



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202872

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 19 12 78
/21/ /PV 8545-78/

(51) Int. Cl.³
G 01 N 29/00

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 09 82

(75)

Autor vynálezu

DOČEKAL JIŘÍ ing. CSc., BRNO, SLADKÝ PETR ing. CSc., PRAHA
a ZDRAŽIL JOSEF ing., BRNO

(54) Způsob průběžného sledování procesu polymerace vinylchloridu či jiných monomerů

1

Předmětem vynálezu je způsob průběžného sledování procesu polymerace vinylchloridu, jeho směsí, anebo jiných monomerů. Způsob podle vynálezu umožňuje zejména průběžné sledování lokálních reologických a fázových změn polymerujícího systému během polymerace.

Při výrobě polyvinylchloridu se v duplikátorovém reaktoru opatřeném míchadlem a popřípadě zpětným trubkovým chladičem polymeruje vinylchlorid při teplotách 40-80 °C. Během polymeračního procesu dochází přitom ke změnám teploty, tlaku, reologických i ostatních fyzikálně-chemických veličin polymerujícího systému, přičemž ve většině případů se sledují, měří a zaznamenávají pouze hodnoty teploty a tlaku polymerujícího systému vinylchlorid-polyvinylchlorid spolu s teplotou chladicí vody. Tyto veličiny poskytují však pouze neúplnou informaci o průběhu procesu polymerace, což je nevýhodné vzhledem k jejich možnému použití pro zpětné řízení procesu polymerace či pro předvídání a signalizaci počátku havarijních situací, jako kupř. zapolymerování trubek zpětného chladiče atp. Pro získání podrobnější informace o procesu polymerace vinylchloridu či jiných monomerů nebo jejich směsí je proto žádoucí průběžné sledování dalších fyzikálních veličin, zvláště pak měření lokálních změn objemu a fáze polymerujícího monomeru a jeho reologických vlastností.

Dosud známé postupy a zařízení pro průběžné sledování polymerace vinylchloridu a jiných monomerů jsou - kromě těch, které se užívají k měření tlaku a teploty - založeny převážně buď - na odběru vzorku polymerujícího monomeru nebo jeho směsí v různých fázích polymeračního procesu a následné analýze odebraných vzorků, anebo - na vzorkování polymerujícího monomeru či jeho směsí do opticky přístupného prostoru a analyzování vzorků pomocí optických metod, popřípadě - na průběžném měření absorpce či rychlosti šíření zvuku polymerujícím monomerem nebo jeho směsí, či - na průběžném měření reálné či imaginární části dielektrické permitivity monomeru nebo jeho směsí během polymerace.

Nevýhodou prvních dvou způsobů, založených na vzorkování polymerujícího produktu, je nespojitost jejich činnosti a většinou nutnost lidské obsluhy k jejich provádění. Analýzou stanovené veličiny se přitom vztahují k času provedení analýzy a nemusí být nutně v korelaci s veličinami, které popisují stav monomeru v čase odběru vzorků.

Tyto nedostatky sice odpadají u kontrolních postupů založených na průběžném měření absorpce či rychlosti šíření zvuku polymerujícím monomerem, anebo na průběžném měření reálné či imaginární části dielektrické permitivity monomeru během polymerace, zásadní nevýhodou těchto posledně uváděných postupů je však opět nutnost užití vnějšího měrného záření /akustického nebo elektromagnetického/, které je třeba zavést do polymerujícího produktu a po interakci s produktem opět vyvést k měření. Pro některé polymerační procesy je užití měrného záření, zvláště elektromagnetického, vůbec vyloučeno.

Uvedené nedostatky jsou naproti tomu odstraněny u způsobu průběžného sledování procesu polymerace vinylchloridu, jeho směsí, anebo jiných monomerů podle vynálezu, který je charakterizován tím, že se snímá a vyhodnocuje akustická emise vyzařovaná polymerujícím systémem.

Jev akustické emise, tj. emise akustických vln či kmitů, vzniká v polymerujícím systému v důsledku dynamických fyzikálně-chemických makro- i mikropochoďů, jako jsou pohyb interagujících molekul a s ním spojené uvolňování reakčního tepla, dále fázové přechody, lokální kavitace a vary, nelineární proudění systému jako celku a další. Vzhledem k fyzikální podstatě jevu akustické emise jsou veličiny, které ho popisují /jako kupř. spektrální a amplitudové rozdělení emitovaného akustického signálu/, v korelaci s molekulárními pochody při procesu polymerace. Střední /statistické/ hodnoty těchto veličin jsou kromě toho v prvním přiblížení v korelaci s makroskopickými reologickými vlastnostmi polymerujících systémů.

Snímání akustické emise se provádí pomocí akustoelektrického měniče a zvukovodu, který je v akustickém kontaktu s polymerujícím systémem. Měření přeměněného signálu se provádí známými metodami spektrální a amplitudové analýzy, korelace a jinými elektronickými metodami.

Hlavní výhodou způsobu průběžného sledování procesu polymerace vinylchloridu či jiných monomerů podle vynálezu je, že dovoluje sledování zejména lokálních reologických a fázových změn během polymerace, přičemž odpadá užití vnějšího měrného záření a tím i případné ovlivnění procesu vlivem tohoto záření. Snímanou informací je možno po její spektrální a amplitudové analýze, korelaci a dalším elektrotechnickém zpracování použít dále ke zpětnému řízení procesu polymerace, anebo k signalizaci havarijních stavů. Tím, že odpadá nutnost užití vnějšího měrného záření, se zjednodušuje i konstrukce příslušného zařízení, určeného k provádění způsobu podle vynálezu, a to zejména z hlediska jeho elektrojskrové bezpečnosti a tlakové odolnosti. K provádění způsobu podle vynálezu je možno v nízkofrekvenčním ultrazvukovém oboru /20 až 200 kHz/ použít snímací, resp. vysílací sondy ultrazvukových viskozimetrů v pasivním zapojení.

Způsob průběžného sledování procesu polymerace podle vynálezu je dále blíže rozveden na příkladu aplikace pro sledování průběhu suspenzní polymerace vinylchloridu v míchaném reaktoru.

Do polymeračního reaktoru se zavede snímací zvukovod, opatřený akustoelektrickým měničem tak, aby zvukovod byl v akustickém kontaktu s polymerujícím vinylchloridem či jeho směsí. V důsledku jevu akustické emise a proudění polymerujícího systému se ve zvukovodu vybudí akustické kmity, které se snímají a transformují akustoelektrickým měničem. Elektrické vývody měniče se přitom připojí k analyzátoru spektra a amplitudy elektrického signálu, v nejjednodušším případě k selektivnímu nanovoltmetru. Analyzovaný signál se pak koreluje se signály, které vznikají v důsledku jiných příčin, než které jsou uvedeny výše. Korelovaný signál se pak popřípadě zapisuje v závislosti na době polymerace, anebo se dále zpracovává pro potřebu zpětného řízení procesu. Korelace sejmутého signálu se provádí kupř. kalibrací na základě sledování vzorové polymerace vinylchloridu požadovaných parametrů.

Nový a vyšší účinek způsobu průběžného sledování procesu polymerace podle vynálezu je dále názorně doložen přiloženou tabulkou, která poskytuje přehled o výsledcích srovnání normálního časového průběhu skutečné suspenzní polymerace vinylchloridu s časovým průběhem abnormální, havarijní modelové suspenzní polymerace vinylchloridu.

V tabulce 1 jsou vyneseny v závislosti na čase polymerace jednak hodnoty signálu akustické emise, získané způsobem podle vynálezu, jednak hodnoty teploty a tlaku reakční směsi, získané dosud užívaným, standardním způsobem sledování průběhu suspenzní polymerace

vinylchloridu. Čas byl odečítán od počátku míchání polymerační násady vinylchloridu, vodní fáze a ostatních příměsí. Uvedené hodnoty byly snímány po dobu 20 minut od zahájení reakce, a to u dvou typů polymeračních procesů, označovaných jako "A" a "B". Polymerace "A" představuje normální, skutečnou suspenzní polymeraci vinylchloridu, polymerace "B" pak model abnormální, havarijní polymerace s nežádoucím časovým průběhem procesu. Z tabulky je patrné, že odchylka časového průběhu polymerace "B" od žádoucího průběhu, který představuje polymerace "A", se při použití způsobu sledování procesu polymerace podle vynálezu určí již po 2 minutách, zatímco při použití dosavadního způsobu kontroly, založeného na snímání hodnoty teploty a tlaku, se projeví až po 10 i více minutách. Způsob sledování procesu polymerace podle vynálezu tedy umožní včasnější, popřípadě i automatický zásah do nežádoucího vývoje průběhu polymeračního procesu. Ve znázorněném příkladu byl tento zásah - nástřik potřebné dávky stoperu do reaktoru - proveden v čase 8 minut od počátku sledování polymerace.

Způsob průběžného sledování procesu polymerace podle vynálezu je možno kromě včasné indikace nežádoucího průběhu polymerační reakce vinylchloridu, jeho směsí či jiných podobných monomerů využít především také pro vývoj a odzkoušení nových typů polymeračních metod a technologií. Obecně může být použit i pro laboratorní měření relativních hodnot viskozity newtonovských kapalin a absolutních hodnot viskozity newtonovských kapalin.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob průběžného sledování procesu polymerace vinylchloridu, jeho směsí či jiných monomerů, vyznačený tím, že se snímá a vyhodnocuje akustická emise vyzařovaná polymerujícím systémem.

1 list výkresů

$\Delta t \geq 10 \text{ min.}$															
$\Delta t = 2 \text{ min.}$															
Čas /min./	Po- ly- me- race	0	2	4	6 ↓	8	10	12	13	14	15 ↓	16 ↓	17	18	20
Teplota / °C /	A	45,0	46,5	48,0	51,3	53	54	54	54	54	54	54	54	54	54
	B	45,2	46,5	48,2	51,3	53,1	54	54	54	54	54,1	54,2	54,1	54,1	54
Tlak /MPa /	A	0,50	0,64	0,72	0,78	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	B	0,50	0,66	0,73	0,77	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,82	0,82	0,82	0,82
Akustická emise / dB /	A	15	28	38	26	20	21	20	19	20	20	21	20	19	20
	B	16	30	47	58	>60	>60	>60	55	43	27	23	21	20	20

TABULKA 1