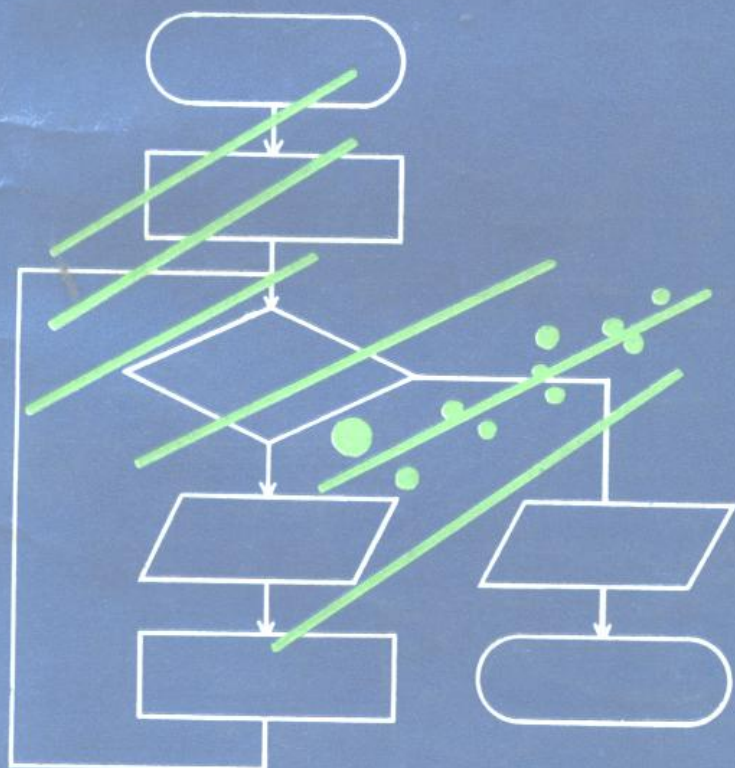


计算机在应用聚合物科学中的应用

[美] T. 普罗伍德 编



化学工业出版社

1457
69

计算机在应用聚合 物科学中的应用

〔美〕 T. 普罗伍德 编
黄庙由 译

210598/31

化学工业出版社

内 容 提 要

本书为研究计算机科学与技术在聚合物领域中应用的很有价值的专著。全书分为三大部分。第一部分为聚合过程的模拟与控制,收进这部分的论文包括各种聚合过程的模拟,如本体聚合、溶液聚合、乳液聚合和缩聚;第二部分是聚合物特性测定的仪器自动化与模拟,这部分所讨论的仪器有粘度计、毛细管流变仪、热分析仪、扭摆仪和介质极化测试仪;第三部分包括计算机在许多方面应用的数学模型,其中部分课题是关于降解动力学、溶液性质、水/潜溶剂的蒸发、乳化作用、热容数据库、振动阻尼的基本曲线,以及实验设计和分析的应用。

本书集中了计算机科学与技术在聚合物科学领域中的典型应用,也反映了其发展方向。对从事聚合物合成与加工的研究单位、工厂企业工程技术人员及大、专院校师生来说,颇有参考价值。

Theodore Provder

Computer Applications in Applied Polymer Science

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

WASHINGTON, D. C 1982

计算机在应用聚合物科学中的应用

黄庙由 译

责任编辑:王苏平

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

北京通县曙光印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 $12 \frac{1}{4}$ 字数337千字

1990年4月第1版1990年4月北京第1次印刷

印数 1—1,440

ISBN 7-5025-0369-2/TQ·272

定 价 8.60 元

前 言

近几年来,电子计算机在应用聚合物科学与技术中的使用正以指数速率增长。这是由于中、小型计算机系统的价格/性能比不断降低所引起的。在最近5年来,微型计算机的激增使普通化学工作者花不多的钱就可用上计算机作适量的工作,显著加速了计算机在实验室的使用。微型计算机已使聚合物科学家和技术人员能够更方便地进行复杂的计算,使测试仪器自动化,以实现自动监测、数据分析和仪器控制,以及为物理和化学过程建立数学模型。

本书所列出的研究课题反映出计算机科学与技术 in 广阔的聚合物科学领域中应用的发展。该书内容分为三大部分。第一部分为聚合过程的模拟与控制,收进这部分的论文包括各种聚合过程,本体聚合、溶液聚合、乳液聚合和缩聚合,包括均聚和共聚;第二部分是聚合物特性测定的仪器自动化与模拟,这部分所讨论的仪器有粘度计、毛细管流变仪、热分析仪、扭摆仪和介质极化作用测试仪;第三部分实际上更具普遍性,它包括计算机在许多方面应用的数学模型,其中部分课题是关于降解动力学、溶液的性质、水/潜溶剂的蒸发、乳化作用、热容数据库、振动阻尼的基本曲线,以及实验设计和分析的应用。

本书集中了计算机科学与技术 in 应用聚合物科学中有代表性的使用情况,企望在该领域中能起到进一步的推动作用。

编者感谢作者们所作的有价值的报告或书面交流,还要感谢评论者所作的评论和建设性意见。

T. 普罗伍德

1982.5.7

目 录

前 言

聚合过程的模拟与控制

1. 聚苯乙烯等温反应器的控制 (1)
D.C.Timm, R.E.Gilbert, T.T.Ko和M.R.Simmons
2. 苯乙烯聚合的动力学模拟 (9)
L.A.Cutter和T.D.Drexler
3. 自由基聚合动力学、链长与终止反应相关性的计算 (19)
S.K.Soh和D.C.Sunderg
4. 利用多组分模型分析分子量分布 (31)
E.Broyer和R.F.Abbott
5. 模拟聚合、缩聚和聚合物改性反应连续系统模拟程序 (CSMP)
的使用 (42)
H.J.Harwood, A.Dworak, T.K.L.Nyeu和S.-N.Tong
6. 共聚反应的模拟与控制 (65)
L.H.Garcia-Rubio, J.F.MacGregor和A.E.Hamielec
7. 共聚反应工程,控制与未控制的苯乙烯与丙烯酸甲酯的半间歇溶液
共聚 (94)
A.F.Johnson, B.Khaligh和J.Ramsay
8. 计算三元共聚物结构特性的程序 (111)
Y.Kodaira和H.J.Harwood
9. 紫外分光光度计用作苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)的空间排斥色
谱检测器 (126)
L.H.Garcia-Rubio, A.E.Hamielec和J.F.MacGregor
10. 共聚物用红外光谱的计算机定量分析 (152)
E.G.Bartick, J.C.Corbett和G.L.McClure
11. 模拟乳胶粒子与单体的平衡溶胀 (162)
C.M.Tseng, M.S.El-Aasser和J.W.Vanderhoff

41526

12. 聚醋酸乙烯连续乳液聚合反应器:分子量和粒子大小的动态模拟及其发展与应用于最优多路反应器设计 (172)

M.Follock, J.F.MacGregor和A.E.Hamielec

聚合物特性测定的仪器自动化与模拟

13. 一种自动的 Ferranti-Shirley 粘度计 (183)

A.F.Kah, M.E.Koehler, T.F.Niemann, T.Provder和
R.R.Eley

14. 自动毛细管流变仪的测试与分析 (201)

T.P.Dunton和S.D.Foss

115. 辊筒覆胶中辊缝流动的计算机模拟 (207)

D.J.Coyle, C.W.Macosko和L.E.Scriven

6. 聚合物非等温流动的有限元模拟 (219)

D.Roylance

17. 热塑性弹性体的极化作用测定与在形态学研究中的应用 (229)

M.A.Vallance和S.L.Cooper

18. 反应动力学的一种自动热分析系统 (247)

A.F.Kah, M.E.Koehler, T.H.Grentzer

T.F.Niemann和T.Provder

19. 用微分扫描测热法分析环氧树脂固化反应 (261)

N.Levy

20. 自动扭摆仪:利用台式计算机控制、收集与处理数据 (272)

J.B.Enns和J.K.Gillham

数 学 模 型

21. 先进的热分析系统 (ATHAS) —— 聚合物热容数据库 (295)

U.Gaur和B.Wunderlich

22. 振动阻尼应用的计算机化粘弹基本曲线 (306)

R.P.Chartoff和J.L.Graham

23. 计算机在聚卤乙烯降解动力学中的应用.....	(314)
J.D.Danforth	
24. 用链形态和相互作用模型预测聚合物的溶液性质	(323)
W.Brostow, M.A.Macip和J.S.Sochanski	
25. 苯和苯乙烯在溴化十六烷三甲基铵-十六烷醇混合物水溶液中乳化 作用的数学处理.....	(336)
Y.J.Chou, M.S.El-Aasser和J.W.Vanderhoff	
26. 确定溶剂的混溶置换和预测水/潜溶剂在任何湿度下蒸发的计算 机方法.....	(354)
A.L.Rocklin	
27. 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 (ABS) 胶管配方实验的设计 与分析.....	(364)
M.H.Wilt和G.F.Koons	
索引.....	(372)

聚合过程的模拟与控制

1. 聚苯乙烯等温反应器的控制

D.C.Timm, R.E.Gilbert, T.T.Ko和M.R.Simmons

在过去的10年中, Timm 与他的同事对正丁基锂引发的苯乙烯阴离子聚合已经作了多方面的研究。作为研究成果的一部分, 他们得出和说明了一些动态方程。从控制观点看, 对反应系统输入的变量是流速、加入引发剂的浓度和加入单体的浓度。主要的输出量是数均分子量和聚合物的生产速率。既然有2个输出量和3个输入量, 则控制矩阵就不是一个方阵。为处理这种情况, 把一个去耦矩阵加进过程的上流中。去耦是按最优稳定状态建立的。去耦后, 在数字计算机上模拟这个非线性系统, 并将系统置于闭环负反馈控制之下。结果成为一个比例与比例-积分控制。

聚合反应需要严格控制操作条件才能连续生产优质的聚合物。本文阐述了在溶剂中正丁基锂引发的苯乙烯链增长聚合。研究中使用混和性好的等温、恒容反应器, 模拟说明了引发剂、单体、聚苯乙烯基阴离子和聚合物质量浓度相互间的动力学关系, 并且考虑了Trommsdorff效应^[1]。受控变量是数均分子量与聚合物的总生产速率。控制变量是流速、加入单体的浓度和加入引发剂的浓度。控制器对两个受控变量去耦以产生在稳定状态下的最优操作条件。

聚合动力学

Timm及其同事^(2,3,4)已为这个系统导出下述数学模型。介质粘度对引发速率有显著影响。

$$\dot{T} = -QT/V + K_i MI^b \quad \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min}) (\text{聚合物})$$

$$\dot{M} = Q(M_{i,n} - M)/V - K_p AM \quad \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min}) (\text{单体})$$

$$\dot{I} = Q(I_{i,n} - I)/V - K_i MI^b \quad \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min}) (\text{单体})$$

$$\dot{W} = M_o K_i MI^b + M_o K_p MT - QW/V \quad \text{g}/(\text{L} \cdot \text{min}) (\text{聚合物})$$

$$A = ((1 + 4K_{ee}T)^{\frac{1}{2}} - 1)/2K_{ee}$$

mol/L(未缔合的聚苯
乙烯基阴离子)

$$\mu = \mu_o + 2.059 \times 10^{-13} W^{3.684} / T^{1.125} \quad \text{cP}$$

$$K_p = K^o_p \mu - 0.0002$$

$$K_{ee} = K^o_{ee} \mu - 0.2025 \quad (1)$$

空间向量 y , 输入向量 x , 以及受控变化向量 c 定义为:

$$y = (T, M, I, W)^T$$

$$x = (Q, I_{i,n}, M_{i,n})^T$$

$$c = (MW, S)^T \quad (2)$$

受控向量中的数均分子量和聚合物生产速率定义为: $MW = W/T$, $S = QW$ 。

这些非线性方程的直接模拟将在后面叙述。然而, 对于控制分析来说, 以一个稳定参照状态来线性化这些方程式要方便得多。这个参照状态(参看表1)是实验观察到的几个状态之一。线性化是简单明了的。结果为:

$$\dot{\hat{y}} + A \hat{y} = B \hat{x} \quad \text{与} \quad \hat{c} = D \hat{y} + E \hat{x} \quad (3)$$

其中 $\hat{y}$ 、 $\hat{x}$ 代表与稳定状态 y 、 x 值的偏差; 矩阵 A 、 B 、 D 和 E 由 $K^{(5)}$ 确定, 并列于表2中。要注意, A 矩阵的非对角线元素表示在状态变量中动态与稳定态之间显著的相互作用。

过程传递函数

对 (3) 式进行拉普拉斯变换、合并和消去状态变量, 得 (4) 式:

表1 稳定状态条件

$Q=0.016710$	L/min	$A=0.0073289$	mol/L
$I_{i_1}=0.02009$	mol/L	$MW=41416.54$	g/mol
$M_{i_1}=3.264$	mol/L	$S=10.641$	g/min
$T=0.015368$	mol/L	$K_p=12.3287$	L/mol·min
$M=0.35370$	mol/L	$Keq=149.6674$	L/mol
$I=0.0047221$	mol/L	$\mu=1643.48$	cP
$W=636.485$	g/L		

表2 线性化后方程的矩阵

$A = \begin{pmatrix} 0.01097768 & -0.0004769625 & 0.01000460 & 0 \\ 1.203198 & 0.1013335 & 0 & 1.348425 \times 10^{-5} \\ 0 & 0.0004769625 & 0.02098228 & 0 \\ -453.6174 & -19.75414 & -1.0404784 & 0.010986185 \end{pmatrix}$
$B = \begin{pmatrix} -0.01009054 & 0 & 0 \\ 1.91153 & 0 & 0.01097777 \\ 0.01009054 & 0.01097777 & 0 \\ -417.6297 & 0 & -0.00088201 \end{pmatrix}$
$D = \begin{pmatrix} -2.695 \times 10^4 & 0 & 0 & 65.07071 \\ 0 & 0 & 0 & 0.016719 \end{pmatrix}$
$E = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 636.4851 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$P = DA^{-1}B + E = \begin{pmatrix} -163671.2 & -592577.3 & 7736.454 \\ 572.3516 & 98.06289 & 3.0314785 \end{pmatrix}$

$$\hat{c}(s) = \left\{ D(sI + A)^{-1}B + E \right\} \hat{x}(s) = G_p(s) \hat{x}(s) \quad (4)$$

在大括号中的项就是过程传递函数。因为 x 有 3 个分量, 而 c 只有 2 个分量, 所以系统是欠稳定的, 即许多组 $\hat{x}$ 向量将会产生相同的 $\hat{c}$ 向量,

至少在稳定状态时会是这样。本文说明了一种在稳定状态中选择最优 $\hat{x}$ 向量的方法。图1是这种方法的简单示意图。输入向量 $\hat{x}$ 由去耦矩阵 G_m 确定, G_m 的输入来自反馈控制器 G_c 。一个特性函数与 $\hat{x}$ 向量相连接。对 G_m 的元素进行计算, 使得在稳定状态时这个特性函数值为最小(或最大)。

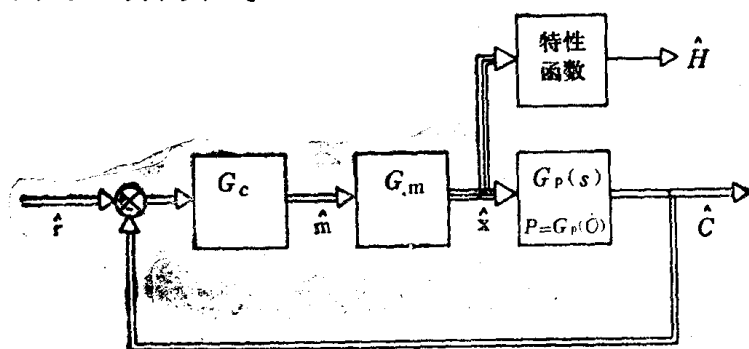


图1 闭环去耦控制系统示意图

优 化

这是假设的特性函数的一般形式:

$$\hat{H} = \alpha \hat{Q} + \beta \hat{I}_{i,n} + \gamma \hat{M}_{i,n} + \delta \hat{Q} \hat{I}_{i,n} + \epsilon \hat{Q} \hat{M}_{i,n} \quad (5)$$

要注意的是, 这里 H 写成与稳定态偏差的形式, 并且它是加入物料的流动速率和浓度的函数。

为了获得稳定状态的阶跃特性, 一种做法是在传递函数中置 $s=0$ 。从式(4)可知, $\hat{c}$ 与 $\hat{x}$ 的稳定态相关矩阵是 $DA^{-1}B+E$, 这个矩阵记为 P , 它的元素 p_{ij} 列于表2中。参看图1, 由矩阵 P 表示的方程式为:

$$\begin{aligned} \hat{c}_1 &= M\hat{W} = p_{11}\hat{Q} + p_{12}\hat{I}_{i,n} + p_{13}\hat{M}_{i,n} \\ \text{与 } \hat{c}_2 &= \hat{S} = p_{21}\hat{Q} + p_{22}\hat{I}_{i,n} + p_{23}\hat{M}_{i,n} \end{aligned} \quad (6)$$

对于给定的 $\hat{c}_1$ 和 $\hat{c}_2$ 值(分子量和生产速率), 不能从这些关系式解出3个输入量 $\hat{Q}$ 、 $\hat{I}_{i,n}$ 和 $\hat{M}_{i,n}$ 。然而, 如果引入 H 为极值的条件要求, 则结果有下面第3个方程式:

$$\partial \hat{H} / \partial \hat{Q} = \alpha + \beta I'_{i,n} + \gamma M'_{i,n} + \hat{Q} \left\{ \delta I'_{i,n} + \epsilon M'_{i,n} \right\} + \delta \hat{I}_{i,n}$$

$$+ \varepsilon \hat{M}_{in} = 0 \quad (7)$$

其中 I'_{in} 和 M'_{in} 是常数, 分别为:

$$I'_{in} = \frac{p_{13}p_{21} - p_{11}p_{23}}{p_{12}p_{23} - p_{13}p_{22}} \quad M'_{in} = \frac{p_{11}p_{22} - p_{12}p_{21}}{p_{12}p_{23} - p_{13}p_{22}}$$

因此, 可以解出方程式 (6)、(7), 并表达为下面的形式:

$$\begin{aligned} \hat{Q} &= g_{11}c_1 + g_{12}c_2 \\ \hat{I}_{in} &= g_{21}c_1 + g_{22}c_2 \\ \hat{M}_{in} &= g_{31}c_1 + g_{32}c_2 \end{aligned} \quad (8)$$

如果系统在稳定状态中完全去耦, 在一个阶跃变化完成之后, 则满足 $\hat{c}$ 与 $\hat{m}$ 相等。这意味着 $\hat{m}_1, \hat{m}_2$ 可以代替 $\hat{c}_1, \hat{c}_2$, 因此 (8) 式中的元素 g_{ij} 定义了图1中的 G_m 。这些元素是特性方程式 (5) 中的系数的函数。

系统模拟

假如排除系统间的相互作用, 就能象图1所示那样置于一个闭环控制之下。为便于说明, 选择方程式 (7) 的一种简化形式; 为优化参照稳定态, 取头3项为零; 与系数 δ 相比进一步假定系数 ε 可以忽略不计。然而, 实际生产经济学将能确定方程式 (7) 中的各个系数。

控制器传递函数矩阵选择为对角线矩阵, 其中一个元素控制分子量, 其他元素控制生产速率。虽然对经线性化的系统进行了去耦和优化分析, 但是在控制下的试验仍然是在非线性方程式 (1) 所代表的原装置上模拟进行。模拟是在大型数字计算机用IBM连续系统模拟程序 (CSMP) 来实现的。每个受控变量选用一个简单的比例控制器。试验结果示于图2、图3和图4中。在图2中, 当生产速率设定点不改变时, 预期的分子量产生2000单位的阶跃变化。在图3中, 分子量保持为常数, 生产速率的变化量为0.5g/min。在图4中, 分子量和生产速率都有一个阶跃变化。在各种情况中, 每一个控制器的增益都设定为2.0, 它在波动限度范围内给予合理严格的控制。

从这些图中可以看到, 实际上在稳定状态下闭环系统是去耦的。仅当分子量的设定点改变时, 生产速率才在一个短暂的时间内出现偏差, 而且会回到它原来的数值。生产速率阶跃变化时的情形是相同

的, 可以看到此瞬间分子量几乎没有偏差。图 4 表明分子量和生产速率可以由各自的设定点改变而同时地和独立地变化。图 5 是图 4 的重现, 但是给每个控制器附加了少量的积分作用 ($T_i=100\text{min}$) 因此没有稳定态偏移。

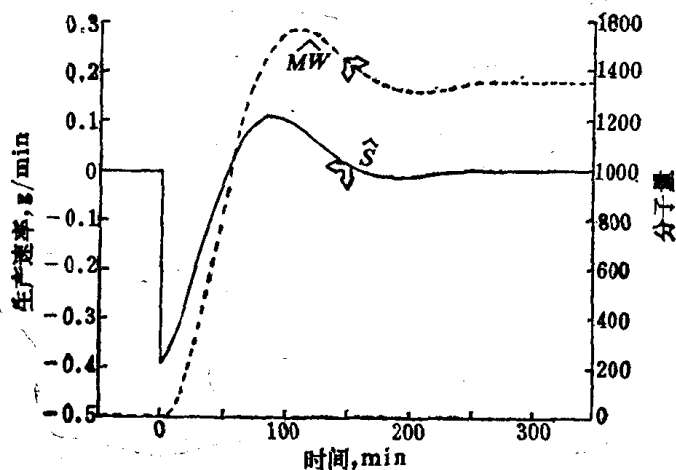


图2 $\hat{MW}$ 设定点变化与比例控制的动态曲线
 $\hat{S}$ ——, $\hat{MW}$, ---, $G_c = 2(1 + 0.01/s)I$; $\hat{r} = (2000, 0.5)^t$

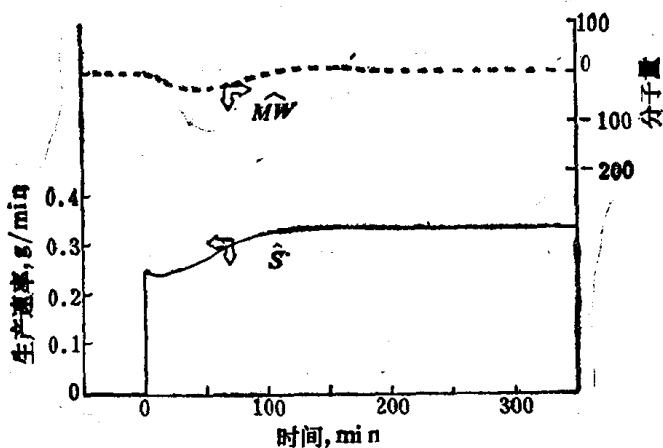


图3 生产速率设定点变化与比例控制的动态曲线
 $\hat{S}$, ——; $\hat{MW}$, ---, $G_c = 2I$; $\hat{r} = (0, 0.5)^t$

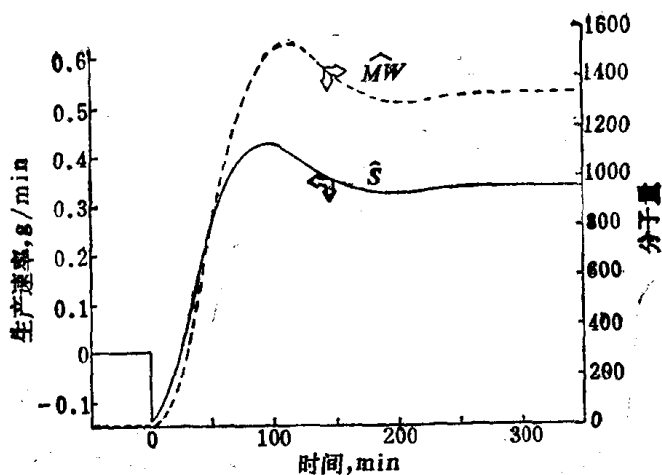


图4 生产速率和 $\hat{MW}$ 设定点都变化与比例控制的动态曲线
 $\hat{S}$, —, $\hat{MW}$, ---, $G_c = 2I$, $\hat{r} = (2000, 0.5)^T$

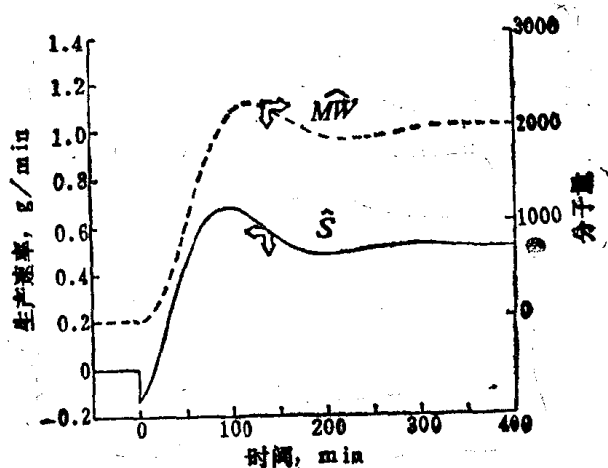


图5 生产速率和 $\hat{MW}$ 设定点都变化与比例积分控制的动态曲线
 $\hat{S}$, —, $\hat{MW}$, ---, $G_c = 2(1 + 0.01/S)I$, $\hat{r} = (2000, 0.5)^T$

讨 论

利用线性化情况为基础的控制器的设计, 可以满意地控制高非线性的聚合反应器。稳定态输出量的去耦, 在研究的条件下可以认为是充分

的。同时也已经表明, 当去耦矩阵不是方阵时, 优化方法的某些形式能用以求得输入参数的“最佳”值。

将来的研究以简单的动态去耦为目的, 以使“不变”参量的瞬时偏差能得到减少。

引用文献

1. Trommsdorff, E., kohle, H., and Legally, p., Makromol.chem, 1947, 1, 169.
2. Timm, D.C. and Rachow, J.W., Adv Chem. Series, 1974, 122.
3. Timm, D.C. and kubicek, L.F., Chem.Engr.Sci., 1974, 2145.
4. Timm, D.C., Kuang, C., palsetia, J.K., and Yu, T.S., ACS Symp.Series, 1978, 104, 375.
- 5 Ko, T.T., Programming The MMD-1 Microcomputer, 1980, unpublished M.S.Thesis, University of Nebraska-Lincoln, Lincoln, Nebraska.

论文收到日期: 1982.4.27

2. 苯乙烯聚合的动力学模拟

L. A. Cutter和T. D. Drexler

一个以自由基动力学为基础的苯乙烯聚合数学模型用在聚合温度下的粘度经验函数说明终止系数随着转化率增加的变化。微分方程的解成为选定链长的聚合物重量分数的计算公式。转化率、数均分子量、重均分子量和Z均分子量也用一个时间的函数来预测。用该数学模型对过氧化物引发的悬浮聚合进行试验,也对间歇式的和连续的热引发本体聚合作试验。

Bamford等⁽¹⁾已经提出苯乙烯自由基聚合的基本动力学,而Hamielec等⁽²⁾采用了Bamford的术语,发展了作为数学模型起点的微分方程。

自由基链的各步反应速率 ($\text{mol/L}\cdot\text{s}$) 如下:

$$\text{引发速率 } I = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot In + k_{t1} \cdot M^x$$

式中 f ——引发剂引发反应链的效率;

k_d ——引发分解速率常数, s^{-1} ;

In ——引发剂浓度, mol/L ;

M ——单体浓度, mol/L ;

x ——热引发指数;假定等于3。

链长的自由基链增长速率 $r = k_p \cdot M \cdot R^0_r$,

式中 k_p ——增长速率常数, $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$;

R^0_r ——链长 r 的自由基浓度, mol/L 。

链长的自由基终止速率 $r = k_{tc} \cdot R^0_r \cdot R^0$

式中 k_{tc} ——终止速率常数, $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$;

R^0 ——自由基的总浓度, mol/L 。

链转移速率:

$$\text{向溶剂转移} = k_{fs} \cdot R^0 \cdot S$$

$$\text{向单体转移} = k_f \cdot R \cdot M$$

式中 k_{fs} ——链向溶剂转移的速率常数, L/(mol·s);

S ——溶剂浓度, mol/L;

k_f ——链向单体转移的速率常数, L/(mol·s)。

用于这个数学模型的微分方程与Hamielec提出的相同^[2]。链长 1 的自由基浓度变化速率 R^0_1 为:

$$\begin{aligned} \frac{dR^0_1}{dt} = & I - k_p \cdot M \cdot R^0_1 + (k_{fs} \cdot S + k_f \cdot M) \cdot (R^0 - R^0_1) \\ & - k_{tc} \cdot R^0_1 \cdot R^0 \end{aligned} \quad (1)$$

R^0_2 与更长链自由基的浓度变化速率为:

$$\begin{aligned} \frac{dR^0_r}{dt} = & k_p \cdot M \cdot R^0_{r-1} - k_p \cdot M \cdot R^0_r - (k_{fs} \cdot S + k_f \cdot M) \cdot R^0_r \\ & - k_{tc} \cdot R^0_r \cdot R^0 \end{aligned} \quad (2)$$

自由基的总体变化速率为:

$$\frac{dR^0}{dt} = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{dR^0_r}{dt} = I - k_{tc} \cdot (R^0)^2 \quad (3)$$

单体消耗量速率 (即聚合速率) 为:

$$-\frac{dM}{dt} = I + k_p \cdot M \cdot R^0 + k_t \cdot M \cdot R^0 \quad (4)$$

链长 r 的失活聚合物形成速率为:

$$\frac{dP_r}{dt} = (k_{fs} \cdot S + k_f \cdot M) R^0_r + \frac{1}{2} \cdot k_{tc} \cdot \sum_{n=1}^{r-1} R^0_n \cdot R^0_{r-n} \quad (5)$$

如果在瞬间中把自由基的形成速率 I 看作常数, 在这瞬间可对 (3) 式直接积分, 得出:

$$R^0 = \sqrt{\frac{I}{k_{tc}}} \cdot \tanh(\sqrt{I \cdot k_{tc}} \cdot t) \quad (6)$$

对于苯乙烯的聚合, $\sqrt{I \cdot k_{tc}}$ 约等于 0.1。于是, 在反应时间的数秒钟内, $\tanh(\sqrt{I \cdot k_{tc}} \cdot t) \simeq 1$ 。并且得出一个通用的式子: