

## СТРУКТУРА И ПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ КАРБОКСИЛЬНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА\*

Зденек Грушка<sup>а</sup>, Вера Тырачкова<sup>а</sup>, Галина А. Тищенко<sup>б</sup> и Лариса К. Шатаева<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт макромолекулярной химии,  
Чехословацкая академия наук, 162 06 Прага 6, Чехословакия и

<sup>б</sup>Институт высокомолекулярных соединений,  
Большой проспект В.О. 31, 199 004 Ленинград, СССР

Поступило в редакцию 27 декабря 1987 г.  
Принято к печати 18 марта 1988 г.

*Посвящается профессору Отто Вихтерле к его 75-летию.*

Исследовали диффузионную проницаемость композиционных макропористых карбоксильных мембран по отношению к ионам электролитов в присутствии ионов железа, лигандно связанных с сорбционными центрами мембран. Для исследования выбирали низкие значения рН (1,1—2,6), при которых практически отсутствует диссоциация карбоксильных групп мембраны и связывание поливалентных ионов металлов определяется только их хелатирующим действием. Как и следовало ожидать, наблюдалось значительное влияние разницы рН по обе стороны мембраны. Морфологию поверхностей мембран изучали с помощью электронного микроскопа.

Известно, что карбоксильные катиониты в водородной форме связывают поливалентные ионы переходных металлов по лигандному механизму<sup>1</sup>. При изучении проницаемости ионообменных мембран по отношению к поливалентным ионам высокая селективность связывания этих ионов с сорбционными центрами мембран приводит к неоднородному распределению ионов по толщине мембраны<sup>2</sup>. В случае трехвалентного железа в пористой структуре карбоксильного катионита возможно формирование отдельной фазы гидроокиси железа, что снижает диффузионную проницаемость пористого катионита<sup>3</sup>.

Цель работы состояла в оценке диффузионной проницаемости карбоксильных мембран при различных степенях заполнения ионами железа. При этом специально исследовали влияние разницы рН на двух сторонах мембраны на ее транспортную способность по отношению к ионам железа.

\* Работа выполнена в рамках прямого двустороннего сотрудничества ИМХ ЧСАН и ИВС АН СССР по теме „Полимерные мембраны“.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Подготовка мембран

Мембраны получали „мокрым“ способом, так как при этом образуются пористые структуры с наибольшей удельной поверхностью, высокой гидрофильностью и проницаемостью.

Композиционные ионообменные мембраны с карбоксильными группами были получены с использованием микродисперсии карбоксильного катионита КМТ — сополимера метакриловой кислоты и 1,3,5-гексагидротриакирилоилтриамина<sup>4</sup>.

В качестве связующего в работе использовали волокно Нитрон<sup>5</sup> производства НПО „Нитрон“, содержащее 92,5% акрилонитрила, 6% метил метакрилата и 1,5% 2,3-дикарбокси-1-пропена. Раствор связующего получали (9% вес.), растворяя волокно Нитрон в 50% водном растворе роданида натрия при нагреве до 80°C. Перед работой роданид натрия перекристаллизовывали из воды при охлаждении. Суспензию микродисперсии КМТ (2—6 мкм), предварительно уравновешенную с 50% водным раствором роданида натрия, вводили в раствор связующего, так что конечная концентрация полиакрилонитрила была не ниже 7% вес., содержание катионита КМТ составляло 10%, 25% и 50% от веса композиции. Смесь отливали на стеклянные подложки из фильеры с заданной шириной щели и получали мембрану, используя воду в качестве осадителя полиакрилонитрила<sup>6</sup>. Термообработка мембран осуществлялась в воде при 90°C. Толщину мембран измеряли микрометром.

Для электронной микроскопии мембраны лиофильно высушивали, делали излом в жидком азоте и покрывали образцы золотом толщиной 10 нм в камере Бальзерс. Морфологию поверхности и излома мембран наблюдали в растровом электронном микроскопе JSM-35 JEOL при 25 kV.

Обменную емкость мембран определяли потенциометрическим титрованием по способу, принятому для ионообменных материалов<sup>1</sup>.

## Характеристика полученных мембран

Проницаемость мембран изучали в двухкамерной ячейке с объемом камер 50 см<sup>3</sup>, разделенных мембраной; диаметр окошка 2 см. В камеры помещали растворы электролитов и при непрерывном перемешивании измеряли концентрацию диффузантов, переносимых через мембрану из ресурсной камеры в приемную. Выравнивание ионной силы в камерах достигалось добавлением хлорида натрия. Концентрацию ионов водорода (натрия) контролировали с помощью соответствующих стеклянных электродов на рН-метре в режиме непрерывной записи. Концентрацию ионов железа определяли спектрофотометрически при 254 нм на спектрофотометре UV-I (Pharmacia).

В экспериментах использовали водородную форму мембран. Перед экспериментом мембраны промывали от избытка равновесного раствора 0,1 м-NaCl. Мембраны в железной форме получали, уравновешивая Н<sup>+</sup>-форму мембран с 0,033 м-FeCl<sub>3</sub> при рН от 1,1 до 2,6. В экспериментах использовали гомогенные растворы хлорного железа, для получения нужного значения рН которых, к водному раствору 0,033 м-FeCl<sub>3</sub> добавляли определенное количество 5 м-NaOH или HCl. Из экспериментальных данных рассчитывали удельное количество диффузанта<sup>7</sup>, поступившего в приемную камеру,  $Q$ , в зависимости от времени,  $t$ .

$$Q = \frac{Pc^0}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right), \quad (1)$$

где  $P$  коэффициент проницаемости (см<sup>2</sup>/с),  $c^0$  начальная концентрация диффузанта в ресурсной

камере (мг-экв/см<sup>3</sup>),  $l$  толщина мембраны (см),  $D$  эффективный коэффициент диффузии вещества (см<sup>2</sup>/с).

Экспериментальный график  $Q(t)$  позволяет непосредственно оценить время запаздывания  $\tau_0$ .

$$\tau_0 = l^2/6D, \quad (2)$$

и рассчитать эффективный коэффициент диффузии. Угол наклона  $dQ/dt$  использовали для оценки коэффициента проницаемости.

После эксперимента мембраны промывали дистиллированной водой и помещали в 5 м-НСI для десорбции связанного железа. Количество десорбированного железа,  $\langle Q \rangle$ , учитывали при расчете среднего потока железа из ресурсной камеры в мембрану, т.е. „стока“ диффузанта в мембрану,  $\langle P \rangle$ :

$$\langle P \rangle = P + \frac{\langle Q \rangle l}{c^0(t - \tau_0)}. \quad (3)$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные композиционные мембраны на основе полиакрилонитрила содержат значительное количество воды в пористой структуре. Прогревание этих мембран при температуре  $T_{ст}$  полиакрилонитрила снимает избыток напряжения в структуре полимера, полученного в неравновесных условиях, и приводит к значительной контракции мембран. Объемная усадка мембран, содержащих 25% и 50% КМТ, составляет 12% и 6%, соответственно. Присутствие гидрофильного сшитого ионита уменьшает объемные эффекты при термообработке композиций. На рис. 1 представлено изменение удельного объема мембран при термообработке в зависимости от содержания микродисперсии карбоксильного катионита, а в таблице I их усредненные характеристики. Видно, что термообработка практически не влияет на удельный объем мембраны, содержащей 25% и более катионита. Следует отметить, что пористость полученных

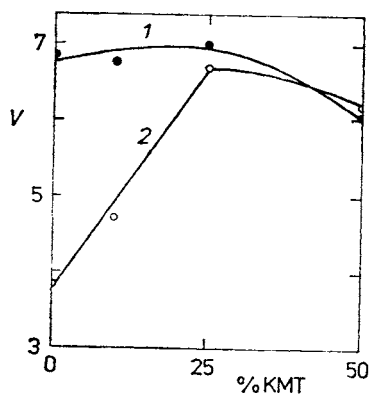


Рис. 1

Зависимость удельного объема ( $V$ , см<sup>3</sup>/г) композиционных карбоксильных мембран от содержания дисперсии катионита до термообработки (1) и после термообработки (2)

мембран после термообработки достаточно велика. Электронные микрофотографии, представленные на рис. 2, показывают, что на двух сторонах мембраны имеют более плотный слой полимера-связующего, который сохраняется после их термообработки. При этом для мембран без микродисперсии ионита (мембраны No 1 и No 2 в таблице I) практически исчезают макропоры и щелевые поры между поверхностями, морфологическая структура становится более однородной (рис. 2а и 2б). При большем увеличении видна губчатая структура со средним размером пор 100–200 нм (рис. 2в). Присутствие гидрофильных частиц карбоксильного катионита в мембранах стабилизирует гетеропористую структуру полиакрилонитрила и сохраняет их высокую проницаемость (мембраны No 5 и No 6 в таблице I и на рис. 2г и 2д, соответственно). Сравнение микрофотографий нейтральных (рис. 2а и 2б) и композиционных (рис. 2г и 2д) мембран до и после термообработки иллюстрирует объемные эффекты термообработки, представленные на рис. 1.

Изучение транспорта ионов водорода и катионов металлов было проведено на мембранах в водородной форме, т.е. в условиях лигандного связывания ионов железа с карбоксильными группами<sup>1</sup>. Не изучая детальных механизмов комплексообразования ионов железа с катионитом КМТ, мы измерили равновесные коэффициенты распределения этих ионов для композиционных мембран в кислой области рН. На рис. 3 представлена рН-зависимость емкости и селективности сорбции ионов железа на композиционной мембране No 6. Видно, что при рН выше 2,15 наблюдается сверхэквивалентное связывание ионов железа с высоким коэффициентом распределения. Незначительное снижение

Таблица I

Характеристика композиционных карбоксильных мембран. Обозначения: *A* содержание катионита (% вес.), *l* толщина мембраны ( $10^{-4}$  см), *B* объемная концентрация COOH-групп (мг-экв/см<sup>3</sup>), *ε* пористость (%), *V* удельный объем (см<sup>3</sup>/г)

Мембрана No	<i>A</i>	<i>l</i>	<i>B</i>	<i>ε</i>	<i>V</i>
1	0	218	0	88	6·9
2 <sup>a</sup>	0	195	0	78	3·8
3	10	179	0·15	88	6·7
4 <sup>a</sup>	10	189	0·21	82	4·7
5	25	155	0·34	88	7·0
6 <sup>a</sup>	25	170	0·36	88	6·7
7	25	205	0·81	86	6·1
8 <sup>a</sup>	50	170	0·80	87	6·2

<sup>a</sup> Термически обработанные мембраны.

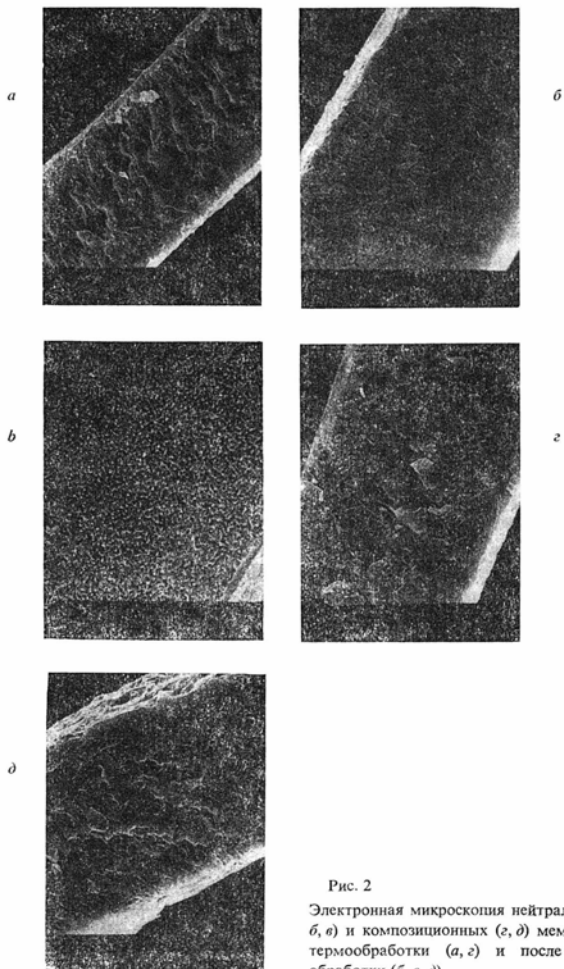


Рис. 2

Электронная микроскопия нейтральных (*a*, *б*, *в*) и композиционных (*г*, *д*) мембран до термообработки (*a*, *г*) и после термообработки (*б*, *в*, *д*)

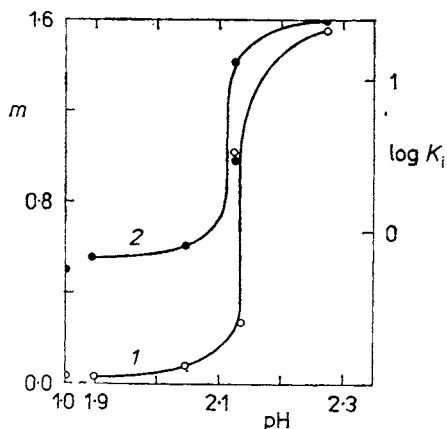


Рис. 3

рН-Зависимость сорбционной емкости ( $m$ , мг-экв/см<sup>3</sup>) мембраны No 6 по отношению к ионам железа (1) и коэффициенты распределения железа (2). Начальная концентрация раствора  $\text{FeCl}_3$ : 0,1 мг-экв/см<sup>3</sup>

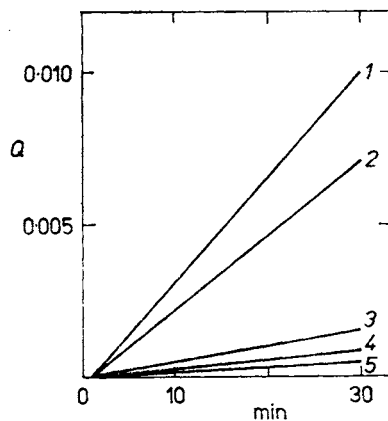


Рис. 4

Перенос ионов железа ( $Q$ , мг-экв/см<sup>3</sup>) через мембрану No 6 при перепаде рН на границах мембраны при различных начальных концентрациях  $\text{FeCl}_3$  в ресурсной камере (мг-экв/см<sup>3</sup>): 1 0,1, 2 0,05, 3 0,01, 4 0,005, 5 0,002; ионная сила раствора в камерах: 0,1 мг-экв/см<sup>3</sup>

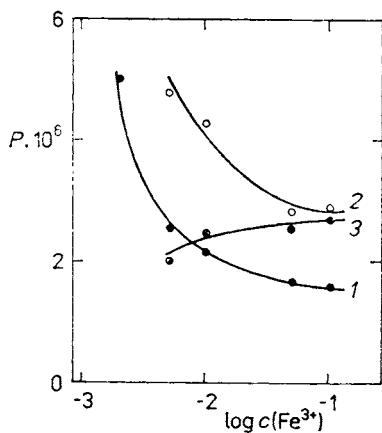


Рис. 5

Зависимость проницаемости ионов железа ( $P$ , см<sup>2</sup>/с) при одинаковых рН (1) и при перепаде рН (2, 3) от начальной концентрации раствора  $\text{FeCl}_3$

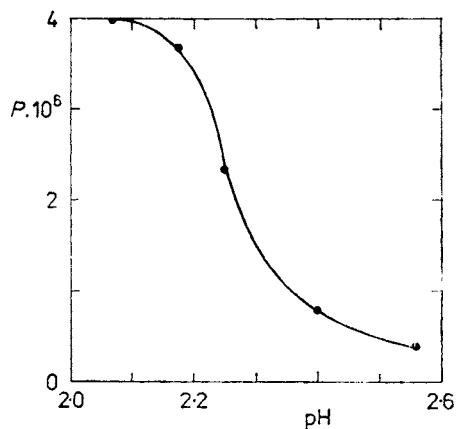


Рис. 6

Зависимость проницаемости ионов железа ( $P$ , см<sup>2</sup>/с) через мембрану No 6 от рН раствора. Начальная концентрация раствора  $\text{FeCl}_3$ : 0,1 мг-экв/см<sup>3</sup>

pH до 2,1 приводит к резкому снижению селективности сорбции. Однако для полной десорбции ионов железа из мембран требуется использование растворов соляной кислоты высокой концентрации ( $\sim 5 \text{ мол л}^{-1}$ ).

Для оценки роли связывания ионов железа в транспорте через карбоксильные мембраны мы варьировали начальные условия: концентрацию диффузанта и отсутствие или наличие перепада pH на двух сторонах мембраны. Зависимость потока ионов железа через мембрану No 6 при изменении концентрации исходного раствора  $\text{FeCl}_3$  представлена на рис. 4. Эта серия экспериментов выполнялась при постоянном перепаде pH, т.е. в ресурсной камере pH 2,55, в приемной камере pH 1,11. На рис. 5 представлено сравнение расчетных значений проницаемости мембраны в отсутствие перепада pH (кривая 1) и при перепаде pH (кривая 2). Видно, что при разнице pH на границах мембраны ее проницаемость для ионов железа ниже, чем при одинаковых значениях pH. Уменьшение потока ионов железа в условиях их взаимодействия с мембраной объясняется исключением части ионов железа из потока за счет их лигандного связывания с карбоксильными группами мембраны. Поток ионов железа из ресурсной камеры в мембрану определяли, учитывая количество ионов железа сорбированного мембраной в течение эксперимента,  $\langle Q \rangle$ . Проницаемость,  $\langle P \rangle$ , найденная по уравнению (3), выше, чем проницаемость в отсутствие связывания (кривая 1), особенно в области низких концентраций диффузанта. По-видимому, именно для низких концентраций наблюдается влияние диффузиофоретического механизма, когда движение диффузанта ускоряется за счет разницы электростатического потенциала на двух сторонах мембраны (в данной системе за счет разницы pH). Для более высоких концентраций  $\text{FeCl}_3$  этот эффект проявляется слабее и проницаемость зависит главным образом от селективности сорбции. На рис. 6 представлены коэффициенты проницаемости ионов железа при различной сорбционной емкости мембраны, которую варьировали за счет пере-

Таблица II

Проницаемость мембран  $D$  и  $P$  ( $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ), в  $\text{H}^+$ - и  $\text{Fe}^{3+}$ -формах для разных диффузантов с концентрацией 0,1 мг-экв/см<sup>3</sup>. Характеристики мембран приведены в таблице I

Диффузант	No 2		No 6, $\text{H}^+$ -форма		No 6, $\text{Fe}^{3+}$ -форма	
	$D$	$P$	$D$	$P$	$D$	$P$
HCl	2·5	13·6	2·0	14·2	2·7	11·6
NaCl	1·9	9·5	1·8	5·9	2·6	9·1
$\text{FeCl}_3$	1·7	1·0	2·0	1·6	2·3	1·2

менного начального значения рН в ресурсной камере. Очевидно, что проницаемость через мембрану тормозится с увеличением связывания ионов железа с карбоксильными группами. Однако этот эффект никак не связан со стерическими препятствиями (с перекрыванием микропор), с уменьшением стерической проницаемости при сорбции железа на полимерной матрице. Хотя сорбционная емкость достигает 4 атомов железа на одну карбоксильную группу (см. таблицу I и рис. 3), мембрана практически не меняет проницаемости по отношению к подвижным компонентам: ионам натрия, водорода и железа — как при отсутствии, так и при наличии связывания с мембраной. В таблице II представлены коэффициенты проницаемости и диффузии неорганических электролитов мембраной No 2, не содержащей частиц катионита, и карбоксильной мембраной No 6 в водородной форме и в железной форме. Видно, что транспортные коэффициенты  $P$  и  $D$  для этих систем остаются практически неизменными. Таким образом, предлагаемый тип композиционных гетеросетчатых мембран при любой степени заполнения сорбционных центров ионами железа остается проницаемым материалом для транспорта низкомолекулярных компонентов. Можно предполагать что лигандные формы таких мембран будут полезны для сорбции и транспорта металлоферментов и других физиологически активных макромолекул по аналогии с гранульными формами сорбентов<sup>8</sup>.

#### Литература

1. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д.: *Комплексообразующие иониты*, стр. 335. Химия, Москва 1980.
2. Michas A., Kelly J. M., Durand R., Pineri M., Coey J. M. D.: *J. Membr. Sci.* 29, 239 (1986).
3. Плачинда А. Ф., Поблинков Д. Б., Ласкорин Б. Н., Макаров Е. Ф., Логвиненко И. А., Крылова В. В., Зорина А. И.: *Коорд. хим.* 10, 1669 (1984).
4. Кузнецова Н. Н., Генендер К. М., Самсонов Г. В., Селезнева А. А., Козлова Г. А., Билибина Г. А., Витолс О. А., Штрауса А. А.: *А.с. СССР* No 322332, 1971.
5. Бараш А. Н., Зверев М. П., Литовченко Г. Д., Костина Т. Ф.: *Высокомолекул. соедин.*, В 26, 687 (1984).
6. Начинкин О. И., Дьяконова Э. Б., Рубан И. Г.: *Волокнистопленочные полимерные связующие и изделия на их основе*, стр. 80. Химия, Ленинград 1980.
7. Crank J.: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., p. 51. Clarendon Press, Oxford 1975.
8. Чернова И. Г., Погодина Т. Е., Шатаева Л. К., Самсонов Г. В.: *Высокомолекул. соедин.*, А 22, 2403 (1980).