



УДК 661.183.12

Гидратация гомогенных и гетерогенных катионообменных мембран в водородной и аргининовой формах

Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 22.09.2009 г.

Аннотация

Методами изопиестирования и ИК-спектроскопии исследованы гидратационные характеристики сульфокатионообменных мембран: гомогенной перфторированной МФ-4СК и гетерогенной МК-40 в водородной и аргининовой формах. По изотермам сорбции водяных паров рассчитана энергия гидратации мембран, на основе смещения полос в ИК-спектре вычислена энергия водородных связей между молекулами воды в фазе ионообменной мембраны. Показано наличие структурной и энергетической неоднородности водных ассоциатов в исследованных мембранах.

Ключевые слова: аминокислота, гидратация, катионообменная мембрана, инфракрасный спектр.

Hydration characteristics of homogeneous perfluorinated MF-4SK and heterogeneous MK-40 sulfo-cation-exchange membranes in hydrogen and arginine forms are studied by isopiestic and IR-spectroscopy methods. Hydration energy of membranes is estimated from water sorption isotherms; energy of hydrogen bonds between water molecules in ion-exchange membranes is calculated on the basis of strips displacement in the IR-spectrum. The existence of structure and energy heterogeneity of water associates in studied membranes is shown.

Keywords: amino acid, hydration, cation-exchange membrane, infra-red spectrum

Введение

Ионообменные мембраны широко используются в процессах разделения, очистки и концентрирования минеральных и органических продуктов, в топливных элементах и электрохимических сенсорах, а также могут служить моделью при исследовании биологических мембран [1]. В частности, мембранные процессы применяются для очистки и концентрирования растворов аминокислот [2-3]. Тесная взаимосвязь между структурой и свойствами воды и мембраны обуславливает важность изучения гидратационных характеристик ионообменных мембран. В литературе достаточно полно представлены результаты исследования гидратации ионообменных мембран различных типов в формах щелочных металлов [1,4], имеются данные о гидратации гетерогенных мембран в формах нейтральных аминокислот [5]. Сведения о гидратации гомогенных и гетерогенных мембран, сорбирующих основные аминокислоты, в литературе отсутствуют. Цель

настоящего исследования – установление особенностей гидратации сульфокатионообменных мембран различной структуры в форме основной аминокислоты.

Эксперимент

Объектами исследования являются гомогенная катионообменная мембрана МФ-4СК, изготовленная ОАО «Пластполимер», гетерогенная катионообменная мембрана МК-40 производства ОАО «Щекиноазот» и аминокислота основного характера аргинин (2-амино-5-гуанидинпентановая кислота). В таблице представлены структурная формула аминокислоты и составные повторяющиеся звенья ионообменных мембран.

Таблица 1. Объекты исследования

МФ-4СК	$\begin{array}{c} \text{---} [\text{CF}_2\text{---CF}_2]_n \text{---CF---CF}_2\text{---} \\ \\ \text{O---} [\text{CF}_2\text{---CF---O}]_m \text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---SO}_3\text{H} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$
МК-40	$\begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{---CH---CH}_2\text{---} \end{array} \right]_m \end{array}$
аргинин	$\text{H}_2\text{N---C---NH---(CH}_2\text{)}_3\text{---CH---COOH}$ $\begin{array}{c} \\ \text{NH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$

Кондиционирование мембран МФ-4СК и МК-40 и перевод в аминокислотную форму проводили согласно [6]. Изотермы сорбции воды мембранами получены методом изопиестирования в широком диапазоне активности водяного пара при температуре (295 ± 1) К. При этом точные навески мембран, подготовленные согласно [7], приводились в равновесие с парами воды, имеющими известную активность. В качестве растворов с постоянной активностью воды применяли насыщенные растворы LiCl ($p/p_0=0.111$), MgCl_2 ($p/p_0=0.330$), NaBr ($p/p_0=0.577$), KCl ($p/p_0=0.843$) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($p/p_0=0.980$). Количество поглощенной воды определяли гравиметрически, по изменению массы образцов мембран [7].

ИК-спектры записаны на приборе Vertex-70 фирмы Bruker в Центре коллективного пользования научным оборудованием ВГУ, с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения), в интервале волновых чисел $4000\text{--}550\text{ см}^{-1}$. Образцы, высушенные при определенной температуре, закреплялись в кювете, после чего проводилась запись ИК-спектров. Интерпретацию спектров проводили с использованием данных литературы [8-11].

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены изотермы сорбции воды для катионообменных мембран МФ-4СК и МК-40 в водородной и аргининовой формах.

Полученные зависимости имеют S-образную форму. Первый крутой участок характеризует гидратацию фиксированных групп ионообменной мембраны и противоионов. Второй, более пологий участок отражает завершение формирования монослоя связанной воды. Третий участок, на котором кривая круто поднимается вверх, соответствует капиллярной конденсации воды в порах мембраны.

Сорбированные ионы аминокислоты, являющиеся сложными по строению и достаточно крупными противоионами, в значительной мере влияют на гидратационные характеристики мембраны, уменьшая поглощение воды.

Проведено сравнение гидратации мембраны МК-40, изготовленной на основе гелевого полистирольного сульфокатионообменника КУ-2-8, и гомогенной катионообменной мембраны МФ-4СК (аналог Nafion 117), представляющей собой продукт сополимеризации перфторированного винилового эфира с тетрафторэтиленом. Обе мембраны имеют фиксированные группы одной природы (сульфогруппы), различие состоит в структуре полимерной матрицы.

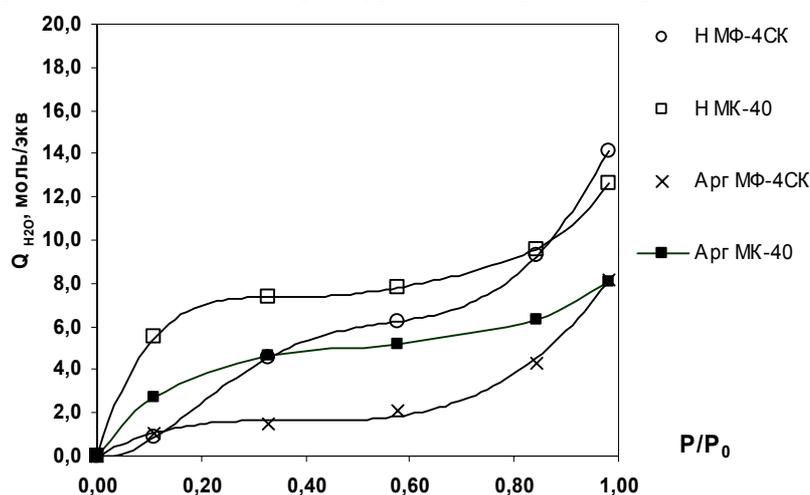


Рис. 1. Изотермы сорбции воды катионообменными мембранами МФ-4СК и МК-40

При сравнении гомогенной и гетерогенной мембран наибольшие различия наблюдаются в области низких активностей воды, соответствующих гидратации фиксированных групп и противоионов, при этом в обеих формах гетерогенная мембрана удерживает больше сильно связанной воды. Данный факт может являться следствием большего значения полной обменной емкости гетерогенной мембраны МК-40 (а, значит, большего количества сульфогрупп) – 2,5 ммоль/г. абс.сух.м., в то время как для МФ-4СК – 0,9 ммоль/г. абс.сух.м. В области высоких относительных давлений водяного пара, характеризующих «свободную» воду в фазе ионообменника различие гидратации двух мембран уменьшается, однако, изопиесты гомогенной мембраны характеризуются более крутым подъемом третьего участка, что может свидетельствовать о значительном количестве молекул воды, не входящих в гидратные оболочки фиксированных групп и противоионов.

На основе полученных изотерм сорбции водяных паров рассчитано изменение свободной энергии Гиббса при гидратации мембраны по методу,

описанному в монографии [12]. Зависимость $-\Delta G$ от степени заполнения мембраны молекулами воды (X) приведена на рис. 2.

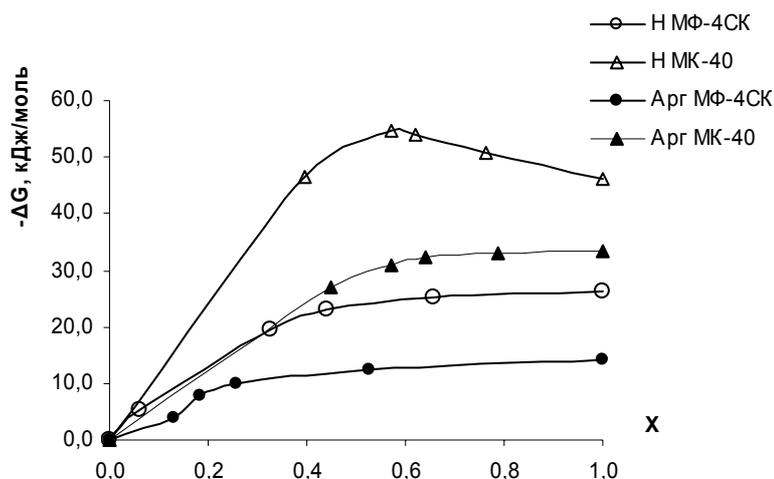


Рис.2. Изменение свободной энергии Гиббса при поглощении молекул воды катионообменными мембранами МФ-4СК и МК-40

По порядку величин полученные нами значения ΔG согласуются с данными литературы [4] для мембраны Nafion 117 в H^+ -, Li^+ -, Cs^+ -формах, аналогом которой является мембрана МФ-4СК. Сравнение потенциала набухания для двух исследуемых мембран показывает, что гетерогенная мембрана МК-40 сильнее взаимодействует с водой, чем гомогенная мембрана МФ-4СК, как в водородной, так и в аминокислотной форме, что подтверждает выводы, сделанные при сравнении изопиест. Следовательно, гидрофобная матрица перфторированной мембраны оказывает существенное влияние на ее гидратационные характеристики.

Методом ИК-спектроскопии исследованы гидратационные характеристики ионообменных мембран МК-40 и МФ-4СК в водородной и аргининовой формах.

Колебательный спектр мембраны МФ-4СК содержит множество полос поглощения, характеризующих различные группы атомов. Матрице принадлежат минимумы пропускания фтороуглеродных цепей: 625, 717, 970, 982, 1200, 1375, 1414, 1456 и 2924(обертон) cm^{-1} . Пики 1057, 1144 (симметричные валентные колебания) и 1312, 1445 cm^{-1} (ассимметричные валентные колебания) относятся к сульфогруппам мембраны. О присутствии колебаний связи C-S сульфогруппы, связанной с матрицей, свидетельствуют минимумы в областях 567 и 625 cm^{-1} .

Насыщение мембраны в растворах аргинина изменяет вид спектра мембраны в H^+ -форме (рис.3). В ИК-спектре мембраны в аргининовой форме имеются полосы 1634 cm^{-1} и 1533 cm^{-1} - деформационные колебания NH_3^+ аминокислоты (соответственно I-я и II-я аминокислотные полосы) [10]. Валентные колебания NH_3^+ и $-C=NH$, входящих в состав гуанидиновой группировки аргинина, проявляются в виде четких минимумов пропускания при 3368, 3298 и 3227 cm^{-1} . Также можно наблюдать появление полосы в области 2162 cm^{-1} , характеризующей колебания ионизированных карбоксильных групп.

Колебательные спектры позволяют выявить полосы поглощения не только матрицы, фиксированных групп и противоионов мембраны, но позволяют также установить наличие и силу водородных связей. Деформационные колебания молекул воды проявляются в области 1600-1750 cm^{-1} , а валентные колебания связей $-O-H$ - в области 3000-4000 cm^{-1} . Проявление искажений в ИК-спектре (смещение и уширение полосы, изменение интенсивности) при образовании водородной связи настолько

характерны, что могут служить критерием ее наличия и позволяют оценить энергию связи.

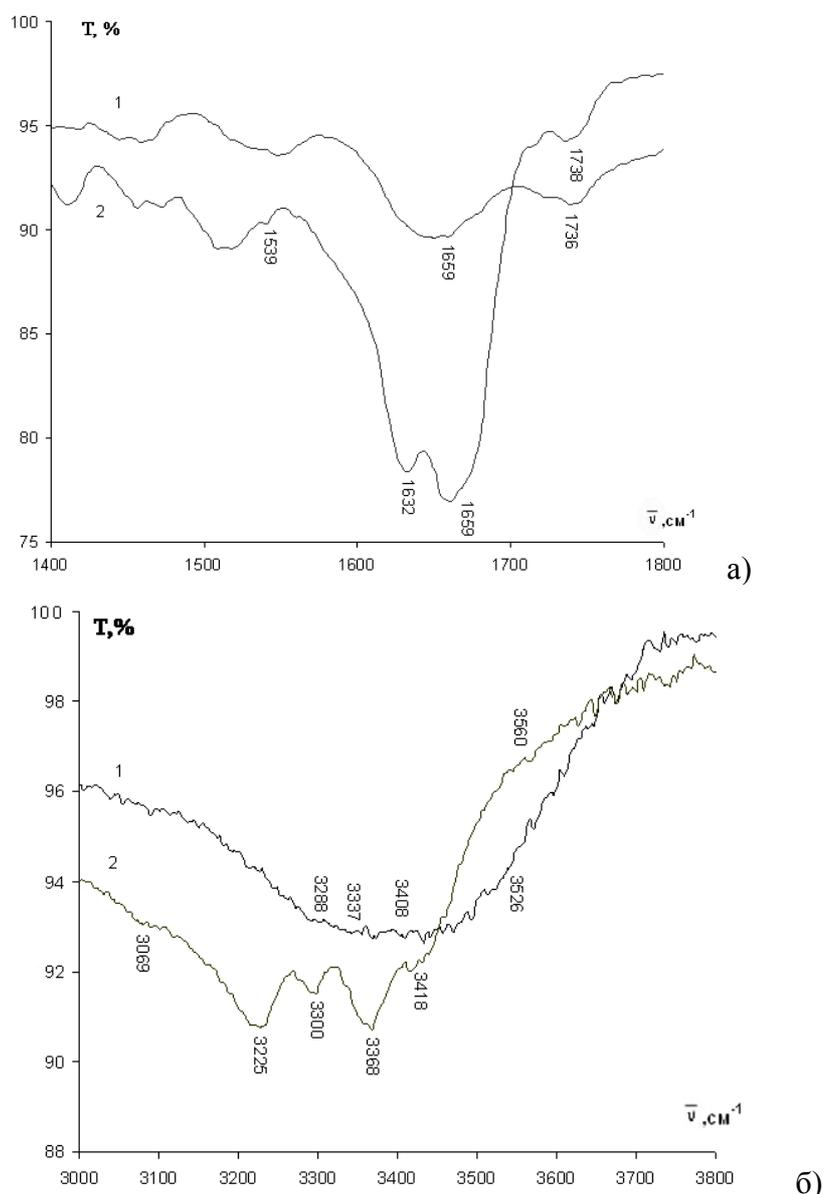


Рис.3. ИК-спектры мембраны МФ-4СК в аргининовой и H^+ -формах
а) Диапазон $1400-1800\text{ см}^{-1}$ б) Диапазон $3000-3800\text{ см}^{-1}$. 1 – H^+ -форма, 2 – Арг-форма

Минимум при 1740 см^{-1} , согласно Цунделю, относится к гидратированному иону водорода, $H_5O_2^+$. Как показывает рис. 3, интенсивность этого пика существенно уменьшается для мембраны в аргининовой форме по сравнению с H^+ -формой. Однако, полностью пик не исчезает, т.к. часть аргинина сорбируется необменно [13] и в мембране остаются еще ионы гидроксония.

Минимум 1650 см^{-1} характеризует деформационные колебания $-OH$ гидратной воды), но в спектре мембраны, насыщенной аргинином этот пик увеличивается, по-видимому, из-за перекрытия с пиком валентных колебаний группы $-C=N$.

Для оценки гидратационных свойств гелевой фазы мембраны использовали полосы валентных колебаний ОН-групп в области $3700-3000\text{ см}^{-1}$, наиболее чувствительные к модификации водородной связи.

В спектре водородной формы перфторированной сульфокатионообменной мембраны наблюдается плечо в области 3765 см^{-1} , имеющее малую интенсивность и относящееся к неассоциированным молекулам воды, и широкая полоса $3526-3250\text{ см}^{-1}$, характеризующая поглощение ассоциатов воды с различной энергией водородной связи. По представлениям Цунделя, непрерывное поглощение в этой области возникает при наличии двух молекул воды на один протон, т.е. при образовании частиц H_3O_2^+ , что подтверждается также присутствием в спектре полосы 1740 см^{-1} .

Спектр МФ-4СК в аргининовой форме существенно отличается от H^+ -формы. Плечо несколько смещается в сторону меньших волновых чисел (3666 см^{-1}), а вместо одной широкой полосы появляется несколько: плечо при 3416 см^{-1} , плечо при 3070 см^{-1} , относящиеся к колебаниям ассоциатов вода-вода, и минимумы 3368 , 3298 и 3227 , характеризующие валентные колебания NH_3^+ и $-\text{C}=\text{NH}$.

На рис.4 приведен ИК-спектр мембраны МК-40 в аргининовой и H^+ -формах.

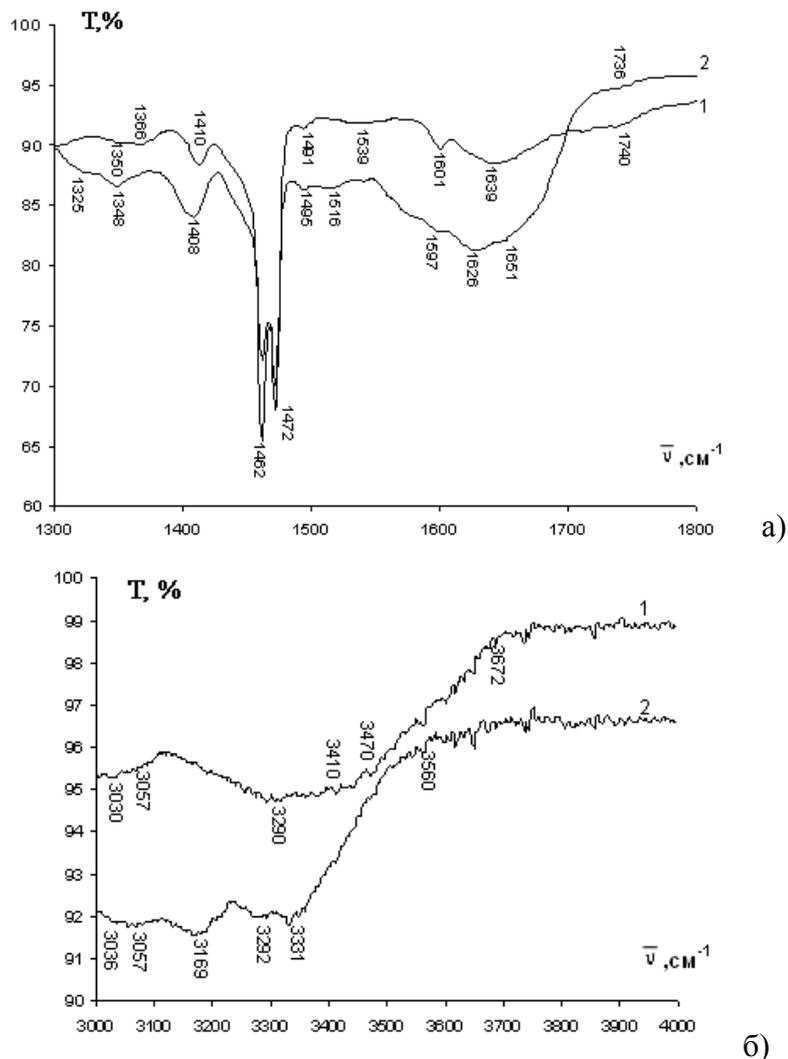


Рис.4. ИК-спектры мембраны МК-40 в аргининовой и H^+ -формах (1 – H^+ -форма, 2 – Арг-форма). а) Диапазон $1400-1800\text{ см}^{-1}$ б) Диапазон $3000-4000\text{ см}^{-1}$

Доминирующими минимумами пропускания в спектрах мембраны МК-40 являются 2914, 2847 см^{-1} , соответствующие ассиметричным и симметричным колебаниям групп CH и CH_2 , а минимумы 1005, 1032, 1123, 1155 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям $-\text{SO}_3$ групп. Минимумы 1472, 1462 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям групп CH и CH_2 , а 773, 831 см^{-1} свидетельствуют о проявлении внеплоскостных деформационных колебаний CH дизамещённого бензольного кольца [10]. О присутствии колебаний связи C-S сульфогруппы, связанной с бензольным кольцом свидетельствуют минимумы в областях 579 и 731 см^{-1} . В области 667 см^{-1} проявляются деформационные колебания C-H бензольного кольца. В ИК-спектре мембраны в аргининовой форме имеются полосы 1628 см^{-1} и 1514 см^{-1} - деформационные колебания NH_3^+ аминокислоты (соответственно I-я и II-я аминокислотные полосы) [9]. Также можно наблюдать появление минимума в области 1323 см^{-1} - симметричные колебания $-\text{COO}^-$ групп.

В области 3000-4000 см^{-1} спектр мембраны МК-40 аналогичен спектру мембраны МФ-4СК: наблюдается плечо в области 3686 см^{-1} , которое смещается до 3562 см^{-1} в аминокислотной форме, что говорит об образовании более прочных ассоциатов, и широкая полоса, включающая несколько пиков в области 3470-3250 см^{-1} . Для мембраны насыщенной аргинином, кроме того, присутствуют полосы валентных колебаний гуанидинового фрагмента и аминокислотной группы: 3333, 3285, 3173 см^{-1} .

На основе сдвига минимумов пропускания относительно полосы неассоциированных OH -групп (3700 см^{-1}) рассчитаны энергия водородной связи (E_{H}) и энтальпия гидратации (ΔH) для водородной и аргининовой форм мембран [8], представленные соответственно в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Параметры водородной связи для мембраны МФ-4СК в водородной и аргининовой формах.

Форма мембраны	$\bar{\nu}_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta \bar{\nu}_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	$E_{\text{H}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$
H^+	3526	174	12.31	17.91
	3408	292	20.65	23.20
	3333	367	25.96	26.01
	3288	412	29.14	27.55
Арг	3560	140	9.90	16.06
	3416	284	20.09	22.88
	3070	630	44.56	34.07

Из анализа данных по изменению параметров водородной связи (E_{H} и ΔH) следует, что вода в фазе катионообменной мембраны МФ-4СК, насыщенной в растворах аргинина, образует ассоциаты различной структуры. В H^+ -форме значения E_{H} довольно близки, т.е. структура воды достаточно однородна. В аминокислотной форме выделяются более четко молекулы воды в различных состояниях, энергия водородной связи для которых различается более существенно. Можно предположить, что более сильно связанные молекулы воды координируются около полярных групп аргинина, а также участвуют в образовании ассоциатов вода-вода, менее связанные молекулы воды располагаются вблизи углеводородной цепи аминокислоты и фтороуглеродных цепей матрицы мембраны.

Таблица 3. Параметры водородной связи для мембраны МК-40 в водородной и аргининовой формах.

Форма мембраны	$\bar{\nu}_{OH}, \text{см}^{-1}$	$\Delta \bar{\nu}_{OH}, \text{см}^{-1}$	Ен, кДж/моль	$\Delta H, \text{кДж/моль}$
H ⁺	3686	14	0.99	5.08
	3560	140	9.90	16.06
	3472	228	16.12	20.50
	3412	288	20.37	23.04
	3294	406	28.71	27.35
	3256	444	31.40	28.60
	3057	643	45.47	34.42
	3030	670	47.38	35.14
	2660	1040	73.55	43.78
	2637	1063	75.18	44.26
Арг	3676	24	1.70	6.65
	3649	51	3.61	9.69
	3618	82	5.80	12.29
	3562	138	9.76	15.95
	3398	302	21.36	23.59
	3285	415	29.35	27.65
	3059	641	45.33	34.37
	3038	662	46.82	34.93
	2660	1040	73.55	43.78
	2640	1060	74.97	44.20

В спектре гетерогенной мембраны МК-40 наблюдается больше полос поглощения, характеризующих водные ассоциаты различной структуры, имеются молекулы воды, для которых энергия водородной связи близка к значениям, для свободной жидкой воды, в которой водородные связи образуют трехмерный каркас. В то же время присутствуют минимумы пропускания, характеризующие молекулы воды, гидратирующие сульфогруппы и противоионы.

Выводы

1. Получены изотермы сорбции водяных паров для катионообменных мембран МФ-4СК и МК-40 в водородной и аргининовой формах. Сорбция ионов аминокислоты уменьшает поглощение воды мембранами. При сравнении гомогенной и гетерогенной мембран наибольшие различия наблюдаются в области низких активностей воды, соответствующих гидратации фиксированных групп и противоионов, при этом в обеих формах гетерогенная мембрана удерживает больше сильно связанной воды.

На основе полученных изотерм сорбции водяных паров рассчитано изменение свободной энергии Гиббса при гидратации мембран. Сравнение потенциала набухания для двух исследуемых мембран показывает, что гетерогенная мембрана МК-40 сильнее взаимодействует с водой, чем гомогенная мембрана МФ-4СК, как в водородной, так и в аминокислотной форме.

Методом ИК-спектроскопии исследованы гидратационные характеристики ионообменных мембран МК-40 и МФ-4СК в водородной и аргининовой формах.

Рассчитаны энергия водородной связи и энтальпия для водородной и аргининовой форм мембран. В спектре гетерогенной мембраны МК-40 наблюдается больше полос поглощения, характеризующих водные ассоциаты различной структуры.

Список литературы

1. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240с.
2. Xi T. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental Protection – a review // Resources, Conservation and Recycling. 2001. V. 31. P. 1–22.
3. Елисеева Т.В., Крисилова Е.В. Получение основных аминокислот из растворов тартратов с одновременным концентрированием методом электродиализа // «Сорбционные и хроматографические процессы». 2008. Т.8. Вып.6. С.1013-1017.
4. Pushpa K.K., Nandan D., Iyer R.M. Thermodynamics of Water Sorption by Perfluorosulphonate (Nafion-117) and Polystyrene-Divinylbenzene Sulphonate (Dowex 50W) Ion-exchange Resins at 298 ± 1 K // J. Chem. Soc. Faraday Trans I. 1988. V. 84. № 6. P. 2047-2056.
5. Селеменев В.Ф., Елисеева Т.В., Зяблов А.Н., Котова Д.Л. Содержание и состояние воды в ионообменных мембранах // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1858-1863.
6. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А. и др. Физико-химические свойства ионообменных материалов: практикум. Краснодар: изд-во Кубанского гос. ун-та, 1999. 82 с.
7. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. С. 201.
8. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 1989. 200 с.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ин. лит., 1963. 590 с.
10. Казицина Л.А., Куплецкая Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: изд-во МГУ, 1979. 240 с.
11. Laporta M., Pegoraro M., Zanderighi L. Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. № 1. P. 4619 – 4628.
12. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во ин. лит., 1962. 490 с.
13. Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Сорбция аргинина и лизина гомогенной катионообменной мембраной МФ-4СК // «Сорбционные и хроматографические процессы». 2009. Т.9. №5. С. 671-676.

Крисилова Елена Викторовна – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ, тел.: (4732) 208-932

Елисеева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, тел.: (4732) 208-932

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., проф., заведующий кафедрой аналитической химии ВГУ, тел.: (4732) 208-932

Krisilova Elena V. – post-graduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: elena.vsu@mail.ru

Eliseeva Tatyana V. – lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

Selemenev Vladimir F. – professor, head of Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: common@chem.vsu.ru