

УДК 541.64:539.2:5K7.458.81

**СТРУКТУРА И ПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
КАРБОКСИЛЬНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ  
ГИДРАТЦЕЛЛЮЗЫ**

Тищенко Г. А., Шатаева Л. К., Блега М., Вацк И.,  
Папукова К. П., Самсонов Г. В., Калал Я.\*

Методами газовой адсорбции и ртутной порометрии изучена пористость композиционных ионообменных мембран, представляющих собой пористую гидратцеллюзу с включенной в структуру микродисперсией сшитого карбоксильного катионита. Изучена проницаемость этих мембран при разных степенях ионизации карбоксильных групп по отношению к ионам водорода при фиксированной разнице значений pH на двух сторонах мембранны. Проведена оценка констант скорости прямой и обратной реакции взаимодействия ионов водорода с карбоксильными группами мембранны.

При отсутствии разницы гидростатического давления на двух сторонах мембранны ее проницаемость зависит не только от структуры и пористости синтетического полимера, но также от взаимодействия подвижного компонента (пермеата) с функциональными группами мембранны [1]. В частности, известно, что проницаемость слабодиссоциированных полиэлектролитных сеток по отношению к низкомолекулярным противоионам зависит от степени ионизации функциональных групп [2]. Чаще всего это явление связывают с изменением гидратации полиэлектролитной сетки при ионизации функциональных групп [3]. Однако в этих системах наряду с растворителем немалую роль в торможении противоионов может играть химическая реакция взаимодействия пермеата с ионогенными группами, фиксированными в матрице мембранны [2, 4].

В данной работе экспериментально исследована проницаемость гетерогенных мембран, содержащих фиксированные карбоксильные группы, по отношению к ионам водорода при разных начальных степенях ионизации этих групп. Для исследования использованы жесткие пористые композиционные мембранны, в которых практически отсутствуют объемные эффекты при изменении степени ионизации карбоксильных групп. Такая система позволяет анализировать вклад химической реакции связывания пермеата в диффузационной среде в эффективную проницаемость мембранны.

Мембранны получали методом включения микродисперсии карбоксильного катионита типа Биокарб-Д (7–15 мкм) в пористую матрицу гидратцеллюзы в процессе ее осаждения 10%-ным раствором серной кислоты [5]. Для сравнения использовали целлюловенную мембрану, полученную тем же способом без добавления микродисперсии ионита. Ранее было показано, что такие композиционные материалы, полученные в виде гранул, являются высокопроницаемыми сорбентами для физиологически активных веществ [6]. Использованный в работе карбоксильный катионит представляет собой гетеросетчатый сополимер метакриловой кислоты и этиленгликольдиметакрилата, синтез и потенциометрические характеристики которого были описаны ранее [7]. Пористость полученных мембран изучали методом ртутной порометрии, удельную поверхность оценивали по газовой адсорбции и десорбции азота. В табл. 1 представлены характеристики пористости изучаемых композиционных мембран.

Проницаемость мембран изучали в двухкамерной ячейке с объемом камер 50 см<sup>3</sup> и диаметром разделяющей мембранны 2 см. Для изучения проницаемости использовали мембранны с наибольшим содержанием катионита (43% по весу) и полной обмен-

\* Работа выполнена в рамках прямого двустороннего сотрудничества Института высокомолекулярных соединений АН СССР и Института макромолекулярной химии АН ЧССР по теме «Полимерные мембранны».

Таблица 1

## Состав и пористость композиционных мембран на основе гидратцеллюлозы

Состав мембраны	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		Удельный объем в набухшем состоянии, см <sup>3</sup> /г
	ртутная порометрия	ртутная порометрия	десорбция азота	
Пористая гидратцеллюлоза	0,12	30,6	42,1	5,8
Гидратцеллюлоза + 20% Биокарб-Д	0,66	68,4	99,9	9,4
Гидратцеллюлоза + 43% Биокарб-Д	0,31	72,0	55,6	12,2

ной емкостью по натрию 0,59 мг-экв/см<sup>3</sup>. Толщина мембран составляла 0,008–0,006 см и контролировалась в начале эксперимента и после его окончания. Начальную степень ионизации карбоксильных групп мембранны варьировали, уравновешивая мембранны с буферными растворами при разных значениях pH в течение недели до использования. Перед работой мембрану отмывали от буфера и помещали в зажимное кольцо между камерами ячейки. В одну камеру помещали 0,1 н. раствор соляной кислоты, в другую – 0,1 н. раствор хлористого натрия; перепад гидравлического давления между камерами отсутствовал.

Рабочие растворы заливали в камеры одновременно и по секундомеру фиксировали начало процесса. С помощью стеклянных электродов измеряли и фиксировали в режиме непрерывной записи изменения pH в каждой камере. Проницаемость ионобменных мембран сравнивали с проницаемостью мембраны из гидратцеллюлозы, не содержащей микродисперсии карбоксильного катионита. Диффузию воды из H<sub>2</sub>O в D<sub>2</sub>O через предварительно дейтерированную мембрану измеряли в отсутствие разности кислотности в камерах, определяя концентрацию H<sup>+</sup> в D<sub>2</sub>O с помощью ЯМР.

В табл. 1 представлены характеристики интегральной пористости композиционных мембран на основе гидратцеллюлозы. При включении микродисперсии катионита в макропористую матрицу гидратцеллюлозы наблюдается существенное увеличение пористости и удельной поверхности материала. Представленные на рис. 1 дифференциальные кривые пористости изученных мембран показывают, что введение карбоксильного катионита не только повышает общую пористость, но и расширяет диапазон пористости. Наблюдаемый минимум на графике V – lg R можно интерпретировать как результат необратимых изменений структуры (гистерезис) под действием внешнего давления.

Распределение пор показывает, что полученные композиционные мембранны независимо от степени заполнения ионитом обладают значительной пористостью. Средний размер пор во всех случаях достаточно велик, чтобы при изучении транспорта ионов низкомолекулярного электролита можно было использовать модель однородной среды. Для исследования проницаемости были использованы композиционные мембранны, содержащие 43% карбоксильного катионита.

На рис. 2 представлены экспериментальные графики переноса ионов водорода в 0,1 н. раствор хлористого натрия через пористую целлюлозную мембрану и через композиционные карбоксильные мембранны с различной начальной степенью диссоциации карбоксильных групп. Эффективный коэффициент диффузии ионов водорода рассчитывали из этих данных по общепринятыму уравнению [8]

$$Q_t = \frac{D c_i}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right), \quad (1)$$

где  $Q_t$  – количество ионов водорода, перенесенное в нейтральную камеру к моменту  $t$ ;  $c_i$  – начальная концентрация ионов водорода в «кислой» камере;  $l$  – толщина мембранны.

Из рис. 2 видно, что наибольшей проницаемостью и наименьшим временем задержки  $L$  обладает пористая целлюлозная мембрана, не содержащая ионогенных групп. Использованный метод непрерывной записи значений pH в камере позволяет надежно графически определять время задержки пермеата и рассчитывать коэффициент диффузии компонента по упрощенному уравнению

$$L = l^2 / 6D \quad (2)$$

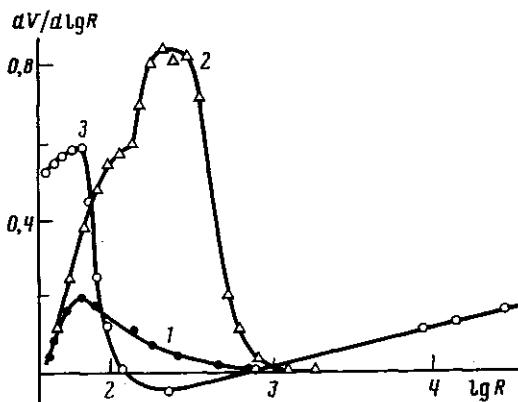


Рис. 1. Ртутная порометрия мембран: 1 – мембрана из пористой гидратцеллюлозы; 2, 3 – композиционные ионообменные мембранны, содержащие 20 (2) и 43 вес. % (3) микродисперсии карбоксильного катионита Биокарб-Д

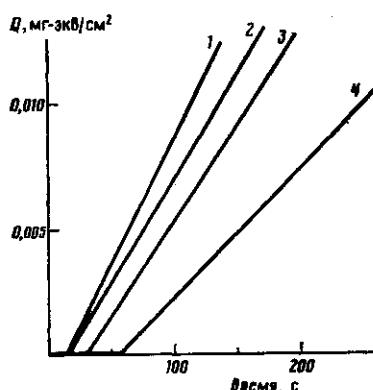


Рис. 2

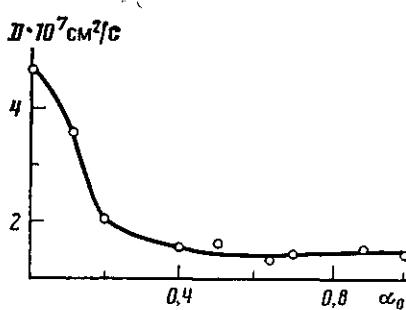


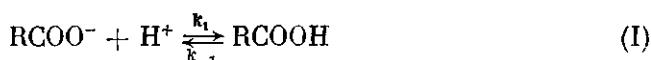
Рис. 3

Рис. 2. Диффузия ионов водорода из 0,1 н. соляной кислоты в 0,1 н. раствор хлористого натрия через нейтральную гидратцеллюлозную мембрану (1) и композиционные ионообменные мембранны со степенью диссоциации карбоксильных групп 0,01 (2); 0,5 (3) и 0,88 (4)

Рис. 3. Зависимость эффективного коэффициента диффузии ионов водорода от начальной степени диссоциации карбоксильных групп мембранны. Перенос из 0,1 н. соляной кислоты в 0,1 н. раствор хлористого натрия

Эффективный коэффициент диффузии ионов водорода через целлюлозную мембрану составляет  $8,6 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с и близок по величине к коэффициенту диффузии воды в этой системе  $8,3 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. В ионообменных мембранных эти величины меньше и зависят от степени ионизации функциональных групп.

На рис. 3 представлена зависимость коэффициентов диффузии ионов водорода, рассчитанных по уравнению (2), от начальной степени ионизации карбоксильных групп мембранны. Уменьшение эффективного коэффициента диффузии ионов водорода при увеличении числа диссоциированных карбоксильных групп в диффузационной среде может быть интерпретировано как торможение пермеата за счет его химического взаимодействия со средой по схеме



Константа термодинамического равновесия этой реакции определяется потенциометрически и равна  $1/K_x$  при оценке равновесия в координатах Гендерсона – Гассельбаха. Ранее нами была проведена оценка кислотных характеристик использованного карбоксильного катионита типа Био-

карб-Д, которая показала, что  $K_x=10^{-7}$ , а параметр кооперативности  $n=2,0$  [6].

Нужно отметить, что константы скорости прямой и обратной реакции  $k_1$  и  $k_{-1}$  по схеме (1) в сетках слабо диссоциированных полиэлектролитов изучены значительно меньше, чем константы равновесия в этих системах. Изучение мембранный проницаемости, представленное на рис. 2, может быть использовано для оценки этих констант. Химическая реакция связывания пермеата с фиксированными группами мембранны ионы водорода извлекает часть свободно диффундирующими компонента со скоростью  $k_1$  и уменьшает тем самым его поток. Связанные с матрицей мембранны ионы водорода не дают вклада в свободный поток до тех пор, пока они находятся в локальном равновесии с потоком свободных ионов водорода. Мерой локального равновесия является коэффициент селективности связывания  $A$ , который зависит от pH и может быть рассчитан для каждого локального pH по схеме (1) и уравнению Гендерсона — Гассельбаха

$$A = \frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOO}^-]} = 10^{\frac{pK_x - \text{pH}}{n}} \quad (3)$$

Для расчета кинетических констант в изучаемой системе мы можем воспользоваться математической моделью мембранныго транспорта, предложенной в работе [4] и уточненной в работе [9].

Взаимосвязь диффузионного и химического потока определяется дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{A} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_1 c, \quad (4)$$

где  $k_1$  — константа скорости реакции связывания псевдопервого порядка,  $c$  — текущая концентрация пермеата, и граничные условия системы

$$c(x, 0) = 0; c(0, t) = c_i; c(l, t) = 0$$

Общее решение уравнения (4) для стационарных условий позволяет рассчитать время задержки  $L$  [9]

$$L = \frac{Al^2}{2D} \left( \frac{\coth \Phi}{\Phi} - \frac{1}{\Phi^2} \right), \quad (5)$$

где  $\Phi = l\sqrt{k_1/D}$  — безразмерный параметр.

В предельном случае, когда нет химической реакции и селективного связывания, выражение (5) превращается в уравнение (2). Мы сравнивали времена задержки  $L_i$  для мембран с разными начальными степенями ионизации, представленные на рис. 2, с временем задержки для нейтральной пористой целлюлозной мембранны  $L_0$ . Предполагая, что коэффициент диффузии ионов водорода одинаков для нейтральной и ионообменных мембран, так как пористость этих материалов сравнима, отношение времен задержки  $L_i$  и  $L_0$  можно использовать для расчета параметра  $\Phi$  и кинетической константы  $k_1$ :

$$\frac{L_i}{L_0} = \frac{3Al_i^2}{l_0^2} \left( \frac{\coth \Phi}{\Phi} - \frac{1}{\Phi^2} \right) \quad (6)$$

Коэффициент селективного связывания пермеата в изучаемых мембранных, определяемый по уравнению (3), зависит от текущего значения pH и от координаты  $x$ . Самое большое значение этот параметр имеет в области  $x \approx 0$  у границы мембранны с кислым раствором. Соответственно в этой области наблюдается наибольшее торможение диффузионного потока за счет связывания ионов водорода. В нашем расчете принято  $A = 10^3$ . Уравнение (6) решалось графически. Полученные значения расчетных величин представлены в табл. 2. Так как константа связывания псевдопервого порядка  $k_1$  фактически зависит от степени ионизации функциональных групп, при расчете кинетической константы диссоциации  $k_{-1}$  была

Таблица 2

**Расчетные значения кинетических констант взаимодействия ионов водорода с карбоксильными группами мембранны**

Начальная степень ионизации карбоксильных групп мембранны	Толщина мембранны $t \cdot 10^{-3}$ см	Время задержки $L$ , с	$\Phi \cdot 10^{-3}$	Кинетические константы, $\text{с}^{-1}$	
				$k_1 \cdot 10^{-4}$	$k_{-1} \cdot 10^3$
0,01	6,3	18,5	1,25	3,7	6,3
	7,3	31,0	1,0	1,7	5,8
	6,3	56,0	0,4	0,4	5,4
	8,5	14	—	—	—
Гидратцеллюлоза					

учтена объемная концентрация недиссоциированных карбоксильных групп мембранны при каждой начальной степени диссоциации.

Полученные оценки для  $k_1$  и  $k_{-1}$  показывают, что эти константы для сетчатого полиэлектролита на пять – шесть порядков ниже соответствующих величин для низкомолекулярных карбоновых кислот [10]. По-видимому, полимерная природа матрицы и стерические условия кислотной диссоциации полиэлектролита ответственны за кинетическую заторможенность даже таких простейших реакций, как взаимодействие карбоксильной группы с ионом водорода.

Нужно отметить, что измерение мембранный проницаемости для противоионов на начальном участке (время задержки и начальный поток) отличается от обычных кинетических методов изучения ионного обмена тем, что проницаемость полиэлектролита измеряется в условиях, очень далеких от равновесия. В наших системах степень завершенности процесса составляла 0,001–0,01, т. е. соответствовала тому участку кинетической кривой, который недоступен для изучения обычными методами. Тем интереснее тот факт, что наша оценка константы скорости диссоциации карбоксильных групп ионита  $k_{-1}$  с точностью до порядка совпадает с оценкой этой величины для карбоксильного катионита Амберлит, выполненной в работе [11].

Проведенная оценка кинетических констант взаимодействия иона водорода с матрицей сетчатого полиэлектролита может быть использована при исследовании кинетики pH-зависимого селективного связывания физиологически активных веществ в подобных системах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Н. И. Диффузия в мембранных. Л., 1981. 308 с.
2. Helfferich F. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 4. P. 1178.
3. Braselmann, Vacik I., Koroček J., Kirstein D. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. P. 431.
4. Ludolph R. A., Vieth W. R., Frish H. L. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 2793.
5. Peška J., Stemberg K., Hradil J., Hlavský M. // J. Chromatogr. 1976. V. 125. № 3. P. 455.
6. Самсонов Г. В., Пирогов В. С., Шатаева Л. К., Папукова К. П. // Молекулярные и клеточные аспекты биотехнологии. Л., 1986. С. 209.
7. Шатаева Л. К., Ващук И., Блего М., Каалад Я., Самсонов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1610.
8. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford, 1975.
9. Беля Р. Протон в химии. М., 1977. 382 с.
10. Leyboldt J. K., Gough D. A. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. № 9. P. 1058.
11. Segreda J. F. M., Lindenbaum J., Schowen R. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 18. P. 5916.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5.VIII.1987

Институт макромолекулярной химии  
АН ЧССР, Прага