



УДК 621.359.7:541.183

## Состояние поверхности анионообменных мембран МА-40 и МА-41, сорбирующих пектин

Котов В.В.<sup>1</sup>, Гречкина М.В.<sup>2</sup>, Перегончая О.В.<sup>1</sup>, Зяблов А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 18.01.2015 г.

Методом сканирующей силовой микроскопии исследовано состояние поверхности анионообменных мембран МА-40 и МА-41, сорбирующих пектин. Установлено, что сорбция пектина на мембране МА-40 повышает, а на мембране МА-41 понижает однородность поверхности. Показано, что полученные результаты связаны с различной химической природой ионообменного материала мембраны.

**Ключевые слова:** мембрана, пектин, поверхность, сорбция, гистограмма, гидрофильная и гидрофобная матрица.

## The structure of the surface of anion-exchange membranes MA-40 and MA-41 after sorption of pectin

Kotov V.V.<sup>1</sup>, Grechkina M.V.<sup>2</sup>, Peregonchaya O.V.<sup>1</sup>, Zyablov A.N.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State Agricultural University, Voronezh

<sup>2</sup>Voronezh State University, Voronezh

This article is devoted to the influence of pectin's sorption on the surface of anion-exchange membranes' MA-40 and MA-41 condition during the electro dialysis of pectin-containing solutions. The surface's condition of the initial membrane and of the membrane sorbing pectin was researched by the method of scanning-force microscopy. The sorption of pectin by membranes causes a change in the uniformity of their surface. The membrane MA-40 has a more hydrophilic ion-exchange matrix containing secondary and tertiary nitrogen atoms. Therefore, it exhibits an increased affinity for molecules of pectin, which leads to the formation of a more uniform surface in the sorption process. The sorption of pectin on the less hydrophilic membrane MA-41 containing quaternary nitrogen atoms, on the contrary, reduces the uniformity of the surface. Thus, the observed changes of the state of the surface of anion-exchange membranes MA-40 and MA-41 after sorption of pectin are related to their different chemical nature.

**Keywords:** membrane, pectin, surface, sorption, histogram, hydrophilic and hydrophobic matrix.

### Введение

Одной из важнейших задач физической химии ионообменных мембран является установление степени влияния веществ, содержащихся в контактирующих с ними растворах, на исходные свойства мембран. Известно, что наиболее сильно изменяют свойства мембран, сорбирующиеся на них органические вещества, в особенности полиэлектролиты [1-3]. Исследование мембранных систем, содержащих полиэлектролиты, показывает, что вследствие комбинированных электростатических и гидрофобных взаимодействий увеличивается электросопротивление мембран, снижается трансмембранный перенос, а также

перераспределяются потоки через мембрану разнозарядных и разногидратированных противоионов [3-5].

Подавляющее большинство исследований таких систем проводилось с синтетическими сильнодиссоциированными полиэлектролитами, не касаясь природных веществ. Одним из таких веществ является карбоксилсодержащий полисахарид пектин. Представляется, что исследование мембранных систем, включающих слабодиссоциированный полиэлектролит, позволит расширить и углубить фундаментальные представления о физико-химических особенностях взаимодействия веществ в этих системах и проявлении связанных с ним свойств мембран.

Электродиализ – сложный процесс, одной из важнейших стадий которого является переход противоионом границы раздела деионируемого раствора и мембраны. При этом потоки противоионов зависят от состояния поверхности мембраны: состава и структуры образующего ее полимера, гидрофильно-липофильного баланса, рельефа поверхности, а также наличия сорбированных молекул или ионов. Выявление особенностей свойств ионообменных мембран, в частности состояния их поверхности, в пектинсодержащих системах может в дальнейшем использоваться при совершенствовании технологии выделения пектина из растительного сырья путем использования электролиза и ионообменными мембранами.

Целью данной работы было установление особенностей состояния поверхности анионообменных мембран МА-40 и МА-41 различной химической природы при сорбции на них пектина.

## Эксперимент

В работе использованы гетерогенные анионообменные мембраны МА-40 на основе низкоосновного анионита ЭДЭ-10П и МА-41, содержащая в качестве ионообменного материала высокоосновный анионит АВ-17. В качестве связующего материала мембраны содержали полиэтилен. Пектин был выделен из яблочных выжимок кислотным гидролизом хлороводородной кислотой по стандартной методике [6]. Средняя молекулярная масса пектина, определенная вискозиметрически [7], составила 30.3 кДа, а рК функциональных карбоксильных групп 4.06.

Исследование состояния поверхности сорбированных пектин мембран проводилось следующим образом. Образцы мембран предварительно кондиционировались по общепринятой методике [8], далее выдерживались в водном растворе пектина с концентрацией 3 г/дм<sup>3</sup> в течение 3-х суток. Затем мембраны высушивались на воздухе при 298 К и анализировались методом сканирующей силовой микроскопии. Параллельно проводили анализ исходных образцов мембран.

Для получения пространственного изображения поверхности мембран использован сканирующий силовой микроскоп NT-MDT «Solver» P47 Pro в режиме «tapping-mode». Образцы закреплялись держателем в горизонтальном положении. Сканирование проводилось на воздухе при температуре 298±1 К зондами фирмы MicroMasch модели NSC длиной 125±5 мкм, жесткость 40 Н/м. Поля сканирования составляли 2×2 мкм<sup>2</sup>. Результаты измерений представляли собой геометрические образы в виде двухмерных и трехмерных цифровых изображений поверхности [9]. Обработка данных проводилась с помощью программного обеспечения FemtoScan-001 [10].

## Обсуждение результатов

На рисунке 1 показаны трехмерные изображения поверхности исходных и сорбированных пектин мембран.

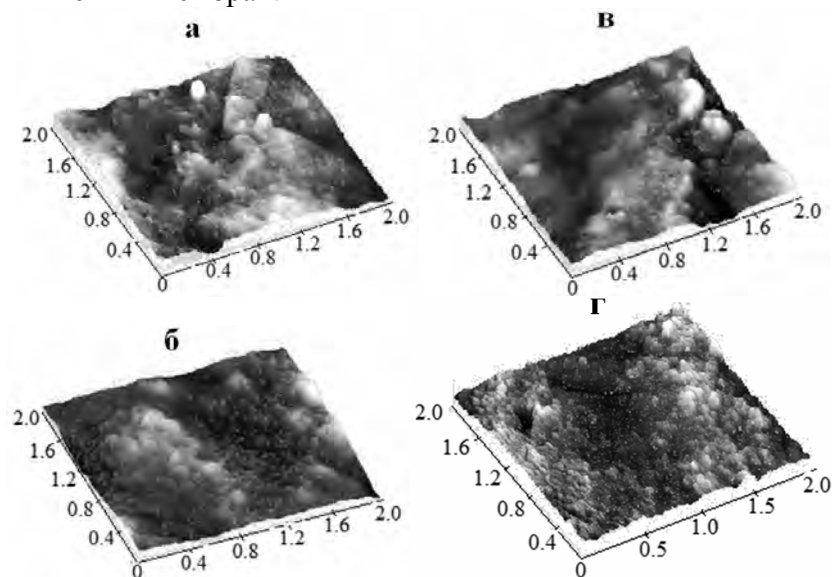


Рис. 1. 3D-изображения поверхностей анионообменных мембран. Мембраны: МА-40 исходная (а) и сорбированная пектин (б), МА-41 исходная (в) и сорбированная пектин (г)

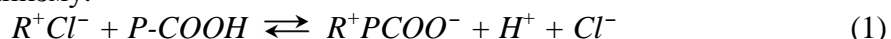
Визуальное сравнение поверхностей исходных мембран МА-40 (рис. 1а) и МА-41 (рис. 1в) показывает небольшие различия. Светлые участки, по-видимому, соответствуют связующему компоненту мембран полиэтилену, причем на мембране МА-40 они наиболее выражены вследствие меньшей совместимости полиэтилена с более гидрофильным компонентом – анионитом ЭДЭ-10П по сравнению с анионитом АВ-17 – компонентом мембраны МА-41. Следует отметить, что площадь светлых участков на поверхности мембраны МА-40 больше, чем на МА-41. Это определяет большую долю поверхности, приходящейся на темные участки, образованные ионообменным материалом, и соответствует известным данным о большей доле проводящей поверхности мембран МА-41 по сравнению с МА-40 [11, 12].

Поверхности мембран, сорбированных пектин, достаточно сильно различаются. Поверхность мембраны МА-40 (рис. 1б) выглядит более ровной по сравнению с исходной (рис. 1а), в то время как поверхность исходной (рис. 1в) и сорбированной пектин МА-41 (рис. 1г) различаются в гораздо меньшей степени. Такие изменения, по-видимому, связаны с тем, что более гидрофильная мембрана МА-40 проявляет большее сродство к гидрофильным молекулам пектина по сравнению с более гидрофобной мембраной МА-41.

Более информативным является сопоставление гистограмм поверхностей – кривых распределения высот выступов на исследуемых мембранах по их размерам (рис. 2). Гистограмма, характеризующая исходную мембрану МА-40 (кривая 1), имеет достаточно широкое распределение высот с несколькими максимумами, что говорит о неоднородности поверхности. Главный максимум на кривой соответствует 115 нм.

После сорбции пектина мембраной МА-40 морфология ее поверхности изменяется, о чем свидетельствует кривая 2 на рис. 2. Во-первых, на этой кривой имеется только один ярко выраженный максимум, резко сдвинутый в сторону более низких высот (36 нм), а во-вторых, гистограмма имеет гораздо более узкое

распределение высот по размерам. Это указывает на то, что при сорбции пектина имеет место резкое снижение неоднородности поверхности мембраны. По-видимому, сорбционный процесс происходит в основном в пониженных участках поверхности по ионообменному механизму:



где  $R^+Cl^-$  – мембрана в хлор-форме,  $P-COOH$  – пектин.

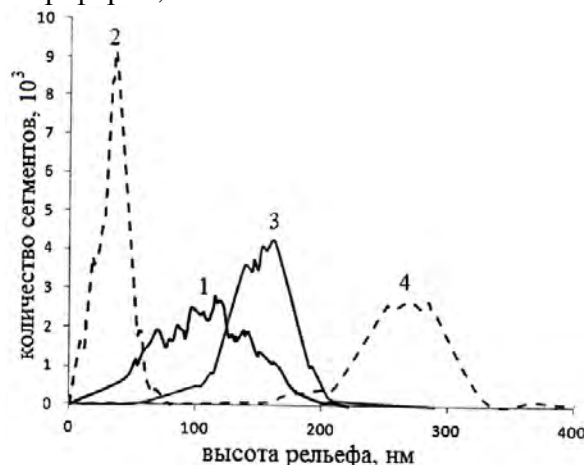


Рис. 2. Гистограммы распределения значений высот поверхностей мембран. Мембраны: МА-40 исходная (1) и сорбировавшая пектин (2), МА-41 исходная (3) и сорбировавшая пектин (4).

При этом равновесие реакции смещено вправо, так как выделяющиеся протоны взаимодействует с вторичными и третичными атомами азота анионообменника ЭДЭ-10П, например:



Следствием этого является сглаживание поверхности и более узкое распределение высот. Сравнение гистограмм, характеризующих исходную (рис. 2, кривая 3) и сорбировавшую пектин (рис. 2, кривая 4) мембран МА-41, показывает, что в отличие от мембраны МА-40, сорбция пектина приводит к повышению неоднородности и сдвигу главного максимума в область больших высот (159 и 270 нм соответственно). При этом наблюдается уширение пика, связанное с тем, что сорбция пектина происходит в основном на поверхности глобулярной части мембраны вследствие ее относительной гидрофобности, не затрагивая более глубоких участков поверхности, образованных ионообменным материалом. Кроме того ионообменному процессу препятствует образование кислоты, вследствие которого равновесие (1) смещено влево, а его сдвиг вправо из-за реакции (2) менее вероятен, так как материал мембраны содержит в основном четвертичные атомы азота.

Таким образом, сорбция пектина на анионообменных мембранах различной химической природы показывает разнонаправленные результаты. Мембрана МА-40, имеющая более гидрофильную ионообменную матрицу, содержащую вторичные и третичные атомы азота, проявляет повышенное сродство к молекулам пектина, что приводит к повышению однородности ее поверхности. Сорбция же пектина на менее гидрофильной мембране МА-41, содержащей четвертичные атомы азота, наоборот, уменьшает однородность поверхности и вызывает более широкое распределение высот.

## Список литературы

1. Sata T. // *Kolloid Z. and Z. Polimer.* 1972. Vol. 250. No 10. pp. 980-982.
2. Sata T. // *J. Colloid Interface Sci.* 1973. Vol. 44. No 3. pp. 393-406.
3. Котов В.В., Перегончая О.В., Бодякина И.М. Электродиализ водных растворов, содержащих органические электролиты. Саарбрюккен, LAP, 2014, 97 с.
4. Tanaka Y. // *J. Membr. Sci.* 1981. Vol. 8. No 2. pp. 115-127.
5. Котов В.В., Перегончая О.В., Ткаченко С.В., Никулин С.С. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2002. Т. 2. Вып. 1. С. 54-63.
6. Донченко Л. В. Технология пектинов и пектинопродуктов. М. ДеЛи. 2000. 256 с.
7. Нетесова Г.А., Котов В.В., Бодякина И.М., Лукин А.Л. // *Журнал физической химии.* 2012. Т. 86. № 9. С. 1569-1572.
8. Салдадзе К.М., Пашков А.В., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М. Госхимиздат. 1960. 356 с.
9. Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров / Под ред. И.В. Яминского. М. Научный мир. 1997. 88 с.
10. Scanning Probe Microscopy Software "FemtoScan Online". – Moscow. : Advanced Technologies Center, www.Nanoscropy.net
11. Васильева В.И. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2008. Т. 8. Вып. 2. С. 260-271.
12. Соколова С.А., Дьяконова О.В., Зяблов А.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2009. Т. 9. Вып. 6. С. 893-903.

## References

1. Sata T., *Kolloid Z. and Z. Polimer*, 1972, Vol. 250, No 10, pp. 980-982.
2. Sata T., *J. Colloid Interface Sci.*, 1973, Vol. 44, No 3, pp. 393-406.
3. Kotov V.V., Peregonchaja O.V., Bodjakina I.M., *Jelektrodializ vodnyh rastvorov, sodержashhiih organicheskie jelektrolity*, Saarbrucken, LAP, 2014, 97 p.
4. Tanaka Y., *J. Membr. Sci.*, 1981, Vol. 8, No 2, pp. 115-127.
5. Kotov V.V., Peregonchaja O.V., Tkachenko S.V., Nikulin S.S., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2002, Vol. 2, No 1, pp. 54-63.
6. Donchenko L.V. *Tehnologija pektinov i pektinoproductov*, M., DeLi, 2000, 256 p.
7. Netesova G.A., Kotov V.V., Bodjakina I.M., Lukin A.L., *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2012, Vol. 86, No 9, pp. 1569-1572.
8. Saldadze K.M., Pashkov A.V., Titov V.S. *Ionoobmennye vysokomolekuljarnye soedinenija*. M., Goshimizdat, 1960, 356 p.
9. *Skanirovushhaja zondovaja mikroskopija biopolimerov* / Pod red. I.V. Jaminskogo. M., Nauchnyj mir, 1997, 88 ps.
10. *Scanning Probe Microscopy Software "FemtoScan Online"*. – Moscow.: Advanced Technologies Center, www.Nanoscropy.net.
11. Vasil'eva V.I. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 2, pp. 260-271.
12. Sokolova S.A., D'yakonova O.V., Zyablov A.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009, Vol. 9, No 6, pp. 893-903.

**Котов Владимир Васильевич** – д.х.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, тел. (473)253-76-78

**Гречкина Маргарита Владимировна** - ведущий инженер кафедры физики полупроводников и микроэлектроники ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-84-81

**Перегончая Ольга Владимировна** – к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, тел. (473)253-76-78

**Зяблов Александр Николаевич** – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж

**Kotov Vladimir V.** – Dr. Sci. in Chemistry, professor of chemistry department Voronezh State Agricultural University, Voronezh.

**Grechkina Margarita V.** - lead engineer of Physics of Semiconductors and Microelectronics department Voronezh State University; Voronezh

**Peregonchaya Olga V.** – Ph. D. in Chemistry, associate professor of chemistry department Voronezh State Agricultural University, Voronezh, e-mail: ovp177@yandex.ru

**Zyablov Alexander N.** – Dr. Sci. in Chemistry, assistant professor Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University; Voronezh