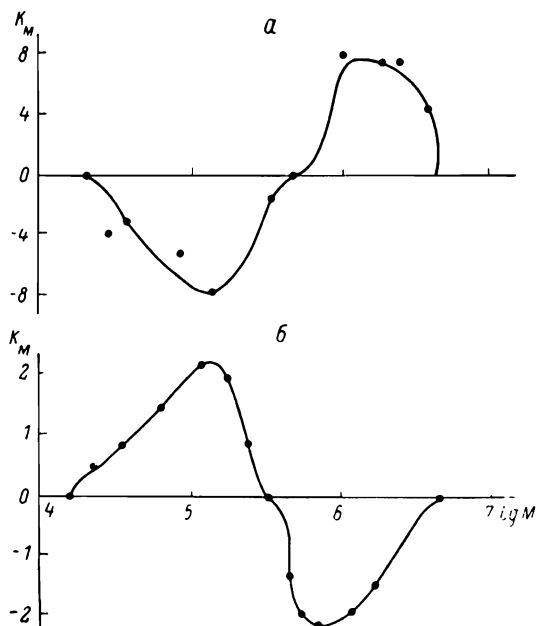


Рис. 5. Зависимость K_M от молекулярной массы для возмущений по дозировке водорода (а) и температуре шихты (б).

центного содержания фракций не происходит. Такие «мертвые зоны» могут быть исключены при анализе ММР как выходной характеристики процесса полимеризации.

Исследованные подходы к фракционному анализу переходных процессов не являются единственно возможными, однако их полезность для дифференциации управляющих воздействий при использовании

функции ММР как выходной характеристики объекта управления очевидна.

Результаты исследования динамики молекулярных параметров полиизопрена на выходе промышленного процесса полимеризации позволяют сделать следующие общие выводы.

1. ММР полимера обладает высокой чувствительностью к изменениям условий проведения процесса полимеризации, что дает возможность более объективной оценки состояния процесса и качества полимера при обеспечении контроля ММР полимера в ходе процесса полимеризации.

2. ММР полимера и его параметры проявляют значительную инерционность по отношению к большинству возможных управляющих воздействий, поэтому несмотря на неизбежное запаздывание канала контроля управление ММР полимера в процессе полимеризации по замкнутому контуру представляется практически реализуемым.

3. Представляют значительный интерес дальнейшие исследования изменений функции ММР на выходе процесса полимеризации и поиск таких ее параметров, которые, с одной стороны, наиболее полно отражали бы изменения во фракционном составе полимера, а с другой стороны, давали бы возможность упрощения задачи управления.

| ЛИТЕРАТУРА

1. Кротов В. В., Павленко И. В., Русинов Л. А., Шевкунов В. В., Промышленность СК, 1979, № 6, с. 7.
2. Добринский Я. Х., Ларина И. Б., Павленко И. В., Шевкунов В. В., Каучук и резина, 1979, № 5, с. 45.
3. Zhdanov S. P., Belenkii B., J. Chromatogr., 1973, v. 77, N 1, p. 201.
4. Grubisio Z., Rempp P., Benoit H., J. Polimer Sci., 1967, v. 5, p. 753.