

### Список литературы

1. Джалурия Й. Естественная конвекция. Тепло- и массообмен / Й. Джалурия. – М.: Мир, 1983. – 397с.
2. Вест Ч. Голографическая интерферометрия / Ч. Вест. – М. : Мир. – 1982.– 502с.
3. Васильева В.И. Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах / В.И. Васильева, О.В. Григорчук, Т.С. Ботова и др. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2008. Т.8. Вып. 3. С. 359-379.
4. Жильцова А.В. Влияние природы ионогены групп катионообменных мембран на колебательную неустойчивость концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах при высокоинтенсивных токовых режимах / А.В. Жильцова, М.Д. Малыхин, В.И. Васильева // Сорбционные и хроматографические процессы, 2009. Т.9. Вып. 6. С. 904-915.
5. Будников Е.Ю. Вейвлет-анализ в приложении к исследованию природы запредельного тока в электрохимической системе с катионообменной мембраной / Е.Ю. Будников, А.В. Максимычев, А.В. Колубин, В.Г. Меркин, С.Ф. Тимашев // Журн. физ. химии. – 1999. – Т.73, №2. – С.198-213.
6. Будников Е.Ю. Пространственно-временные корреляции в диссипативной структуре, возникающей в электрохимической системе с катионообменной мембраной / Е.Ю. Будников, А.В. Максимычев, А.В. Колубин, С.Ф. Тимашев // Электрохимия. – 2001. – Т.37, № 1. – С.95-103.
7. Весслер Г.Р. Оптическое и электрохимическое изучение диссипативных структур в растворах электролитов / Г.Р. Весслер, В.С. Крылов, П. Шварц, Х. Линде // Электрохимия. – 1986. – Т.22, № 5. – С.623-628.

---

**Жильцова Анна Владимировна** – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Васильева Вера Ивановна** – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Малыхин Михаил Дмитриевич** – к.х.н., докторант кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Zhiltsova Anna V.** – the post-graduate student of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh, e-mail: [Zhiltsova-Ann@mail.ru](mailto:Zhiltsova-Ann@mail.ru)

**Vasil'eva Vera I.** – Dr. Sc. Chem. The docent of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

**Malykhyn Mikhail D.** – C. Sc. Chem. Voronezh state university, Voronezh

УДК 661.183.12

## Гидратация перфторированной сульфокатионообменной мембраны в водородной и аминокислотных формах

Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Орос Г.Ю., Черников М.А., Лукин А.Н.,  
Середин П.В.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 19.04.2010 г.

---

## Аннотация

Методом ИК-спектроскопии оценена гидратация перфторированной сульфокатионообменной мембраны в водородной и аминокислотных формах, рассчитана энергия водородной связи. Сорбция основных аминокислот мембраной МФ-4СК вызывает уменьшение общего количества воды в фазе мембраны и увеличение доли молекул воды, имеющих высокие значения энергии водородной связи.

**Ключевые слова:** гидратация, перфторированная сульфокатионообменная мембрана, аминокислота, ИК-спектроскопия

Hydration characteristics of perfluorinated sulfocation-exchange membranes MF-4SK in hydrogen and amino acid forms are studied by IR-spectroscopy. Energy of hydrogen bonds in ion-exchange membrane is calculated. Basic amino acids sorption by the membrane MF-4SK leads to a decrease of total water content in the membrane phase and to an increase of water molecules fraction having high values of hydrogen bonds energy.

**Keywords:** Hydration, perfluorinated sulfocation-exchange membrane, amino acid, IR-spectroscopy

---

## Введение

Метод инфракрасной спектроскопии является чувствительным методом определения содержания и состояния воды в различных объектах, поскольку изменение структуры воды приводит к смещению полосы валентных колебаний гидроксильных групп воды, изменению ее ширины и интенсивности [1]. В ряде работ приводится анализ ИК-спектров различных ионных форм гранулированных ионообменников и мембран разных типов [1-4], однако, сведения об изменениях гидратации перфторированных сульфокатионообменных мембран (ПСМ) после сорбции основных аминокислот в литературе отсутствуют. Между тем, подобные сведения важны для понимания механизмов транспорта аминокислот в процессах диализа и электродиализа, широко применяемых для выделения и концентрирования органических амфолитов. Кроме того, характеристики гидратации ПСМ необходимы для создания аминокислотных сенсоров, а также для более глубокого понимания механизмов функционирования биомембран.

Цель работы: получение информации о содержании и состоянии воды в фазе перфторированной сульфокатионообменной мембраны в  $H^+$ -форме и в формах основных аминокислот.

## Эксперимент

Объектами исследования являлись гомогенная перфторированная сульфокатионообменная мембрана МФ-4СК (аналог Nafion 117), изготовленная ОАО «Пластполимер», и группа аминокислот основного характера: аргинин (2-амино-5-гуанидинпентановая кислота), лизин (2,6-диаминогексановая кислота) и гистидин (2-амино-3-имидазолпропановая кислота). Кондиционирование мембраны МФ-4СК и перевод в аминокислотную форму проводили согласно [5]. 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 4000-550  $cm^{-1}$ . Образцы, высушенные при определенной температуре, закреплялись в

кювете, после чего проводилась запись ИК-спектров. Интерпретацию спектров проводили с использованием данных литературы [1-4,6].

### Обсуждение результатов

Методом ИК-спектроскопии исследованы гидратационные характеристики ионообменной мембраны МФ-4СК в водородной и аминокислотных формах. 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.

На рис. 1 приведен ИК-спектр мембраны МФ-4СК в водородной и аминокислотных формах.

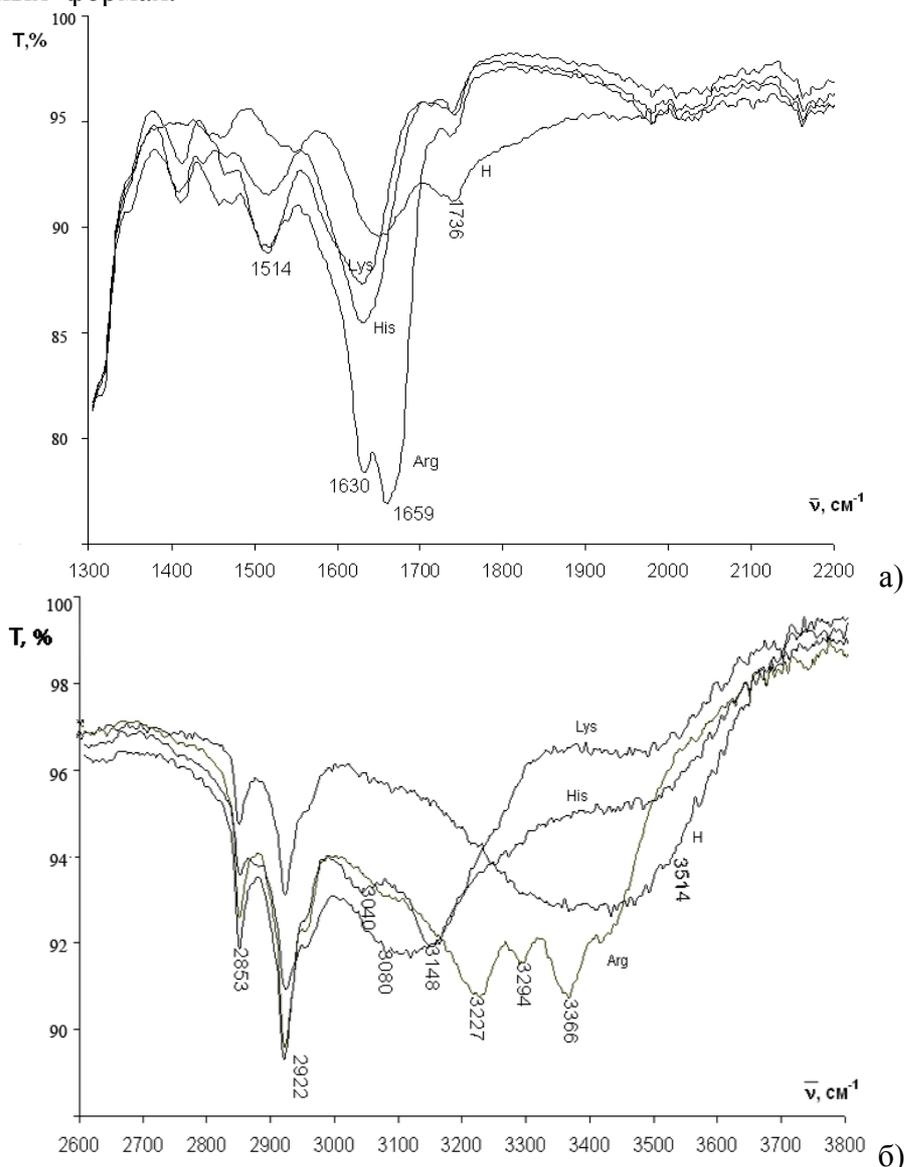


Рис. 1. ИК-спектры мембраны МФ-4СК в аминокислотных и  $\text{H}^+$ -формах. а) диапазон 1300-2200  $\text{cm}^{-1}$ , б) диапазон 2600-3800  $\text{cm}^{-1}$

Анализировали диапазоны деформационных (1600-1750  $\text{cm}^{-1}$ ) и валентных (3000-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) колебаний молекул воды. Минимум при 1736-1740  $\text{cm}^{-1}$  относится к

деформационным колебаниям гидратированного иона водорода,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  [7]. Интенсивность этого пика существенно уменьшается для мембраны в аминокислотных формах по сравнению с  $\text{H}^+$ -формой. Однако полностью пик не исчезает, т.к. некоторая доля аминокислоты сорбируется необменно [8] и в мембране остаются ионы гидроксония. Минимум при  $1650\text{ см}^{-1}$  характеризует деформационные колебания  $-\text{OH}$  гидратной воды, в спектрах аминокислотных форм мембраны этот пик увеличивается и сдвигается в сторону меньших волновых чисел из-за перекрытия с пиком  $\nu_s$  колебаний групп  $\text{NH}_3^+$ .

В области валентных колебаний  $\text{OH}$ -групп в спектре водородной формы ПСМ наблюдается плечо в области  $3765\text{ см}^{-1}$ , относящееся к неассоциированным молекулам воды, и широкая полоса  $3526\text{--}3250\text{ см}^{-1}$ , характеризующая поглощение ассоциатов воды с различной энергией водородной связи. По представлениям Цунделя [7], непрерывное поглощение в этой области возникает при наличии двух молекул воды на один протон, т.е. при образовании частиц  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , что подтверждается также присутствием в спектре полосы  $1740\text{ см}^{-1}$ .

В спектрах аминокислотных форм МФ-4СК широкая полоса вырождается в плечо с меньшей интенсивностью вследствие снижения количества воды в фазе ПСМ, а вместо одной широкой полосы появляются плечи при  $3246\text{ см}^{-1}$ ,  $3070$  и  $3050\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям ассоциатов вода-вода, и минимумы  $3368$ ,  $3298$ ,  $3227$ ,  $3152\text{ см}^{-1}$ , характеризующие валентные колебания  $\text{NH}_3^+$  и  $-\text{C}=\text{NH}$ .

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

Форма мембраны	$\bar{\nu}_{\text{OH}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}_{\text{OH}}, \text{ см}^{-1}$	Ен, кДж/моль	$\Delta\text{H}$ , Дж/моль
$\text{H}^+$	3526	174	12.31	17.91
	3408	292	20.65	23.20
	3333	367	25.96	26.01
	3288	412	29.14	27.55
	3090	610	43.14	33.53
Арг	3560	140	9.90	16.06
	3416	284	20.09	22.88
	3070	630	44.56	34.07
	2640	1060	74.97	44.20
Лиз	3550	150	10.61	16.63
	3250	450	31.83	28.80
	3144	556	39.32	32.01
	3050	650	45.97	34.61
Гис	3600	100	7.07	13.57
	3500	200	14.14	19.20
	3271	429	30.34	28.12
	3042	658	46.54	34.82
	2634	1066	75.39	44.32

Зафиксированы минимумы, характерные для ассоциатов вода – вода вблизи групп  $\text{C-F}$  полимерной матрицы или углеводородного фрагмента аминокислоты ( $3526\text{ см}^{-1}$  в  $\text{H}^+$ -форме и  $3535$ ,  $3560$ ,  $3618$ ,  $3500\text{ см}^{-1}$  в аминокислотных формах). Поглощение в области  $3408$ ,  $3416$ , а также  $3040\text{--}3070\text{ см}^{-1}$  характеризует ассоциаты, включающие молекулы воды, сульфо-группы и эфирные группы матрицы  $\text{C-O-C}$

[9]. В спектре водородной формы проявляются колебания ассоциатов  $\text{H}_2\text{O}\dots\text{SO}_3^-$  ( $3288\text{ см}^{-1}$ ), в аминокислотных формах этот пик перекрывается с полосой валентных колебаний amino-группы:  $3298\text{ см}^{-1}$ .

На основе сдвига минимумов пропускания относительно полосы неассоциированных OH-групп ( $3700$ ) рассчитаны энергия водородной связи ( $E_{\text{H}}$ ) и энтальпия ( $\Delta H$ ) [1] для водородной и аминокислотных форм мембран, представленные в таблице.

Из анализа данных по изменению параметров водородной связи ( $E_{\text{H}}$  и  $\Delta H$ ) следует, что вода в фазе катионообменной мембраны МФ-4СК, насыщенной в растворах аминокислот, образует ассоциаты различной структуры. В Н-форме согласно значениям  $E_{\text{H}}$  можно говорить о присутствии в фазе мембраны молекул воды с разрушенными водородными связями, ассоциатов вода-вода в различном окружении ( $E_{\text{H}}=20.65\text{-}25.96\text{ кДж/моль}$ ) и молекул воды, образующих водородные связи с сульфо-группой ( $E_{\text{H}} > 30\text{ кДж/моль}$ ). В аминокислотных формах выделяются более четко молекулы воды в различных состояниях, энергия водородной связи для которых различается более существенно. Наиболее сильно связанные молекулы воды координируются около карбоксильных групп аминокислот, промежуточные значения  $E_{\text{H}}$  соответствуют молекулам воды, участвующим в образовании ассоциатов вода-вода, то есть кластеров. Менее связанные молекулы воды располагаются вблизи углеводородной цепи аминокислоты и фтороуглеродных цепей матрицы мембраны.

## Заключение

1. Методом ИК-спектроскопии оценена гидратация ионообменной мембраны МФ-4СК в водородной и аминокислотных формах, рассчитана энергия водородной связи.

2. Сорбция основных аминокислот мембраной МФ-4СК вызывает уменьшение общего количества воды в фазе мембраны и увеличение доли молекул воды, имеющих высокие значения энергии водородной связи.

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.552.11.7091).*

## Список литературы

1. Углянская В.А. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та., 1989. 200 с.

2. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М. : Химия, 1988. 240 с.

3. Селеменев В.Ф. и др. Гидратационные свойства катионообменных мембран, насыщенных аминокислотами // Журн. физич. химии. 1993. Т. 67, № 7. С. 1544-1547.

4. M. Laporta, M. Pegoraro, L. Zanderighi. Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR study of the state of water // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. № 1. P. 4619 – 4628.

5. Березина Н.П. и др. Физико-химические свойства ионообменных материалов: практикум. Краснодар: изд-во Кубанского гос. ун-та, 1999. 82 с.

6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ин. лит., 1963. 590 с.
7. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 406 с.
8. Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Селеменов В.Ф. Сорбция аргинина и лизина гомогенной катионообменной мембраной МФ-4СК // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т.9, Вып.5. С. 671-676.
9. Ostrowska J., Narebska A. Infrared study of hydration and association of functional groups in a perfluorinated Nafion membrane. Part 2. // Colloid. Polym. Sci. 1984. V. 262. P. 305-310.

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

**Елисеева Татьяна Викторовна** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Орос Галина Юрьевна** – к.х.н., вед. н. сотр. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Черников Михаил Алексеевич** – студент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Лукин Анатолий Николаевич** – к.ф.-м.н., доц., кафедра физики твердого тела и наноструктур, ВГУ, Воронеж

**Середин Павел Валерьевич** – к.ф.-м.н., с.н.с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, ВГУ, Воронеж

**Krisilova Elena V.** – engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [elena.vsu@mail.ru](mailto:elena.vsu@mail.ru)

**Eliseeva Tatyana V.** – Ph.D., lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [tatyanaeliseeva@yandex.ru](mailto:tatyanaeliseeva@yandex.ru)

**Oros Galina Yu.** – Ph. D., scientist, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Chernikov Michail A.** – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh e-mail: [mischa.vsu@gmail.ru](mailto:mischa.vsu@gmail.ru)

**Lukin Anatoliy N.** – Ph. D., lecturer, Department of Solid States and Nanostructure's Physics, Voronezh State University, Voronezh

**Seredin Pavel V.** – Ph. D., scientist, Department of Solid States and Nanostructure's Physics, Voronezh State University, Voronezh

УДК 544.032.72

## **Кинетика набухания гранул из ионогенных и неионогенных полимерных материалов в водно-спиртовых растворах**

Кудухова И.Г., Рудаков О.Б.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет», Воронеж*

**Рудакова Л.В.**

*ГОУ ВПО «Воронежская государственная медицинская академия», Воронеж*

**Ферапонтов Н.Б.**

*ГОУ ВПО «Московский государственный университет», Москва*

Поступила в редакцию 14.05.2010 г.