

видно, что между этими величинами существует линейная связь (рис. 1, кривые 7–10).

Эффекты, обнаруженные при изучении кинетики термической деструкции ПВХ в среде сложных эфиров, видимо, можно объяснить тем, что при дегидрохлорировании макромолекул полимера в момент отщепления очередной молекулы HCl *in situ* происходит образование комплекса [полимер·HCl], активирующего дегидрохлорирование соседнего винилхлоридного звена макромолекулы ПВХ (известно [5], что хлористый водород не влияет на скорость  $v_c$ , но ускоряет  $v_n$ ). Однако появление у полимерных молекул сольватных оболочек затрудняет образование такого комплекса; в итоге это приводит к падению скорости  $v_n$ , что и является причиной ингибирования сложными ди- и полиэфирами термической деструкции ПВХ.

Таким образом, кинетика деструкции ПВХ как при термической экспозиции полимера в виде разбавленных (1,0–1,5 вес. %) растворов в среде инертных растворителей [1] (хлорированные алифатические и ароматические углеводороды, декалин, бензиловый спирт, циклогексанон и т. п.), так и в присутствии сложноэфирных мономерных и полимерных пластификаторов характеризуется существенно более низкой скоростью реакции, чем при проведении процесса в твердой фазе. Во всех случаях (разбавленные растворы ПВХ в растворителях [1] и концентрированные растворы пластификаторов в ПВХ) эффект обусловлен не химическими факторами, а физическими — сольватацией макромолекул.

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября  
Владимирский химический завод

Поступила в редакцию  
28 IV 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, М. И. Абдуллин, С. А. Аржаков, В. И. Манушин, А. В. Мамыкин, В. А. Крайкин, Высокомолек. соед., А21, 194, 1979.
2. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1979, стр. 38.
3. К. С. Минскер, В. В. Лисицкий, З. Вымазал, М. Колински, Я. Калал, Е. Н. Шварев, И. Б. Котляр, И. И. Горбачевская, И. Г. Самойлова, Пласт. массы, 1976, № 1, 19.
4. К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин, В. В. Лисицкий, Высокомолек. соед., Б18, 54, 1976.
5. К. С. Минскер, В. П. Малинская, М. И. Арцис, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 223, 138, 1975.

УДК 541.64:546.21

#### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПЕРЕПАДА ДАВЛЕНИЙ НА МЕМБРАННЫЙ ПРОЦЕСС ОБОГАЩЕНИЯ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ

Осипов О. А., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С.

Производительность и степень обогащения газового потока по какому-либо компоненту при помощи мембранных аппаратов может быть существенно увеличена при воздействии физических факторов на диффузионный процесс газоразделения, а именно при варировании температуры, перепаде давлений, отношении величины питающего потока к отбираемому газовому потоку.

В настоящей работе на примере обогащения атмосферного воздуха кислородом с использованием асимметричных мембран из поливинилtrimetilsilana изучено влияние вышеназванных физических факторов на эффективность работы газоразделительного аппарата.

Опыты проводили на ранее описанном аппарате [1] с мембранный из поливинилtrimетилсила на с эквивалентной толщиной  $\sim 0,25 \text{ мкм}$ , полезной площадью  $100 \text{ см}^2$  и фактором разделения  $\alpha$  для пары кислород — азот, равным  $3,5 \pm 0,1$ . Перепад давлений составлял 5, 10 и 15 атм, интервал температур  $-5 - +80^\circ$  при отношении потоков  $\varphi$  (отношение обедненного потока к обогащенному) 0,5—14.

На рис. 1 представлены зависимости концентрации кислорода в обогащенном потоке от кратности обмена  $\varphi$  при перепаде давлений  $\Delta p$ , 15 атм в интервале температур  $-5 - +80^\circ$ .

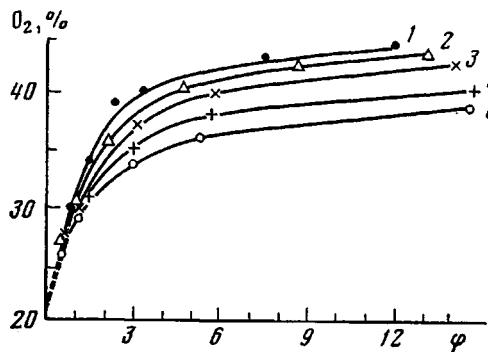


Рис. 1

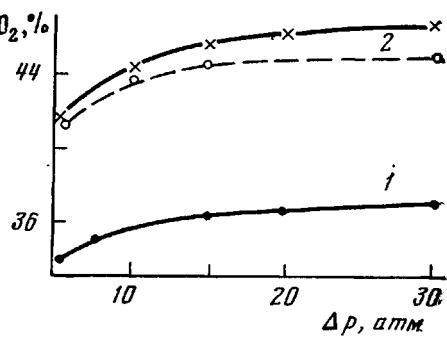


Рис. 2

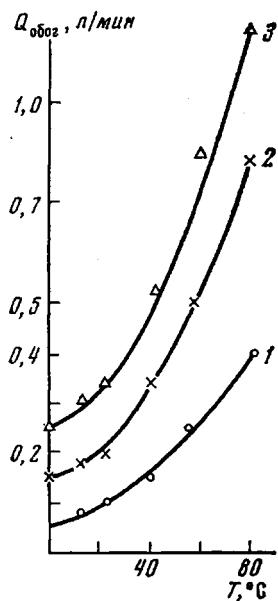


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода в обогащенном потоке от температуры при различных отношениях потоков ( $\Delta p = 15 \text{ атм}$ ): 1 —  $-5$ , 2 —  $22$ , 3 —  $42$ , 4 —  $60$  и 5 —  $80^\circ$

Рис. 2. Зависимость концентрации кислорода в обогащенном потоке от перепада давлений  $\Delta p$  при  $22^\circ$ . Сплошные линии — теоретические кривые, пунктир — экспериментальные данные при  $\alpha = 3,5$

Рис. 3. Зависимость производительности газоразделительного аппарата по обогащенному потоку  $Q_{\text{обог}}$  от температуры при перепадах давлений 5 (1), 10 (2) и 15 атм (3)

Как видно из приведенных данных, увеличение кратности обмена  $\varphi$  приводит к существенному увеличению концентрации кислорода в обогащенном потоке (в данном случае от 25 до 38—45%), а форма экспериментальных кривых не зависит от температуры и носит экспоненциальный характер, причем, в изотермических условиях увеличение  $\varphi > 10$  практически не приводит к дальнейшему увеличению концентрации кислорода. В этих условиях при  $\Delta p = 15 \text{ атм}$  максимальное значение концентрации кислорода в обогащенном потоке составляло 45% при  $-5^\circ$ , а минимальное — 38% при  $80^\circ$ .

Аналогичные эксперименты, проведенные при перепаде давлений  $\Delta p = 5$  и  $10 \text{ atm}$  в том же интервале температур ( $-5 - +80^\circ$ ), показали, что с падением давления концентрация кислорода в обогащенном потоке также падает (таблица).

Зависимость концентрации кислорода в обогащенном потоке от давления при комнатной температуре  $22^\circ$  представлена на рис. 2. Видно, что полученные экспериментальные данные, хотя и несколько ниже расчетных характеристик для  $\alpha=3,5$ , выведенных из формулы Хакинса — Каммермайера [2], однако вполне коррелируют с ними. На этом же рисунке,

**Экспериментальные данные зависимости концентрации кислорода в обогащенном потоке и производительности аппарата от температуры и перепада давлений**

$\Delta P, \text{ atm}$	$T, {}^\circ\text{C}$	Концентрация $O_2$ в обогащенном потоке, %	Производительность по обогащенному потоку, л/мин
5	-5	42,5	0,07
	22	41,5	0,10
	40	38	0,16
	56	37	0,25
	80	34,5	0,40
10	-5	44	0,16
	22	43,5	0,21
	41	41	0,33
	58	39,5	0,52
	80	37	0,78
15	-5	45	0,25
	22	44,5	0,33
	42	42,5	0,53
	60	40,5	0,81
	80	38	1,15

для сравнения, показана расчетная кривая концентрации  $O_2$  от давления для  $\alpha=2,3$ , что соответствует фактору разделения пары кислород — азот полидиметилсилоксановых мембран.

Анализ этих зависимостей показывает, что для  $\alpha=2,3$  и  $\alpha=3,5$  характерно резкое увеличение концентрации кислорода в обогащенном потоке в интервале давлений  $5-15 \text{ atm}$  и, практически, не сказывается при  $\Delta p > 20$ .

Эффективность газоразделительного процесса определяется не только степенью концентрации извлекаемого компонента в обогащенном потоке, но и расходом (иначе — производительностью) газоразделительного аппарата по извлекаемому продукту.

В таблице и на рис. 3 представлены экспериментальные данные зависимости производительности аппарата от температуры и перепада давлений.

Из приведенных данных видно, что производительность газоразделительного аппарата может быть увеличена в 3 и более раз только лишь за счет повышения температуры на  $50-60^\circ$ , что, по-видимому, следует учитывать как один из факторов повышения эффективности газоразделительных устройств.

Таким образом, изученный процесс диффузионного обогащения воздуха кислородом с применением мембран из поливинилtrimетилсилана иллюстрирует широкие возможности физических факторов воздействия на мембранные процессы газопроницаемости. Учет физических факторов воздействия позволяет, на наш взгляд, находить оптимальные, с точки зрения энергозатрат, режимы работы газоразделительных аппаратов для решения

конкретных задач, а также регулировать концентрацию кислорода в обогащенном потоке и производительность газоразделительных устройств в довольно широких пределах.

Институт нефтехимического  
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию  
15 V 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3854804, класс 55-158.
2. *H. E. Huckins, K. Kammermeyer*, Chem. Engng Progr., 49, 180, 1953.

УДК 541(64+24+49):547(46+584)

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ПОЛИ-*N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

*Литманович А. А., Сусь Т. А., Карапутадзе Т. М.,  
Кириш Ю. Э., Написов И. М.*

Известно, что равновесия в реакциях



(матрица — высокомолекулярный полимер; термин «олигомер» условен, и показывает лишь, что его цепи существенно короче цепей матрицы) сильно зависит от степени полимеризации олигомера  $\nu$  [1]. Экспериментальные данные о зависимости устойчивости поликомплексов от длины цепей олигомеров могут дать ценную информацию об относительной устойчивости поликомплексов из разных олигомеров и матриц [1]. Такая информация, в частности, необходима для количественного анализа реакций макромолекулярного замещения, возможность протекания которых была показана в работах [2, 3].

В данной работе изучена зависимость связывания полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот, матриц, с поли-*N*-винилпирролидоном (ПВПД) от его молекулярной массы в интервале  $\bar{M}_n = 600 - 6000$ .

Использовали ПМАК  $\bar{M}_v = 2,6 \cdot 10^5$  и ПАК  $\bar{M}_v = 2 \cdot 10^5$ , полученные радикальной полимеризацией в бензоле при  $60^\circ$  с азо-бис-изо-бутиронитрилом в качестве инициатора. Молекулярные массы ПМАК и ПАК определяли вискозиметрически в 0,0002 н. HCl и 2 н. NaOH соответственно [4, 5]. Методика получения preparативных и аналитических фракций ПВПД в интервале молекулярных масс 600–6000 описана в работе [6].

На рис. 1, 2 приведены зависимости pH и относительного изменения удельной вязкости растворов ПМАК и ПАК от количества добавленного олигомера (ПВПД различных молекулярных масс). Аналогичные зависимости наблюдались ранее [1] в системах ПАК — полиэтиленгликоль (ПЭГ) и ПМАК — ПЭГ. Одновременное понижение  $\eta_{sp}$  и концентрации протонов в растворе следует связать с образованием соответствующих поликомплексов, которое сопровождается компактизацией макромолекул за счет взаимодействия и, как следствие, экранирования гидрофильных групп матрицы и олигомера в поликомплексе. Из рис. 1, 2 следует, что состав поликомплексов отвечает эквимольному соотношению компонентов; это согласуется с данными работ [7, 8].