



области расслоения путем введения в двойную жидкостную систему подходящих солей-высаливателей.

Список литературы

1. Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Курский В. Ф. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат натрия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84, № 3. С. 434–38.
2. Ильин К. К., Курский В. Ф., Черкасов Д. Г., Синегубова С. И. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат калия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 3. С. 421–425.
3. Ильин К. К., Курский В. Ф., Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 12. С. 2260–2264.
4. Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Курский В. Ф. Высаливающее действие нитратов щелочных металлов на двойную систему вода–диэтиламин // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85, № 1. С. 74–77.
5. Moolel M., Schneider H. // Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main). 1971. В. 74, № 3–6. С. 237–247.
6. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов / пер. с англ.; под ред. И. П. Белецкой. М., 1979. 712 с.
7. Князькова Т. В., Кульский Л. А. Исследование фазового равновесия при экстракции воды из растворов NaCl триэтиламином // Украинский хим. журн. 1969. Т. 35, № 4. С. 422–425.
8. De Santis R. Phase equilibria of the water – sodium chloride – triethylamine system // J. Chem. Eng. Data. 1976. Vol. 21, № 3. P. 328–330.
9. Остапенко Г. М., Шелудько Л. И., Никурашина Н. И. Политермическое исследование высаливания в двойной системе вода – триэтиламин хлоридами натрия и калия // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50, № 6. С. 1398–1403.
10. Рогачева Л. В., Остапенко Г. М., Никурашина Н. И. Изотермическое исследование высаливания водно-триэтиламинных смесей // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52, № 3. С. 697–700.
11. Thangavel S., Moolel Mathew J. Studies in triethylamine – water. III. Effect of potassium iodide on phase separation of triethylamine – water mixtures // Z. Phys. Chem. (BRD). 1984. В. 139. S. 217–224.
12. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Политермическое исследование высаливания триэтиламина из водных растворов нитратом натрия // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, № 3. С. 396–402.
13. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Высаливание триэтиламина из водных растворов нитратом калия // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, № 5 (в печати).
14. Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Смотров М. П. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – триэтиламин // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН–2010) : материалы V Всерос. конф.. Воронеж, 2010. Т. II. С. 543–546.
15. Ильин К. К. Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – бинарный растворитель с высаливанием // Изв. Саратов. ун-та. 2009. Т. 9. Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 1. С. 3–7.
16. Полинг Л. Общая химия : пер. с англ.; под ред. М. Х. Карапетьянца. М., 1974. 848 с.
17. Николаев А. В., Яковлев И. И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск, 1975. 191 с.
18. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л., 1983. 264 с.
19. Сергеева В. Ф. Высаливание и всаливание неэлектролитов // Успехи химии. 1965. Т. 34, № 4. С. 717–733.
20. Соловкин А. С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М., 1969. 124 с.

УДК 543.554.6:661.185

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ НОНИЛФЕНОЛОВ

Е. Г. Кулапина, Н. М. Макарова, Е. С. Погорелова, О. В. Михалева, М. Н. Шамина

Саратовский государственный университет
E-mail: kularinaeg@mail.ru

Исследованы процессы диффузионного массопереноса полиоксиэтилированных нонилфенолов (НФ-т) с различным числом оксиэтильных групп (ОЭГ) через поливинилхлоридные пластифицированные мембраны (молекулярные сита) при варьировании природы порообразователей, природы и концентрации полиэтоксилатов в контактирующих растворах. Рассчитаны количественные характеристики мембранного транспорта: коэф-

фициенты проницаемости, диффузии, распределения и селективности, сорбционная емкость и степень обогащения мембран. Показана зависимость транспортных свойств мембраны от числа оксиэтильных групп нонилфенолов в примембранных растворах и порообразователях.

Ключевые слова: полиоксиэтилированные нонилфенолы, наофильные мембраны, диффузионный массоперенос.





Influence of Different Factorson the Transport Properties of PVC-Plasticized Membranes Based on Polyoxyethylated Nonylphenols

E. G. Kulapina, N. M. Makarova, E. S. Pogorelova,
O. V. Mikhaleva, M. N. Shamina

The processes of diffusion mass transfer of polyoxyethylated nonylphenols with different numbers of oxyethyl groups through polyvinylchloride plasticized membranes (molecular sieves) at varying nature of the pore-former, the nature and concentration of polyethoxylates in the contacting solutions were investigated. The quantitative characteristics of membrane transport: penetrability, diffusion coefficient, distribution coefficient, selectivity, sorption capacity and degree of enrichment for membranes were evaluated. Dependence of transport properties of the membrane on the number of oxyethyl groups of nonylphenol in solutions at the membrane and pore-formers.

Key words: polyoxyethylated nonylphenols, nanofiltration membranes, diffusion mass transfer.

Введение

Синтетические поверхностно-активные вещества (анионные, катионные, неионные) являются полимергомологами и различаются как длиной углеводородного радикала, так и числом оксиэтильных групп. Они применяются в качестве сырья и добавок при получении моющих, чистящих, косметико-гигиенических средств, красок, покрытия для бумаги, стабилизаторов эмульсий, смачивателей, антистатиков, флотореагентов, входят в состав пищевых продуктов и фармацевтических препаратов.

Для определения синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) предложены потенциометрические сенсоры с полимерными пластифицированными мембранами, которые позволяют детектировать индивидуальные гомологи различных типов СПАВ или их суммарное содержание [1].

Для повышения селективности ПАВ-сенсоров предложена модификация поверхности пластифицированных полимерных мембран молекулярными ситами (наночистыми мембранами), полученными на основе различных ПАВ, которые способны пропускать гомологи, близкие по размерам порообразователям [1,2]. С целью оценки возможности применения молекулярных сит для разделения гомологов СПАВ актуальной является оценка их пропускающей способности, а также транспортных свойств.

Транспортные процессы, протекающие в полимерных матрицах, характеризуют их важнейшие физико-химические свойства, определяют направления практического применения, а также играют важную роль при разработке и синтезе мембранных материалов.

На основании литературных данных [3–7] было установлено, что на скорость переноса

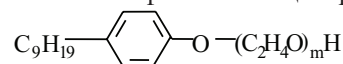
поверхностно-активных веществ через фильтрационные мембраны влияют различные факторы, к которым относятся условия эксперимента, изменение рН растворов, размеры молекул диффундирующих веществ, ионная сила среды, природа адсорбированного ПАВ, размеры порообразователей.

Описание процессов переноса синтетических поверхностно-активных веществ в молекулярных ситах осложнено диффузией через границу раздела мембрана/раствор, транспортом частиц в мембранной фазе, взаимодействиями частиц между собой и с растворителем, составом мембраны, размером порообразователей и др. [8, 9].

В настоящей работе показана принципиальная возможность применения молекулярных сит для разделения гомологов полиэтоксилатов в условиях диффузионного переноса через пластифицированные поливинилхлоридные мембраны (молекулярные сита) под действием градиента концентраций. Установлены зависимости основных параметров мембранного транспорта от времени, природы и концентраций диффундирующих веществ, природы порообразователей. Оценены разделяющая способность мембран, коэффициенты проницаемости и поток полиэтоксилатов, коэффициенты диффузии, коэффициенты распределения, сорбционная ёмкость мембран, степень обогащения.

Материалы и методы исследования

В работе использовали образцы полиоксиэтилированных нонилфенолов общей формулы



(НФ-*m*), где *m* = 10 – 100, с содержанием основного вещества 96–98%.

Исходные $1 \cdot 10^{-2}$ М растворы НПАВ готовили по точным навескам препаратов; рабочие растворы $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ М – последующим разбавлением.

Для изготовления молекулярных сит применяли поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70, дибутилфталат (ДБФ) и циклогексанон (ЦГ). В качестве порообразователей были использованы полиоксиэтилированные нонилфенолы с различным числом оксиэтильных групп (НФ-12, НФ-22, НФ-30, НФ-40). Размеры порообразователей задают ПАВ, введенные в молекулярное сито на стадии формовки. Соотношение компонентов мембранной композиции составляло ПВХ : ДБФ = 1 : 2, концентрация порообразователей – 1%.

Для приготовления ситовой композиции в бюкс помещали навески растворителя-пластификатора ДБФ и соответствующего ПАВ, геометрические размеры молекул которого соответствовали размерам пор молекулярного



сита. Затем при перемешивании на магнитной мешалке приливали 3–5 мл циклогексанона и постепенно прибавляли навеску ПВХ. Перемешивание продолжали до полной гомогенизации смеси. Полученную ситовую композицию выливали в чашку Петри и оставляли на 2–3 суток. После испарения растворителя образующуюся пленку помещали в стакан, содержащий 500 мл дистиллированной воды, и выдерживали в течение 7 сут., меняя воду каждые 24 часа. Для интенсификации процесса вымывания ПАВ из полимерной матрицы стакан с водой несколько раз подогревали до 60–70 °С.

Исследование процессов диффузионного массопереноса проводили в ячейке собственной конструкции, состоящей из двух отделений (в одном раствор полиоксиэтилированного нонилфенола, в другом – дистиллированная вода), между которыми располагалась нанопористая мембрана. Изменения концентраций диффундирующих нонилфенолов измеряли через 30, 90, 150 мин, 24 и 48 ч после начала эксперимента. Определение концентрации полиэтоксилатов в обеих секциях проводили методом потенциометрического титрования; титрант – тетрафенилборат натрия. Индикаторными электродами служили жидкоконтактные (внутренний раствор 1М BaCl_2) и твердоконтактные (электронный проводник – графит) НПАВ-сенсоры. В качестве электродноактивного компонента (ЭАК) мембран электродов, чувствительных к НПАВ, использованы соединения **Ва(II)-НФ-12-ТФБ**; соотношение ПВХ : ДБФ = 1 : 2, $C_{\text{ЭАК}} = 1\%$ [1]. Перед работой НПАВ-электроды кондиционировали 24 ч в дистиллированной воде.

Потенциометрические измерения проводили на иономере универсальном И-160 с погрешностью ± 1 мВ; электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ-1М3.

Результаты исследования

Электрохимические свойства мембран НПАВ-сенсоров зависят от природы полиоксиэтилированных нонилфенолов в исследуемом растворе. Возникновение мембранного потенциала НПАВ-сенсоров связано с переносом ионов бария, образованием комплексных катионов и экстракцией их в фазу мембран. Переносчиками заряда в мембранах являются комплексные катионы $[\text{Ba-НПАВ}]^{2+}$ [1]. Угловые коэффициенты электродных функций в растворах полиэтоксилатов близки к теоретическим для двухзарядных катионов и составляют 29 ± 2 мВ/рС. Электроды способны детектировать полиоксиэтилированные нонилфенолы в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ ($1 \cdot 10^{-6}$) – $1 \cdot 10^{-2}$ ($1 \cdot 10^{-3}$) М.

Сравнение основных электроаналитических характеристик модифицированных и немодифицированных НПАВ-сенсоров в растворах гомологов полиэтоксилатов показало, что фильтрационная способность молекулярных сит зависит от размеров молекул порообразователей. Мембрана пропускает лишь те гомологи нонилфенолов, размеры молекул которых меньше или сопоставимы с размерами молекул порообразователей. Нонилфенолы с большим числом оксиэтильных групп не проходят через поры, о чём свидетельствует отсутствие электродных функций в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М (низкие значения угловых коэффициентов) [10].

Пропускающая способность молекулярных сит. Проведены исследования переноса полиоксиэтилированных нонилфенолов через молекулярные сита с различным диаметром пор при варьировании природы, концентрации контактирующих растворов, природы порообразователей.

Количественная оценка проницаемости и потоков неионогенных ПАВ через молекулярные сита (порообразователи НФ-12, НФ-22, НФ-30, НФ-40) проводилась для полиоксиэтилированных нонилфенолов с числом оксиэтильных групп 12, 22, 30, 40, 60, 100.

Было установлено, что равновесие между растворами секций источника и приемника устанавливается во времени. Критерием установления равновесия было постоянство потоков полиэтоксилатов через молекулярное сито, при этом концентрации полиэтоксилатов в приёмнике и источнике достигают стационарного значения (выходят на плато); в приёмник переходит 5–10% нонилфенолов из источника (рис. 1). Состояние равновесия при диффузионном массопереносе достигалось через 150 мин.

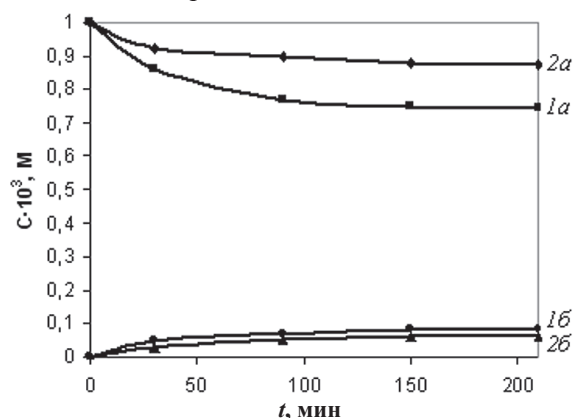


Рис. 1. Изменение концентрации НФ-12 (1), НФ-22 (2) в источнике (а) и приемнике (б) от времени (порообразователь НФ-22; $C_{\text{НФ-м}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М)

При увеличении концентрации ПАВ в источнике (примембранном растворе) в условиях диффузионного массопереноса усиливается



адсорбция крупных молекул нонилфенолов на поверхности мембраны и, следовательно, эффект “забивания” поровых отверстий, о чем свидетельствует снижение переноса частиц и уменьшение их концентрации в приёмнике (рис. 2). Вследствие дифильности молекулы поверхностно-активных веществ обладают большой адсорбционной способностью и образуют слои на поверхности мембраны при ее контакте с растворами ПАВ, уменьшая тем самым пористость мембраны. Чем разбавленнее раствор полиэтоксилата в источнике, тем большая его часть переходит в приемник.

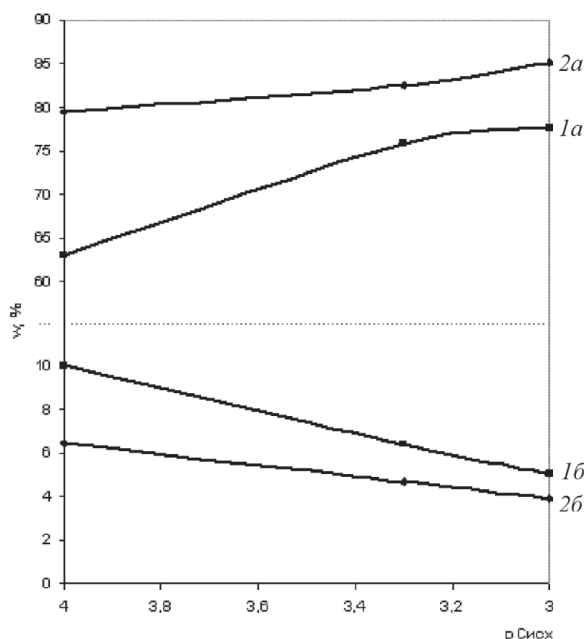


Рис. 2. Зависимости массовых долей НФ-12 (1) и НФ-22 (2) в источнике (а) и приемнике (б) от концентрации исходного раствора при достижении равновесия ($t = 2$ ч 30 мин, порообразователь НФ-22)

Поскольку процесс проникновения компонентов включает распределение на границе мембрана/раствор и перемещение внутри мембраны, транспортные процессы можно количественно охарактеризовать рядом параметров, описанных ниже.

Проницаемость и поток ионов, коэффициент диффузии. Уравнение Нернста – Планка широко используется для описания транспортных процессов в мембранах. Оно учитывает только две основные составляющие переноса: диффузию и электромиграцию [11–14]. Поскольку строгое решение уравнения оказывается сложным, его рассматривают в упрощенном виде с рядом допущений. Проницаемость мембраны по отношению к различным веществам и, следовательно, потоки этих веществ различны и зависят от свойств мембраны [20]. Для количественного

описания диффузионного массопереноса через ионообменную мембрану используем следующие уравнения для потока вещества и проницаемости мембраны [14–16]:

$$J = P(C_1 - C_2), \quad (1)$$

где P – коэффициент проницаемости, C_1 и C_2 – концентрации растворов в секции 1 и 2 соответственно, причем $C_1 > C_2$.

$$P = - \frac{\ln \left\{ 1 - \left(1 + \frac{V_2}{V_1} \right) \frac{C_2^\tau}{C_1^0} \right\}}{s \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \tau}, \quad (2)$$

где P – коэффициент проницаемости, м/с; V_1 – объем секции 1 (источник), м³; s – рабочая площадь поверхности мембраны, м²; V_2 – объем секции 2 (приемник), м³; C_2^τ – средняя молярная концентрация раствора в секции 2 в момент времени τ , моль/м³; C_1^0 – исходная молярная концентрация раствора в секции 1, моль/м³.

Перенос вещества через мембрану последовательно проходит следующие стадии: диффузию через пограничный слой, адсорбцию вещества на поверхности мембраны, перенос через мембрану, десорбцию из мембраны, диффузию через пограничный слой с обратной стороны мембраны [12].

Коэффициент проницаемости описывает все механизмы переноса [17]. Проницаемость оперирует концентрациями в объеме, а не на границах мембраны, т. е. учитывается перенос через пограничный слой. Кроме того, коэффициент проницаемости не является постоянным и специфическим свойством мембраны; он может зависеть от ее толщины, размеров порообразователей и природы диффундирующих частиц.

Коэффициент проницаемости характеризует процесс прохождения вещества через мембрану и зависит от концентрации диффундирующего вещества. Количественной мерой проницаемости мембраны для исследуемых веществ является поток диффузии (переноса) через мембрану. Поскольку диффузия вещества через мембрану вызывается градиентом концентрации вещества, то величину потока можно определить по первому закону Фика с учетом того, что концентрации вещества у поверхности в мембране прямо пропорциональны концентрациям у поверхности вне мембраны [12, 15]:

$$J = \frac{DK}{l}(C_1 - C_2), \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии вещества, м²/с; K – коэффициент распределения, связывающий концентрации вещества при его распределении через поверхность мембраны; l – толщина мембраны, м.



Величина коэффициента проницаемости зависит от толщины мембраны, коэффициента диффузии и распределения вещества:

$$P = \frac{DK}{l} \quad (4)$$

Проницаемость мембраны характеризуется коэффициентом диффузии, который может быть рассчитан по формуле (4).

В таблице представлены рассчитанные количественные характеристики мембранного транспорта полиэтоксилатов через молекулярные сита при варьировании природы порообразователя, природы и концентрации растворов полиэтоксилатов в источнике.

При увеличении концентрации нонилфенола в источнике проницаемость уменьшается, а поток полиэтоксилатов увеличивается (рис. 3).

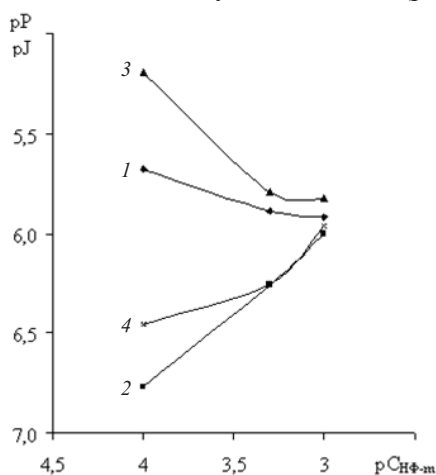


Рис. 3. Величины проницаемости мембран (1, 3) и потока полиэтоксилатов (2, 4) при различных концентрациях НФ-12 (1, 2) и НФ-22 (3, 4) в источнике (порообразователь НФ-22)

Более быстрая насыщаемость мембраны и, следовательно, возникновение в системе значительной разности потенциалов на поверхности и в фазе мембраны приводят к снижению проницаемости и переносу полиоксиэтилированных нонилфенолов через межфазную поверхность. Кроме того, этому факту способствует вышеупомянутая адсорбция ПАВ на поверхности мембраны. Перенос ограничен не только диффузией через мембрану, но и диффузией через водный пограничный слой, формирующийся на ее поверхности в результате контакта с водным раствором неионных поверхностно-активных веществ. При увеличении концентрации полиэтоксилатов увеличивается общее количество прошедшего сквозь молекулярное сито вещества и увеличивается поток ионов. С ростом длины полиоксиэтильной цепи переносимого полиэтоксилата проницаемость и поток ионов уменьшаются (см. таблицу).

При больших скоростях перемешивания жидкостей, т. е. в нашем случае, массопередача определяется только внутренней диффузией, состоящей из сорбции нонилфенола материалом мембраны, диффузии его через мембрану и десорбции его с другой стороны мембраны. Молекулярная диффузия, имеющая место в диффузионном пограничном слое и обусловленная хаотическим движением молекул, равна нулю, так как при интенсивном перемешивании диффузионный слой отсутствует. Конвективная диффузия, движущей силой которой являются скорость и режим движения жидкости, стремится к бесконечности, поэтому ее вклад в общую диффузию процесса не учитывается. Скорость внутренней диффузии лимитируется градиентом концентрации и характеристиками мембраны, т. е. при увеличении разности концентраций в источнике и

Основные параметры диффузионного массопереноса в зависимости от природы и концентрации растворов полиоксиэтилированных нонилфенолов (n = 3, P = 0,95)

Порообразователь	Источник	$C_{исх},$ моль/л	$P,$ м/с	$J,$ моль/(м ² ·с)	$D,$ м ² /с	K_p	СЕ, мг-экв/г	R, %	S, %
НФ-22	НФ-12	$1 \cdot 10^{-4}$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	$12,1 \pm 0,6$	$4,7 \pm 1,4$	$5,5 \pm 0,4$	$91,8 \pm 0,4$
		$5 \cdot 10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(5,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	$(6,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$	$20,0 \pm 0,8$	$21,1 \pm 2,1$	$3,4 \pm 0,3$	$95,0 \pm 0,2$
		$1 \cdot 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(5,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$	$22,3 \pm 0,7$	$39,0 \pm 2,6$	$3,1 \pm 0,4$	$95,5 \pm 0,3$
	НФ-22	$1 \cdot 10^{-4}$	$(6,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(3,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	$(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}$	$4,0 \pm 0,5$	$4,9 \pm 1,2$	$14,4 \pm 0,5$	$74,3 \pm 0,3$
		$5 \cdot 10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(5,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(1,2 \pm 0,28) \cdot 10^{-10}$	$13,5 \pm 0,6$	$41,1 \pm 3,2$	$4,3 \pm 0,8$	$92,6 \pm 0,4$
		$1 \cdot 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(9,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$	$15,6 \pm 0,5$	$65,7 \pm 4,6$	$4,0 \pm 0,3$	$93,6 \pm 0,2$
	НФ-40	$1 \cdot 10^{-4}$	$(3,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$	$8,4 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,4$	$8,0 \pm 0,4$	$88,1 \pm 0,4$
	НФ-60	$1 \cdot 10^{-4}$	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	$14,7 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,2$	$93,2 \pm 0,4$
		$5 \cdot 10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(8,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	$15,0 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,9$	$4,8 \pm 0,6$	$93,3 \pm 0,5$
НФ-100	$1 \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	$(8,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$	$18,4 \pm 0,6$	$1,1 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,5$	$94,6 \pm 0,5$	
НФ-40	НФ-12	$5 \cdot 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(7,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	$12,8 \pm 1,5$	$24,9 \pm 2,2$	$5,2 \pm 0,3$	$92,2 \pm 0,8$
	НФ-22	$1 \cdot 10^{-4}$	$(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(5,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	$7,0 \pm 0,8$	$0,9 \pm 0,1$	$9,9 \pm 0,8$	$85,6 \pm 0,8$
		$1 \cdot 10^{-3}$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	$13,3 \pm 0,7$	$7,1 \pm 1,1$	$5,5 \pm 0,5$	$92,5 \pm 0,5$
	НФ-60	$1 \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	$15,0 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,9$	$4,0 \pm 0,4$	$93,3 \pm 0,4$



приёмнике коэффициент диффузии уменьшается [18]. Еще одной причиной уменьшения коэффициента диффузии является то, что с увеличением концентрации раствора полиэтоксилата быстрее протекает процесс закупоривания пор мембран, вызванный сорбционными процессами на границе раздела мембрана – раствор, что приводит к снижению проницаемости мембраны (см. таблицу). Поскольку коэффициент диффузии характеризуется количеством вещества, прошедшего через мембрану, то с увеличением длины молекулы нонилфенола в исходном растворе уменьшается количество нонилфенола, перешедшего в приёмник, и коэффициент диффузии соответственно снижается (рис. 4) [4].

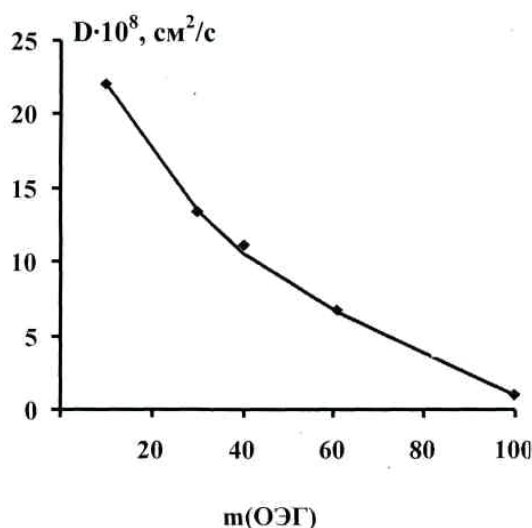


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии от числа оксидэтильных групп нонилфенолов в контактирующих растворах (порообразователь НФ-22; СНФ-м = 1 · 10⁻⁴ М)

Разделяющая способность, степень обогащения, сорбционная ёмкость мембран. Разделяющую способность мембран характеризуют значением селективности S [19,20]:

$$S = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где C_1 – концентрация вещества в источнике, C_2 – концентрация вещества в приёмнике.

Степень обогащения мембраны показывает долю вещества, прошедшего через мембрану, к моменту достижения равновесия и определяется как отношение количества растворенного вещества, перешедшего в приёмник, к его исходному количеству:

$$R = \frac{C_2 V_2}{C_0 V_0} \cdot 100\%. \quad (6)$$

Сорбционная ёмкость мембраны. Поскольку при транспортном процессе вещество претерпевает переход через ряд границ раздела, происходит его перераспределение между растворами и

мембраной и часть вещества сорбируется молекулярным ситом. Сорбционная ёмкость мембраны характеризует количество вещества, выраженное в мг эквивалента (мг·эquiv, или м·эquiv), сорбируемое 1 г мембраны:

$$CE = \frac{(C_0 \cdot V_0 - C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \cdot M_{\text{эquiv}} \cdot 10^3}{m}, \quad (7)$$

где CE – сорбционная ёмкость, мг·эquiv/г; V_0 – объём исходного раствора, м³; C_0 – концентрация исходного раствора, моль/м³; $M_{\text{эquiv}}$ – молярная масса эквивалента нонилфенола, г/моль; m – масса мембраны, г.

На рис. 5 приведены зависимости константы распределения (1), сорбционной ёмкости (2) и степени обогащения (3) от времени. Для исследуемых систем с течением времени эксперимента происходит перенос нонилфенола через мембрану и соответственно накопление его в пермеате, поэтому коэффициент распределения уменьшается (см. рис. 5, кривая 1). При этом вследствие увеличения адсорбции ПАВ на поверхности мембраны ее сорбционная ёмкость и степень обогащения увеличиваются (см. рис. 5, кривые 2, 3). При установлении равновесия параметры принимают постоянные значения.

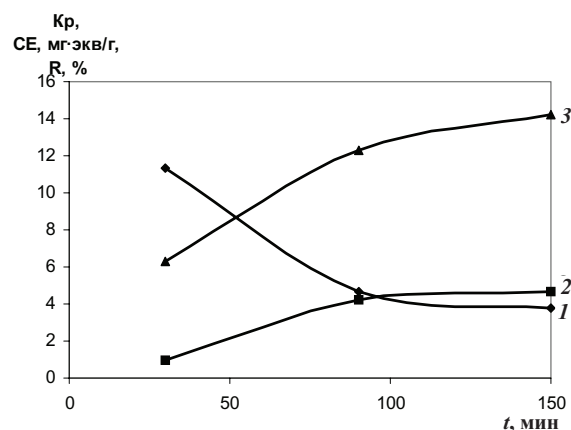


Рис. 5. Зависимости константы распределения (1), сорбционной ёмкости (2) и степени обогащения (3) от времени (порообразователь НФ-22; $C_{\text{НФ-м}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М)

При увеличении концентрации раствора неионного ПАВ в секции источника его адсорбционная способность усиливается, при этом константа распределения вещества и сорбционная ёмкость молекулярного сита увеличиваются, а количество вещества, прошедшего через мембрану к моменту достижения равновесия, которое характеризует степень обогащения, уменьшается.

Константы распределения больше единицы, т. е. нонилфенолы, удерживаются молекулярными ситами. Причем для полиэтоксилатов с размерами, меньшими размеров порообразователя в мембране K_p , выше, чем для полиэтоксилатов с числом оксидэтильных групп, равных числу



оксиэтильных групп порообразователя. Видимо, происходит агрегация молекул нонилфенолов и они удерживаются мембраной. Аналогичная тенденция наблюдается при переносе полиоксиэтилированных нонилфенолов с числом оксиэтильных групп большим, чем у порообразователя. Возможность агрегации и большие размеры нонилфенолов по сравнению с размерами пор стерически затрудняют проникновение ПАВ через поры молекулярного сита. Кроме того, в целом при увеличении концентрации исходных растворов НФ-*m* константы распределения проявляют более высокие значения (см. таблицу), т. е. усиливается влияние стерического эффекта, сорбции ПАВ на мембране и задержка нонилфенолов мембраной увеличивается. Наоборот, уменьшение констант распределения способствует увеличению диффузионной проницаемости и переносу НФ-*m* через молекулярные сита.

С увеличением размеров переносимых молекул нонилфенолов и констант распределения коэффициенты диффузии, сорбционная емкость и степень обогащения мембран в целом уменьшаются, так как нонилфенолы с большим размером молекул в меньшей степени сорбируются в порах мембраны (см. таблицу). Снижение коэффициентов диффузии с увеличением молекулярной массы диффундирующих неионных ПАВ характерно также для веществ, принадлежащих к различным другим классам соединений [21].

Параметры диффузионной проницаемости полиэтоксилатов зависят от размеров пор молекулярного сита. При варьировании размеров порообразователей в сторону увеличения коэффициент распределения и сорбционная ёмкость мембран увеличиваются, а степень обогащения уменьшается, так как большее количество молекул нонилфенолов сорбируется в порах сита.

Селективность является одной из основных технологических характеристик мембран, определяющих направления их практического применения [22]. Мембраны обладают высокой избирательностью к переносимым ПАВ. Более информативными являются значения коэффициентов селективности при изучении процессов разделения смесей нонилфенолов с различным числом оксиэтильных групп при использовании молекулярных сит с разными порообразователями (см. таблицу).

Полученные количественные характеристики диффузионного переноса полиэтоксилатов позволяют прогнозировать использование молекулярных сит для разделения полиэтоксилатов на основании способности мембран избирательно обеспечивать селективный транспорт проникающих компонентов.

Выводы

Таким образом, исследованы транспортные свойства поливинилхлоридных пластифицированных мембран на основе полиоксиэтилированных нонилфенолов в условиях диффузионного массопереноса, оценены количественные характеристики мембранного транспорта: сорбционная емкость, коэффициент распределения, степень обогащения, коэффициент диффузии, коэффициент селективности. На основании зависимостей количественных характеристик от времени диффузии, природы порообразователя, природы и концентрации контактирующего раствора в перспективе оценивается применение мембран с различными порообразователями для разделения смесей неионных ПАВ с различным числом оксиэтильных групп.

Список литературы

1. Кулатина Е. Г., Чернова Р. К., Кулатин А. И. Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. Саратов, 2008. 179 с.
2. Кулатина Е. Г., Михалёва О. В., Макарова Н. М. Транспортные свойства наночистотных пластифицированных поливинилхлоридных мембран (молекулярных сит) // ЖАХ. 2008. Т. 63, № 5. С. 424–429.
3. Garcia-Aleman J., Dickson J., Mika A. Experimental analysis, modeling, and theoretical design of McMaster pore-filled nanofiltration membranes // J. Membr. Sci. 2004. Vol. 240, № 1–2. P. 237–255.
4. Петельский М. Б., Абрамзон А. А. Особенности диффузии поверхностно-активных веществ через пористую мембрану // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73, № 6. С. 1085–1088.
5. Козлов С. В. Ультрафильтрация водных растворов сульфанола // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 8. С. 1391–1394.
6. Chun K.-Y., Stroeve P. External control of ion transport in nanoporous membranes with surfaces modified with self-assembled monolayers // Langmuir. 2001. Vol. 17, № 17. P. 5271–5275.
7. Fang Y., Xia Y.-M., Wu Y.-L., Ni B.-Q., Zhu W.-B. A novel method for determining critical micelle concentrations of anionic surfactants by ultra-filtration membrane // Chem. J. Chin. Univ. 1998. Vol. 19, № 9. P. 1501–1503.
8. Кулатина Е. Г., Михалёва Н. М., Михалёва О. В. Транспортные свойства пластифицированных поливинилхлоридных мембран на основе алкилсульфатов алкилпиридиния в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 12. С. 1438–1443.
9. Кулатина Е. Г., Михалёва О. В., Макарова Н. М. Транспортные свойства наночистотных пластифицированных поливинилхлоридных мембран (молекулярных сит) // ЖАХ. 2008. Т. 63, № 5. С. 467–473.
10. Кулатин А. И., Чернова Р. К., Кулатина Е. Г. Новые модифицированные электроды для раздельного определения полиоксиэтилированных нонилфенолов // Журн. аналит. хим. 2002. Т. 57, № 7. С. 760–765.



11. Ярославцев А. Б., Никоненко В. В., Заболоцкий В. И. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 438.
12. Морф В. Принципы работы ионселективных электродов и мембранный транспорт. М., 1985. 280 с.
13. Гончаров В. В., Котов В. Ю., Федотов Ю. А., Ярославцев А. Б. Исследование катионной диффузии через ионообменные мембраны // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47, № 3. С. 365–369.
14. Jee Y.-G., Kwun O. C., Jhon M. S., Ree T. Ascudy for the viscous flow of sodium chloride through cuprophane membrane // Bull. Korean Chem. Soc. 1982. Vol. 3, № 1. P. 23.
15. Антонов В. Ф. Мембранный транспорт // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 6. С. 14–20.
16. Харитонов С. В. Транспортные свойства селективных мембран, обратимых к катионам азотсодержащих органических оснований: проницаемость и поток ионов // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 2. С. 199–206.
17. Агеев Е. П. Мембранные процессы разделения // Крит. технологии. Мембраны. 2001. № 9. С. 42–56.
18. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М., 1975. 416 с.
19. Мудлер М. Введение в мембранную технологию / под ред. С. И. Япольского, В. П. Дубяги. М., 1999. 513 с.
20. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны. М., 1981. 232 с.
21. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1972. 272 с.
22. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М., 1980. 232 с.

УДК 544.32.032.1:547.458

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА

Е. В. Козырева^{1,2}, А. Ю. Абрамов², А. Б. Шиповская^{1,2}

Саратовский государственный университет

¹Институт химии, базовая кафедра полимеров

E-mail: kozyreva-ev@yandex.ru

²ОНИ НС и БС, отдел высокомолекулярных соединений

E-mail: AbramovAY85@mail.ru



Исследованы реологические, электрохимические и поверхностные свойства растворов хитозана в уксусной кислоте в зависимости от молекулярной массы образца, концентрации полимера и уксусной кислоты в растворе. Обнаружено изменение вязкости, степени структурирования и характера кривых течения растворов при выдерживании их во времени. На стабильность вязкостных свойств существенное влияние оказывают концентрация и молекулярная масса полимера, ионная сила раствора. Поверхностное натяжение и электропроводность растворов во времени не изменяются. Высказано предположение о том, что кинетическая нестабильность реологических свойств растворов хитозана не связана с протеканием деструктивных процессов.

Ключевые слова: растворы хитозана, реология, поверхностное натяжение, электропроводность, кинетика.

Features of Physicochemical Properties of Chitosan Solutions

E. V. Kozyreva, A. Yu. Abramov, A. B. Shipovskaya

The rheological, electrochemical and surface properties of chitosan solutions in acetic acid were studied for several molecular masses, polymer and acid concentrations. Changes in the viscosity, structurization degree, and in the character of flow curves were observed when the solutions were kept in time. The stability of the viscous properties is essentially influenced by the concentration and molecular mass of the polymer, and the ionic strength of the solution. The surface tension and conductivity of the solutions did not change in time. The kinetic instability of the rheological properties of chitosan being independent of any destructive processes is hypothesized.

Keywords: chitosan solutions, rheology, surface tension, conductivity, kinetics.

Известно, что эксплуатационные характеристики готового полимерного изделия во многом определяются физико-химическими свойствами формовочного раствора. В случае с крупнотоннажными синтетическими, а также некоторыми природными и искусственными полимерами, например целлюлозой и её производными, такие закономерности довольно хорошо изучены и обобщены [1, 2]. Однако для хитозана (ХТЗ) – производного природного полисахарида хитина – данная задача до сих пор остается актуальной, поскольку получение количественных данных о взаимосвязи физико-химических характеристик раствора и готового материала затруднено композиционной неоднородностью образцов полимера [3, с.112–118], кинетической нестабильностью вязкостных свойств растворов на его основе [4–7], отсутствием гостированных методик оценки качества исходного сырья и др.

Традиционно ХТЗ используют для изготовления растворов, гелей и пленок, способы получения которых достаточно полно освещены в научной и патентной литературе [3, 8, 9]. В последнее время появились работы, в которых описываются процессы получения на основе ХТЗ новых пленочных композитов [10, 11], капсул [12], волокнистых биокатализаторов [13], нановолокон и нетканых полотен [14, 15], микро- и наночастиц с использованием диоксида углерода в сверхкритическом