

4. Ларионов Л. И., Фильченко В. М.— В сб.: Диффузионные процессы в металлах. Киев, 1969, с. 61.
5. Худокормов Д. Н., Керженцева Л. Ф., Самаль Г. И.— В сб.: Металлургия. Литейное производство и порошковая металлургия. Минск, 1974, вып. 6, с. 136.
6. Бокштейн В. З.— В кн.: Диффузия и структура металлов. М., 1973, с. 208.
7. Грузин П. Л.— Проблемы металловедения и физика металлов, 1955, № 3, с. 475.

УДК 547.458.83 : 543.251.1

В. М. СИДЕРКО, Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ,
Ф. Н. КАПУЦКИЙ, С. А. МЕЧКОВСКИЙ, Н. В. СВИРИДОВИЧ

ИОННЫЕ ФУНКЦИИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В последнее время все большее применение находят карбоксилсодержащие материалы на основе привитых сополимеров целлюлозы (ЦЛ) с полиакриловой (ПАК) или полиметакриловой (ПМАК) кислотой [1, 2]. Однако информация об их применении в разделительной технике, о факторах, определяющих проницаемость подобных мембран к ионам различной природы, к сожалению, отсутствует. Настоящая работа посвящена изучению селективности карбоксилсодержащих пленок с различной обменной емкостью (ОЕ) на основе привитых сополимеров ЦЛ — ПАК и ЦЛ — ПМАК.

Синтез сополимеров и отмывка их от гомополимеров проводились по методике [3]. Пленки отливали из 11 %-ных растворов сополимеров в смешанном растворителе диметилформамид (ДМФА) — оксид азота (IV) в объемном соотношении 4,9 : 1. Толщина пленок 25 мкм. В солевые формы образцы переводили обработкой 0,5 н растворами соответствующих солей. Мембранный потенциал измеряли с помощью ячейки, содержащей стандартный раствор соли или кислоты (10^{-2} моль/л) и ис-

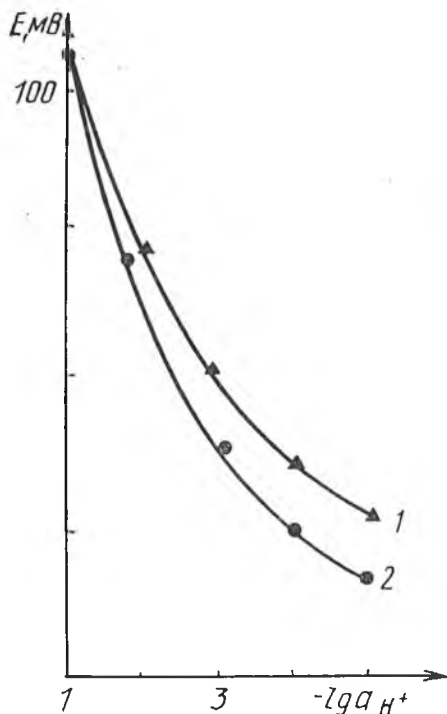


Рис. 1. Водородные функции мембран из сополимеров ЦЛ-ПАК. Значения ОЕ, моль/г:

1 — $2,2 \cdot 10^{-3}$; 2 — $3,5 \cdot 10^{-3}$

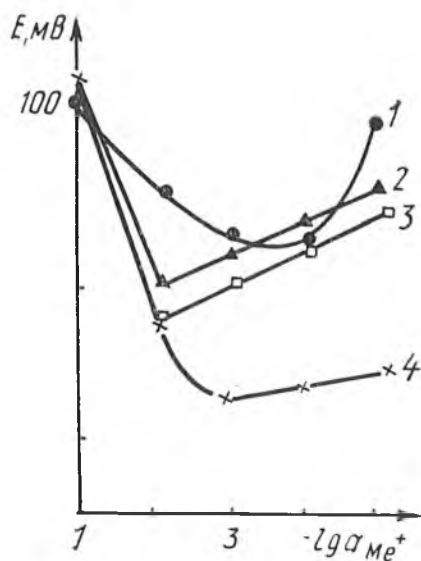


Рис. 2. Натриевые (1), калиевые (2, 3) и цезиевые (4) функции мембран из сополимеров ЦЛ-ПАК (1, 2, 4) и ЦЛ-ПМАК (3). Значения ОЕ, моль/г:

1, 3 — $2,2 \cdot 10^{-3}$; 2, 4 — $1,3 \cdot 10^{-3}$

следуемый раствор того же электролита (от 10^{-5} до 10^{-2} моль/л), разделенные мембраной. В растворы помещали хлорсеребряные электроды. Величину мембранного потенциала измеряли милливольтметром рН-340.

Ранее было показано, что мембраны на основе карбоксиметилцеллюлозы обладают катионными функциями [4].

На рис. 1—3 представлены ионные функции мембран из сополимеров ЦЛ — ПАК и ЦЛ — ПМАК.

Как видно из рис. 1, мембраны в H^+ -форме в растворах соляной кислоты обладают катионообменными свойствами: через мембрану проходят ионы водорода, что обусловлено их большой подвижностью. С увеличением содержания карбоксильных групп наблюдается уменьшение положительных значений мембранного потенциала.

Солевые формы показывают высокую чувствительность к природе противоиона (см. рис. 2, 3). Они характеризуются положительными значениями диффузионного потенциала, но их изменение с уменьшением концентрации соответствующего иона во внешнем растворе происходит по-разному. У Cs^+ , K^+ , Na^+ -форм мембран наблюдается уменьшение значения потенциала, а затем его возрастание. У Li^+ и Mg^{2+} -форм значение мембранного потенциала проходит через максимум.

Наблюдаемые закономерности можно объяснить наличием в фазе полимера весьма сильных эффектов, обуславливающих преимущественный перенос через мембрану коионов (анионов). Эти эффекты, по-видимому, связаны с повышенной склонностью фиксированных ионов, образующихся при диссоциации карбоксильных групп, а также цепей целлюлозы за счет OH -групп, взаимодействовать с катионами и прочно удерживать их в гелевой фазе или на поверхности мембраны. Для указанных ионитов в большей степени характерна конденсация противоионов на полимерной матрице за счет действия сил электростатической природы. В свою очередь, большое содержание полярных групп определяет

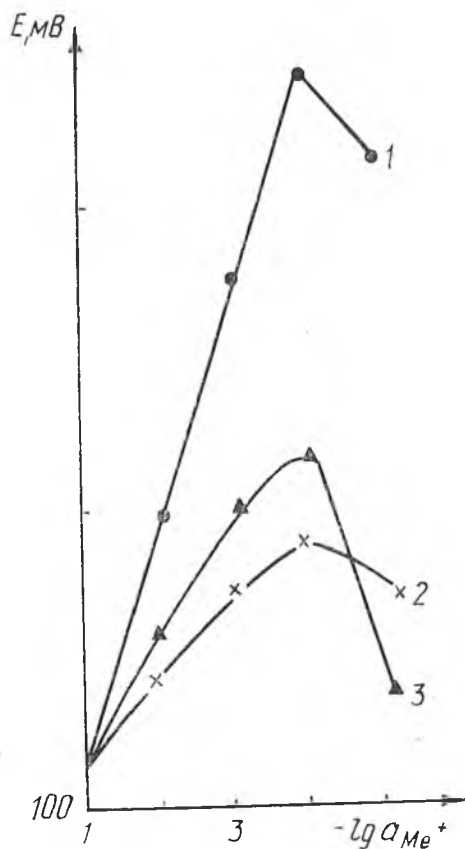
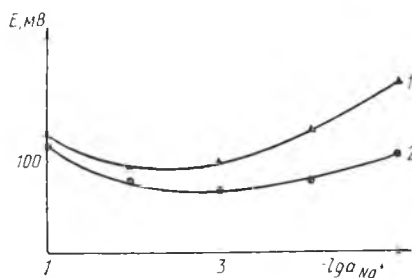


Рис. 3. Магниево (1) и литиевые (2, 3) функции мембран из сополимеров ЦЛ-ПАК (1) и ЦЛ-ПМАК (2, 3). Значения OE , моль/г:

1 — $1,3 \cdot 10^{-3}$; 2 — $2,2 \cdot 10^{-3}$; 3 — $2,6 \cdot 10^{-3}$

Рис. 4. Натриевые функции мембран из сополимеров ЦЛ-ПМАК. $OE = 2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Коионы:

1 — J^- ; 2 — Br^-



ковалентное связывание катионов. Оба эффекта приводят к существенному снижению подвижности противоионов в фазе мембраны.

С изменением природы противоиона (см. рис. 2) заметно меняется характер концентрационной зависимости мембранного потенциала: при переходе от Cs^+ к K^+ и Na^+ (с уменьшением подвижности катиона) наблюдается возрастание положительных значений мембранного потенциала.

При дальнейшем уменьшении подвижности катиона (см. рис. 3) мембраны приобретают анионообменные свойства вследствие преимущественного переноса заряда за счет коионов несмотря на то, что концентрация последних в гелевой фазе ниже концентрации противоионов.

Экстремальная зависимость кривых E - $\lg a$ указывает на существование двух противоположно направленных эффектов, зависящих от концентрации контактирующего с мембраной электролита. Возрастание положительного значения E при разбавлении внешнего раствора можно рассматривать как результат усиления связывания противоионов цепями полиэлектролита [5], что соответствует возрастанию вклада коионов в перенос заряда. Однако с разбавлением раствора уменьшается необменная сорбция. Снижение в связи с этим концентрации коионов в гелевой фазе вызывает действие, противоположное конденсации противоионов.

Для солевых форм мембран значение E зависит от природы коиона (рис. 4). С уменьшением радиуса аниона E приобретает меньшие положительные значения. Таким образом, чем больше гидратирован коион, тем меньше его вклад в перенос заряда через мембрану.

Проведенное исследование свидетельствует о сложности ионного обмена и переноса заряда через мембрану на основе привитых сополимеров целлюлозы. Сочетание электростатически, ковалентно и необменно поглощенных ионов обуславливает довольно высокую чувствительность мембранного потенциала к природе противоиона и коиона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зверев М. П.— Хим. волокна, 1975, № 5, с. 5.
2. Роговин З. А.— Хим. волокна, 1974, № 6, с. 5.
3. Сидерко В. М., Гайдук Н. А., Павлюченко Г. М., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н.— Весті Академії наук БССР. Сер. хім. наук, 1981, № 3, с. 73.
4. Сидерко В. М., Мечковский С. А., Капуцкий Ф. Н., Горбатько Е. Т.— Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технол., 1983, т. 26 № 4, с. 450.
5. Devore D. J., Manning G. S.— J. Phys. Chem., 1974, v. 78, N 12, p. 1242.

УДК 547.384+547.442

В. А. МЕЖЕНЦЕВ, И. Г. ТИЩЕНКО, Л. С. НОВИКОВ

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ОСНОВНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ α , β - И β , γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в последние десятилетия в области методов синтеза непредельных карбонильных соединений, проблема получения α , β - и β , γ -непредельных кетонов, содержащих подвижные атомы водорода в α - или γ -положениях по отношению к карбонилу, до настоящего времени остается актуальной. В рамках традиционных методов конденсации, требующих применения основных или кислотных катализаторов, зачастую удается получить лишь смеси сопряженного и не сопряженного кетонов [1—2] либо продукты их последующих превращений [3—4]. В работах [5—6] описаны эффективные способы получения β , γ -непредельных кетонов ряда 4-метил-1-арил-3-пентен-1-она, однако эти методы многостадийны.

В настоящей работе рассмотрены некоторые аспекты синтеза и основно-каталитических превращений ряда арилалкилфатических α , β - и β , γ -непредельных кетонов, содержащих подвижные атомы водорода в α - или γ -положениях.