

оставляли на 2 ч при непрерывном перемешивании, затем разбавляли до 7,5 мл МП и добавляли циклизующую смесь, состоящую из 0,25 мл сухого пиридина, 0,29 мл уксусного ангидрида и 1 мл МП. На следующий день содержимое колбы высаждали в воду, осадок полимера отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход 0,3 г,  $\eta_{in}=0,5$  дL/g (ТХЭ; 0,5%; 25°). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 1790, 1730 (C=O имидного цикла). Аналогичным образом получены ПИ-2 и ПИ-3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simenesku C. I., Grigoras M. // Acad. Repub. Soc. Rom. Met. Sect. Stiint. 1984. V. 7. № 1. P. 51.
2. Праведников А. Н., Котов Б. В., Пебалк Д. В. // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Колотыркина Я. М. М., 1987. С. 165.
3. Бессонов М. И., Котов М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л., 1983.
4. Капустин Г. В., Тилька В. Ж., Берендейев В. И., Мостовой Р. М., Нейланд О. Я., Котов Б. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С 653.
5. Dine-Hart R. A., Wright W. W. // Makromolek. Chem. 1971. B. 143. S. 189.
6. Vinogradova S. V., Vygodaskij J. S., Korsak V. V., Spirina T. N. // Acta Polymerica. 1979. B. 30. № 1. S. 3.
7. Harris F. W., Feld W. A., Lanier L. H. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1976. V. 17. № 2. P. 353.
8. Клар Э. Полициклические углеводороды. Т. 1. М., 1971. С. 280.
9. Берлин А. Я., Шерле С. М., Серебрянникова Т. А. // Журн. общ. хим. 1948. Т. 19. С. 759.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
26.06.90

УДК 541.64:532.72

© 1991 г. Е. П. Агеев, А. В. Вершубский

#### ВЛИЯНИЕ ПОТОКА ВТОРОГО КОМПОНЕНТА НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ И СТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ РАБОТЫ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ

Рассмотрена математическая модель переноса вещества через полимерные мембранны с учетом различающейся проницаемости активного и неактивного компонентов. Качественно исследованы случаи преимущественной проницаемости одного из компонентов по каждому из каналов трансмембранных переноса. Приведены аналитически рассчитанные формулы для устанавливающейся стационарной концентрации в рассмотренных случаях.

В процессе испарения бинарных растворов низкомолекулярных ПАВ через асимметричную мембрану из юливинилтриметилсилана (ПВТМС) были обнаружены автоколебания проницаемости и селективности [1]. Предложен механизм процесса [2], заключающийся в периодическом возникновении и коллапсе микропор в активном слое ПВТМС. Источником энергии, расходующейся на реализацию структурных перестроек, являются внутренние растягивающие напряжения в мембране, связанные с наличием неравновесных конформаций макромолекул. С ростом концентрации ПАВ происходит снижение поверхностной энергии на границе полимер – раствор до критической величины  $\sigma_{cr}$ , при которой имеющиеся напряжения локально превышают прочность материала, что приводит к образованию микропор. Хотя ПВТМС – гидрофобный полимер, поверх-

ность возникающих микропор будет гидрофилизована ориентацией адсорбированных молекул ПАВ гидрофильной частью в объем поры. Это способствует преимущественному переносу через мембрану второго (поверхностно-инактивного) компонента и возрастанию потока в целом. Повышенная концентрация второго компонента в порах вызывает десорбцию ПАВ, а следовательно, и увеличение  $\sigma_{SL}$ . В результате, может реализовываться условие потери устойчивости дисперсной структуры  $\sigma_{SL} < \sigma_{SL}^*$  и поры будут коллапсировать. Коллапс микропор приводит систему в начальное структурное состояние, но с частично отрелаксированными напряжениями, и процесс повторяется.

В работе [2] была разработана математическая модель процесса, в которой рассматривали проницаемость только активного компонента. Второй компонент учитывали в уравнениях лишь неявно через мольную долю активного компонента<sup>1</sup>. При этом естественно полагали, что проницаемость обоих компонентов по различным каналам трансмембранный переноса одинакова. При таком подходе неактивный компонент качественно не влиял на картину процесса, так как приводил лишь к поправке в трансмембранные и сорбционные потоки (в частности, завышал единичные потоки по порам и непористой структуре).

Как следует из физической картины процесса, проницаемость обоих компонентов может существенно различаться. Более того, активный и неактивный компоненты преимущественно транспортируются по разным каналам трансмембранный переноса.

Цель данной работы состоит в учете явным образом потока второго компонента в математической модели. Для этого в уравнение концентрации активного компонента системы [2] введем дополнительные члены, отражающие потоки второго компонента

$$\dot{c} = \bar{U} - \chi c(1-\tilde{a}) + \chi'(1-c)(1-\tilde{a}) - \kappa c \tilde{a} + \kappa'(1-c)\tilde{a}, \quad (1)$$

где  $\bar{U} = U - U'$  – эффективный сорбционный поток;  $\kappa$ ,  $\kappa'$ ,  $\chi$ ,  $\chi'$  – единичные трансмембранные потоки по порам и непористой структуре соответственно, а потоки со штрихами относятся к неактивному компоненту;  $\tilde{a}$  – суммарная площадь пор, отнесенная к своему максимальному значению, которое реализуется при  $c = c_{\max}$ .

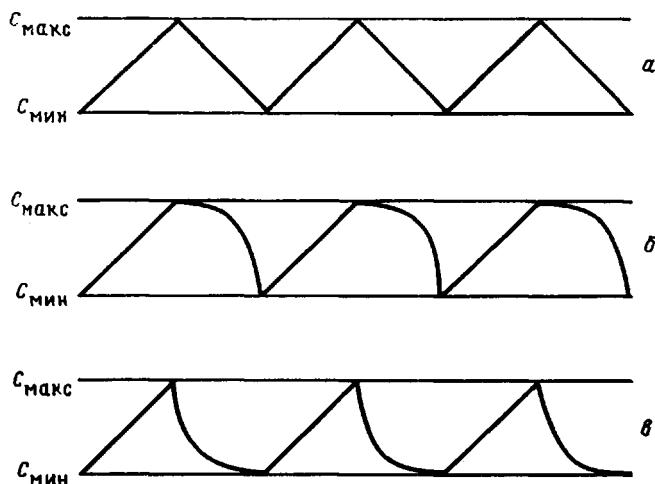
Поскольку по непористой структуре преимущественно транспортируется активный компонент [1],  $\chi' \ll \chi$ . В некоторых случаях, например, в неводных системах, единственным каналом проникновения неактивного компонента через мембрану является поток по порам, т. е. диффузионный канал переноса практически отсутствует ( $\chi' \rightarrow 0$ ). Таким образом, в уравнении (1) можно пренебречь членом потока второго компонента по непористой структуре  $\chi'(1-c)(1-\tilde{a})$  вследствие его малости.

Рассмотрим случай  $\kappa' > \kappa$ , который полностью соответствует физической картине процесса [1], так как по порам преимущественно транспортируется неактивный компонент. При этом диффузионным потоком активного компонента можно пренебречь, поскольку  $\kappa$  всегда больше  $\chi$  [4]. Тогда как следует из качественного анализа (1), устанавливается стационарный режим с максимально открытыми порами при стационарной концентрации в районе значения  $c_{\max}$ . Условие существования данного режима определяется неравенством

$$\bar{U} + \kappa'(1-c_{\max}) \geq \kappa c_{\max} \quad (2)$$

Если  $c_{\max} > 0,5$ , то возможно существование колебательного режима, однако форма колебаний концентрации будет искривлена по сравнению с исходной в случае  $\kappa = \kappa'$ . При этом поры в течение полупериода преимущественно находятся вблизи максимального размера (рисунок). При

<sup>1</sup> Аналогичный подход был применен и при разработке математического описания проницаемости кристаллизующихся полимерных мембран [3].



Форма колебаний концентрации активного компонента при различных соотношениях потоков:  $a - \chi = \chi'$ ,  $\chi = \chi' \rightarrow 0$ ;  $b - \chi' > \chi$ ,  $\chi' = 0$ ,  $c_{\max} > 0,5$ ;  $c - \chi' \neq \chi$ ,  $\chi' = 0$ ,  $c_{\min} \ll 0,5$ . Концентрациям  $c \geq c_{\max}$  соответствуют максимально открытые поры ( $\bar{a}=1$ ), концентрациям  $c=c_{\min}$  – минимально открытые поры ( $\bar{a}=0,5$ ) [1, 2]

$\chi' \gg \chi$  дифференциальное уравнение концентрации (1) выглядит как

$$\dot{c} = \bar{U} - \chi c (1 - \bar{a}) + \chi' (1 - c) \bar{a} \quad (3)$$

и принципиально не может описывать колебаний в силу преобладания положительных членов. Тогда, согласно выражению (3), возможно установление двух типов стационарных режимов: с максимально открытыми порами в области  $c > c_{\max}$ , либо, если диффузионный поток существует, с непористой структурой в области  $c < c_{\max}$ .

Если  $\chi' \ll \chi$ , то качественная картина осцилляций будет соответствовать модели без учета второго компонента, исследованной ранее, но, возможно, с некоторыми возмущениями, вносимыми увеличенным сорбционным потоком.

В общем случае различающейся проницаемости обоих компонентов условие возникновения колебаний определяется системой неравенств<sup>2</sup>

$$\begin{cases} \chi < \bar{U} c_{\max}^{-1} \\ \chi + \chi' > 2\bar{U} c_{\min}^{-1} + \chi' (c_{\min}^{-1} - 1) \end{cases} \quad (4)$$

Для качественного характера осцилляций существенно значение критической концентрации  $c_{\min}$ . Если  $c_{\min} \geq 0,5$ , то кривые мало зависят от учета второго компонента и тем меньше, чем больше  $c_{\min}$ . Если  $c_{\min} < 0,5$ , тогда учет второго компонента приводит к искривлению формы колебаний аналогично случаю большой трансмембранный диффузии (рисунок настоящей работы и рис. 1 работы [4]), а при  $\chi' > \chi$  вследствие нивелирования конкуренции потоков по порам возможен даже срыв колебаний и установление стационарного режима в районе значения  $c_{\min}$ .

В заключение проведем аналитический расчет стационарных режимов, обсуждаемых в данной работе. В случае  $\chi' > \chi$ , учитывая при  $c > c_{\max}$   $\bar{a} = 1$  (т. е. поры открыты максимально) и приравнивая к нулю уравнение (1), после преобразований получим формулу для стационарной концен-

<sup>2</sup> При записи системы неравенств (4) учтено, что значение  $\bar{a}_{\min}$ , реализующееся при  $c = c_{\min}$ , равно 1/2 [2].

трации

$$\bar{c} = \frac{\bar{U} + \chi'}{\chi + \chi'} \quad (5)$$

Если  $\bar{c}$  близка к концентрации насыщения  $c_s$  [2], то сорбионный поток представляется в виде  $\bar{U} = u[1 - (c/c_s)^n]$ . При  $n=2$  после аналогичных преобразований получим

$$\bar{c} = -\frac{c_s(\chi + \chi') - \sqrt{c_s^2(\chi + \chi')^2 + 4c_s(u^2 + u\chi')}}{2u} \quad (6)$$

Условие реализации стационарного режима в районе значения  $c_{\min}$ , согласно нижнему неравенству (4), определяется уравнением

$$2\bar{U} + \chi'(1 - \bar{c}) = (\chi + \chi')\bar{c}, \quad (7)$$

откуда получаем формулу для стационарной концентрации

$$\bar{c} = \frac{2\bar{U} + \chi'}{\chi + \chi'} \quad (8)$$

В случае пренебрежимо малой диффузии ( $\chi \rightarrow 0$ ) и пропускании эквимольных растворов (значения критических концентраций  $c_{\min}$ ,  $c_{\max}$  симметричны относительно 0,5) формула (8) вырождается в

$$\bar{c} = \frac{c_{\max} + pc_{\min} + 1}{p + 1}, \quad (9)$$

где  $p = \chi/\chi'$  – отношение проницаемости активного компонента к неактивному.

Таким образом, учет второго компонента оказывает существенное влияние на форму колебаний концентрации<sup>3</sup> и никак не влияет на период колебаний. Как видно из качественного анализа уравнения (1) и системы (4), учет второго компонента сужает интервал параметров, в котором возможно возникновение устойчивых автоколебаний, и расширяет сферу действия стационарных режимов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ageev E. P., Vershoubskiy A. V., Smirnov V. S. // Inter. Symp. on Membranes for Gas and Vapour Separation. Suzdal, 1989. P. 47.
2. Агеев Е. П., Вершубский А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 2. С. 92.
3. Агеев Е. П., Вершубский А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С. 648.
4. Агеев Е. П., Вершубский А. В. // Теорет. основы хим. технологии 1988. Т. 22. № 2. С. 183.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
26.06.90

<sup>3</sup> Учет второго компонента также оказывает существенное влияние на величину и профиль суммарного трансмембранных потока, однако это исследование является самостоятельной задачей и выходит за рамки данной статьи.