

polymer of local electrical fields. The value of these fields determined from displacement of A_0 attains $3 \cdot 10^7$ v/cm. On the basis of results obtained the method of spin probe is proposed to be used for the study of volume charges and related with them local electrical fields in polymeric dielectrics.

УДК 541.64:681.142

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Малкин А. Я., Бегишев В. П., Мансуров В. А.

Обсуждены возможности автоматизации калориметрических и реологических экспериментов с использованием программно управляемых магистрально модульных структур автоматизации. В качестве примера рассмотрено экспериментальное обеспечение математической модели, описывающей процесс течения реагирующей смеси при формировании изделий из полиуретана. Обсуждаемый подход в десятки раз сокращает длительность получения конечных результатов и повышает точность измерения из-за уменьшения «ручных» этапов обработки информации.

Развитие в последнее время технологии «химического» (или реакционного) формования вызвало интерес к ряду новых задач, имеющих ограниченное значение для стандартных технологических процессов переработки полимеров. Эти задачи связаны с поведением реакционноспособной жидкости, т. е. среды, изменяющей свои свойства во времени. При этом существенно, что необходимым оказывается одновременное рассмотрение комплекса различных задач – течение жидкости со сложными и меняющимися во времени реологическими свойствами по каналам различной геометрической формы, заполнение формы такой жидкостью и наконец ряд процессов, протекающих в форме – образование (отверждение) полимера, кристаллизация, неоднородное охлаждение массы, накопление остаточных напряжений [1]. В конечном счете все эти явления влияют на качество получаемого изделия.

Математическое описание таких технологических процессов требует значительного количества исходных данных. Обычно их определяют из различных лабораторных экспериментов, основу которых составляют калориметрия и вискозиметрия. Сложная динамика проявления физических и химических свойств полимерных систем и большой объем информации, получаемой в таких экспериментах, делают необходимым автоматизацию этой категории исследований на базе современной вычислительной техники. Такой подход позволяет проводить анализ полученных характеристик о состоянии объекта в реальном времени (поскольку скорости измерения и обработки получаемых результатов превосходят скорость изучаемого процесса), что дает принципиальную возможность управления процессом с целью оптимизации режима на основе регулирования температуры и состава реакционной массы и т. д.

В настоящей работе рассмотрены принципиальные возможности унификации технических средств, предназначенных для автоматизации калориметрических и реологических экспериментов, на основе программно управляемых магистрально модульных структур автоматизации с использованием стандарта КАМАК. Идеология такого подхода довольно давно сформировалась в ядерной физике [2] из-за необходимости автоматизированной обработки огромного количества наблюдений, но к сожалению, практически отсутствует в химии и технологии ВМС. Поэтому важно привлечь внимание специалистов к возможностям, открываемым с помощью современных методов автоматизации, обработки измерений. Система КАМАК представляет собой набор модулей, переводящих сигналы датчиков измерительных устройств (прежде всего электрических сигналов, поступающих от датчиков непрерывно или периодически) в сигналы, подаваемые непосредственно в ЭВМ, для последующей обработки и использования в управлении.

Эта система может применяться для обработки любых достаточно больших массивов результатов измерений. В частности, известны вполне плодотворные попытки применения этого подхода в реологии [3], однако они не получили достаточного развития. В настоящей работе в качестве иллюстрации выбраны эксперименты, проводимые при изучении макрокинетических закономерностей процессов «химического формования» на основе калориметрических и реокинетических измерений. Особенностью такого подхода является универсальность принципов построения автоматизированных систем [4, 5], а также промышленное производство широкой номенклатуры модулей, составляющих эти системы.

Использование стандартного интерфейса, наличие набора средств вычислительной техники и внешних устройств ЭВМ позволяют предусмотреть также унификацию структуры и системного математического обеспечения эксперимента.

На рис. 1 приведена общая структурная схема автоматизации экспериментов, обеспечивающих моделирование технологических процессов химического формова-

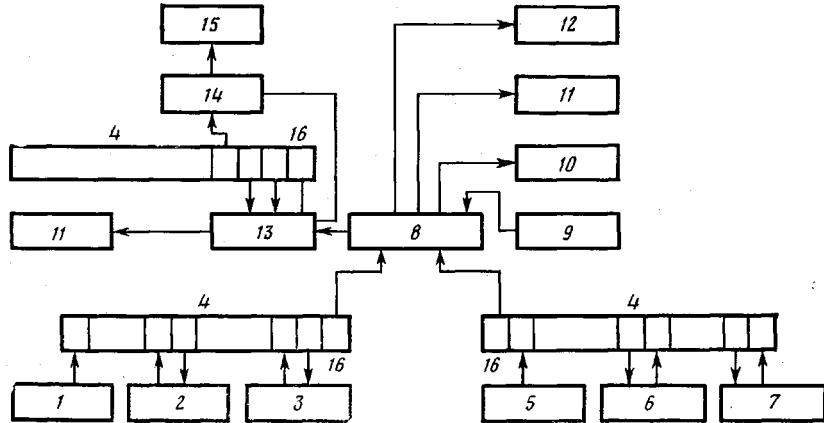


Рис. 1. Структурная схема автоматизации реологических и калориметрических измерений: 1 – сканирующий калориметр, 2 – виброреометр, 3 – неизотермический вискозиметр, 4 – КАМАК, 5 – ротационный вискозиметр, 6 – адиабатический калориметр, 7 – изотермический калориметр, 8 – ЭВМ «Электроника-60», 9 – память на гибких дисках, 10 – печать, 11 – терминал, 12 – графопостроитель, 13 – переключатель связи, 14 – устройство связи, 15 – ЭВМ БЭСМ-6, 16 – контроллер крейта

ния. Основу комплекса составляет стандартизованная модульная система, организованная по принципу КАМАК [2, 6]. Она состоит из четырех каркасов, оснащенных рядом модулей. Основными являются аналого-цифровой преобразователь, таймер, кнопочный регистр, индикатор магистрали, контроллер крейта, цифро-аналоговый преобразователь. В состав комплекса также входят мини-ЭВМ и специализированные внешние устройства. Мини-ЭВМ выполняет задачи непосредственной связи с ячейками приборов, сбора данных, промежуточной обработки, управление графическим устройством, а также обращение при необходимости к мощной вычислительной машине (например ЕС-1060, БЭСМ-6 и т. п.).

Рассмотрим в качестве примера экспериментальное обеспечение математической модели [7], описывающей процесс течения реагирующей смеси при формировании изделий из полиуретана на основе политетраметилгликоля, 2,4-толуилендиизоцианата и 3,3-дихлор, 4,4'-диаминодифенилметана. Особенностью такой модели является необходимость рассмотрения системы уравнений, описывающих динамику (уравнение равновесия жидкости с переменной вязкостью) и энергетику процесса (уравнение теплопроводности для систем с внутренним источником), а также дополнительных соотношений – кинетического уравнения для степени превращения во времени $\beta(t)$ и уравнения, связывающего реологические свойства среды, в частности вязкости η , со степенью превращения β .

Получение информации о конкретном виде этих дополнительных соотношений как раз является задачей экспериментального изучения кинетических характеристик процессов химического формования, после чего может численно решаться система динамических и энергетических уравнений для определения полей скорости и температур.

Поэтому обсудим более детально форму этих дополнительных соотношений.

Форма кинетического уравнения для $\beta(t)$ может быть различной, но обычно для технологических расчетов используют кинетические уравнения в такой форме, когда влияние температуры и степени превращения на скорость реакции разделено, а именно:

$$\frac{d\beta}{dt} = K \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \varphi(\beta), \quad (1)$$

где U – эффективная энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, K – нормирующий множитель, $\varphi(\beta)$ – кинетическая функция, величину которой удобно выбрать, исходя из условия, чтобы при $\beta=0$ $\varphi(\beta)=1$.

Для выбора формы кинетической функции и определения входящих в нее констант наиболее часто эффективно используют как изотермическую, так и неизотермическую калориметрию или термометрию. По первому варианту тепловыделения в ходе реакции полностью отводятся. В этом случае основной экспериментальной задачей является необходимость поддержания в тонком слое реагирующего вещества практически изотермических условий. Тогда остается лишь необходимость сопоставления экспериментальных данных с различными возможными вариантами решения уравнения (1), которое для изотермических измерений при температуре T_0 принимает очевидную форму $\dot{\beta}=K_0\varphi(\beta)$, где $K_0=K \exp(-U/RT_0)$. Однако учитывая, что для рассматриваемого примера, как и во многих других реальных ситуациях, тепловыделения весьма велики и реакция протекает довольно быстро, изотермический эксперимент провести сложно. Поэтому гораздо удобнее использовать

неизотермический метод в адиабатическом варианте. На практике адиабатические измерения можно осуществить одним из следующих способов. Во-первых, попытаться термически изолировать реакционный объем (но полной гарантии от уноса тепла технически добиться сложно); во-вторых, сделать реакционный объем достаточно большим и, учитывая весьма низкую теплопроводность образующегося материала, считать, что в центре реактора осуществляются практически адиабатические условия синтеза, так что контролировать процесс можно по датчику, установленному в центре реакционного сосуда («термометрический» вариант измерений); в-третьих, установить следящую систему, которая бы «подтягивала» температуру окружающей среды (термостата) по сигналу от датчика, установленного в реакторе с тем, чтобы исключить градиент температуры. В этом случае требуется малоинерционная следящая система.

При адиабатическом режиме реакции устанавливается однородное поле температуры (равно как и степени превращения), которое описывается уравнением теплового баланса в форме

$$\frac{dq}{dt} = c\rho \frac{dT}{dt}, \quad (2)$$

где c — теплоемкость, ρ — плотность.

В этом случае в качестве определяющего параметра, характеризующего кинетику отверждения, выбрана «калориметрическая» степень превращения $\beta(t)$, пропорциональная выделяющему теплу $q(t)$, так что

$$q(t) = Q\beta(t), \quad (3)$$

где Q — полный тепловой эффект реакции.

При этом основные переменные (температура T и степень превращения β) связаны простым соотношением

$$\beta = (T - T_0) / (T_{\max} - T_0), \quad (4)$$

где T — текущая, T_0 — начальная и T_{\max} — максимальная температуры. В данном случае выполняется очевидное соотношение $(T_{\max} - T_0) = Q / \rho c$. Использование соотношения (3) позволяет записать уравнение (2) для одной переменной — T или β .

Изучение макрокинетики основано на решении обратной задачи [8]: подборе значений констант уравнения (2), обеспечивающих удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных значений функции $T(t)$. При этом определению подлежат вид функции $\varphi(\beta)$ и константы K, U . Вид функции $\varphi(\beta)$ может быть задан заранее. Тогда задача сводится к определению констант, входящих в эту функцию. Например, согласно работе [9], подтвержденной многими последующими исследованиями, удобной аппроксимацией функции $\varphi(\beta)$ является выражение автокаталитического типа

$$\varphi(\beta) = (1 - \beta)^m (1 + C_0 \beta^n), \quad (5)$$

где m, n, C_0 — константы; очень часто с достаточной точностью константам m и n можно приписать простые значения, например $m=n=1$ или $m=1$ или 2, а $n=0$, что существенно облегчает расчет [10, 11]. В частности, при синтезе полиуретанов $m=n=1$, или в ограниченном диапазоне значений β можно принять, что $m=2, n=0$ [10, 12].

Выбор и определение констант кинетических уравнений (1) и (2) позволяет сделать следующий шаг: установить зависимость вязкости от глубины превращения, причем в обсуждаемом случае достаточно ограничиться степенью превращения до гель-точки.

При образовании полиуретанов вязкость зависит от температуры, ММ и разветвленности полимера. Для поликонденсации эта зависимость может быть записана через степень превращения [9]

$$\eta = K' \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \left(\frac{g}{1-\beta} \right)^a,$$

где η — вязкость полимера, E — энергия активации вязкого течения, a — показатель степени, g — конформационный параметр. При непосредственном измерении вязкости вискозиметр включается в схему, показанную на рис. 1, и вязкость вычисляется по измеряемым параметрам и известным формулам. Если же для измерения используется динамический метод, то использование вычислительной техники становится особенно желательным, поскольку динамический метод требует трудоемкой обработки первичной информации; если применить методы негармонических колебаний с обратной связью, обсуждавшиеся в работе [13], то использование ЭВМ становится совершенно необходимым.

На рис. 2 приведена блок-схема программного обеспечения расчета указанных констант на основании электрических сигналов, поступающих через КАМАК в ЭВМ «Электроника-60» от специализированных рабочих ячеек: адиабатического калориметра и вискозиметра.

В рассмотренном случае комплекс одновременно осуществляет контроль и задание температурного режима, являясь малоинерционной следящей системой и обеспечивающей адиабатический режим.

Как следует из рис. 2, программное обеспечение состоит из трех частей: пер-

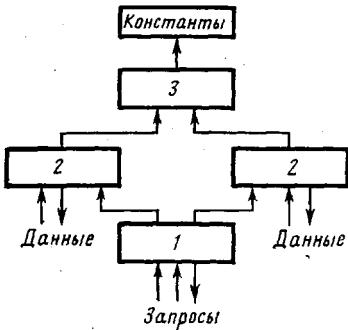


Рис. 2. Организация программного обеспечения калориметрических и вискозиметрических экспериментов: 1 — программы управления экспериментом и потоками информации в системе; 2 — программы предварительной обработки данных, получаемых с датчиков; 3 — программы поиска констант моделей

вая — программы управления экспериментами и потоками информации, вторая — программы предварительной обработки данных и третья — программы непосредственно расчета вида функций констант выбранной модели.

Алгоритм расчета констант является общим для всех экспериментов и включает в себя решение обратных задач методами нелинейного программирования в частности с использованием модифицированного метода оптимизации Нелдора — Мида, а в более сложных случаях — метода, описанного в работе [8]. В этом варианте большие затраты машинного времени определяют необходимость при реализации алгоритма поиска оптимальных констант обращаться к большим ЭВМ типа БЭСМ-6.

При наличии большого числа констант и ограниченного объема экспериментальных значений функций $T(t)$ и $\eta(t)$, как всегда при решении обратных задач, нельзя быть уверенным в однозначности полученного решения, особенно если учесть свободу в выборе функции $\phi(\beta)$. Поэтому целесообразно заранее независимым способом определять некоторые константы, например полную теплоту реакции или энергию активации, а также выбрать некоторые простейшие формы макрокинетической функции $\phi(\beta)$.

Для первой части программного обеспечения используются различные стандартные прикладные программы, позволяющие оперативно взаимодействовать с БЭСМ-6, и стандартные программы, следящие за состоянием внешних устройств, обработкой запросов, от экспериментальных устройств, сбором информации [2], управлением температурным режимом. Вторая часть включает в себя программы, которые обеспечивают фильтрацию и усреднение сигналов, а также выбор шкалы экспериментов, позволяющей использовать общие блоки программ для разных экспериментов (маштабирование сигналов).

В обсуждаемом примере функция $\phi(\beta)$ была выбрана в форме уравнения реакции второго порядка, что обосновано рассмотрением в основном начальной стадии процесса. При этом получены следующие значения констант: $K=7,0 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$; $U=-31,5 \text{ кДж/моль}$; $E=42 \text{ кДж/моль}$; $K'=7 \cdot 10^{-7} \text{ Па}\cdot\text{с}$; $a=2,4$; $g=1$. При этом следует отметить, что время получения приведенных результатов сокращено до времени протекания процесса при обычной длительности такого эксперимента.

Кинетическое уравнение и уравнение, описывающее изменение вязкости, совместно с уравнениями движения и теплопроводности при соответствующих начальных и граничных условиях дают возможность в полной постановке моделировать теплофизические и гидродинамические явления при изготовлении изделий из полиуретанов методом химического формования.

Возможности обсуждаемой техники для обработки экспериментальных данных и управления, разумеется, не ограничены калориметрическими и реологическими измерениями: они могут оказаться эффективными во всех случаях, когда исследователь имеет дело с необходимостью использования обратной связи, а также с большим массивом исходных измерений, требующих трудоемкой вычислительной обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А. Я. Пласт. массы, 1985, № 1, с. 21.
2. Науман Г., Майлинг В., Щербина А. Структурные интерфейсы для измерительной техники. М.: Мир, 1982, с. 304.
3. Watson J. D. Rheol. Acta, 1969, v. 8, № 2, p. 195.
4. Нестерихин Ю. Е., Гинзбург А. Н., Золотухин Ю. Н. Автометрия, 1974, № 4, с. 3.
5. Колпаков Н. Ф., Хмелевский Е. Приборы и техника эксперимента, 1975, № 3, с. 7.
6. Штарк М. Б., Постоенко Ю. К., Рейн А. Е., Хайретдинов М. С., Бураковский В. Н., Судариков Л. Г. КАМАК-системы автоматизации в экспериментальной биологии и медицине. Новосибирск: Наука, 1978, с. 272.
7. Malkin A. Ya. Polym Engng Sci, 1980, v. 20, № 15, p. 1035.
8. Малкин А. Я., Иванова А. И., Иванова С. Л., Андрианова З. С. Инженерно-физический журнал, 1978, т. 34, № 4, с. 636.
9. Katal M. R., Ryan M. E. Polymer Engng Sci, 1980, v. 20, № 13, p. 859.
10. Малкин А. Я., Бегишев В. П., Куличихин С. Г., Кожина В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1948.
11. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Батизат В. П., Чернов Ю. П., Климова И. В., Москалева Т. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2149.

12. Бегишев В. П., Болгов С. А., Лавочник Ю. Б., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. А., 1985, т. 27.
 13. Малкин А. Я., Бегишев В. П., Мансуров В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 869.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Институт механики сплошных
сред УНЦ АН СССР

Поступила в редакцию
14.IX.1984

USAGE OF COMPUTERS FOR AUTOMATION OF RHEOLOGICAL AND KINETIC MEASUREMENTS

Malkin A.Ya., Begishev V.P., Mansurov V.A.

Summary

The possibilities of automation of calorimetric and rheological experiments with the aid of programmed-controlled line-modulus automation sets are discussed. As an example the experimental software of the mathematical model describing the flow process of reacting mixture during formation of products from polyurethane is considered. The proposed approach permits to decrease in many times the duration of obtaining of final results and to enhance the accuracy of measurements due to the decrease of the number of «manual» steps in treatment of information.

УДК 541.64:543.422.23

ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР ^{13}C -СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Рыжова Г. Л., Новикова Н. В.

Получены нитраты целлюлозы со степенью замещения от 1,2 до 2,8 и сняты спектры ЯМР ^{13}C этих образцов. Проведена оценка частичных степеней замещения по положениям 2, 3, 6 в нитратах целлюлозы; сделано предположение о порядке нитрации.

Несмотря на то что процесс нитрации целлюлозы имеет большое практическое значение и его изучению посвящено много работ [1–11], механизм изучен далеко не полностью. В 60-х годах появились работы [2, 3], где для решения этой проблемы использовали рентгеноструктурный анализ, но на основе только одного этого метода не удалось получить исчерпывающих ответов. Большинство работ было посвящено объяснению механизма нитрации с точки зрения структурных изменений в макромолекулах. Следующий этап изучения механизма – исследование реакционной способности гидроксильных групп. Вывод о том, что первичные гидроксильные группы в среднем в 2 раза реакционноспособнее вторичных ОН-групп элементарного звена макромолекулы целлюлозы, был подтвержден в работах [5, 6].

Таблица 1

Наблюдаемые хим. сдвиги нитратов целлюлозы

Степень замещения	Хим. сдвиг, м. д.											
	C-1		C-2, C-3, C-4, C-5, C-6									
1,4	103,8	102,0	98,6	97,0	84,0	82,6	79,1	77,9	74,9	72,9	70,6	60,3
2,02	102,9	102,0	98,4	97,2	83,6	82,4	78,9	77,9	75,9	72,9	70,5	—
2,09	103,6	102,2	98,4	97,2	83,6	82,3	79,1	77,9	76,0	72,9	70,4	—
2,15	103,2	102,2	98,5	97,0	83,6	82,4	79,2	77,9	75,6	73,1	70,6	—
2,30	—	100,4	98,7	97,2	—	82,5	78,6	77,9	75,8	71,8	70,4	—
2,78	—	—	98,7	—	—	—	78,6	78,1	75,9	—	70,4	—
2,83	—	—	98,5	—	—	—	78,6	77,9	75,8	72,2	70,2	—
3,00	—	—	98,3	—	—	—	78,9	77,5	75,5	—	70,2	—
1,67	—	102,8	99,1	98,4	84,1	82,8	79,1	77,8	75,4	—	70,3	—