

УДК 541(64+138):547.39

**ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГРАДИЕНТНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА
БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
С ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНОМ**

Зубов В. П., Луценко В. В., Корнев А. П.

Изучены электрохимические свойства мембранны с градиентом плотности фиксированного заряда по толщине мембранны, полученной на основе смеси сополимера бутилметакрилата и акриловой кислоты с поли-4-винилпироридином. Градиент плотности фиксированного заряда по толщине мембранны создавали путем «одностороннего» обмена ионов водорода карбоксильных групп на ионы калия. Изучены потенциалобразующие свойства градиентной мембранны в растворах KCl. Показано, что на градиентной мембранны возникает трансмембранный потенциал E_m , даже когда она разделяет растворы KCl одинаковой концентрации. Показано, что изменение концентрации KCl в растворе, контактирующем с поверхностью мембранны, имеющей малую плотность заряда, дает незначительные изменения E_m , при большой плотности заряда трансмембранный потенциал значительно изменяется. Такое поведение градиентной мембранны объясняется различной селективностью поверхностных слоев мембранны и хорошо описывается с точки зрения термодинамики необратимых процессов.

В последнее время мембранные процессы все больше привлекают внимание ученых. Видное место в этой области занимает проблема транспорта ионов и создание ионоселективных электродов [1]. Весьма интересными с этой точки зрения являются ионоселективные полимерные мембранны, содержащие фиксированные заряженные группы. Интерес к такого рода системам вызван, по крайней мере, тремя причинами: применением их в электродиализе или аналогичных процессах; использованием таких мембранны для определения ионной активности в растворах электролитов [2], а также возможностью рассмотрения некоторых типов мембранны в качестве моделей для лучшего понимания биоэлектрических явлений, присущих биологическим мембранным нервных и мускульных клеток [3].

Данная работа посвящена получению мембранны на основе смеси сополимера бутилметакрилата (БМА) и акриловой кислоты (АК) с поли-4-винилпироридином (ПВП), имеющей градиент плотности заряда (градиентной мембранны), и изучению ее электрохимических свойств. Подобные системы, как можно надеяться, должны обладать рядом интересных свойств [3, 4].

Сополимер БМА и АК получали сополимеризацией в 30%-ном растворе в ацетоне смеси мономеров БМА и АК. В качестве инициатора использовали циклогексилпероксикарбонат в количестве 0,5% от веса мономеров. Характеристическая вязкость полученного сополимера $[\eta] = 4,5$ дл/г.

Соотношение звеньев БМА и АК в сополимере было определено титрованием раствора KOH после нейтрализации им определенной навески сополимера, растворенного в хлороформе (БМА : АК = 82 : 18).

ПВП синтезировали радикальной полимеризацией 4-винилпироридина в метаноле [5]. В качестве инициатора использовали перекись бензоила в количестве 0,3% от веса мономера. $M_w = 100\,000$.

Электрохимические измерения проводили в тефлоновой ячейке, состоящей из двух полужачек. Объем каждой полужачечки составлял 5 мл. Мембрана плотно зажималась между полужачечками, в которые заливали растворы KCl и помещали Ag/AgCl-электроды ЭВЛ-1М3. Концентрацию растворов KCl в полужачечках изменяли от 10^{-4} до 1 моль/л. Диаметр отверстия в полужачечках, определяющий рабочую пло-

щадь мембранны, составлял 5 мм. Измерительный электрод помещали в полуячейку, примыкающую к поверхности мембранны с высокой плотностью фиксированного заряда. Измерения трансмембранных потенциалов проводили с помощью электрометра TR-84M (фирма «Takedariken», Япония). pH в полуячейках при разных ионных силах определяли с помощью pH-метра pH-340, однако заметных изменений pH обнаружено не было. Для измерения сопротивления мембранны тефлоновую ячейку с мембранны и платиновыми электродами включали в электрическую цепь последовательно с источником постоянного тока и электрометром TR-84M, работающим в режиме измерения тока.

Мембранны готовили методом полива 3%-ного раствора смеси сополимера БМА и АК с ПВП в хлороформе на целлофановую подложку с последующим испарением растворителя при комнатной температуре в течение 15 ч. Толщина полученных пленок была в пределах 20–100 мкм. Смешение 5%-ных растворов сополимера БМА и АК с ПВП в хлороформе приводит к резкому увеличению вязкости раствора, что указывает на образование сетки за счет взаимодействия карбоксильных групп АК с пиридиновыми колпаками. Мембранны, полученные из смеси сополимеров БМА и АК с ПВП, имели лучшие прочностные свойства по сравнению с мембранными на основе лишь сополимера БМА и АК и не деформировались при проведении электрохимических исследований. Для получения катионселективных мембранны соотношение двух полимеров выбирали таким, чтобы число карбоксильных групп было в 2 раза больше пиридиновых. Полученные мембранны являются однородными по распределению функциональных групп по толщине мембранны, практически не набухают в воде и имеют очень большое сопротивление ($\sim 10^{11}$ Ом). Для придания мембранны способности транспортировать ионы проводили обмен ионов водорода на ионы металла. При выдерживании мембранны в течение 2 ч в 0,1 M растворе KOH с последующим отмытием избыточной щелочи дистиллированной водой она приобретает способность поглощать воду (15–18% по весу). Сопротивление такой плотностью обмененной мембранны в 0,01 M растворах KCl составляло 10^3 – 10^4 Ом. Эта мембра также является однородной по распределению плотности фиксированного заряда по толщине мембранны. Обменная емкость такой мембранны приближается к 1 мг-экв/г, степень набухания ~15 вес. %.

Получение градиентных мембранны. Для создания градиента плотности заряда по толщине мембранны в одну полуячейку заливали 0,1 M раствор KOH, а во вторую – дистиллированную воду. Ход обмена водородных ионов карбоксильных групп на ионы калия контролировали по изменению сопротивления мембранны. Сопротивление мембранны, находящейся в контакте с 0,1 M раствором KOH, через 30–45 мин падало с 10^{11} до 10^8 – 10^6 Ом, после чего процесс обмена останавливали и мембранию отмывали от щелочи дистиллированной водой. В результате такой «односторонней» обработки мембранны щелочью возникает градиент частично гидратированных групп $\sim \text{COOK}$, способных принимать участие в транспорте катионов через мембранны. Наличие градиента солевых групп $\sim \text{COOK}$ по толщине мембранны следует из существенного различия сопротивления мембранны в солевой и водородной форме. Обменную емкость такой градиентной мембранны в первом приближении можно оценить, считая, например, что плотность солевых групп меняется по линейному закону. При этих допущениях обменная емкость должна быть равна половине емкости в солевой мемbrane, т. е. $\sim 0,5$ мг-экв/г.

Электрохимические свойства градиентной мембранны. Симметричные условия. Было обнаружено, что на градиентной мембранны, разделяющей растворы KCl одинаковой концентрации, возникает трансмембранный потенциал, величина которого уменьшается с увеличением концентрации KCl в полуячейках. Например, при помещении мембранны между 10^{-4} M растворами KCl на мембранны появляется потенциал $E_m = +80$ мВ. При тех же условиях на однородно заряженных мембранных потенциал не возникает.

На рис. 1 приведена зависимость трансмембранного потенциала E_m градиентной мембранны от концентрации растворов KCl в полуячейках. Значения трансмембранных потенциалов, возникающих на мембранных устойчивы в течение нескольких часов. Появление трансмембранного потенциала на мембранны, помещенной в симметричные условия, независимо подтверждает наличие градиента плотности фиксированного заряда по толщине мембранны в соответствии с данными, полученными в работах [3, 4] на составных коллоидиевых полисульфостирольных градиентных мембранных.

Потенциал на градиентной ионоселективной мемbrane, разделяющей растворы солей одинаковой концентрации, обусловлен различным числом переноса ионов в поверхностных слоях мембраны. Для симметричных условий значение трансмембранныго потенциала задается следующим выражением [4]:

$$E_m = -\frac{RT}{F} (\alpha_1 - \alpha_2) \ln \frac{a}{a_m}, \quad (1)$$

где α_1 и α_2 — коэффициенты селективности для различных поверхностей мембраны, a — активность соли в растворах, контактирующих с мембра-

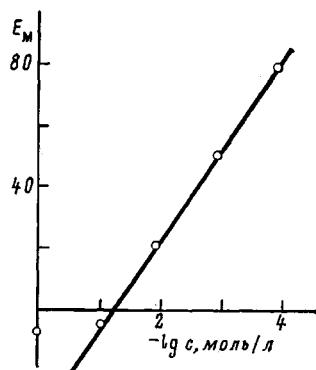


Рис. 1

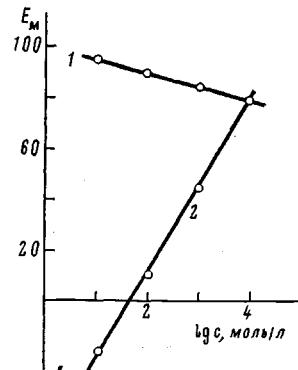


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость трансмембранныго потенциала градиентной мембраны от логарифма концентрации растворов KCl в полужееках

Рис. 2. Зависимости E_m от $\lg c_2$ при $c_1=10^{-4}$ моль/л (1) и $\lg c_1$ при $c_2=10^{-4}$ моль/л (2). c_1 и c_2 — концентрации растворов KCl в первой и второй полужееках

ной, a_m — активность соли внутри мембраны. Коэффициенты селективности связаны с числами переноса катионов и анионов t_+ и t_- следующим выражением:

$$\alpha = \frac{t_+ - t_-}{t_+ + t_-} \quad (2)$$

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 1, хорошо согласуются с уравнением (1). Действительно, при увеличении концентрации соли во внешних растворах $c=a/f$ (f — коэффициент активности соли в растворе) E_m уменьшается. $E_m=0$ при $a=a_m$. E_m должно практически линейно уменьшаться с увеличением $\lg c$, поскольку в рассматриваемом интервале концентраций KCl величина f мало изменяется. Это и наблюдается в действительности в интервале концентраций от 10^{-4} до 10^{-1} моль/л. Экспериментальные значения E_m хорошо ложатся на прямую, построенную по уравнению (1) при условии $a_m=4,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $\alpha_1 - \alpha_2 = -0,51$ (рис. 1).

Отклонение экспериментальных данных от теоретических при больших концентрациях внешних растворов KCl ($>10^{-1}$ моль/л), возможно, связано с изменением числа переноса ионов при увеличении концентрации KCl, приводящем к уменьшению разности $\alpha_1 - \alpha_2$. Уменьшением величины a_m объясняется наблюдаемый медленный дрейф значений трансмембранных потенциалов во времени. Однако при выдерживании мембраны в концентрированном растворе KCl потенциалообразующие свойства мембраны вновь восстанавливаются.

Несимметричные условия. На рис. 2 приведены зависимости трансмембранных потенциалов от логарифма концентрации раствора KCl в одной из полужеек при условии постоянства концентраций раствора KCl в другой из них. Видно, что изменение концентрации KCl в рас-

творе, контактирующем с поверхностью мембранны, имеющей малую плотность заряда, дает незначительные изменения E_m , в то время как изменение концентрации KCl в полужачайке, примыкающей в поверхности мембранны с высокой плотностью фиксированного заряда приводит к значительному изменению величин E_m . Таким образом, величина трансмембранных потенциала определяется в значительной мере концентрацией раствора соли, контактирующего с поверхностью, имеющей высокую плотность заряда. Это объясняется существенным различием коэффициентов селективности α_1 и α_2 на разных поверхностях градиентной мембранны.

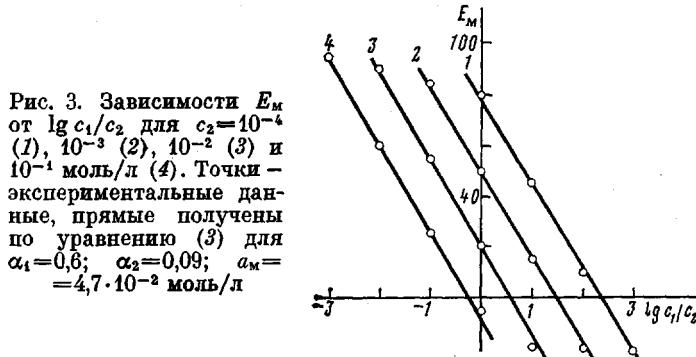


Рис. 3. Зависимости E_m от $\lg c_1/c_2$ для $c_2=10^{-4}$ (1), 10^{-3} (2), 10^{-2} (3) и 10^{-1} моль/л (4). Точки — экспериментальные данные, прямые получены по уравнению (3) для $\alpha_1=0,6$; $\alpha_2=0,09$; $a_m=4,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Для несимметричных условий трансмембранный потенциал задается выражением [4]

$$E_m = -\frac{RT}{F} \left(\alpha_1 \lg \frac{a_1}{a_m} + \alpha_2 \lg \frac{a_m}{a_2} \right), \quad (3)$$

где a_1 и a_2 — активности соли в растворах, примыкающих к разным поверхностям мембранны.

На рис. 3 представлены зависимости E_m от $\lg c_1$ при фиксированных значениях c_2 . Из рисунка видно хорошее соответствие экспериментальных и теоретических данных, что указывает на справедливость такого рассмотрения.

Таким образом, в работе получена мембрана с градиентом плотности заряда по толщине мембранны и изучено электрохимическое поведение такой мембранны в растворах электролитов. Показано, что мембрана способна генерировать потенциал в растворах электролитов даже в симметричных условиях и может быть использована для создания ионоселективных электродов с целью определения ионной активности в растворах электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М. Мембранны-активные комплексы. М.: Наука, 1974.
2. Лакшминараяна Н. Мембранные электроды. Л.: Химия, 1979.
3. Liquorì A. M., Botre C. Ric. Sci., 1964, v. 34, № 6, p. 71.
4. Liquorì A. M., Botre C. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 3765.
5. Кирш Ю. Э., Плужнов С. К., Шомина Т. С., Кабанов В. А., Каргин В. А., Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 1, с. 186.

Институт биоорганической химии
им. М. М. Шемякина АН СССР

Поступила в редакцию
25.I.1983

**PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES
OF GRADIENT MEMBRANES OF THE BASIS OF THE BLEND
OF BUTYL METHACRYLATEACRYLIC ACID COPOLYMER
WITH POLY-4-VINYL PYRIDINE**

Zubov V. P., Lutsenko V. V., Kornev A. P.

S u m m a r y

Electrochemical properties of a membrane with the gradient of the density of the fixed charge along the thickness of a membrane synthesized from the blend of butyl methacrylate - acrylic acid copolymer with poly-4-vinyl pyridine have been studied. The gradient of the density of fixed charge along the thickness of a membrane was created by «unidirectional» exchange of hydrogen ions of carboxyl groups with potassium ions. The potential-forming properties of gradient membrane in KCl solutions were studied. The transmembrane potential E_m was shown to appear on the gradient membrane even when dividing of KCl solutions of the same concentration. The change of KCl concentration in solution being in the contact with the membrane surface having the low density of the charge was shown to change E_m slightly, while for high density of the charge this change was significant. Such behaviour of the gradient membrane is explained by various selectivity of surface layers of the membrane and is well described in the framework of thermodynamics of irreversible processes.