

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРЕКЦИИ pH РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С БИПОЛЯРНЫМИ МЕМБРАНАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КАРБОКСИЛИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2014 В. И. Заболоцкий, С. В. Утин, С. С. Мельников, А. В. Беспалов, А. А. Пташник, Д. А. Бондарев

*Кубанский государственный университет, Краснодар
e-mail: utinstanislav@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.07.2014 г.

Аннотация. В работе предложена модификация асимметричных биполярных мембран карбоксилированными производными сверхразветвленных полимеров с шестью и шестнадцатью терминальными гидроксильными группами. Структура полученных полимеров исследована методами ИК-спектроскопии и ЯМР-анализа. Установлено, что модификация асимметричной биполярной мембраны карбоксилированным полимером с шестнадцатью гидроксильными группами приводит к снижению напряжения на мембране и повышению эффективности процесса электродиализной коррекции pH разбавленного раствора хлорида натрия.

Ключевые слова: электродиализ, асимметричная биполярная мембрана, сверхразветвленные полимеры, реакция ацилирования, вольтамперная характеристика, коррекция pH разбавленного раствора.

ВВЕДЕНИЕ

Первое применение биполярных мембран для получения кислотных и щелочных растворов из соответствующих солей в многокамерном электродиализаторе было предложено в патенте [1]. В настоящее время технология электродиализа с биполярными мембранами востребована не только для препаративного синтеза сильных кислот и оснований [2—9], но и для безреагентного регулирования pH разбавленных растворов [10—14]. При проведении процесса электродиализной коррекции pH разбавленных растворов его эффективность определяется двумя ключевыми факторами: напряжением на биполярной мембране и связанной с ним скоростью генерации H^+ и OH^- ионов, второй фактор обусловлен влиянием диссоциации молекул воды на монополярных мембранах, образующих вместе с биполярными пакет электродиализных аппаратов [13]. Общеизвестно, что эффективность электродиализного процесса коррекции pH определяется, прежде всего, напряжением и числами переноса H^+ и OH^- ионов на биполярной мембране, следовательно основным резервом для повышения

эффективности электродиализа является улучшение электрохимических характеристик биполярных мембран. Наиболее простым и эффективным способом улучшения электрохимических свойств биполярных мембран является их модифицирование. Одними из наиболее перспективных модификаторов могут быть функциональные производные сверхразветвленных полимеров, содержащие в своей структуре ионогенные функциональные группы. Пристальное внимание исследователей к возможности использования сверхразветвленных полимеров в качестве прекурсоров для получения химических компонентов с заданными свойствами обусловлено их высокой функциональностью за счет наличия гораздо большего числа реакционноспособных терминальных групп по сравнению с линейными полимерами. Такая особенность сверхразветвленных полимеров, а также компактная форма и небольшие размеры молекулы (несколько нанометров) позволяют химически модифицировать их, придавая ионообменные свойства, и впоследствии применять в качестве модификаторов ионообменных мембран.

Целью данной работы являлось получение производных сверхразветвленных полимеров, карбоксилированных при помощи ангидрида фталевой кислоты, а также модифицирование полученными функционализированными полимерами биполярных мембран и их исследование в процессе коррекции рН разбавленного раствора хлорида натрия.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структура исходных сверхразветвленных полимеров¹ представлена на рис. 1. Молекула Boltorn H20 содержит 16 гидроксильных групп и имеет нестереорегулярную структуру [15]. Boltorn H2004 имеет схожее строение и отличается тем, что 10 из 16 гидроксильных групп в его молекуле ацилированы остатками каприловой кислоты. Таким образом, молекула Boltorn H2004 содержит лишь 6 терминальных гидроксильных групп. В работе [16] при помощи спектроскопии ЯМР было установлено, что карбоксилирование полимера Boltorn H20 янтарным ангидридом протекает на 50% и приводит к терминальной функционализации соединения восемью карбоксильными группами из шестнадцати возможных.

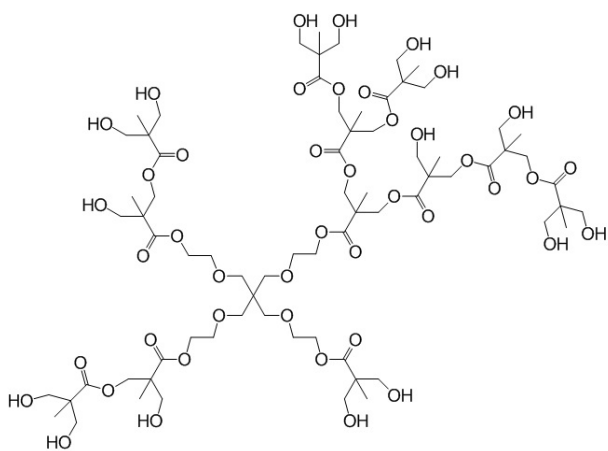
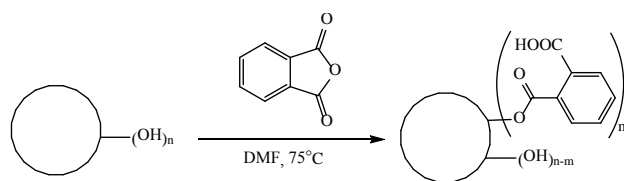


Рис. 1. Структура сверхразветвленного полимера с шестнадцатью терминальными гидроксильными группами (Boltorn H20)

Для получения карбоксилированных производных полимеров была проведена реакция ацилирования исследуемых сверхразветвленных полимеров (Boltorn H20 и Boltorn H2004) ангидридом

¹ Образцы исходных сверхразветвленных полимеров предоставлены компанией Perstorp Russia, шесть терминальных гидроксильных групп (марка полимера Boltorn H2004) и шестнадцать терминальных гидроксильных групп (марка полимера Boltorn H20).

фталевой кислоты, которую осуществляли в среде ДМФА при температуре 75 °С в течение 6 ч согласно следующей схеме реакции:



Полученные полимеры с образованными в результате модификации карбоксильными ионообменными группами были исследованы при помощи ИК, ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³С-спектроскопии. В ИК-спектре образца Boltorn H20, ацилированного фталевым ангидридом, наблюдается широкая полоса колебаний связи C=O в области 1740—1640 см⁻¹. Значительная ширина данной полосы позволяет утверждать, что в структуре полученного полимера присутствуют различные функциональные группы, содержащие связь данного типа (сложноэфирные группы в исходной структуре полимера, сложноэфирные группы, образующиеся в результате реакции с фталевым ангидридом, а также карбоксильные группы, введенные в молекулу полимера в результате данной реакции). ИК-спектры исходного сверхразветвленного полимера Boltorn H2004, а также его карбоксилированного производного, представлены на рис. 2. Как можно заметить, ацилирование данного сверхразветвленного полимера фталевым ангидридом приводит к появлению полосы при 1670 см⁻¹, обусловленной колебаниями связи C=O карбоксильной группы.

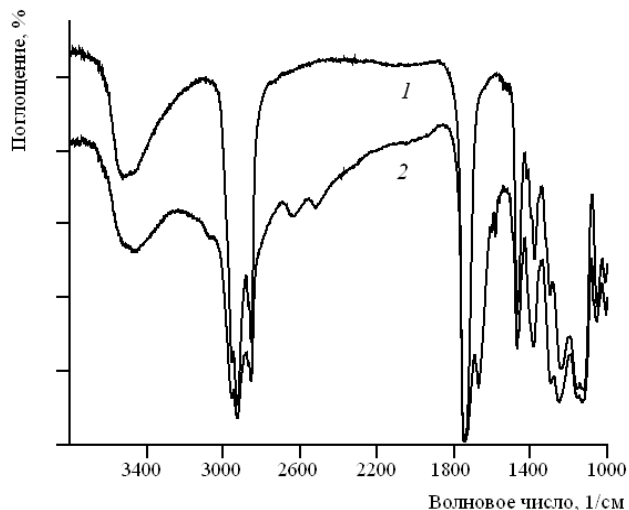


Рис. 2. ИК-спектры исходного сверхразветвленного полимера Boltorn H2004 (1) и его карбоксилированного производного, полученного при действии фталевом ангидрида (2)

Смещение этой полосы в длинноволновую область объясняется как сопряжением карбоксильной группы с бензольным кольцом, так и образованием сильных водородных связей.

Отсутствие полосы поглощения в области $1860\text{--}1840\text{ см}^{-1}$ в спектрах исследуемых образцов свидетельствует о том, что в полученных соединениях не содержится примесь непрореагировавшего ангидрида фталевой кислоты.

В спектре ЯМР ^{13}C образца Boltorn H20, ацилированного фталевым ангидридом, появляется ряд сигналов в области $128\text{--}134$ м. д., свидетельствующий о наличии sp^2 -гибридизованных атомов углерода в ароматической системе фталатных фрагментов. Дополнительным подтверждением наличия данных фрагментов в структуре полимера служит появление в спектре ЯМР ^1H сигналов в области $7.5\text{--}7.7$ м. д., соответствующих водородным атомам, связанным с бензольным кольцом. Аналогичные изменения наблюдаются и в случае карбоксилированного производного Boltorn H2004, однако относительная интенсивность данных сигналов меньше, чем в случае Boltorn H20. Данный эффект свидетельствует о более низкой степени функционализации сверхразветвленного полимера Boltorn H2004 ацилированного фталевым ангидридом, что связано с меньшим количеством свободных гидроксильных групп в его молекуле.

В качестве исходных мембран, в которых вводились полученные модификаторы на основе

сверхразветвленных полимеров, были выбраны асимметричные биполярные мембраны [17,18]. Исследование исходных асимметричных и модифицированных асимметричных биполярных мембран проводилось в двухкамерной электрохимической ячейке [13], образованной исследуемыми биполярными и анионообменной мембранами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение вольтамперных характеристик исходной (АБМ) и модифицированных асимметричных биполярных мембран в процессе электродиализной коррекции pH разбавленного раствора хлорида натрия показывает, что мембрана, модифицированная карбоксилированным полимером H2004 (АБМ—М1), имеет более низкое напряжение, чем исходная асимметричная мембрана лишь в области плотностей тока до 2 мА/см^2 (рис. 3), в то время как при более высоких плотностях тока напряжение на модифицированной мембране превышает соответствующие значения на исходной, что подтверждает предположение о более низкой степени функционализации сверхразветвленного полимера H2004. Асимметричная биполярная мембрана, модифицированная карбоксилированным полимером H20 (АБМ-2), имеет более низкое напряжение при всех исследуемых плотностях тока, чем исходная асимметричная биполярная мембрана (рис. 3).

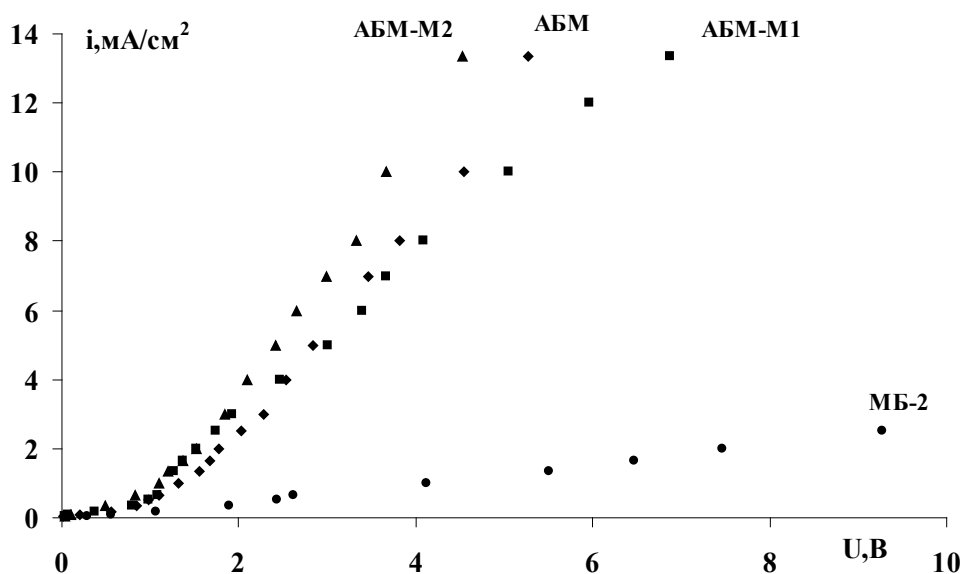


Рис. 3. Вольтамперная характеристика биполярных мембран в процессе коррекции pH 0.01 М раствора хлорида натрия

Таблица 1. Значения рН и выходов по току в камерах электродиализной ячейки, образованных различными мембранными парами

Мембранные пары	рН при $i=5$ мА/см ²		η (H ⁺ /OH ⁻)
	Щелочная камера	Кислотная камера	
МБ-2 и МА-41	10.80	3.21	0.7
АБМ и МА-41	10.94	3.07	0.79
АБМ—М1 и МА-41	10.90	3.09	0.75
АБМ—М2 и МА-41	11.07	2.98	0.89

Аналогичное сравнение выходов по току по ионам водорода и гидроксила (табл. 1) в камерах электродиализной ячейки с исходными асимметричными биполярными мембранами и асимметричными биполярными мембранами, модифицированными функционализированными сверхразветвленными полимерами, в процессе электродиализной корректировки рН 0.01 М раствора хлорида натрия показывает, что за счет подобной модификации биполярных мембран удается добиться повышения эффективности процесса электродиализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14—08—31528 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Process for the production of acidic and alkaline solution from salt solution by multi-compartment electrolysis: пат. USA 2,899,095; МПК (8) B01D 61/44 (2006.01.01), B01D 61/42 (2006.01.01), C02F 1/469 (2006.01.01), D21C 11/12 (2006.01.01) / Kenichi Oda, Masahiko Muracoshi (JP); Патентообладатель: Noguchi Kenkyu (JP). — 605,895; заявл. 03.09.1955; опубл. 23.08.1956, БД USPTO, <http://www.uspto.gov>
2. Гребень В. П., Мельник Н. М., Нечунаев В. П. Неорганические ресурсы моря. Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1978. С. 126.
3. Бобринская Г. А., Павлова Т. В., Шаталов А. Я. // Журнал прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 786.
4. Pourcelly G., Gavach C. Electrodialysis water splitting-application of electrodialysis with bipolar membranes, in: A.J.V. Kemperman (Ed.) Handbook on Bipolar Membrane Technology. Twente: University Press., 2000. P. 17—46.
5. Xu T. W. // Desalination. 2001. V. 140. P. 247.
6. Гребень В. П., Пивоваров Н. Я., Лацков В. Л. // Журнал прикл. химии. 1988. Т. 61. С. 990.
7. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Илларионова В. М., и др. Электродиализатор. Ав.св. 2923912/23—26 (СССР). 1981.
8. Гребень В. П., Пивоваров Н. Я., Лацков В. Л., и др. Электродиализатор. Ав.св. 3736129/23—26 (СССР). 1986.
9. Wisniewski J., Wisniewska G., Winnicki T. // Desalination. 2004. V. 169. P. 11.
10. Vera E., Sandeaux J., Persin F., et al. // J. Food Eng. 2007. V. 78. P. 1439.
11. Balster J., Piünt J. I., Stamatialis D. F., et al. // J. Membr. Sci. 2007. V. 303. P. 213.
12. Pourcelly G., Bazinet L. Developments of bipolar membrane technology in food and bio-industry, in: Handbook of Membrane Separation; Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applicat N. — Y.: CRC Press, Taylor & Francis Group. 2009. P. 581—633.
13. Заболоцкий В. И., С. В. Утин, Н. В. Шельдешов и др. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 3. С. 343.
14. Заболоцкий В. И., Утин С. В., Лебедев К. А. и др. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 7. С. 842.
15. Каратаева Ф. Х., Резенова М. В., Юльметов А. Р. и др. // Журн. общей химии. 2010. Т. 80. Вып. 12. С. 2017.
16. Каратаева Ф. Х., Резенова М. В., Кутырева М. П. и др. // Журн. общей химии. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 1513.
17. Патент на полезную модель № 120373 РФ «Асимметричная биполярная мембрана» МПК B01D 71/06 Мельников С. С., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В. № 2012124136/05 от 08.06.2012. опубл. 20.09.2012 бюл. 26.
18. Мельников С. С., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. С. 143.

Заболоцкий Виктор Иванович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Кубанский государственный университет; тел.: (988) 245040, e-mail: vizab@chem.kubsu.ru

Zabolotsky Victor I. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Physical Chemistry Department, Kuban State University; tel.: (988) 245040, e-mail: vizab@chem.kubsu.ru

Утин Станислав Викторович — м. н. с., Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: (918) 2790558, e-mail: utinstanislav@mail.ru

Utin Stanislav V. — Junior Researcher, Kuban State University; tel.: (918) 2790558, e-mail: utinstanislav@mail.ru

Мельников Станислав Сергеевич — к. х. н., Кубанский государственный университет; тел.: (961) 5929147, e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com

Melnikov Stanislav S. — Cand. Sci. (Chem.), Kuban State University; tel.: (961) 5929147, e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com

Беспалов Александр Валерьевич — к. х. н., Кубанский государственный университет; тел.: (918) 3885203, e-mail: bespalov_alex@rambler.ru

Bespalov Alexander V. — Cand. Sci. (Chem.), Kuban State University; tel.: (918) 3885203, e-mail: bespalov_alex@rambler.ru

Пташник Александр Александрович — студент факультета химии и высоких технологий, Кубанский государственный университет; тел.: (918) 1477875, e-mail: alexptajulia@yandex.ru

Ptashnik Alexander A. — student, Kuban State University; tel.: (918) 1477875, e-mail: alexptajulia@yandex.ru

Бондарев Денис Александрович — студент факультета химии и высоких технологий, Кубанский государственный университет; тел.: (952) 8610866, e-mail: bondarew.denis@gmail.com

Bondarev Denis A. — student, Kuban State University; tel.: (952) 8610866, e-mail: bondarew.denis@gmail.com