

© 1990 г. Л. Е. Бромберг

ТРАНСПОРТ ИОНОВ МЕДИ
ЧЕРЕЗ КОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Исследован транспорт меди через композитные мембранны на основе нитроацетатцеллюлозных фильтров Миллипор (диаметр пор 0,05 мкм), импрегнированных полиэлектролитным комплексом из поликарболовой кислоты и смеси полистиленпиперазина и линейного полистиленамина. Эффективная суммарная скорость переноса меди при начальном градиенте рН = 9 ~ 1,1 · 10⁻¹⁰ моль/см²·с. Транспорт меди через композитные мембранны при кислых рН протекает по механизму Cu²⁺ — H⁺-сопряженной диффузии.

Полиэлектролитные комплексы (ПЭК), избирательно связывающие ионы переходных металлов, могут служить основой для создания ионообменников нового типа [1—4]. Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия предложенных ранее [5, 6] композитных мембранны (КМ) на основе ПЭК с ионами двухвалентной меди.

КМ получали из ультрафильтров «Millipore» ($d \approx 0,05$ мкм), импрегнированных ПЭК на основе поликарболовой кислоты (ПАК), полистиленпиперазина (ПЭПП) и линейного полистиленамина (ПЭИ) [5, 6]. M_N полимеров ПАК, ПЭПП и ПЭИ равнялись соответственно $5 \cdot 10^5$, $3 \cdot 10^4$ и $5 \cdot 10^4$. Индекс полидисперсности полиэлектролитов, использовавшихся в работе, 1,8—2,2.

В работе применяли хлорид меди (II) квалификации х. ч. ИК-спектры МНПВО высущенных под вакуумом мембранны записывали с помощью прибора «Bruker IFS-48». Равновесное титрование КМ проводили с помощью иономера «Radiometer pHM-64».

При этом КМ известного объема помещали в герметично закрываемые бюксы, содержащие известный объем раствора соответствующего ионного состава при фиксированном начальном рН. Бюксы насыщали N₂, закрывали и периодически встряхивали. Равновесное значение рН устанавливалось за 5—15 сут. Транспорт ионов и электросопротивление КМ изучали при интенсивном перемешивании, помещая мембранны в ячейку, разделенную на донорный (выделительный) и акцепторный (приемный) отсеки и описанную ранее в работе [6].

В предварительных опытах исследовали светопоглощение растворов меди при длинах волн $\lambda = 200$ —900 нм, для чего использовали прибор «Specord M-40».

Было показано, что полосы поглощения в видимой области (длины волн $\lambda = 794$ нм для кислых растворов и 640 нм для щелочных) характеризуются весьма низкой интенсивностью (мольный коэффициент поглощения меньше 2). Полосы в УФ-области при $\lambda = 200$ —300 нм были гораздо интенсивнее (мольный коэффициент поглощения достигал 700) и описывались законом ЛамBERTA — БЭРА. Поэтому относительную концентрацию меди в растворах при соответствующем рН определяли по максимуму поглощения в УФ-области, снимая непрерывный спектр против образца с раствором меди начальной концентрации при том же рН. В отдельных опытах, используя проточные кюветы, записывали кинетику изменения светопропускания акцепторного раствора в измерительной ячейке [6] при фиксированной длине волны, которую определяли предварительно.

Как показано ранее [6], КМ обладают выраженным ионообменными свойствами за счет избыточных COOH-групп макромолекул ПАК, входящих в состав полиэлектролитного комплекса, которым импрегнированы

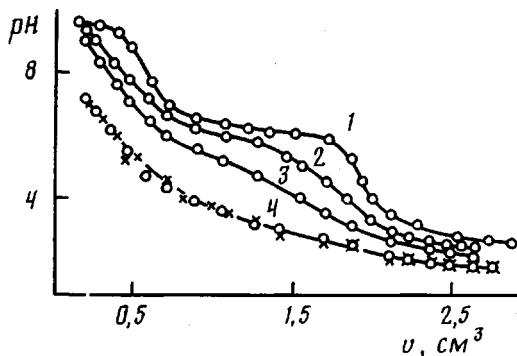
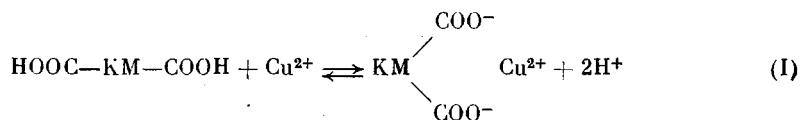


Рис. 1. Кривые равновесного потенциометрического титрования 0,1 м. HCl композитных мембран, содержащих различные количества меди \bar{c}_{Cu} , приведенные к общей концентрации COOH-групп в КМ \bar{c}_{COOH} . $\kappa = \bar{c}_{\text{Cu}}/\bar{c}_{\text{COOH}} = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3) и $\geq 0,5$ (4). На кривой 4 — кружки соответствуют $\kappa = 0,5$; крестики — $\kappa = 0,7$

КМ. Связывание ионов Cu^{2+} с КМ исследовали с помощью ИК-спектрометрии МНПВО сухих КМ, предварительно выдержаных в течение 2 сут при $\text{pH} = 4,0$ в 0,01 м. растворе NaCl и в 0,01 м. растворе $\text{NaCl} + + 0,01$ м. CuCl_2 . В результате обработки КМ раствором CuCl_2 резко возросла интенсивность полос поглощения при волновых числах ~ 1560 и 1400 cm^{-1} , соответствующих валентным колебаниям группы C—O в карбоксилат-анионе. Это свидетельствует об образовании солевых связей по реакции типа



На рис. 1 показаны кривые потенциометрического титрования КМ, содержащих различные количества меди. Образцы мембран известного объема, предварительно равновесно набухавшие в 0,01 м. растворе NaCl при $\text{pH} = 4,0$, помещали в 0,01 м. растворы NaCl , содержащие CuCl_2 в различных известных концентрациях: от 10^{-4} до 0,1 м. По убыванию меди в растворе определяли ее равновесную концентрацию в КМ (\bar{c}_{Cu} , моль/л). Значение \bar{c}_{Cu} приводили к общей концентрации COOH-групп в КМ (\bar{c}_{COOH}): $\kappa = \bar{c}_{\text{Cu}}/\bar{c}_{\text{COOH}}$. Суммарную величину \bar{c}_{COOH} (моль/л) измеряли путем титрования мембран с последующим определением удельного количества ПЭК в них [6]. Как видно из рис. 1, длина участка кривой 1, соответствующая большой буферной емкости ПЭК ($\text{pH} = 5,8-7,2$), обусловленной зарядом на избыточных COO^- -группах ПАК [6], уменьшается с ростом содержания меди в КМ. Исчерпание COO^- -групп ПАК при титровании наступает тем раньше, чем больше в КМ меди. Существенно, что увеличение значения \bar{c}_{Cu} выше концентрации, соответствующей величине $\kappa = 0,5$, не приводило к заметному смещению кривых на рис. 1. Однако все ионы Cu^{2+} при $\kappa < 0,5$ поглощались мембраной. Учитывая тот факт, что количество нескомпенсированных COOH-групп ПАК в ПЭК по определению меньше общего числа COO^- -групп в ПЭК, столь высокую емкость КМ нельзя объяснить лишь реакцией по схеме (I).

Известно, что при взаимодействии меди с ПЭК на основе ПАК и ПЭИ или ПЭПП образуется устойчивый тройной полимер — металлический комплекс (ТПМК) [1—4]. Образование ТПМК между ПЭК и Cu^{2+} , про-

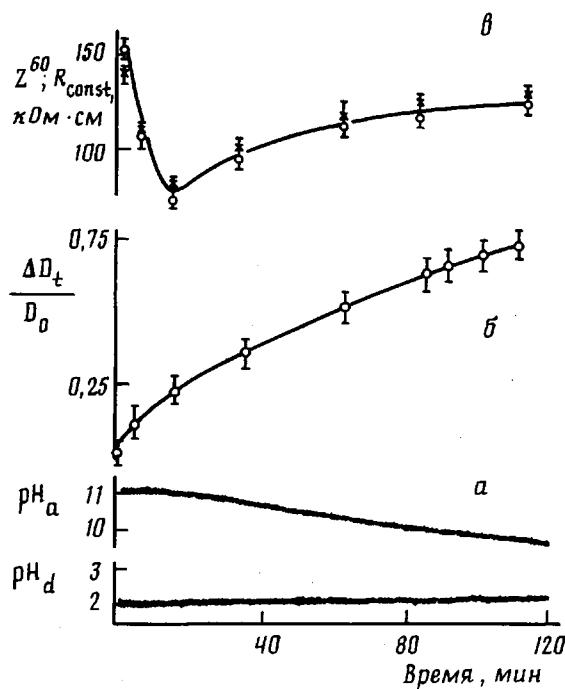
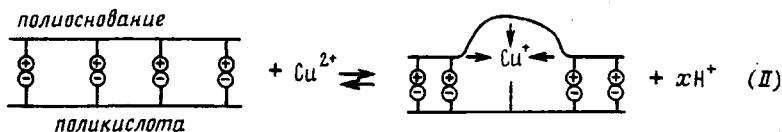


Рис. 2. Типичные кинетические зависимости изменения pH в донорном и акцепторном отсеках (а), концентрации меди в акцепторном отсеке в терминах $\Delta D_t/D_0$ (б) и электросопротивления КМ (в) при транспорте H^+ -и Cu^{2+} -ионов через КМ. в: ΔD_t — разность оптических плотностей акцепторного раствора в моменты времени 0 и t ; D_0 — оптическая плотность акцепторного раствора в начальный момент времени $t = 0$. Кружками обозначено сопротивление мембранны постоянному току (R_{const}), крестиками — полный импеданс на частоте 60 Гц (Z^{60})

исходящее в композитных мембранах, можно описать условной схемой [1, 7]



Строение первой координационной сферы атома меди может варьироваться, так как амино- и карбоксильные группы ПЭК могут образовывать с медью координационные связи [1]. Как видно из схемы II, реакция образования ТПМК должна сопровождаться закислением среды, что и наблюдалось на опыте (рис. 1).

Существенный интерес представляет транспорт меди через КМ. В предварительных опытах на композитных мембранах наблюдалось появление трансмембранных градиентов pH, достигавшего пяти за 6 ч при начальном трансмембранных градиенте меди 0,05 м. и начальном pH по обе стороны КМ, равном 4,0. Следовательно, можно предположить, что транспорт меди через КМ сопряжен с переносом протонов (схемы (I) и (II)).

На рис. 2 показаны результаты типичного кинетического опыта. Композитную мембрану выдерживали 1 сут в 0,1 м. растворе NaCl при pH = 2,1, помещали в измерительную ячейку и в момент времени $t = 0$ заливали акцепторный и донорный растворы, содержащие 0,25 мм CuCl₂ и 0,1 м. NaCl при pH = 2,1 и 11,5 соответственно. Исследование элементного состава КМ до и после приведения их в контакт с акцепторным и донорным растворами позволило установить отсутствие вымывания ПЭК из мембран. Оба омывающих мембрану раствора не содержали видимого

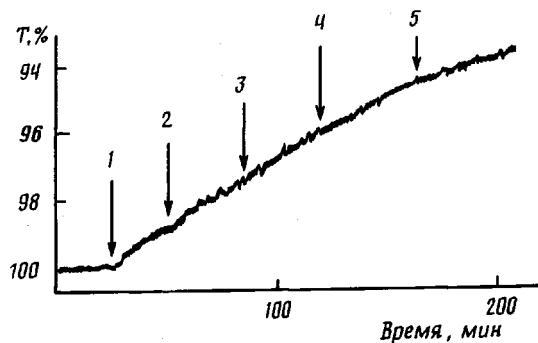
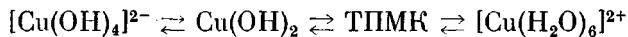


Рис. 3. Типичная кинетика транспорта Cu^{2+} -ионов через КМ. Кривая перенесена с ленты самописца. Пояснения в тексте

осадка и были окрашены в голубой цвет. В опытах непрерывно регистрировали pH в обоих отсеках ячейки (рис. 2, а), периодически — изменение концентрации меди в акцепторном отсеке (рис. 2, б) и сопротивление КМ (рис. 2, в). Видно, что в течение первых 15 мин после начала опыта резко падало сопротивление мембранны, что, по-видимому, обусловлено насыщением КМ медью. Далее устанавливался стационарный поток H^+ -ионов по градиенту их концентрации, вызывающий перенос ионов меди против градиента их концентрации. Существенно, что при переносе через КМ из щелочного в кислый раствор медь, по-видимому, претерпевает ряд превращений типа



Гидроксид меди начинает образовываться при нейтрализации кислого раствора акваиона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-4}$ м. при $\text{pH} \sim 6$ и диссоциирует с образованием соединений типа куприт-анионов при $\text{pH} > 10$ [8]. Таким образом, перенос меди через КМ в опытах рис. 2 — многоступенчатый процесс, который в целом можно охарактеризовать лишь суммарной эффективной скоростью переноса V_e^c .

В течение 110 мин опыта (рис. 2) pH в акцепторном и донорном отсеках ячейки объемом 15 мл изменился от 2,10 до 2,15 и от 11,15 до 9,95 соответственно. Следовательно, за 110 мин через 1 cm^2 мембранны с рабочей площадью 3 cm^2 прошло $\sim 4 \cdot 10^{-6}$ моль H^+ -ионов. За это же время концентрация c_{Cu} в акцепторном отсеке, приведенная к начальной концентрации, возросла на 75%, т. е. из 1 cm^2 мембранны выделилось в акцепторный отсек $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ моль ионов Cu^{2+} . Соотношение между выраженным в г-экв потоками Cu^{2+} и H^+ (1 : 2), по-видимому, свидетельствует о нестехиометрическом обмене этими ионами на мембране. Величина V_e^c при установлении близкого к стационарному потока спустя 20 мин после начала опыта составляла $\sim 1,1 \cdot 10^{-10}$ моль/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. В отдельных опытах значение V_e^c удавалось существенно повысить путем введения в донорный и акцепторный растворы микролитов *tris*-(гидроксиметил)аминометана (концентрации 1—5 мМ). По-видимому, связывая протоны, это вещество смешивает равновесие реакций I-II вправо и ускоряет ионный обмен.

Как показано в работе [9], при взаимодиффузии противоионов через мембрану ни их суммарный поток, ни профиль концентрации в мембране не зависят от концентрации внешних растворов. Этим взаимодиффузия отличается от пассивной диффузии электролита, поток которого пропорционален концентрации донорного раствора. На рис. 3 представлена типичная кинетика транспорта Cu^{2+} -ионов через КМ. На оси ординат показана величина коэффициента светопропускания при длине волны 210 нм ($T, \%$). Величину T непрерывно измеряли в акцепторном отсеке ячейки, прокачивая раствор через проточные кюветы спектрофотометра перистальтическим насосом. В начале опыта донорный и акцепторный растворы со-

держали 0,01 м. NaCl при pH = 2,5 и находились в равновесии с КМ. Стрелками обозначены моменты внесения микродоз CuCl₂ в донорный раствор. В момент 1 создавалась концентрация CuCl₂ в донорном растворе 0,01 мкм; 2 — 2 мкм; 3 — 0,02 мм; 4 — 8 мм и 5 — 0,06 м.

Из рис. 3 видно, что поток Cu²⁺-ионов через КМ не зависит от концентрации c_{Cu} в донорном растворе и несколько уменьшается лишь при c_{Cu} = 0,06 м, после насыщения мембранный медью. Эти опыты свидетельствуют о переносе меди через КМ при кислых pH по механизму Cu²⁺ — H⁺-сопряженной диффузии.

Учитывая высокую скорость переноса меди через КМ и высокую избирательность этих мембран, можно предположить, что они найдут свое практическое применение в массообменных устройствах.

Автор глубоко признателен А. Р. Рудман, Б. А. Горелику, Н. А. Венгеровой, А. Л. Иорданскому, Н. М. Кочергинскому, И. С. Осаку и Б. С. Эльцефону за ценные советы и помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зезин А. Б., Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 118.
2. Кабанов Н. М., Кожевникова Н. А., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1891.
3. Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 209.
4. Кабанов Н. М., Хван А. М., Рогачева В. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. № 7. С. 535.
5. Бромберг Л. Е., Эльцефон Б. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1994.
6. Bromberg L. E. // J. Membr. Sci. in press
7. Кабанов В. А., Зезин А. В. // Soviet Sci. Rev. Sect. B. 1982. V. 4. P. 207.
8. Букетов Е. А., Угорец М. З., Ахметов К. М. Дегидратация гидроокисей металлов в щелочных растворах. Гидроокись меди. Алма-Ата, 1971. 161 с.
9. Гельфрих Ф. Иониты. 1962. 490 с.

Межотраслевой научно-инженерный центр
по экологическому приборостроению
в области изучения охраны и рационального
использования природных ресурсов

Поступила в редакцию 19.03.90

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 г. В. В. Зуев, И. Г. Денисов, С. С. Скороходов

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В КАЧЕСТВЕ РАЗВЯЗОК ФРАГМЕНТЫ (R, R)-ВИННОЙ КИСЛОТЫ

Синтезирован ряд ЖК-полиэфиров и сополиэфиров с мезогенными группами в основной цепи, содержащих в качестве связующих фрагменты (Д)-диэтилтартрата и 1,10-декандиола, а в качестве мезогенных фрагментов — терефталоил-бис-4-оксибензоат. Исследованы их хироптические свойства в растворе.

Синтез ЖК-полимеров, содержащих оптически активные фрагменты, привлекает возможность получить системы со смектической C* фазой, а следовательно, потенциальных сегнетоэлектриков, важных в техническом отношении [1]. Кроме того, хиральный фрагмент можно использовать в качестве метки при исследовании надмолекулярной структуры ЖК-полимеров [2]. Выбор хиральных связующих в значительной мере ограничен веществами природного происхождения. Одними из самых доступных являются производные (R, R)-винной кислоты, которые применяют,