

**Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

Anerkannt nach dem Abkommen ueber die gegenseitige Anerkennung von Urheberscheinen und anderen Schutzdokumenten fuer Erfindungen vom 18.12.1976

ISSN 0433-6461

(11)

1599 35Int.Cl.³

3(51) G 01 N 29/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

21)	WP G 01 N/ 2148 32	(22)	24.07.79	(45)	20.04.83
31)	PV5055-78	(32)	01.08.78	(33)	CS

72) DOČEKAL, JIRI;PARMA, LUDVIK;PELANT, IVAN;SLADKÝ, PETR;CS;
 ZDRAŽIL, JOSEF;CS;
 73) NAUČNO-ISSLEDOVATELSKIJ INST. CHIMIČESKOGO OBORUDOVANIJA, BRNO;CS;

89) siehe (31),(33)

54) VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN MESSUNG DER AENDERUNGEN DER RHEOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN VON MONOMEREN WAEHREND DES POLYMERISATIONSPROZESSES

57) Das Verfahren gemäß der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß in das Polymerisationssystem Ultraschall-Longitudinalwellen mit einer Frequenz von 0,02 bis 100 MHz eingeleitet werden und während des Polymerisationsprozesses die Absorption oder die Ausbreitungsgeschwindigkeit der genannten Wellen bei einer oder mehreren Frequenzen des genannten Bereichs aufgenommen und gemessen wird. Der Hauptnutzen dieses Verfahrens besteht in der Möglichkeit, die Änderung der räumlichen rheologischen Eigenschaften (z. B. der komplexen Viskosität) während der Polymerisation systematisch und kontinuierlich zu messen, und ferner in der Möglichkeit, die Bildung örtlicher Kavitationen und der gasförmigen Phase des Monomers zu ermitteln, deren Folge eine Schaumbildung in dem System und die Verstopfung des Rücklaufkühlers durch das Polymer sind. Aufgrund einer Analyse der Meßwerte können die optimalen Kennwerte des Polymerisationsprozesses der einzelnen Monomere festgelegt und die endgültigen Eigenschaften des Polymers vorhergesagt werden. Die kontinuierlich gemessenen Werte des Absorptionskoeffizienten der Ultraschall-Longitudinalwellen können auch als Rückkopplung im Steuerungsprozeß der Polymerisation verwendet werden. Das Verfahren gemäß der Erfindung kann für Polymerisationsprozesse jeder Art angewendet werden, z. B. für die Polymerisation in einer Emulsion, in einer Lösung u. ä.

МКИ³ G O I N

-1-

21 4832

Д о ч е к а л . . . Йиржи, к.т.н., Брно
П а р м а Лудвик, Прага
П е л а н т Иван, к.т.н., Прага
С л а д к и Петр, к.т.н., Прага и
З д р а ж и л Йосеф, Брно

Способ непрерывного измерения изменений реологических свойств мономеров в течение процесса полимеризации

Заявлено: 01. 08. 78

(PV 5055 - 78)

Авторское свидетельство 212 352

Предметом изобретения является способ непрерывного измерения изменений реологических свойств мономеров, например, винилхлорида, в течение процесса полимеризации.

При производстве поливинилхлорида в реакторе с рубашкой и мешалкой, по мере надобности и с обратным холодильником, происходит полимеризация винилхлорида при

температуре 40 - 80° С. В течение процесса полимеризации имеют место изменения температуры, давления, реологических и других физико-химических величин, причем в большинстве случаев непрерывно замеряются и регистрируются значения температуры и давления полимеризирующей системы и температура холодильной воды. Однако, указанные величины дают не полную информацию о ходе процесса полимеризации. Это невыгодно с точки зрения их применения для обратного использования для процесса управления или предсказания и сигнализации начала аварийного состояния, т.е., например, забивания обратного холодильника полимером и т. п. Для получения более полной информации о процессе полимеризации винилхлорида или других мономеров требуется непрерывное измерение изменений реологических свойств в течение процесса полимеризации.

До сих пор известные способы и оборудование для измерения изменений реологических свойств в течение процесса полимеризации основаны преимущественно на отборе проб в разных стадиях процесса полимеризации и на визуальной оценке отобранных проб, или на их обработке с помощью других физико-химических методов измерений.

Невыгодой указанных контрольных способов и оборудования является, в первую очередь, сама необходимость отбирать пробы и подвергать их исследованию. Методы измерений, используемые для анализа отобранных проб и определения изменений реологических свойств системы полимеризации, очень сложные и трудоемкие, в результате чего определение наблюдаемых величин запаздывает, что неблагоприятно сказывается особенно в случае, когда реологические свойства системы полимеризации и отобранной пробы со временем меняются неодинаково. Эти обстоятельства усложняют возможность моментального вмешательства в процесс полимеризации и также

использование для обратного влияния на управление процессом. Существенной невыгодой способов, основанных на отборе проб, является и обстоятельство, что они нуждаются в обслуживающем персонале и зависят от него.

Известны также низкочастотные ультразвуковые измерительные методы и оборудование, которые позволяют непрерывное измерение изменений вязкости системы полимеризации в течение процесса полимеризации и которые работают на принципе замера затухающего колебания металлического волновода в вязкой среде. Невыгодой этих способов измерения и измерительного оборудования является факт, что можно снимать значения вязкости только на небольшом расстоянии от волновода, которое в первом приближении определено обратной величиной коэффициента абсорбции скользящих звуковых волн используемой частоты. Из этого вытекает, что указанное оборудование чувствительно к забиванию поверхности измерительной или передаточной аппаратуры полимером.

Вышеуказанные недостатки устранены у способа непрерывного измерения изменений реологических свойств мономеров в течение процесса полимеризации согласно изобретению, характеризованного тем, что в полимеризирующую систему вводят продольные ультразвуковые волны с частотой 0,02 - 100 Мгц и в течение процесса полимеризации снимают и измеряют абсорбцию или скорость распространения указанных волн на одной или нескольких частотах указанного диапазона.

Измеряемые величины абсорбции и скорости распространения продольных ультразвуковых волн находятся в корреляции с реальной и мнимой слагаемыми комплексной скользящей вязкости. Более того, величина абсорбции и скорости

распространения продольных ультразвуковых волн в зависимости от частоты находится в корреляции со средним значением диаметра и с формой частиц полимеризирующей системы мономер - полимер.

Основные выгоды способа непрерывного измерения изменений реологических свойств полимеризирующих систем в течение процесса полимеризации согласно изобретению заключается в том, что указанный способ позволяет систематично и плавно измерять изменения реологических объемных свойств - комплексную вязкость, средний диаметр и форму частиц полимеризирующей системы - в течение полимеризации и в случае течения системы. Способ согласно изобретению позволяет особенно определить возникновение местных кавитаций и газообразной фазы мономера, последствием которых является пенообразование в системе и забивание обратного холодильника полимером. На основе спектральной зависимости измеряемых величин абсорбции или же скорости распространения продольных ультразвуковых волн можно определить оптимальные параметры процесса полимеризации отдельных мономеров и предсказать окончательные свойства полимера. Значения непрерывно снимаемой величины коэффициента абсорбции продольных ультразвуковых волн можно также использовать для обратного управления процессом полимеризации. Уже при использовании обычных конструкционных материалов способ согласно изобретению позволяет конструировать в соответствии со стандартом ЧГН электроискрово-безопасное и в диапазоне 0,1-500 МПа к давлению стойкое оборудование.

Способ измерения реологических изменений полимеризирующих систем согласно изобретению дальше для более четкого объяснения сущности изобретения подробнее развит на примере использования для непрерывного измерения изменений реологических свойств винилхлорида в течение суспензионной полимеризации:

В полимеризационный реактор посредством соответствующего электронного и ультразвукового оборудования вводятся продольные^{е)} ультразвуковые волны, в самом простом случае в виде квазимонохроматических импульсов, например, с частотой 0,35 Мгц и длине импульса 15 мксек, причем замеряется их затухание и по мере надобности и скорость распространения в полимеризирующем винилхлориде в зависимости от времени полимеризации. Полученные значения абсорбции или скорости распространения продольных ультразвуковых волн сравниваются со значениями, соответствующими примерной полимеризации, или дальше обрабатываются с помощью электронных контуров для использования в целях обратного управления процессом, сигнализации аварийных состояний и т. п.

Измерение и регистрация величин абсорбции и скорости распространения ультразвука проводится с помощью известных методов физической акустики и электроники. Аналогично проводятся измерения с применением другой частоты продольных ультразвуковых волн для идентичного процесса полимеризации, в результате чего получится спектральная зависимость измеряемых величин и оптимальное значение измерительной частоты.

С помощью более сложного электронного и ультразвукового оборудования можно также ввести в полимеризирующую систему продольные ультразвуковые волны в виде видеоимпульсов, которые после прохода полимеризирующей средой снимаются и подвергаются ускоренному спектральному и амплитудному анализу.

Способ согласно изобретению, конечно, можно использовать для измерения изменений объемных реологических свойств других мономеров в течение их полимеризации и

подходит для всех типов полимеризационных процессов, т. е., например, для полимеризации эмульсионных, в растворе или в осадке, стереоспецифичных и частично и блочных.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ непрерывного измерения изменений реологических свойств мономеров в течение процесса полимеризации, отличающийся тем, что в полимеризирующую систему вводятся продольные ультразвуковые волны с частотой 0,02 - 100 Мгц, причем в течение процесса полимеризации снимается и замеряется абсорбция или скорость распространения указанных волн.