

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТОЛСТОСТЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

И О МЕТОДЕ ВЫБОРА ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ

А. Р. ХАЧАТРЯН, Д. С. ДАВТЯН, Н. Ф. СУРКОВ, А. О. ТОНОЯН,
Е. А. ГЕЛЬМАН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван
Институт химической физики РАН, Черноголовка
Ногинский научный центр

Поступило 20 VI 1992

В предыдущей работе [1] была осуществлена общая постановка тепловой задачи получения толстостенных термопластов с учетом уравнения теплопроводности, позволяющего определить распределение температуры в полимеризующейся среде и по толщине стенок оправки, и системы кинетических уравнений. Необходимо отметить, что для процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров при теоретическом описании кинетики полимеризации наиболее сложным является описание зависимости константы скорости обрыва цепей (K_t) от глубины превращения (гель-эффект). Учет всех факторов, влияющих на гель-эффект (гидродинамическая толщина цепей, вращательная подвижность сегментов макромолекул, плотность упаковки цепей и ряда других), приводит к существенному осложнению задачи по нахождению оптимальных условий полимеризации. Поэтому нами был применен простой макрокинетический подход определения параметров гель-эффекта, основанный лишь на экспериментальных данных по кинетике полимеризации (начало гель-эффекта, максимальная скорость и др.). Необходимо также отметить, что предложенный способ может быть использован не только при блочной полимеризации, но и при полимеризации в суспензии. В данной работе с использованием результатов [1] определены оптимальные тепловые режимы, исключающие перепады температуры и конверсии при полимеризации в больших объемах.

Для численного решения задачи, сформулированной в [1], использовали значения теплофизических и кинетических параметров [2—5].

Изменение теплоемкости и плотности реагирующей смеси в ходе полимеризации составляет несколько процентов, что практически не влияет на точность вычисления температурно-конверсионных полей. Поэтому при решении тепловой задачи этим изменением можно пренебречь. Однако подобное допущение неприменимо при вычислении

остаточных напряжений, когда изменения теплоемкости и плотности реагирующей смеси обязательно должны быть учтены.

Учитывая, что теплоотдача от поверхности стенок формы в окружающую среду в отсутствие кипения мономера достаточно велика, коэффициент теплоотдачи $k \rightarrow \infty$. В этом случае граничное условие конвективного теплоотвода на границе стенки формы—внешняя среда становится условием 1-го рода и

$$T|_{x=x_0} = T_y(t). \quad (1)$$

В связи с недостаточностью экспериментальных данных и противоречивостью литературных о константах скоростей инициирования и коэффициентах эффективности инициирования (особенно при полимеризации в блоке) для различных инициаторов ограничимся примером, когда инициатором является дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК).

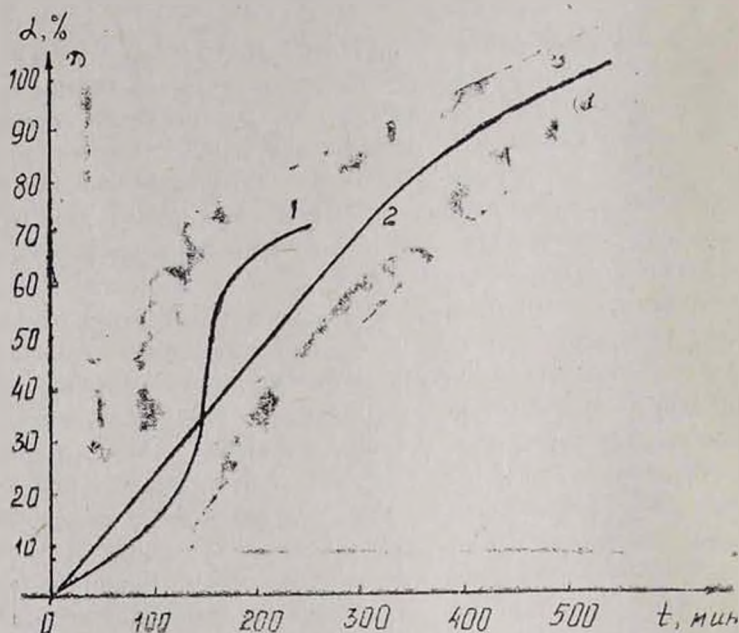


Рис. 1. Кинетика полимеризации метилметакрилата (кр. 1) и стирола (кр. 2). Начальные условия полимеризации: концентрации метилметакрилата и стирола 8,3–8,6 моль/л, передатчика цепи 10^{-3} – $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, соответственно, температура 50°.

С целью определения параметров гель-эффекта методом изотермической калориметрии была получена серия кинетических кривых полимеризации стирола и метилметакрилата под действием ЦПК. Кинетические кривые полимеризации метилметакрилата (кр. 1) и стирола (кр. 2) приведены на рис. 1. Параметры гель-эффекта рассчитаны на основе указанных экспериментов.

Описание гель-эффекта с помощью квадратичного полинома [1] является удовлетворительным на участке возрастания скорости реакции и правильно отражает положение экстремумов (рис. 2а). Однако в области больших глубин превращения теоретическая скорость реакции оказывается завышенной, что, по-видимому, связано с уменьшением константы скорости роста цепи при глубоких конверсиях. Как будет показано ниже, главной задачей является недопущение теплового взрыва, для исследования которого важен лишь участок до максимума скорости реакции (рис. 2а).

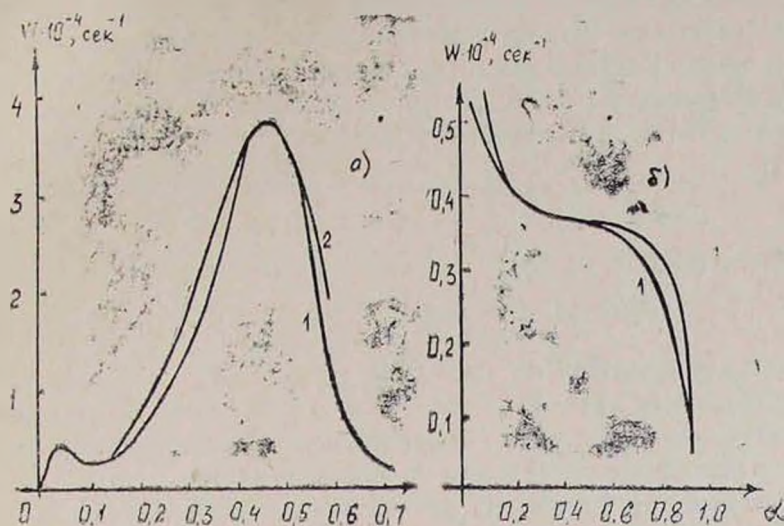


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации w от глубины превращения α (а, б): 1 — экспериментальная; 2 — теоретическая (с использованием квадратичного полинома).

Ввиду того, что на заключительной стадии полимеризации предлагается «принцип дожигания», расхождение экспериментального и теоретического значений скорости реакции при глубоких конверсиях не приведет к принципиально новым результатам.

Слабо выраженный гель-эффект в случае стирола приводит к тому, что на некотором участке скорость остается практически постоянной и явно выраженный экстремум отсутствует (рис. 2б).

Описание метода выбора тепловых режимов оптимального управления

1. *Определение критериев управления.* Назовем допустимым управлением температуру на границе $T_g(t)$, если решение $T(x, t)$ удовлетворяет ограничениям

$$1) m(t) = \max_x T(x, t) \leq T_{\max}, \quad (2)$$

$$2) h(t) = \max_x M(x, t) - \min_x M(x, t) \leq \gamma, \quad (3)$$

Временем окончания процесса t_* считаем

$$M(x, t_k) \simeq \varepsilon.$$

Здесь константы $T_{\max}$, γ , ε — заданные величины. Требуется в классе допустимых управлений найти $T_y(t)$, при котором t_k является минимальным.

Критерий, который соблюдается при поиске управления, состоит в том, что в каждый момент времени на границах должна быть максимальная допустимая температура, т. е. если ее увеличить на любом отрезке времени, то через некоторое время одно из ограничений (2) — (3) будет нарушено. Очевидно, выполнение ограничений (2) — (3) обеспечивает выбор наиболее быстрого завершения процесса.

2. *Вычислительный алгоритм поиска управления.* Имея в виду ограничения (2) и (3), отметим на плоскости (m, t) «опасную зону» (рис. 3б):

$$\Gamma_1 = \{(m, t): T_{\max} - \varepsilon_1 \leq m \leq T_{\max}; t > 0\},$$

на плоскости (h, t) (рис. 3а):

$$\Gamma_2 = \{(h, t): \gamma - \varepsilon_2 \leq h \leq \gamma, t > 0\}.$$

Когда система находится вне этих зон (т. е. $h \notin \Gamma_2$, $m \notin \Gamma_1$), то согласно требованиям (2) — (3) $T_y(t) = T_{\max}$. Но когда система находится внутри одной из зон, то $T_y(t)$ должно падать пропорционально скорости приближения к верхним границам этих зон.

Желательно, чтобы система не находилась одновременно в Γ_1 и Γ_2 . Тогда, если она находится, например, в Γ_1 , то при поиске $T_y(t)$ учитывается лишь ограничение (2), а за функцией $h(t)$ следим пассивно.

Описывая алгоритм, мы будем полагать, что система не находится одновременно в Γ_1 и Γ_2 . Функция управления $T_y(t)$ зависит от многих свободных параметров, подбирая которые, мы в конце концов добиваемся выполнения этого условия.

3. *Основные этапы процесса управления.* Данные по управлению процессом полимеризации приведены на рис. 3.

I этап. Система находится вне Γ_1 и Γ_2 , поэтому согласно требованиям (2) — (3) $T_y(t) = T_{\max}$. Конец этого этапа (t_1) означает, что либо система входит в Γ_2 (t_1 — начало второго этапа), либо сразу в Γ_1 , ($t_1 = t_2$ — начало III этапа), минуя этап II.

II этап. $h(t) \in [\gamma - \varepsilon_2, \gamma]$; т. е. система находится в Γ_2 .

$$T_y(t) = T_y(t_1) - S_1 [h(t) - h(t_1)], \quad S_1 > 0,$$

Параметр S_1 подбирается методом «пристрелки» так, что $h(t)$ сначала растет, потом падает, не доходя до γ , начиная с момента t_2 . Если в точке t_2 система не находится в полосе Γ_3 , то

$$T_y(t) = T_y(t_2) - S_2 [h(t) - h(t_2)], \quad S_2 > 0$$

III этап. $t > t_2$. Контролируемый параметр m находится внутри Γ_1 . Следим за $h(t)$ пассивно

$$T_y(t) = T_y(t_2) - S_3[T(0, t) - T(0, t_2)]$$

до точки поворота $m(t)$ вниз (точка t_3). Здесь можно вместо $T(0, t)$ брать $m(t)$. Далее при $t > t_3$ $T_y(t) \equiv T_y(t_3)$ до момента (t_4), при котором $T(0, t_3) = T(0, t_4)$.

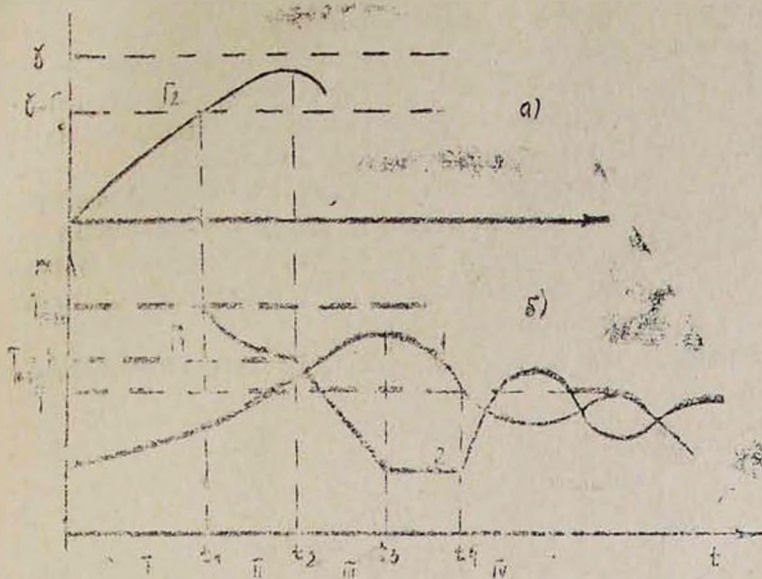


Рис. 3. Изменение критериальных функций h (а), m (б, кр. 1) и температуры управления (б, кр. 2) от времени.

IV этап. Это наиболее тяжелый для управления период, поскольку начинается геле-эффект, из-за которого вторичное вхождение системы в зону Γ_1 может привести к тепловому взрыву. Температура управления в этом случае:

$$T_y(t) = T_y(t_3) - S_4(t) \frac{dT(0, t)}{dt}, \quad S_4 > 0, \quad (4)$$

где S_4 является кусочно постоянной функцией, зависящей от функции $dM(0, t)/dt$, которая резко возрастает в зоне геле-эффекта.

При подборе функции S_4 преследуется цель — избежать теплового взрыва, т. е. $\frac{dT(0, t)}{dt} < 0$, и S_4 подбирается согласно требованиям (2), (3).

Для организации вычислительного процесса приведем условия (4) к более удобному виду:

$$T_y(t) = T_y(t_3) - S_4(t) \frac{T(0, t) - T(0, t - \tau)}{\tau}.$$

При этом

$$S_1(t) = \begin{cases} \bar{c}, & \text{если } T(0, t) - T(0, t - \tau) > 0 \\ \frac{\bar{c}}{10}, & \text{если } T(0, t) - T(0, t - \tau) < 0. \end{cases}$$

где константа $\bar{c}$ подбирается опытным путем.

На 4-м этапе оба ограничения (2) и (3) вступают в противоречие в том смысле, что забота о выполнении 1-го ограничения приводит к замораживанию процесса на границе, в то время как в центре процесс идет интенсивно. Всякая попытка ускорить процесс на границе, чтобы уравнивать скорости полимеризации на границе и в центре с целью выполнить ограничение (3), приводит к тепловому взрыву.

Из проведенного анализа следует, что с одной управляющей функцией не всегда можно решить задачу с двумя ограничениями. Выход из положения лежит в подборе T_0 и максимальной температуры на границе $T_{\max}$. Эти параметры должны быть достаточно малыми, что приводит к увеличению времени процесса.

При заданных параметрах $T_{\max}$ и γ , T_0 экспериментально находим ϵ_1 и ϵ_2 .

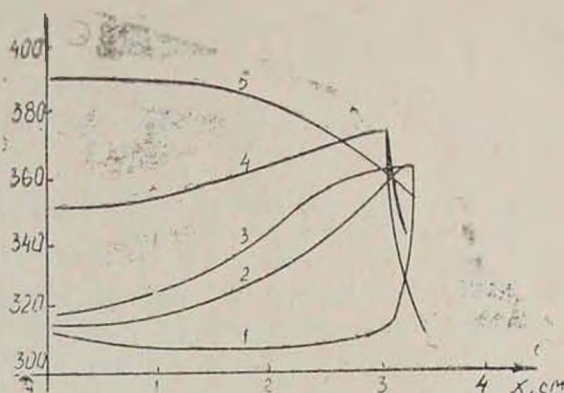


Рис. 4. Распределения температуры по толщине слоя ($x_1=3$, $x_2=3.25$), $\epsilon_2=10^{-4}$. Время, ч: 1—6; 2—11; 3—13; 4—22; 5—39.

На рис. 4 показано характерное поведение решения, когда ϵ_2 является малой величиной и тепловой взрыв развивается на правом конце: на рис. 5—вид решения, когда ϵ_1 является малой величиной и тепловой взрыв начинается в центре образца.

На рис. 6 показан режим, при котором тепловой взрыв не допущен. Однако долгое время температура при $x=0$ остается много выше, чем при $x=x_1$, и поэтому ограничение (3) не выполнено.

4. *Регулирование в области низких температур.* Опишем методику и вычислительный эксперимент в случае низкой начальной и граничной температуры. В этом случае разогрев в центре происходит

практически за счет химического источника. Поэтому 1-й этап и 2-й практически отсутствуют. Это значит, что при поиске $T_y(t)$ учитывается лишь ограничение (2) и γ заранее не задается. Функция управления зависит лишь от температуры в центре. Этот факт благоприятен для технологии, поскольку позволяет осуществлять управление с обратной связью, следя за температурой в центре. Важно отметить, что, как показывает счет, в указанной области параметров T_0 и $T_{\max}$ тепловой взрыв исключен.

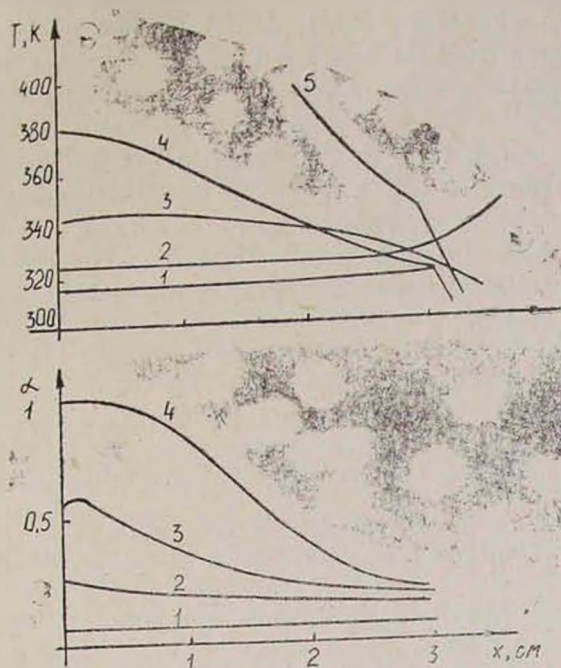


Рис. 5. Распределения температуры (а) и глубины превращения (б) по толщине слоя, $\epsilon_4=1$. Время, ч: 1—5; 2—9; 3—16; 4—23; 5—29.

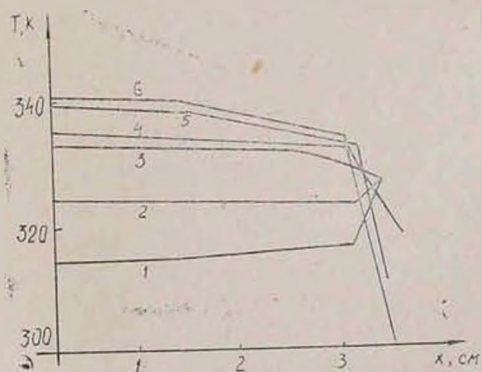


Рис. 6. Распределения температуры по толщине слоя ($x_1=3$, $x_2=3,25$) при $T_0=300$ К, $T_{\max}=323$ К. Время, ч: 1—5; 2—9; 3—16; 4—23; 5—29.

В результате многочисленных вычислительных экспериментов, сделанных с помощью описанной методики, выражающей по существу ки-

бернетический подход в управлении, получена простая взаимосвязь между температурой на границе и в центре, при которой ограничения (2) — (3) выполняются в некотором диапазоне параметров $T_{\max}$ и $T_{\min}$.

$$T_y(t) = \begin{cases} \varphi(t) = T_{\max} - [T(0, t) - T_{\min}] & \text{когда } \varphi(t) > T_{\min} \\ T_{\min}, & \text{если } \varphi(t) < T_{\min} \end{cases} \quad (5)$$

Полученная линейная зависимость $T_y(t)$ от $T(0, t)$ позволяет существенно упростить управление сложных процессов полимеризации с нелинейным источником тепла, используя тепловую аналогию простого принципа рычага. Последнее означает, что процесс управления практически сводится к повышению (понижению или их чередованию) температуры из поверхности реакционного объема на величину, равную разности температур по сравнению с центральной частью образца. Следует отметить, что полученная линейная зависимость $T_y(t)$ от $T(0, T)$ позволяет использовать простые методы для практической реализации процессов управления с целью получения крупногабаритных изделий из полимерных материалов и регулирования их физико-механических свойств.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хачатрян А. Ф., Давтян С. С., Сурков Н. Ф., Тоноян А. О., Давтян С. П. — Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, № 1—3, с. 3.
2. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации, М., Наука, 1966, с. 8.
3. Тоноян А. О., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколоян Н. С. — ВМС, 1974, А16, с. 616.
4. Тоноян А. О., Лейкин А. Д., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколоян Н. С. — ВМС, 1974, А16, с. 1847.
5. Кударика Н. М., Тоноян А. О., Алексанян Г. Г., Прут Э. В., Давтян С. П., Жаров А. А., Ениколоян Н. С. — ВМС, А16, с. 1005.