

УДК 678.01

Профессор В.К. Битюков, доцент И.А. Хаустов,
профессор А.А. Хвостов, аспирант А.П. Попов
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра информационных и управляющих систем.
тел. (473) 255-38-75
E-mail: haustov_ia@mail.ru

Professor V.K. Bitiukov, Associate Professor I. A. Khaustov,
Professor A. A. Khvostov, graduate A.P. Popov
(Voronezh state university of engineering technology) Department of information and control
systems. phone (473) 255-37-51
E-mail: haustov_ia@mail.ru

Системный анализ процесса термоокислительной деструкции полимеров в растворе как объекта управления

System analysis process of the thermal oxidative degradation of polymers in solution as a control object

Реферат. В статье рассматривается технологический процесс синтеза низкомолекулярных каучуков методом термоокислительной деструкции как объекта управления. Выявлено, что основными управляющими параметрами, влияющими на скорость деструкции, являются: концентрация инициатора реакции, температура и массовая концентрация полимера. Основными параметрами управления являются: степень деструкции, качество получаемого полимера и время реакции. Установлено, что для эффективного управления температурой процесса и концентрацией инициатора необходимо стабилизировать в окрестности заданного значения, а значение массовой концентрации устанавливается дозировкой исходных компонентов. В этом случае кинетику процесса деструкции можно описать линейной зависимостью от времени. Т.е. степень деструкции линейно связана со временем проведения реакции. Тогда, определяя исходное качество полимера (его среднечисленную молекулярную массу), процесс деструкции проводится по времени до заданного значения степени разрушения. Поскольку в процессе деструкции расходуется инициатор, то для стабилизации его концентрации предлагается осуществлять его непрерывный ввод в реакционную среду. Получено математическое описание, описывающее кинетику при непрерывной подаче инициатора, и зависимость для расчета скорости подачи инициатора. Определены параметры линейной аппроксимирующей зависимости кинетики деструкции. Показано, что уже при малом времени деструкции график кинетики деструкции неуклонно стремится к его линейной асимптоте. Угол наклона асимптоты зависит от константы скорости деструкции (т.е. от температуры реакции) и начальной концентрации инициатора. Смещение кинетики деструкции по оси ординат зависит от начальной молярной концентрации полимера. Таким образом, подбирая начальную концентрацию полимера, появляется возможность управлять скоростью деструкции.

Summary. In this article the technological process of synthesis of low molecular weight polymers using the method of the thermal oxidative degradation as a control object is considered. It is revealed, that the main control parameters affecting the rate of degradation are: a reaction initiator concentration, temperature and mass concentration of the polymer. The degree of degradation, quality of produced polymer and the reaction time are the main control parameters. It is established that the process temperature and concentration of initiator should be stabilized in the vicinity of a predetermined value, and the value of the mass concentration is set by the initial dose components for effective control. In this case the kinetics of the degradation process can be described by a linear dependence of time. That is degree of degradation is linearly related with time reaction. Then the process of degradation is conducted by time to the predetermined degradation degree value by determining initial quality of the polymer. Due to initiator is expended in the process of degradation, then for stabilizing its concentration is offering its continuously input into the reaction medium. The mathematical model, describing the kinetics of continuous feed initiator, and dependence for calculating the initiator feed rate. The parameters of the linear approximating dependence of the degradation kinetics are defined. It is displayed, that graph kinetics of degradation is constantly striving to its linear asymptote at short time degradation. The inclination angle of this asymptote depends on the degradation rate constant (i.e., reaction temperature) and on the initial concentration of initiator. The degradation kinetics on the ordinate offset is depended on the initial molar concentration of polymer. Thus, to control the rate of degradation by selecting the initial concentration of the polymer is possible.

Ключевые слова: термоокислительная деструкция полимеров, система управления.

Keywords: thermal oxidative degradation of polymers, control system.

Технологический процесс получения низкомолекулярных полимеров, в общем случае, состоит из следующих элементарных стадий: загрузка компонентов реакции (растворителя, полимера); подогрев реакционной массы до заданной температуры и растворение полимера; загрузка инициатора; деструкция до заданной степени разрушения полимера; загрузка ингибитора – окончание деструкции; охлаждение реакционной массы; осушка и выделение полученного низкомолекулярного полимера. Основной стадией рассматриваемого процесса является процесс деструкции, поскольку именно на этой стадии формируются основные показатели качества продукта (средние молекулярные массы полимера и коэффициент полидисперсности).

В этой связи задачами системы управления процессом деструкции являются:

- регулирование степени разрушения полимера, величина которой может быть различна и зависит от того, какой вид полимера требуется получить по технологии, и в какой области он будет использоваться;
- получение управляющих воздействий, позволяющих достичь требуемой степени деструкции за заданное по технологии время реакции.

В качестве управляющих воздействий, влияющих на поведение процесса деструкции, можно выделить следующие параметры: температура процесса деструкции, концентрация полимера в растворе (объемная доля), концентрация инициатора деструкции (в молях), соотношение концентраций деструктора и полимера в реакционной смеси, интенсивность барботирования реакционной смеси атмосферным воздухом, скорость подачи инициатора. Структурная схема объекта управления представлена на рисунке 1.

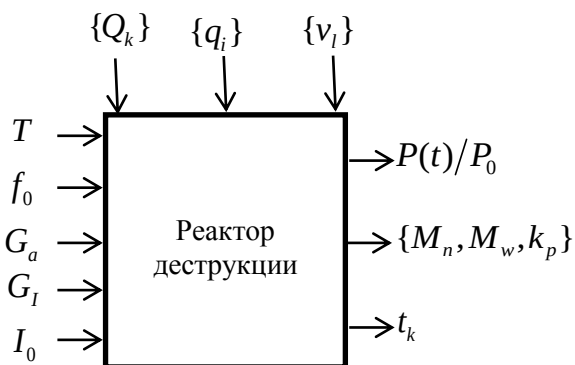


Рисунок 1. Структурная схема объекта управления

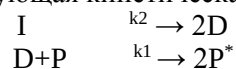
На рисунке 1 $P(t)/P_0$ - степень деструкции полимера; $\{M_n, M_w, k_p\}$ - параметры качества полимера (среднечисленная и средневесовая молекулярные массы полимера, коэффициент полидисперсности); $P_0, P(t)$ - начальная и текущая концентрация полимера, моль/л; I_0 - начальная концентрация инициатора, моль/л; f_0 - массовая концентрация полимера, кг/л; T - температура реакции, °C; t_k - время деструкции, мин; G_a, G_I - скорости подачи атмосферного воздуха и инициатора в реактор, кг/мин; $\{q_i\}$ - теплофизические параметры (теплоемкость, коэффициент теплопередачи и др.); $\{v_l\}$ - физические и реологические параметры реакционной смеси (вязкость, плотность, концентрации веществ, образованных в ходе вторичных процессов и др.); $\{Q_k\}$ - множество, характеризующее тепловые возмущения (тепловыделение за счет реакции, перемешивания, температура окружающей среды, хладагента и т.д.).

Решение поставленных задач непосредственно связано с исследованием кинетики процесса управляемой деструкции, в том числе и методом математического моделирования.

Проблеме изучения деструкции полимеров методом моделирования посвящено достаточно много работ как отечественных исследователей [1-3], так и зарубежных [4-6]. Однако моделирование процессов деструкции полимеров в растворе практически не обсуждается.

Для синтеза и исследования систем оптимального управления в работе [7] были получены кинетические уравнения в виде аналитических зависимостей, описывающих динамику изменения компонентов реакционной смеси - концентрации полимера, инициатора процесса и агента деструкции.

Для описания кинетики процесса термоокислительной деструкции полимера в растворе использовались следующие положения – из одного моля инициатора в идеальном случае получается 2 моля деструктора и реакция одного моля деструктора с одним молем полимера дает 2 моля полимера, т.е. используется следующая кинетическая схема:



При моделировании процесса использованы следующие допущения:

1. Одна молекула деструктора в результате разрыва двойных связей и элемен-

тарного акта деструкции идет на образование двух макромолекул полимера с гидроксильной концевой группой на одной из двух макромолекул полимера.

2. Обе макромолекулы, образовавшиеся в ходе реакции деструкции, относятся к тому же классу макромолекул, что и исходная макромолекула полимера, т.е. $P^* \equiv P$.

3. Константа скорости деструкции не зависит от длины макромолекулы.

4. Исчерпывание деструктора описывается реакцией первого порядка со скоростью, не зависящей от температуры и давления в реакторе.

5. Константа скорости деструкции во много раз больше константы скорости дезактивации деструктора.

6. В реакторе деструкции происходит интенсивное перемешивание.

Кинетика процесса термоокислительной деструкции полимера в растворе в соответствии с принятой кинетической схемой и принятых допущений в общем виде описывается системой уравнений:

$$\frac{dI(t)}{dt} = -k_2 I(t), \quad (1)$$

$$\frac{dD(t)}{dt} = 2k_2 I(t) - k_1 P(t) \cdot D(t), \quad (2)$$

$$\frac{dP(t)}{dt} = k_1 P(t) D(t), \quad (3)$$

$$P(0) = P_0, \quad D(0) = 0, \quad I(0) = I_0, \quad (4)$$

где $D(t)$ – концентрация деструктора, [моль/л]; k_2 – константа скорости образования деструктора, мин^{-1} ; k_1 – константа скорости деструкции, $\text{мин}^{-1} \cdot \text{л/моль}$.

Выражения описывают кинетику изменения концентраций инициатора, полимера и деструктора в объеме реакционной массы в ходе реакции в изотермическом режиме, при условии, что процесс реализован в реакторе периодического действия с интенсивным перемешиванием и постоянным барботированием атмосферным воздухом.

Влияние температуры реакционной массы на скорость химической деструкции рассмотрено в [8]. Начало реакций происходит при достижении молекулами компонентов смеси определенного значения энергии активации, достаточного для преодоления энергетического барьера. Увеличение температуры позволяет повысить долю молекул, обладающих достаточной энергией.

Связь между энергией активации и скоростью протекания реакций описывается уравнением Аррениуса:

$$k_j = k_{0j} \cdot \exp(-E_j/RT), \quad (5)$$

где $R = 8,315$ – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·°K); T – температура реакции, °K; k_{0j} – предэкспоненциальная константа, размерность соответствует k_j ; E_j – энергия активации, Дж; $j = 1, 2$.

Для уравнения (5) были получены оценки энергий активации химических реакций и предэкспоненциальных констант: $k_{01} = 7,96 \cdot 10^{13} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{л/моль}$; $k_{02} = 2,3 \cdot 10^{10} \text{ мин}^{-1}$; $E_1 = 81,8 \text{ кДж}$; $E_2 = 86,4 \text{ кДж}$. Согласно литературным данным значение энергии активации $E_2 = 83,7 \text{ кДж}$ [9], что подтверждает правоту полученных оценок.

Регулирование температуры реакции является эффективным способом для управления скоростью химической деструкции. Как следует из рисунка 2, скорость реакций возрастает по экспоненте с увеличением температуры. Однако уже при 70 °C наблюдается обратный процесс – гелеобразование, несмотря на введение антиоксидантов. Это можно проследить на рисунках 3 и 4. После четырех часов скорость деструкции по данным эксперимента снижается относительно теоретических расчетных значений концентрации (рисунок 3). Это соответствует росту скорости гелеобразования после 4-х часов деструкции (рисунок 4).

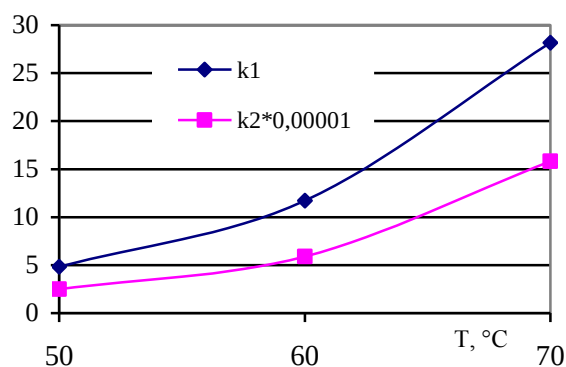


Рисунок 2. Влияние температуры реакции на скорость деструкции

Различие между экспериментальными данными и расчетными при 70 °C объясняется тем, что при высоких температурах возрастает интенсивность вторичных процессов – реакции рекомбинации полимерных цепей, приводящих к сшивке макромолекул, и как следствие

уменьшению их концентраций. В этой связи введение антиоксидантов не позволяет полностью избежать гелеобразования.

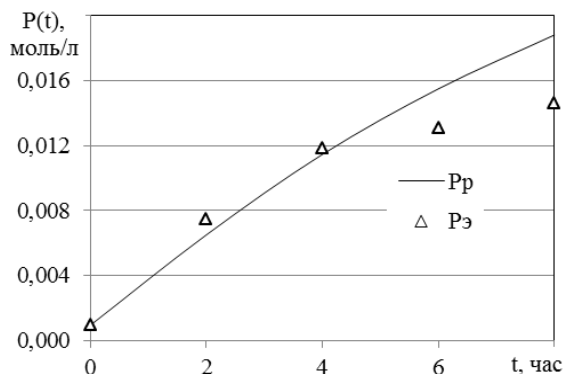


Рисунок 3. Динамика изменения концентрации полимера в ходе деструкции, $T = 70^\circ\text{C}$

На рисунке 3 P_p – расчетные данные, P_ε – экспериментальные.

Очевидно, что при больших температурах скорость образования гелей возрастает. В этой связи для проведения химической деструкции с максимальной эффективностью целесообразна стабилизация максимальной температуры, при которой гелеобразование не происходит или удается устранить.

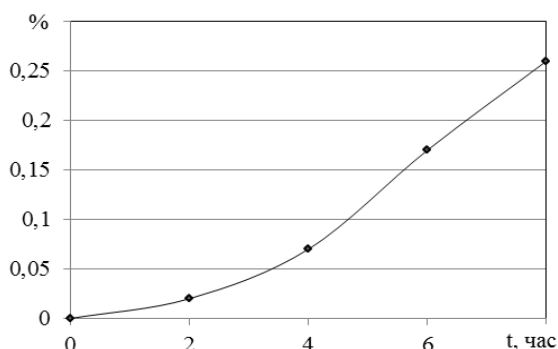


Рисунок 4. Динамика образования перекисных соединений в ходе деструкции, $T = 70^\circ\text{C}$

Возможность управления процессом деструкции изменением скорости барботирования реакционной массы атмосферным воздухом ограничена скоростью растворимости воздуха в растворе и пределом насыщения его кислородом. В этом случае должна обеспечиваться подача воздуха в зону реакции с максимальной эффективностью, т.е. $G_a > G_{pred}$, где G_{pred} – максимальная скорость подачи атмосферного воздуха в реактор, при которой обеспечивается насыщение раствора кислородом, кг/мин.

Увеличение массовой концентрации полимера в растворе приводит к ускорению процесса деструкции. Однако вместе с этим, как

свидетельствуют экспериментальные исследования, увеличивается скорость гелеобразования, поскольку при повышении концентрации раствора также увеличивается вероятность рекомбинации полимерных молекул. Опытным путем установлена допустимая концентрация полимера в 10 %, при превышении которой начинается активное гелеобразование.

Влияние начальной загрузки инициатора и возможность управления скоростью деструкции изменением концентрации инициатора исследуем на математической модели (1)-(3).

Пусть в реакционную зону вводится непрерывно инициатор со скоростью $G_I(t)$, кг/мин, таким образом, концентрация инициатора в реакционной смеси поддерживается постоянной на протяжении всего процесса деструкции, т.е.:

$$I(t) = I_0 = \text{const}. \quad (6)$$

Найдем решение (1)-(3), введя допущение, что объем реакционной массы увеличивается незначительно за счет дополнительной дозировки инициатора в реактор, т.е. $V_0 \approx V_1$

В этом случае изменение концентраций реагентов в результате увеличения объема не учитывается, а подача инициатора в реактор рассчитывается из условий $-k_2 I(t) + \frac{G_I(t)}{V(t)M_I} = 0$ и (6), т.е.:

$$G_I(t) = k_2 I_0 V_0 M_I. \quad (7)$$

Тогда исходная система уравнений преобразуется к виду:

$$\frac{dD(t)}{dt} = 2k_2 I_0 - k_1 P(t) \cdot D(t), \quad (8)$$

$$\frac{dP(t)}{dt} = k_1 P(t) D(t). \quad (9)$$

Решение системы уравнений (8)-(9) с использованием начальных условий (4) получено в виде:

$$P(t) = \frac{\varphi(t)}{k_1 \psi(t) + 1/P_0}, \quad (10)$$

$$D(t) = P_0 + 2k_2 \cdot I_0 \cdot t - P(t), \quad (11)$$

где $\psi(t) = \int_0^t e^{k_1 P_0 \tau + 2k_1 k_2 I_0 \tau^2} d\tau$, $\varphi(t) = e^{k_1 P_0 t + 2k_1 k_2 I_0 t^2}$.

На рисунке 5 изображены варианты протекания деструкции полимера при различных начальных условиях расчета уравнения (10). Кривая 1 соответствует протеканию реакции при исходных начальных дозировках. Кривая 2 – начальная концентрация полимера увеличена в 10 раз. Кривая 3 – начальная концентрация инициатора увеличена в 5 раз. Во всех

3-х случаях начальная концентрация инициатора поддерживается постоянной.

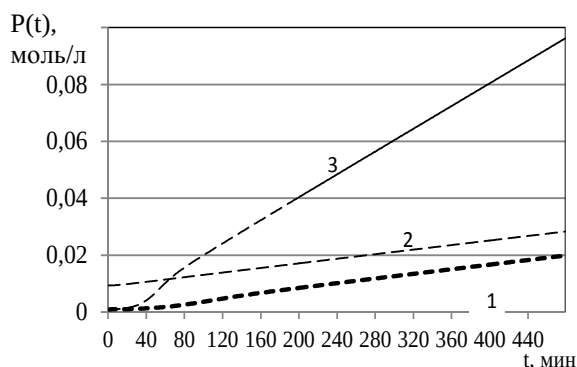


Рисунок 5. Кинетика деструкции полимера при $I(t) = I_0$

Как видно из рисунка 5, стабилизация концентрации инициатора независимо от исходных свойств полимера (начальной концентрации полимера P_0 , а, следовательно, и его начальной среднечисленной молекулярной массы) обеспечивает проведение деструкции по линейному закону. Т.е. изменение концентрации в этом случае пропорционально времени деструкции. Поскольку P_0 - постоянная величина и определяется исходным качеством полимера, то степень деструкции подчиняется также линейному закону изменения во времени.

Кроме того, изменение начальной концентрации полимера пропорционально влияет на смещение графиков по оси ординат (кривая 2), а изменение концентрации инициатора пропорционально углу наклона кривой (кривая 3), т.е. скорости деструкции. Таким образом, график изменения концентрации полимера имеет наклонную асимптоту, выражаемую линейной функцией:

$$P_{\text{linear}}(t) = a_0 + a_1 \cdot t, \quad (12)$$

где a_0, a_1 - коэффициенты линейной зависимости, которые являются функциями начальных концентраций реагентов и констант скоростей реакций.

Для нахождения a_1 рассмотрим конечный предел:

$$a_1 = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{P(t)}{t} = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{e^{k_1 \cdot P_0 \cdot t + 2k_1 \cdot k_2 \cdot I_0 \cdot t^2}}{\left[k_1 \int_0^t e^{k_1 \cdot P_0 \cdot \tau + 2k_1 \cdot k_2 \cdot I_0 \cdot \tau^2} d\tau + 1/P_0 \right] \cdot t}. \quad (13)$$

Конечный предел (13) имеет неопределенность вида $[\infty/\infty]$, поэтому для его нахождения использовано правило Лопиталья:

$$a_1 = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{(P_0 + 4 \cdot k_2 \cdot I_0 \cdot t)}{t} = 4 \cdot k_2 \cdot I_0. \quad (14)$$

Аналогичным образом получено a_0 , которое находится из условия:

$$a_0 = \lim_{t \rightarrow +\infty} (P(t) - a_1 \cdot t) = P_0. \quad (15)$$

На рисунке 6 изображена кинетика деструкции при разных начальных условиях и ее аппроксимация выражением (12). Как видно из рисунка, кинетика деструкции уже при малых t принимает вид графика ее асимптоты (12).

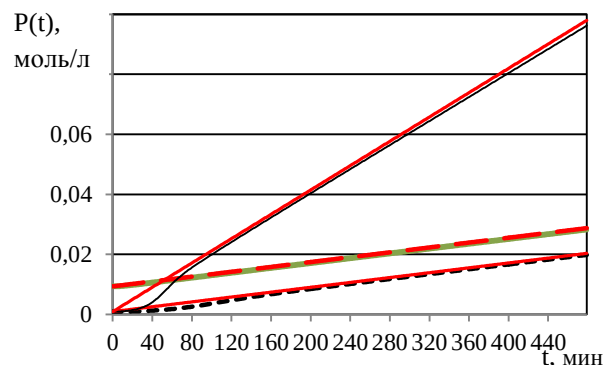


Рисунок 6. Линейная аппроксимация кинетики деструкции полимера по (12) при $I(t) = I_0$

Расчеты показывают, что увеличение объема реакционной массы в результате непрерывной дозировки инициатора в течении 8 часов деструкции происходит на 0,5-3,5 % для температуры реакции в диапазоне 50 °C - 70 °C.

Эти данные подтверждают обоснованность применения уравнений (8)-(9) для приближенного описания кинетики деструкции при непрерывной подаче инициатора в реакционную среду.

Проведение деструкции с непрерывной подачей инициатора с соблюдением условия постоянства концентрации инициатора позволяет осуществлять прогнозируемую деструкцию по линейному закону в зависимости от времени. Т.е. управляющим параметром является время реакции, линейно связанное с заданной степенью деструкции. В этом случае появляется возможность осуществлять программное управление, при этом требуется знать только исходное качество полимера - его начальную среднечисленную молекулярную массу M_n , которая связана с начальной мольной концентрацией полимера по формуле $P_0 = f_0/M_n$.

В ходе проведения системного анализа процессов получения низкомолекулярных полимеров методом деструкции, проводимой в растворе с целью выявления возможности управления этими процессами, получены следующие основные результаты.

Выявлено, что основной стадией рассматриваемого технологического процесса, на которой достигаются основные показатели качества готового продукта, является процесс деструкции. Параметрами управления на этой стадии являются время реакции, степень деструкции и коэффициент полидисперсности.

Управление этими параметрами целесообразно осуществлять подачей инициатора в реакционную среду. Другие управляющие параметры, такие как температура и массовая концентрация полимера – необходимо стабилизировать в окрестности максимально допустимого значения, не приводящего к возрастанию скорости гелеобразования.

В целях эффективного управления стабилизации подлежит и молярная концентрация

инициатора в реакционной массе. Для этого предлагается использовать непрерывную подачу инициатора в реакционную массу. В этом случае, как показывают расчетные данные, процесс деструкции происходит по линейному закону в зависимости от времени.

Подбор начальной концентрации инициатора позволяет ускорить процесс деструкции или замедлить. Для осуществления такого метода управления требуется знать исходное качество полимера, определяемое как среднечисленная молекулярная масса. Таким образом, зная исходное качество полимера, задаваясь степенью его деструкции, можно рассчитать начальную концентрацию инициатора, чтобы достичь конечного результата за заданное по технологии время реакции.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978. 320 с.
- 2 Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989. 192 с.
- 3 Коптелов А.А., Милёхин Ю.М., Баранец Ю.Н. Моделирование термического разложения полимера при случайных разрывах связей C–C // Химическая физика. 2012. Т. 31. № 9. С. 68.
- 4 Ivanova E. D., Dimitrov I.V., Georgieva V.G. et al. Non-isothermal degradation kinetics of hybrid copolymers containing thermosensitive and polypeptide blocks // Open J. of Polymer Chemistry. 2012. № 2. P. 91-98.
- 5 Browarzik D., Koch A. Application of continuous kinetics to polymer degradation // J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem. 1996. V.33. № 11. P. 1633.
- 6 Ziff R. M., McGrady E.D. Kinetics of polymer degradation // Macromolecules. 1986. V.19. P. 2513-2519.
- 7 Тихомиров С.Г., Хаустов И.А., Попов А.П. Кинетика процесса термоокислительной деструкции полимеров: получение аналитической зависимости // МНИЖ. 2013. № 10(2). С. 95-96.
- 8 Тихомиров С.Г., Хаустов И.А., Попов А.П. и др. Оценка параметров термоокислительной деструкции полимеров в растворе // Мат. МНК ММТТ-27. Тамбов: ТГТУ. 2014. Т.2. С. 133-135.
- 9 Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волокообразующих полимеров. М.: Химия, 1996. 432 с.

REFERENCES

- 1 Berlin A.A., Volfson S.A., Enikolopian N.S. Kinetika polimerizatsionnykh protsessov [The kinetics of polymerization processes]. Moscow, Khimiia, 1978. 320 p. (In Russ.).
- 2 Bryk M.T. Destruktsiia napolnennykh polimerov [Degradation of filled polymers]. Moscow, Khimiia, 1989. 192 p. (In Russ.).
- 3 Koptelov A.A., Milekhin Iu.M., Baranets Iu.N. Modeling of the polymer thermal decomposition at random bond cleavage C-C. *Khimicheskaya fizika*. [Chemical Physics], 2012, vol. 31, no.9, pp. 68. (In Russ.).
- 4 Ivanova E. D., Dimitrov I.V., Georgieva V.G. et al. Non-isothermal degradation kinetics of hybrid copolymers containing thermosensitive and polypeptide blocks [Open J. of Polymer Chemistry], 2012, no. 2, pp. 91-98.
- 5 Browarzik D., Koch A. Application of continuous kinetics to polymer degradation [J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem], 1996, vol. 33, no. 11, pp. 1633.
- 6 Ziff R. M., McGrady E.D. Kinetics of polymer degradation [Macromolecules], 1986, vol. 19, pp. 2513-2519.
- 7 Tikhomirov S.G., Khaustov I.A., Popov A.P. Kinetics of polymers thermal oxidative degradation: analytical dependence obtaining. *MNIZh. [ISRJ]*, 2013, no. 10 (2), pp. 95-96. (In Russ.).
- 8 Tikhomirov S.G., Khaustov I.A., Popov A.P. Estimation of polymers thermal oxidative degradation parameters in solution. *Mat. MNK MMTT-27. Tambov: TGTU*. [Proceed. ISC MMTT-27. Tambov: TSTU], 2014, vol. 2, pp. 133-135. (In Russ.).
- 9 Geller B.E., Geller A.A. Chirtulov V.G. *Prakticheskoe rukovodstvo po fizikokhimii volokoobrazuiushchikh polimerov* [Practical guidance on the physical chemistry of fiber forming polymers]. Moscow, Khimiia, 1996. 432 p. (In Russ.).