

режим работы газоразделительного аппарата при $\varphi < 1$ и при больших перепадах давлений.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиеva АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Margis, DRP 17981, Class 12, Aug. 7, 1881.
2. M. Herzog, Pat. USA 307041 (Oct. 21, 1884).
3. W. L. Robb, Ann. N. Y. Acad. Sci., 146, Art. 1, 149, 1968.
4. H. Vasuda, L. Rosengren, J. Appl. Polymer Sci., 14, 2839, 1970.
5. Л. Н. Чекалов, О. Г. Талакин, Обзорная информация, Серия ХМ-6, Москва, ЦИНТИхимнефтемаш, 1976.
6. С. А. Стерн, В сб. Технологические процессы применения мембран, «Мир», 1976.
7. G. Christen, M. Lefort, Pat. USA 3611676, Oct. 12, 1971.
8. B. Jamet, Pat. USA 3854904, Dec. 17, 1974.
9. J. W. Weller, W. A. Steiner, J. Appl. Phys., 21, 279, 1950.
10. Л. Н. Чекалов, О. Г. Талакин, И. Е. Чанина, Экспресс-информация, Серия ХМ-6, 1975, № 4.
11. H. E. Huckins, K. Kommermeyer, Chem. Eng. Progr., 49, 180, 1953.

УДК 541(64+24):536.7:532.77

ВЛИЯНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ ОТ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ НА СОСТАВЫ ФАЗ ДВУХФАЗНОГО РАСТВОРА

Шишов А. К., Френкель С. Я.

Коэффициенты, характеризующие взаимодействие полимеров в растворе, зависят от полидисперсности образцов, которая проявляется и при разделении полимерного раствора на фазы [1]. При расчете бинодалей с учетом гетерогенности образцов по молекулярным массам обычно пре-небрегают влиянием полидисперсности на коэффициенты взаимодействия, что может явиться дополнительной причиной расхождения расчетных и экспериментальных данных. Важно получить численные оценки вносимой таким образом в расчет неточности, которая определяется степенью молекулярно-массовой зависимости коэффициентов взаимодействия, полидисперсностью образцов и областью изменения концентраций полимеров. Расчеты бинодалей при учете зависимости коэффициентов взаимодействия от полидисперсности довольно сложны [2] и ранее не проводились, по крайней мере для раствора нескольких полимеров.

В работе [2] предложены выражения для химических потенциалов компонентов раствора полидисперсных полимеров в общем растворителе при умеренных концентрациях, а также способ расчета равновесного состава двух жидких фаз. Суммарная концентрация g_a полидисперсного полимера a выражается отношением массы полимера к массе растворителя. Взаимодействие i -го, j -го и k -го гомологов полимеров a , b , c с молекулярными массами M_{ai} , M_{bj} и M_{ck} описываются коэффициентами $G_{ai, bj}$, $G_{ai, bj, ck}$ [2]. Членами, содержащими коэффициенты взаимодействия более высокого порядка в выражениях для химических потенциалов, пренебрегаем.

Средние коэффициенты взаимодействия

$$G_{a,b} = \sum_{i,j} G_{ai,bj} w_{ai} w_{bj}$$
$$G_{a,b,c} = \sum_{i,j,k} G_{ai,bj,ck} w_{ai} w_{bj} w_{ck}, \quad (1)$$

где w_{ai} — весовая доля i -го гомолога в образце a , пропорциональны средним осмотическим вириальным коэффициентам раствора смеси полимеров

в выбранной концентрационной шкале

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{1}{v_0} \left[\sum_a \frac{g_a}{M_{na}} + \sum_{a,b} G_{a,b} g_a g_b + 2 \sum_{a,b,c} G_{a,b,c} g_a g_b g_c + \dots \right],$$

где π — осмотическое давление, M_{na} — среднечисленная молекулярная масса полимера a , v_0 — парциальный удельный объем растворителя, T и R — температура и газовая постоянная. В принципе из точных осмотических измерений можно получить $G_{a,b}$ и $G_{a,b,c}$ для данных полимерных образцов. Если положить (при постоянной температуре и давлении ($T, p=\text{const}$))

$$G_{a_i, b_j} = G_{a, b} = \text{const}; \quad G_{a_i, b_j, c_k} = G_{a, b, c} = \text{const}, \quad (2)$$

то расчет бинодалей, спинодалей и критических точек значительно упрощается [2]. Однако мы хотим учсть влияние полидисперсности на коэффициенты взаимодействия, с этой целью использует подход, изложенный в работе [3]. Выразим коэффициенты G_{a_i, b_j} и G_{a_i, b_j, c_k} разных полимерных компонентов через $G_{2(ai)}=G_{a_i, a_i}$, $G_{3(ai)}=G_{a_i, a_i, a_i}$ одинаковых компонентов, задав зависимость $G_{2(ai)}$ и $G_{3(ai)}$ от M_{ai} в аналитической форме. Это можно сделать, опираясь на простые молекулярные модели [3–5] или с помощью произвольных соотношений, содержащих параметры, которые подбираются эмпирически [3]. Положим

$$G_{2(ai)} = \varphi_a M_{ai}^{-\nu_a}; \quad G_{3(ai)} = \psi_a M_{ai}^{\omega_a} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} G_{a_i, b_j} &= \left(\frac{M_{a_i} + M_{b_j}}{2 \sqrt{M_{a_i} M_{b_j}}} \right)^{\delta_{ab}} \sqrt{G_{2(ai)} G_{2(bj)}} \\ G_{a_i, b_j, c_k} &= \left(\frac{M_{a_i} + M_{b_j} + M_{c_k}}{3 \sqrt[3]{M_{a_i} M_{b_j} M_{c_k}}} \right)^{\omega_{abc}} \sqrt[3]{G_{3(ai)} G_{3(bj)} G_{3(ch)}} \end{aligned} \right\}, \quad (4)$$

где φ_a , ψ_a , ν_a , δ_{ab} и ω_{abc} — константы.

Рассмотрим пример расчета состава бифазного раствора трех полидисперсных полимеров при $T, p=\text{const}$. Ниже приведены численные значения констант в уравнении (3).

a	1	2	3
$\varphi_a \cdot 10^3$	20	4	1
$\psi_a \cdot 10^4$	10	6	4
$v_a = \varepsilon_a$	0,20	0,45	0,10

На рис. 1 показаны графики зависимости $G_{2(ai)}$ и $G_{3(ai)}$ от M_{ai} . Пусть $\delta_{ab}=0$, $\omega_{aaa}=-3\varepsilon_a$, $\omega_{abc}=\varepsilon_a+\varepsilon_b+\varepsilon_c$ при $a, b \neq c$. Молекулярно-массовое распределение образцов определим набором пяти пар значений M_{ai} , w_{ai} дискретного биномиального распределения [6] с $M_{wa}=1 \cdot 10^5$, $M_{za}/M_{na}=2$, $M_{za}/M_{wa}=1,5$, $a=1, 2, 3$ (рис. 2). Здесь M_{wa} и M_{za} — средневесовая и z-средняя молекулярная масса образца a . Влияние полидисперсности на величины $G_{a,b}$ и $G_{a,b,c}$ можно охарактеризовать их отношением к коэффициентам взаимодействия $G_{ab}^{(n)}$ и $G_{abc}^{(n)}$ соответствующих гомогенных полимеров, молекулярные массы которых равны среднечисленным молекулярным массам полидисперсных образцов. Ниже приведены значения $G_{a,b}/G_{a,b}^{(n)}$ и $G_{a,b,c}/G_{abc}^{(n)}$, рассчитанные по уравнениям (1), (3) и (4). Отношение $G_{a,b}/G_{ab}^{(n)}$ рассчитано для дискретного (рис. 2) и непрерывного ММР Шульца при $M_{wa}/M_{na}=2$, $M_{za}/M_{wa}=1,5$ ($\delta_{ab}=0$; $v_1=0,20$, $v_2=0,45$, $v_3=0,10$).

ab	11	22	33	12	13	23
$G_{a,b}/G_{a,b}^{(n)}$, для дискретного ММР	0,936	0,950	0,966	0,943	0,951	0,958
То же для ММР Шульца	0,925	0,942	0,960	0,934	0,942	0,951

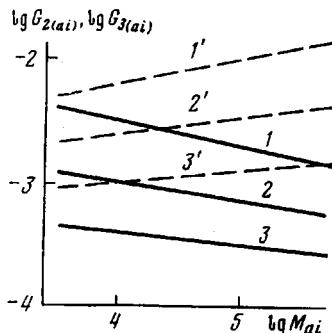


Рис. 1

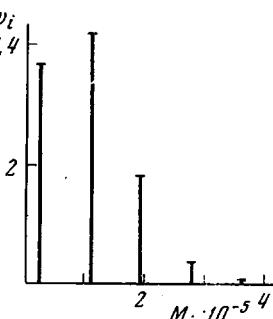


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg G_{2(ai)}$ ($1-3$) и $\lg G_{3(ai)}$ ($1'-3'$) от $\lg M_{ai}$ для гомогенных полимеров 1 ($1, 1'$), 2 ($2, 2'$) и 3 ($3, 3'$)

Рис. 2. Дискретное ММР полимеров, где $i=1, 2, 3, \dots, N$, M_i — молекулярная масса i -го полимерного компонента, w_i — его весовая доля в образце при $N=5$

$M_w = 1 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 2$, $M_z/M_w = 1,5$, $M_i = M_s \cdot (i-1+h)$, $w_i = (N-1)!/(N-i)!(i-1)!l^{i-1} \cdot (1-l)^{N-i}$; $M_s = 84\,822$, $l = 0,22384$ — параметры распределения

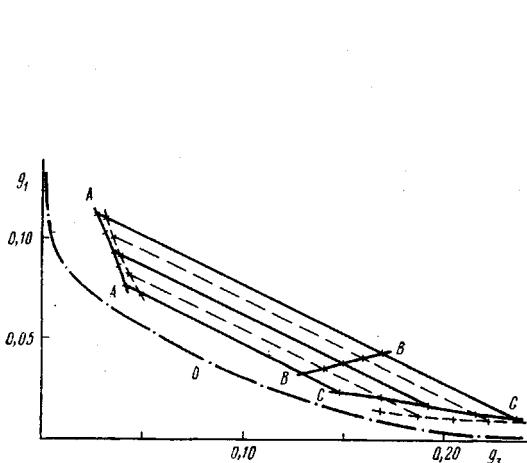


Рис. 3

Рис. 3. Кривая помутнения (штрих-пунктир) и критическая точка O двухфазного раствора полимеров 1 и 3, вычисленные в приближении (2), а также проекции фазовых диаграмм на плоскость $g_2=0$ при $g_1/g_3=0,25$, $g_2=0,004$ в приближении (2) (штриховые) и без него (сплошные линии).

Координаты точки $A(g_1', g_3')$ определяют концентрации полимеров 1 и 3 в первой фазе, $C(g_1'', g_3'')$ — во второй, $B(g_1, g_3)$ — во всей системе в целом. AC — соединительные линии

Рис. 4. Зависимости ρ (1), $A=g_2'/g_2$ (2), $B=g_2''/g_2$ (3), $C=M_{w2}'/M_{w2}$ (4), $D=M_{w2}''/M_{w2}$ (5), $E=(M_{w2}/M_{n2})'/M_{w2}$ (6) и $F=(M_{w2}/M_{n2})''/M_{w2}$ (7) от g_3 при $g_1=-0,25 g_3$ и $g_2=0,004$, рассчитанные в приближении (2) (штриховые) и без него (сплошные линии)

Величины, относящиеся к первой фазе, обогащенной полимером 1, обозначены одним штрихом, ко второй — двумя; ρ — отношение массы первой фазы к массе второй, остальные обозначения см. в тексте

Отношение $G_{a,b,c}/G_{abc}^{(n)}$ рассчитано для дискретного ММР (рис. 2) при $\varepsilon_1=0,20$, $\varepsilon_2=0,15$, $\varepsilon_3=0,10$ ($\omega_{aaa}=-3\varepsilon_a$, $\omega_{abc}=\varepsilon_a+\varepsilon_b+\varepsilon_c$, $a, b \neq c$).

abc	111	222	333	112	122	113	133	223	233	123
$G_{a,b,c}/G_{abc}^{(n)}$	0,953	0,962	0,973	1,128	1,196	1,196	1,153	1,153	1,132	1,174

Отметим, что характер зависимости $G_{a,a}$ и $G_{a,a,a}$, средних коэффициентов взаимодействия молекул, различающихся по степени полимеризации, но химически идентичных, от M_{na} и от полидисперсности соответствует

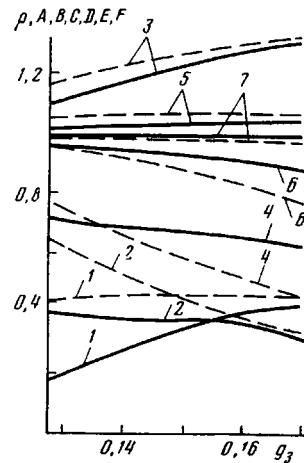


Рис. 4

экспериментальным данным по измерению второго и третьего осмотических вириальных коэффициентов в водных растворах ряда полимеров [7].

Полимеры 1, 2 и 3 попарно не совместимы, т. е. раствор двух из них в определенной области концентраций при T , $p=\text{const}$ разделяется на две фазы, причем первая обогащена одним полимером, вторая — другим [2, 8]. На рис. 3 приведены, в частности, кривая помутнения и критическая точка для пары образцов 1 и 3, рассчитанные в приближении (2). В растворе трех полимеров возможно разделение на большее число фаз. Ограничимся разделением на две фазы: рассмотрим систему, полученную добавлением небольшого количества полимера 2 в двухфазный раствор полимеров 1 и 3. На рис. 3 показаны проекции фрагментов фазовых диаграмм на плоскость $g_2=0$, а на рис. 4 приведены зависимости отношения масс фаз ρ и величин, характеризующих распределение образца 2 между фазами (в том числе и изменение ММР), от g_3 при $g_1=0,25g_3$ и $g_2=0,004$, вычисленные в приближении (2) и без него. Из сравнения результатов видно, что абсолютные расхождения значений не очень большие, хотя их нельзя считать пренебрежимо малыми по сравнению с обычной погрешностью измерений фазового состава; относительные расхождения для некоторых величин довольно велики; различие в значениях ρ — наиболее просто измеряемой величины — быстро возрастает при приближении к области концентраций однофазного раствора.

Таким образом, при расчетах бинодалей без учета влияния полидисперсности на коэффициенты взаимодействия возникает ошибка, которая в ряде случаев может явиться, как показывают полученные численные результаты, существенным источником расхождения расчетных и экспериментальных данных.

Вычисления выполнены на ЭВМ по программам одного из авторов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Koeningsveld, Brit. Polymer J., 7, 435, 1975.
2. A. K. Шишов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A20, 2620, 1978.
3. E. F. Casassa, Polymer, 3, 625, 1962.
4. E. F. Casassa, Pure Appl. Chem., 31, 151, 1972.
5. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular theory of gases and liquids, N. Y., 1954, ch. 3, p. 159.
6. Д. Худсон, Статистика для физиков, «Мир», 1970, стр. 22.
7. H. Vink, Europ. Polymer J., 7, 1411, 1971.
8. П. О. Альбертсон, Разделение клеточных частиц и макромолекул, «Мир», 1974, гл. II и X.

УДК 541.64:542.952.4

АМИДО-ИМИДОЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОТОНИРУЮЩИХ АГЕНТОВ

Шаблыгин М. В., Белоусова Т. А., Ефимова С. Г.,
Никитина О. А., Кравченко Т. В.

Установлено [1], что в ароматических полиамидах, как и в их алифатических аналогах, амидная группировка находится в кето-форме. В этом случае частоты характеристических полос поглощения, связанных с валентными колебаниями C=O- и N—H-групп, которые возмущены водородной связью, находятся в области 1650—1680 см^{-1} (амид I) и 3300—3340 см^{-1} (амид A). Для этих полос поглощения характерна σ -поляризация, что означает преимущественно перпендикулярное расположение этих связей относительно оси макромолекулы. Настоящая работа посвящена изуче-