

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО РЕЖИМА
РАБОТЫ АСИММЕТРИЧНОЙ МЕМБРАНЫ
ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛНА**

Агеев Е. П., Вершубский А. В.

В работе [1] приведены экспериментальные данные, а в работах [2, 3] предложен механизм работы асимметричной мембраны из поливинилтриметилсилана, включающий образование под действием растворов ПАВ осциллирующих микропор и, как следствие, в колебаниях концентрации и потока через мембрану. Нестационарный перенос вещества через полимерную мембрану в условиях ее структурной неустойчивости математически можно описать системой безразмерных дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial \tilde{t}} = U \left[1 - \left(\frac{c}{c_s} \right)^n \right] (1 - \tilde{a}) - \chi c (1 - \tilde{a}) - \kappa \tilde{a} c \\ \frac{\partial \tilde{a}}{\partial \tilde{t}} = -\theta \tilde{a} \left(\tilde{a}^2 - \tilde{a} + \frac{c_{\max} - c}{4(c_{\max} - c_{\min})} \right), \end{cases} \quad (1)$$

где c и c_s — текущее и равновесное значения концентрации ПАВ; c_{\max} и c_{\min} — критические концентрации, при которых начинают открываться и закрываться поры; n — показатель, характеризующий скорость насыщения мембранные пенетрантом; U, χ, κ — единичные сорбционный, диффузионный и стоковый потоки соответственно; \tilde{t} — время, измеренное в масштабе периода колебания; \tilde{a} — пористость, отнесенная к своему максимальному значению, которое реализуется при $c=c_{\max}$; θ — безразмерная константа скорости структурных перестроек, представляющая собой период колебаний, измеренный в масштабе времени затухания малых возмущений величины пористости при фиксированной концентрации [3].

Первое уравнение системы (1) является уравнением баланса интенсивной величины — концентрации с учетом сорбционного, диффузионного и стокового потока по порам. Второе уравнение через экстенсивную величину (пористость) отражает изменение структуры полимера во времени.

На рис. 1 приведен фазовый портрет модели, представляющий совокупность стационарных точек уравнений системы (1) в пространстве состояний. Из анализа устойчивости второго уравнения следует, что участки CE и OA являются устойчивыми ветвями, а CA — неустойчивой ветвию решения. Как видно, при этом возможны три ситуации.

1. Стационарное решение (нуль-изоклина) первого уравнения системы (1) (на рисунке кривая I') пересекает устойчивую ветвь CE нуль-изоклины второго уравнения. Тогда решение системы дифференциальных уравнений будет устойчивым, т. е. описывать стационарное состояние с постоянной (устойчивой) пористостью.

2. Нуль-изоклина первого уравнения системы (1) (на рисунке кривая I'') пересекает устойчивую ветвь OA нуль-изоклины второго уравнения. В таком случае решение системы дифференциальных уравнений также будет устойчивым, но будет описывать стационарное состояние в отсутствие пористости.

3. Нуль-изоклина первого уравнения системы (1) пересекает неустойчивую ветвь изоклины второго уравнения. Тогда стационарное состояние будет неустойчивым, а решение системы вследствие эволюции будет переходить на устойчивые ветви. Следовательно, в фазовом пространстве образуется изолированная замкнутая траектория или предельный цикл, приводящий к периодическим изменениям пористости от $\tilde{a}=0$ до $\tilde{a}=1$ и ко-

лебаниям концентрации ПАВ от c_{\max} до c_{\min} . Для осциллирующего режима работы мембранные необходимо, чтобы выполнялась система неравенств¹

$$\begin{cases} U \left[1 - \left(\frac{c_{\max}}{c_s} \right)^n \right] > \chi c_{\max} \\ U \left[1 - \left(\frac{c_{\min}}{c_s} \right)^n \right] < \chi c_{\min} + \kappa c_{\min}, \end{cases} \quad (2)$$

в противном случае концентрация ПАВ не достигнет критических c_{\max} или c_{\min} и будут наблюдаться устойчивые режимы.

Динамику возникновения и коллапса микропор определяет величина 0, характеризующая скорость структурных перестроек. Расчет системы дифференциальных уравнений (1) проводили на ЭВМ ЕС-1045, используя

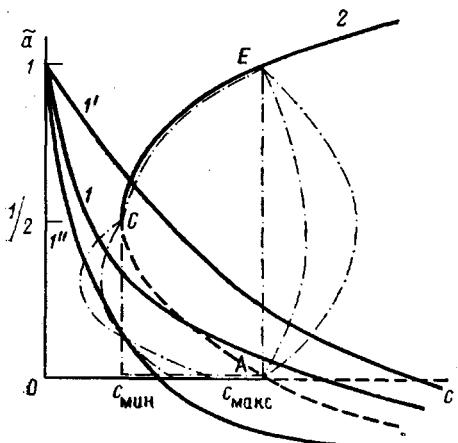


Рис. 1

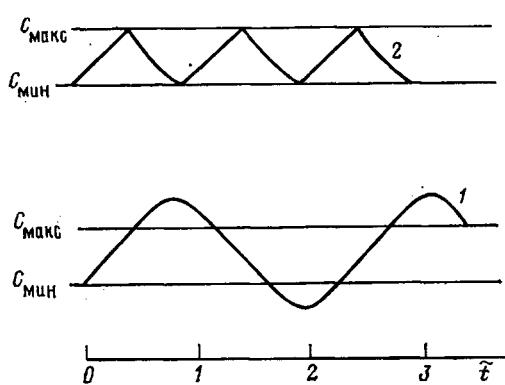


Рис. 2

Рис. 1. Фазовый портрет модели. Штрихпунктирными линиями обозначены траектории предельных циклов. 1, 1', 1'' – нуль-изоклины первого уравнения (1), которые приведены при условии $(c/c_s)^n \ll 1$

Рис. 2. Форма колебаний концентрации ПАВ в зависимости от безразмерного времени \tilde{t} при значениях константы $\theta=10^2$ (1) и 10^5 (2)

метод Рунге – Кутта [4]. Параметр θ варьировали в интервале от 10^5 до 10^2 при постоянной стационарной концентрации $\bar{c}=0,5$ и амплитуде осцилляций $\Delta c=0,1$. Результаты расчета в частном случае отсутствия диффузии ($\chi=0$) и значениях параметров $U=0,2$; $\kappa=0,73$ представлены на рис. 2. Из полученных данных следует, что зарождение и гибель микропор можно считать мгновенными по сравнению с динамикой колебаний концентрации ПАВ лишь при $\theta \geq 10^5$. Уменьшение величины θ ведет к возрастанию амплитуды колебаний, увеличению периода, а также времени существования микропор в неустойчивой области, что приводит к появлению в мемbrane концентраций ПАВ, все более выходящих за пределы интервала критических $\Delta c=c_{\min}-c_{\max}$. Из рис. 2 следует, что в устойчивой области $c_{\min} < c < c_{\max}$ динамика пор и поведение концентрации не зависят от величины θ . Поведение системы изменяется лишь за счет неустойчивых областей. Следовательно, рост периода колебаний при уменьшении θ определяется исключительно увеличением времени структурных перестроек.

¹ При записи системы неравенств (2) учтено, что значение \bar{a}_{\min} , реализующееся при $c=c_{\min}$, равно $1/2$.

Вернемся к рис. 1, на котором изображен фазовый портрет модели. На нем приведено несколько траекторий предельных циклов при различающихся значениях θ . Более искривленные траектории соответствуют меньшим величинам θ , и по ним вследствие увеличения периода изображающая точка движется с меньшей скоростью. Поэтому в мемbrane разность достигаемых концентраций ПАВ выходит за пределы $\Delta c = c_{\max} - c_{\min}$ тем больше, чем меньше θ . Это открывает принципиальную возможность реализации процесса мембранныго разделения с периодическим получением компонентов высокой концентрации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агеев Е. П., Секачева Н. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985, Т. 27, № 3. С. 163.
2. Агеев Е. П. // Тез. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолекулярным соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 155.
3. Агеев Е. П., Вершубский А. В., Михайлов А. С. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по вопросам самоорганизации в физических, химических и биологических системах. (Синергетика-86). Кишинев, 1986. С. 84.
4. Березин И. С., Жидков Н. П. Методы вычислений. Т. 2. М., 1966. С. 286.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23.VI.1986

УДК 541.64:547.345

ОЛИГОДИЕНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КРЕМНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА *цис*-ПОЛИПЕНТЕНАМЕРА

Смирнов С. А., Орешкин И. А.

В работе [1] впервые была предложена каталитическая система WCl_6 – тетрааллилсилик для получения *цис*-полипентенамера – каучука с уникальной морозостойкостью.

Нами исследована возможность применения в качестве компонента каталитической системы других алкенильных производных кремния. Была использована реакция сочетания $SiCl_4$ с олигодиенильными соединениями лития, полученными присоединением бутадиена или изопрена к *n*-бутиллитию. Поскольку двойные связи олигодиенильных групп могут участвовать в реакции метатезиса, снижая ММ образующегося полипентенамера, необходимо, чтобы длина указанных групп была минимальной. Поэтому требовалось обеспечить максимально возможную фронтальность присоединения диена.

Взаимодействие бутиллита с бутадиеном или изопреном проводили при мольном отношении 1,05 : 1 в течение 15 мин при пониженной температуре (от 0 до -30°) в среде гексан – ТГФ. Раствор $SiCl_4$ в эфире вводили из расчета $Cl/Li=1$, к продуктам реакции добавляли воду, отделяли и сушили органический слой, летучие компоненты удаляли в вакууме. Концентрацию кремнийорганического соединения рассчитывали, исходя из количества взятого $SiCl_4$. По данным элементного анализа соединения, синтезированные из *n*- C_4H_9Li , C_4H_8 и $SiCl_4$ содержали: C – 77,97–78,63%, H – 11,92–12,12%, Si – 5,94–6,36%, что соответствует формуле $C_{32}H_{60}Si$.

Полимеризацию циклопентена на системе WCl_6 – олигодиенильные производные кремния проводили следующим образом. К мономеру добавляли толуольный раствор WCl_6 , выдерживали 15 мин при 20° , охлаждали до -30° и вводили раствор кремнийорганического соединения в толуоле. Концентрация циклопентена составляла 6–8 моль/л (50–70 об. %), температура полимеризации -30° . Все полученные полимеры содержали, по данным ИК-спектроскопии, более 90% *цис*-звеньев.