

ности, но и в объеме пленки, где границы отдельных микрокристаллов служат естественными областями, ограничивающими миграцию частиц. При использовании метода пропитки частицы платины формируются только на поверхности готовой пленки TiO_2 , что создает менее благоприятные условия для электронного взаимодействия между частицами и диоксидом титана; повышение количества платины в поверхностном слое пленок при таком способе их приготовления способствует спеканию частиц. Другими факторами, определяющими повышенную термическую стабильность частиц Pt, сформированных при совместном пиролизе, могут быть образование при прогреве в водороде сплава или интерметаллических соединений платины и титана [8], а также частичное инкапсулирование частиц диоксидом титана [9].

Повышенная термическая стабильность частиц платины, характеризующихся относительно небольшим их разбросом по размерам в широком интервале температур, делает рассмотренный способ совместного формирования пленочных гетерогенных структур платина-оксид металла перспективным для приготовления стабильных металлнанесенных катализаторов.

Список литературы

1. Браницкий Г. А. // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1983. С. 20.
2. Иванькович Е. Ф., Буганова Л. Ф., Полякова В. П. и др. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1986. № 3. С. 36.
3. Браницкий Г. А., Мальченко С. Н., Воробьева Т. Н. и др. Каталитические свойства частиц серебра, распределенных в пленках диоксида титана, в реакциях химического осаждения серебра из водных растворов / Редкол. ж. «Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр.» Минск, 1983. 25 с. Деп. в БелНИИНТИ 05.08.83. № 762. Бе-д-83-26.
4. Браницкий Г. А., Мальченко С. Н., Мычко Д. И., Рахманов С. К. Каталитические свойства частиц палладия, распределенных в пленках диоксида титана, в реакциях химического осаждения металлов из растворов / Редкол. ж. «Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр.». Минск, 1983. 28 с. Деп. в ВИНТИ 27.01.83. № 502-83.
5. Браницкий Г. А., Мальченко С. Н., Мычко Д. И. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1985. № 2. С. 13.
6. Ермоленко В. И., Мальченко С. Н., Браницкий Г. А. // IV Всесоюз. совещ. МОС для получения неорганических покрытий и материалов (Горький, 1983). М., 1983. С. 107.
7. Baker T. K. // J. Catal. 1980. V. 63. № 2. P. 523.
8. Horsley J. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2870.
9. Spencer M. S. // J. Catal. 1985. V. 93. № 2. P. 216.

УДК 661.728

*Н. В. ГОЛУБ, Т. Л. ЮРКШТОВИЧ,
Ф. Н. КАПУЦКИЙ, Е. Ю. САХАРОВА*

ВЛИЯНИЕ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОСНОВНОСТЬ АМИНОГРУПП ДИЭТИЛАМИНООКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Использование бинарных водно-органических растворителей в сорбционных процессах представляет значительный интерес в связи с возможностью изменения селективности ионообменных материалов и улучшения разделительных свойств. Еще большее значение приобретают бинарные среды в случае ионитов на основе целлюлозы, имеющих свои монополные области применения, однако обладающих недостаточной устойчивостью к действию водных растворов щелочей.

Интерпретация результатов по сорбции различных соединений ионами в бинарных средах невозможна без оценки влияния растворителя на кислотно-основные характеристики взаимодействующих веществ. Авторами [1] показано увеличение силы кислотности синтетического (КБ-4×8) и целлюлозного (монокарбоксилцеллюлоза — МКЦ) карбоксильных катионитов в смесях воды с этанолом, изопропанолом и трет-

бутанолом и сделан вывод, что величина кажущейся константы диссоциации зависит от основности молекул органического компонента бинарного растворителя и диэлектрической проницаемости, определяющей взаимодействие карбоксильных групп с противоионами.

С целью выяснения влияния качественного и количественного состава бинарного растворителя и ионной силы раствора на основность анионообменных групп ионитов в работе методом потенциометрического титрования изучены основные свойства целлюлозного анионита — диэтиламинооксипропилцеллюлозы (ДЭАОПЦ) в средах вода — метанол, вода — этанол, вода — изопропанол.

Экспериментальная часть

ДЭАОПЦ получали этерификацией целлюлозы диэтилэпоксипропиламином в соответствии с методикой [2]. Потенциометрическое титрование ДЭАОПЦ осуществляли методом отдельных навесок, для чего анионит в основной форме приводили в равновесие с растворами соляной кислоты различной концентрации в водно-метанольных, -этанольных и -изопропанольных растворителях при мольной доле органического компонента (N_0) 0,2—0,6 и постоянной ионной силе 0,05 или 0,5. Количество поглощенных ионов Cl^- определяли по равновесным значениям pH с использованием калибровочных зависимостей: pH от количества добавленной гидроокиси натрия или соляной кислоты в 0,05 и 0,5 н водно-спиртовые растворы NaCl. Кажущуюся константу диссоциации рассчитывали по уравнению Гендерсона—Гассельбаха $pH = pK + n \lg (1 - a/a)$, где pK — показатель кажущейся константы диссоциации полиэлектролита; n — константа; a — степень ионизации функциональных групп анионита.

Относительная ошибка определения кажущейся константы диссоциации не превышала $1 \pm 0,2 \%$.

Результаты и их обсуждение

Из приведенных на рис. 1 кривых потенциометрического титрования образцов ДЭАОПЦ следует, что, во-первых, ДЭАОПЦ является слабоосновным анионитом, у которого кислотно-основные свойства в пределах экспериментальной погрешности не меняются в зависимости от обменной емкости.

Во-вторых, наиболее существенное изменение кислотно-основных характеристик ДЭАОПЦ наблюдается с изменением ионной силы в водном растворе. При использовании бинарных водно-спиртовых растворителей показатели кажущейся константы ионизации аминогрупп в значительно меньшей степени зависят от ионной силы.

Основным фактором, влияющим на положение кривой $pH = f(a)$ слабокислотного катионита с изменением ионной силы раствора, является концентрация противоионов, увеличение которой в 10 раз должно привести к изменению показателя кажущейся константы диссоциации (pK) примерно на единицу [3]. Однако, как следует из данных, представленных в таблице, способность соляной кислоты протонировать функциональные группы анионита возраста-

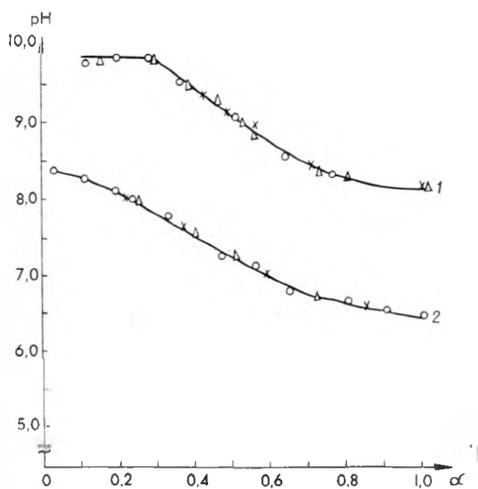


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования образцов ДЭАОПЦ с обменной емкостью (мг-экв/г) 1,5 (O); 1,0 (Δ) и 0,7 (\times) при ионных силах раствора 0,5 (1) и 0,05 (2) (растворитель — вода)

ет быстрее, чем концентрация Cl^- -ионов в водных растворах. По-видимому, значительное увеличение pK анионита обусловлено уменьшением активности воды с ростом концентрации хлористого натрия в растворе, что приводит к уменьшению размеров гидратных оболочек алкиламиногрупп и снижению эффекта экранирования электронной плотности атома азота. Косвенным подтверждением сделанного предположения является уменьшение степени набухания ДЭАОПЦ (примерно на 20 %) с ростом ионной силы водного раствора.

Значения кажущихся констант ионизации (pK) и степени набухания (Q , г/г) при $\alpha = 0,5$ ДЭАОПЦ ($OE = 1,5$ мг-экв/г) в воде и бинарных водно-спиртовых растворителях

Ионная сила	0,05						0,5					
	$N_0 = 0$		$N_0 = 0,2$		$N_0 = 0,4$		$N_0 = 0$		$N_0 = 0,2$		$N_0 = 0,4$	
	pK	Q	pK	Q	pK	Q	pK	Q	pK	Q	pK	Q
Вода	7,3	0,9	—	—	—	—	9,1	0,7	—	—	—	—
Вода—метанол	—	—	7,4	0,82	7,7	0,74	—	—	7,7	0,65	8,0	0,6
Вода—этанол	—	—	7,6	0,79	7,8	0,70	—	—	7,9	0,62	8,2	0,58
Вода—изопропанол	—	—	7,8	0,77	8,0	0,67	—	—	8,1	0,59	8,4	0,56

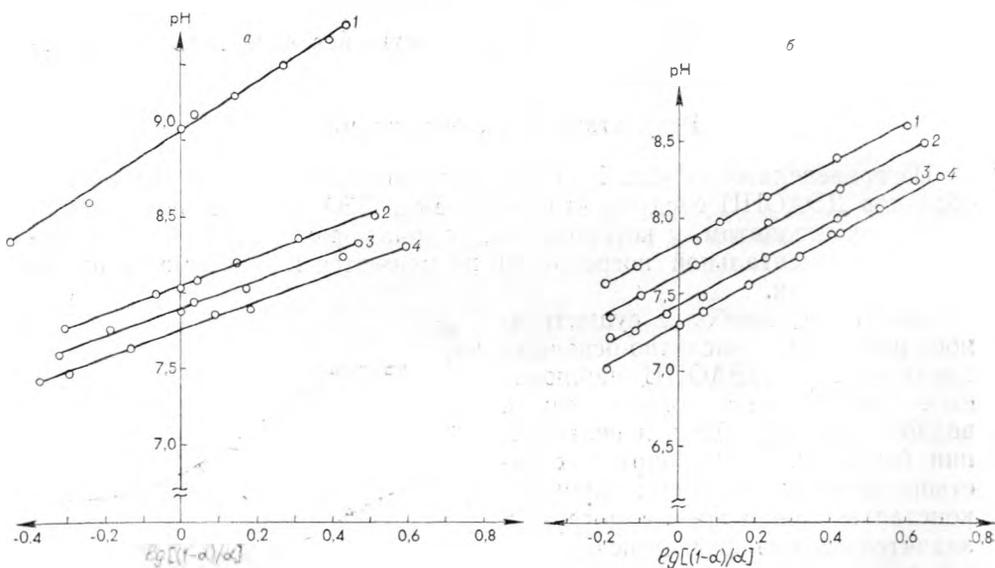


Рис. 2. Результаты потенциметрического титрования ДЭАОПЦ ($OE = 1,5$ мг-экв/г) в водно-спиртовых средах ($N_0 = 0,2$) с ионной силой раствора 0,5 (а) и 0,05 (б):

1 — вода — метанол; 2 — вода — этанол; 3 — вода — изопропанол

Изменение показателей кажущихся констант ионизации алкиламиногрупп ДЭАОПЦ в зависимости от свойств растворителя и ионной силы раствора (рис. 2) сводится к двум последовательностям. При ионной силе раствора 0,05 наблюдается увеличение pK в смешанных растворителях в ряду: вода < вода — метанол < вода — этанол < вода — изопропанол. В растворах с ионной силой 0,5 основность аминогрупп анионита уменьшается при переходе от воды к смесям ее с изопропанолом, этанолом и метанолом.

В связи с тем, что способность ионитов к диссоциации может быть

реализована лишь при замене одного иона на другой [3], а установившееся равновесие слабоосновного анионита в различных растворителях можно рассматривать как результат ионного обмена гидроксидионов на Cl^- -ионы: $\text{Цел} - \text{NR}_2\text{H} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Цел} - \text{NR}_2\text{H} + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$, мы попытались интерпретировать полученные результаты при помощи теоретических обобщений Измайлова [4]. Согласно электростатической теории ионного обмена, изменение константы обмена гидроксидионов на ионы Cl^- в зависимости от свойств среды определяется электростатическим эффектом и эффектом специфической сольватации, которые зависят от констант кислотности и диэлектрической проницаемости растворителя и соотношения энергий сольватации обменивающихся ионов. Проанализируем влияние каждого из этих факторов на pK ДЭАОПЦ, набухшей в бинарных средах.

Энергии сольватации ионов OH^- в воде и водно-спиртовых средах больше энергий сольватации ионов Cl^- в тех же растворителях [5]. Поэтому в соответствии с [4] уменьшение диэлектрической проницаемости растворителя должно смещать равновесие в сторону увеличения поглощения ДЭАОП-целлюлозой ионов Cl^- , что действительно имеет место для исследованных нами систем.

Степень обмена ионов OH^- и Cl^- должна возрастать с увеличением константы кислотности растворителя [5]. Однако экспериментальные данные, представленные на рис. 2 (а, б), свидетельствуют, что в смесях воды с метанолом, этанолом и изопропанолом с увеличением электронодонорных свойств органического компонента возрастает поглощение Cl^- -ионов ДЭАОПЦ, и равновесие смещается в сторону более щелочных pH . Таким образом, полученная последовательность изменения pK не согласуется с порядком изменения констант кислотности исследованных растворителей, что объясняется, вероятно, незначительным изменением кислотности водно-спиртовых сред с небольшим содержанием спирта [4]. Мы не наблюдали также корреляции между изменением pK ДЭАОПЦ и диэлектрической проницаемостью смесей воды с различными растворителями (рис. 3). Так, например, при равенстве значений диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 46$) смесей вода — метанол с $N_0 = 0,6$ и вода — изопропанол с $N_0 = 0,2$ pK ДЭАОПЦ равны 8,4 и 8,1 соответственно. Кроме того, не обнаружено и линейной зависимости $pK = f(1/\epsilon)$ для водно-метанольных и водно-этанольных систем по мере увеличения содержания спирта. Наличие линейной зависимости показателей кажущихся констант диссоциации ДЭАОПЦ от диэлектрической проницаемости растворителя отмечается только в водно-изопропанольном растворе. По-видимому, только к данной системе возможно применить электростатическую теорию и предположить, что при мольных долях спирта в растворе меньше 0,6 сольватация функциональных групп ДЭАОПЦ осуществляется преимущественно водой, а роль второго компонента сводится лишь к изменению величины ϵ [6].

Ранее нами показано [7], что способность протолитических растворителей сольватировать третичную аминогруппу анионита уменьшается по мере усиления их электронодонорных свойств в ряду метанол > этанол >

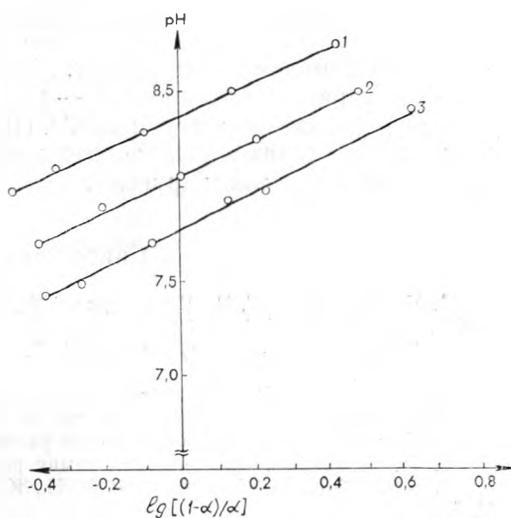


Рис. 3. Результаты потенциометрического титрования ДЭАОПЦ ($OE = 1,5$ мг-экв/г) в водно-метанольных средах с N_0 :

1—0,2; 2—0,4; 3—0,6 (ионная сила раствора 0,5)

изопропанол. В этом же направлении при одинаковых мольных долях спирта в смеси происходит разрушение структуры и ослабление сольватирующей способности водно-спиртового растворителя (см. таблицу 1), что приводит к уменьшению эффекта экранирования электронной плотности атома азота и увеличению основности анионита. Показатели кажущихся констант ионизации ДЭАОПЦ, а также составы сольватных оболочек аминогрупп [7] при переходе от одного смешанного растворителя к другому при равных мольных долях в них спирта изменяются в пределах экспериментальной погрешности на постоянную величину. Следовательно, основность аминогрупп ДЭАОПЦ можно рассматривать как линейную функцию состава смешанной сольватной оболочки, который, в свою очередь, зависит от основности растворителя и эффектов гидрофобного взаимодействия между компонентами бинарной смеси.

С увеличением концентрации хлористого натрия в водно-спиртовом растворе возрастает высаливающее действие соли по отношению к спиртам, что так же, как и увеличение мольной доли спирта, приводит к изменению условий сольватации и росту pK ДЭАОПЦ.

Таким образом, анализ экспериментальных результатов в связи с важнейшими переменными химическими и физико-химическими свойств растворителя свидетельствует о существенном вкладе эффектов специфической сольватации в кислотно-основные равновесия ДЭАОПЦ в бинарных водно-спиртовых средах. При этом основными факторами, влияющими на равновесие анионит — раствор, являются процессы сольватации функциональных групп ДЭАОПЦ и обменивающихся анионов, которые и определяют последовательность изменения pK при переходе от одного растворителя к другому.

Список литературы

1. Устиченко Г. В., Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л., Янова Т. В. // ЖФХ. 1986. Т. LX. № 1. С. 167.
2. Капуцкий Ф. Н., Ткачев С. В., Капуцкий В. Е. // ЖПХ. 1975. Т. 48. № 9. С. 2041.
3. Солдатов В. С. Простые ионообменные равновесия. Минск, 1972. С. 224.
4. Измайлов Н. А. Избранные труды. Киев, 1967. С. 459.
5. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., 1966. С. 575.
6. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979. С. 297.
7. Голуб Н. В., Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л. // Коллоидн. ж. 1986. № 5. С. 1009.

УДК 541.64:678.7

А. М. НИКИФОРОВ, Л. Ю. БРАЖНИКОВА, Л. П. КРУЛЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ И ДИФфуЗИИ НЕКОТОРЫХ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Одним из наиболее перспективных современных методов получения полимерных материалов с заданным комплексом свойств является прививочная полимеризация [1]. В качестве полимерной матрицы для прививки часто используют полиэтилен (ПЭ) — самый дешевый и распространенный полимер, ряд свойств которого (прочность, теплостойкость, эластичность и др.) можно целенаправленно улучшить прививкой различных мономеров, в том числе (мет)акриловых [2].

Известно, что в реакцию прививочной полимеризации вступают молекулы мономера, сорбированные полимерной матрицей [1]. Количество привитого полимера и характер распределения его в материале определяется такими сорбционно-диффузионными характеристиками системы матрица — мономер, как коэффициент диффузии мономера (D) и величина его равновесной сорбции (m_m).

Важное значение в последнее время приобретают методы синтеза привитых сополимеров, в которых процессы сорбции и прививки разделены во времени [3, 4]. В этом случае с целью повышения количества вво-