

в этаноле и определены скорость инициирования ($9,8 \cdot 10^{-4}$ моль/м³) и величина отношения $k_p/k_0^{0,5}$ при 333 К (таблица).

Таким образом, полученные кинетические данные свидетельствуют о большей реакционной способности соединения I в радикальной полимеризации по сравнению с соединением II и меньшей по отношению к 1-винилпиразолу. Величина отношения $k_p/k_0^{0,5}$ для соединения I в 5,5 раза меньше, чем для 1-винилпиразола. Скорость полимеризации соединения I при 353 К почти на порядок выше скорости полимеризации соединения II. Низкая реакционная способность соединения II в радикальной полимеризации, очевидно, связана с меньшей полярностью двойной связи в винильной группе этого соединения по сравнению с соединением I вследствие уменьшения динамического сопряжения π -электронных систем винильной группы и гетероцикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hopff H., Perlstein P. // Makromolek. Chem. 1969. B. 125. S. 247.
2. Преображенский С. А. М., 1979. 6 с.–Деп. в ВИНИТИ 26.06.79, № 2841/70 // РЖХим. 1979. № 19. С. 119.
3. Михантьев Б. И., Шаталов Г. В., Преображенский С. А., Позина Е. Н. А. с. 819121 СССР // Б. И. 1981. № 13. С. 99.
4. Шаталов Г. В., Позина Е. Н., Михантьев Б. И., Преображенский С. А., Воищева О. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2544.
5. Скушникова А. И., Скворцова Г. Г. // Тез. докл. XXII Конф. по высокомолек. соед. Черноголовка, 1985. С. 49.
6. Скворцова Г. Г., Домнина Е. С., Шестова Л. А., Воронов В. К., Кейко В. В. // Химия гетероцикл. соед. 1976. № 9. С. 1247.
7. Кириш Ю. Э., Кокорин А. И., Карапутадзе Т. М., Казарин Л. А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 6. С. 444.
8. Bamford C. H., Schofield E. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 1. Р. 4.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
1.II.1987

УДК 541.64:592.5

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕСТАЦИОНАРНЫХ И СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ

Агеев Е. П., Вершубский А. В.

В работах [1, 2] описан механизм действия полимерной мембраны, состоящий в образовании под действием растворов ПАВ осциллирующих микропор и, как следствие, в колебаниях концентрации и потока через мембрану. В работе [3] предложена математическая модель процесса, приводящая к системе нелинейных дифференциальных уравнений, которая качественно описывает нестационарный перенос вещества через полимерную мембрану в условиях ее структурной неустойчивости.

Однако реальные процессы могут выходить за область применимости данной системы уравнений. Дело в том, что выведенная система может описывать только коллапсирующие поры, в то время как в некоторых случаях не исключено возникновение мерцающих пор, т. е. не исчезающих совсем, а только периодически меняющих свой размер. Кроме того, возможно существование особых режимов работы мембраны, которые не учитываются выведенной системой уравнений.

В связи со сказанным выше была предложена более общая и более строгая по сравнению с работой [3] система дифференциальных уравнений

$$\dot{c} = \gamma [1 - (c/c_s)^n] (a_{\max} - a) + \eta (c_{0s} - c) (S - a_{\max}) - \beta c (a_{\max} - a) - \alpha a c \quad (1)$$

$$\dot{a} = -k (a - a_0) \left[a^2 - (a_{\max} + a_0) a + \frac{(a_{\max} - a_0)^2}{4} \frac{c_{\max} - c}{c_{\max} - c_{\min}} + a_{\max} a_0 \right],$$

где c и a — текущая концентрация ПАВ в мембране и пористость; c_s и c_{0s} — концентрации насыщения мембранны и полной компенсации стационарных частей сорбционного и диффузионного потоков; c_{\max} , c_{\min} —

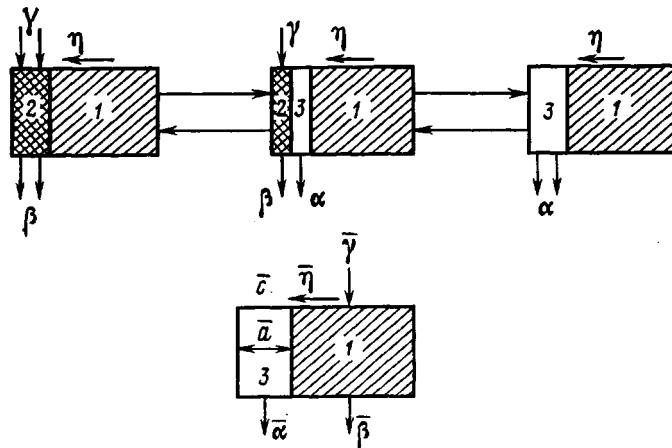


Рис. 1. Качественная иллюстрация конкуренции отдельных видов потоков при различных структурных состояниях полимера: 1 — стационарная часть поверхности, 2 — нестационарная часть поверхности, 3 — образующиеся микропоры. Стрелками с обозначением единичных потоков показано, через какие области мембранны идут соответствующие потоки

критические концентрации, при которых пористость переходит в максимальное или минимальное устойчивое значение соответственно; a_{\max} и a_0 — максимальное и минимальное устойчивое значение пористости; n — показатель, характеризующий скорость насыщения мембранны; α , β , γ , η — единичные стоковый, диффузионный, сорбционный и компенсационный¹ потоки соответственно; k — константа, характеризующая динамику изменения размеров микропор; S — площадь мембранны.

Уравнение баланса концентрации системы (1) состоит из четырех членов, имеющих смысл потоков. Два из них дают положительный вклад в баланс концентрации в мембрани, два — отрицательный. На рис. 1 показана конкуренция отдельных видов потоков при различных структурных состояниях полимера. Рис. 2 демонстрирует качественное соотношение величин отдельных потоков в зависимости от текущего значения концентрации ПАВ. Конкуренция этих потоков приводит к различным типам стационарных и нестационарных режимов работы мембранны.

Условие возникновения осциллирующих режимов определяется систем-

¹ Введение компенсационного потока η — искусственный прием, позволяющий математически рассматривать баланс потоков, используя в уравнениях только осциллирующую часть поверхности.

мой неравенств

$$\gamma \left[1 - \left(\frac{c_{\max}}{c_s} \right)^n \right] + \eta (c_{0s} - c_{\max}) \frac{S - a_{\max}}{a_{\max} - a_0} > \beta c_{\max} + \alpha c_{\max} \frac{a_0}{a_{\max} - a_0} \quad (2)$$

$$\gamma \left[1 - \left(\frac{c_{\min}}{c_s} \right)^n \right] + 2\eta (c_{0s} - c_{\min}) \frac{S - a_{\max}}{a_{\max} - a_0} < \beta c_{\min} + \alpha c_{\min} \frac{a_{\max} + a_0}{a_{\max} - a_0}$$

Система (1) может описывать различные типы осцилляций пористости с амплитудой, определяемой интервалом $\Delta a = a_{\max} - a_0$. В частных случаях $\Delta a > a_0 > 0$ получим режим мерцающих пор, а при $a_0 = 0$ — колапсирующие поры, при этом второе уравнение (1) вырождается в соответствующее уравнение выведенной ранее системы [3]. В случае фликирующих пор², определяемых условием $\Delta a \ll a_0$, можно наблюдать колебательный режим лишь одной концентрации; поток через мембрану при этом будет стационарным. Режимы фликирующих пор являются промежуточными между

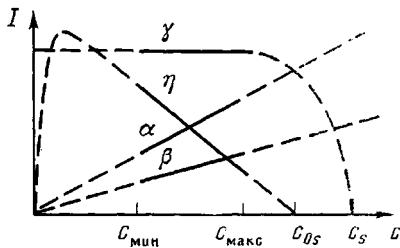


Рис. 2. Характерный вид зависимости величины отдельных видов потоков от текущего значения концентрации ПАВ. Вне области существования осцилляций величины потоков обозначены штриховыми линиями

слабомерцающей пористостью и установившимися стационарными режимами работы мембранны и проявляются, когда дисперсная структура стабилизирована, а изменение гидрофильтрности поверхности, вызывающее осцилляции концентрации, происходит не за счет обменной сорбции из объема поры, а в результате диффузии из толщи полимера.

Кроме стационарных режимов, получающихся при нарушении какого-либо из неравенств (2), может реализовываться также особый режим, при котором независимо от значения c в мемbrane устойчиво могут существовать поры только одного размера \bar{a} , например за счет очень малой амплитуды осцилляций пористости $a_{\max} \approx a_0 \approx \bar{a}$. Такой режим имеет место при прохождении через мембрану бинарного раствора, оба компонента которого обладают поверхностно-активными свойствами. Тогда обменная сорбция на поверхности микропор практически не приведет к изменению поверхностной энергии на границе полимер — жидкость, т. е. будут отсутствовать причины, регулирующие размеры пор и порождающие осцилляции концентрации. В этом случае второе уравнение системы (1) вырождается в $\dot{a} = -k(a - \bar{a})^3$. На фазовой плоскости (о фазовой плоскости и фазовом портрете модели см. в работе [3], рис. 1) для такого режима существует только единственное устойчивое стационарное решение. Таким образом, какая бы точка на фазовой плоскости не соответствовала начальному состоянию системы, она с течением времени всегда будет эволюционировать к единственному стационарному состоянию с координатами³ (\bar{c}, \bar{a}). Скорость эволюции будет определяться величиной k , которая в данном случае определяет не динамику изменения размеров микропор, а скорость релаксации системы к конечному состоянию.

Для рассмотренного режима на рис. 1 также показана конкуренция стационарных потоков через мембрану. Здесь компенсационный поток $\bar{\eta}$

² От английского the flickering pores.

³ В частном случае $\bar{a} = S$ вырожденные уравнения системы (1) описывают кинетику растворения структурно неустойчивой мембрани при пропускании через нее жидкости, являющейся одновременно ПАВ и растворителем. При этом параметр k будет не константой, а сложной функцией концентрации.

не является необходимым, так как его можно выразить через стационарные сорбционный и диффузионный потоки.

В заключение отметим, что предложенная математическая модель способствует более глубокому пониманию внутренних процессов, происходящих в кинетических и статических режимах работы полимерных разделительных мембран, структура которых релаксирует в процессе их эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агеев Е. П., Вершубский А. В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1903.
2. Агеев Е. П., Вершубский А. В. // Тез. докл. IV Всесоюз конф. по мембранным методам разделения смесей. М., 1987. Т. 2. С. 66.
3. Агеев Е. П., Вершубский А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 344.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13.II.1987

УДК 541.64:543.422.23

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОЛИГОДИЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОПЕРОКСИДНОГО ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПО ДАННЫМ ЯМР ^{13}C

Попова В. В., Волынец В. В., Кошель Н. А.,
Туров Б. С., Яблонский О. П.

Известно, что способность к эпоксидированию диеновых каучуков существенно зависит от природы мономерного звена и микроструктуры полимерной цепи [1]. Наиболее глубоко и селективно эпоксируются 1,4-олигодиены [2, 3] вследствие более высокой активности «внутренних» двойных связей (1,4-присоединение) по сравнению с «внешними» (1,2-присоединение) [2, 3, 5]. Литературные данные по реакционной способности 1,4-цик- и 1,4-транс-ненасыщенных звеньев весьма неоднозначны [3, 4, 6, 7].

Цель настоящей работы — исследование реакционной способности бутадиеновых и пентадиеновых звеньев олигодиенов в процессе гидропероксидного эпоксидирования.

В качестве объектов исследования использовали низкомолекулярный сополимер бутадиена и пентадиена-1,3 с близкими к эквимольному соотношению мономерных звеньев в цепи (промышленный каучук СКДП-Н) [8], низкомолекулярные сополимеры бутадиена с пентадиеном-1,3 (СБП-1 и СБП-2) с различным относительным содержанием мономерных звеньев, олигопентадиен-1,3 (ОП) и олигобутадиенол (каучук ОРД)¹. Все олигомеры получены радикальной полимеризацией с использованием в качестве инициаторов гидропероксида изопропилбензола (СКДП-Н, СБП, ОП) и пероксида водорода (ОРД) и имели $M_n = 1700, 8000-3000, 2000$ и 2700 соответственно.

Реакцию эпоксидирования проводили при 393 К в стеклянных ампулах объемом 20–50 мл. В ампулы загружали расчетные количества олигодиена, растворителя толуола, катализатора бис-(ацетилацетоната)диоксомолибдена ($\text{MoO}_2(\text{AcAc})_2$), полученного по методике [9], и гидропероксида трет-бутила (ГПТБ) с содержанием основного вещества 99 %. Ампулы с реакционной массой помещали в ультратермостат, температуру в котором поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$. Реакцию контролировали по убыли ГПТБ, определяемой иодометрически [10], и накоплению эпоксидных групп (ЭГ), анализируемым неводным титрованием бромистоводородной кислотой [11]. Эпоксидированный каучук из реакционной массы выделяли в виде кубового остатка в пленочном испарителе при 393 К и остаточном давлении 20–26 гПа.

¹ Авторы благодарят В. А. Лысанова, Б. К. Басова, предоставивших образцы олигодиенов, В. К. Грищенко за образец каучука ОРД.