

В. В. МАНК, Д. Д. КУЧЕРУК, академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ВОДЫ В ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАНАХ ИЗ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Для понимания явления обратного осмотического опреснения воды необходимо иметь четкое представление о состоянии молекул воды в порах мембран, применяемых для этой цели, о характере взаимодействия их между собой и со стенками пор, о влиянии растворенных молекул, ионов и других факторов на свойства воды в мембранах. Для выяснения этих вопросов в настоящей работе проведено изучение химических сдвигов (х. с.) воды в набухших мембранах из ацетилцеллюлозы, которые используются для обессоливания водных растворов.

Методика приготовления и характеристика исследуемых нами мембран описаны в работе (1). Перед измерением мембраны выдерживались в дистиллированной воде и насыщенных водных растворах соответствующих солей в течение суток. Затем с поверхности пленки удаляли капли воды и закрепляли полоску шириной 5 мм в стеклянной пробирке так, чтобы ее можно было ориентировать в магнитном поле. Спектры я. м. р. снимали на приборе JNM-4H-100. Точность измерения х. с. не менее 0,03 м. д.

Положение и вид спектра я. м. р. протонов воды (п. м. р.) в мембране очень чувствительны к ориентации ее в магнитном поле. При направлении магнитного поля параллельно и перпендикулярно плоскости мембраны наблюдаются наибольшие смещения сигналов в сильное и слабое поле, соответственно, относительно жидкой воды. Величины смещений составляют — 4,2 м. д. для параллельной и 4,6 м. д. — перпендикулярной ориентации мембраны. Сигнал в этих положениях является наиболее узким и асимметричным. В промежуточных положениях сигнал сильно уширяется и становится мультиплетным.

Наблюдаемые смещения сигнала воды в мембране при различной ориентации ее в магнитном поле можно объяснить как влиянием анизотропии магнитной восприимчивости пленки, так и особым состоянием молекул воды в порах мембраны. Для решения этого вопроса были проведены эксперименты с мембранами, набухшими в водном растворе метилового спирта. При этом использовался тот факт, что положение сигнала метильных протонов слабо зависит от взаимодействия группы CH_3 с окружением (2). Следовательно, по смещению сигнала протонов воды относительно этой группы можно оценить характер взаимодействия молекул воды в порах мембран.

Как видно из рис. 1, положение сигнала CH_3 , который отдельно наблюдается в водном растворе спирта и в мембране наряду с полосой быст-

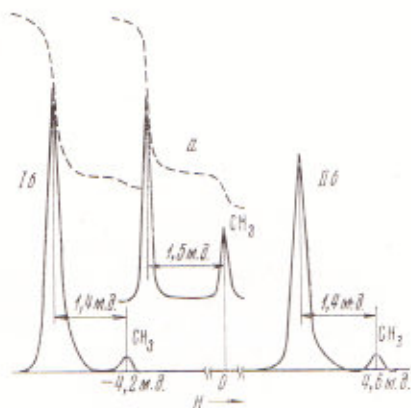


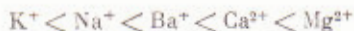
Рис. 1. Спектры протонного магнитного резонанса водно-метанольных растворов в жидкости (а) и в набухших мембранах из ацетилцеллюлозы (б) при параллельной (I) и перпендикулярной (II) ориентации их в магнитном поле

ро обменивающихся протонов воды и групп ОН спирта, зависит от ориентации пленки в магнитном поле так же, как и для молекул воды. Из этого следует, что наблюдаемая ориентационная зависимость положения сигналов молекул воды и метилового спирта объясняется анизотропией магнитной восприимчивости мембраны. С другой стороны, положение сигнала воды относительно CH_3 одинаково для обеих взаимно-перпендикулярных ориентаций пленки в магнитном поле. Следовательно, анизотропия константы экранирования протонов воды, которая могла бы проявиться при частичной ориентации молекул в порах мембраны (3), не наблюдается. По-видимому, в набухшей мембране молекулы воды не испытывают направленного действия поверхности пор.

Наименьшая достигаемая в этих экспериментах ширина сигнала п. м. р. воды, измеренная на половине высоты и обусловленная в основном неоднородностью магнитного поля в объеме образца, не превышает 7 гц. Это свидетельствует о достаточно высокой подвижности молекул в порах мембраны, которая лишь незначительно может отличаться от таковой в объемной фазе. Эти данные не согласуются с моделью связанной жидкости, применяемой для объяснения явления обратного осмотического опреснения воды (4). Сравнение положений сигнала молекул воды относительно протонов метиленовой группы в жидкости и мембране показало, что в мембране сигнал H_2O сдвинут в более сильное поле. Такое смещение можно объяснить как разрывом части водородных связей при переходе жидкости в поры пленки, так и за счет изменения концентрации при переходе раствора в мембрану.

В действительности по интегральным характеристикам спектров (рис. 1) было рассчитано, что концентрация спирта в мембране значительно меньше, чем в окружающем ее растворе (4 и 11 мол. % соответственно). В этом диапазоне концентраций спирта в водном растворе х. с. воды почти не меняется. Следовательно, наблюдаемое смещение сигнала поглощения от протонов H_2O в область сильного поля при переходе раствора в поры мембраны следует связывать с ослаблением или уменьшением числа водородных связей в воде.

Для оценки влияния различных ионов на состояние воды в порах были изучены х. с. в мембранах, набухших в концентрированных водно-метанольных растворах ряда солей. Результаты этих экспериментов приведены в табл. 1. Можно видеть, что наблюдаемые х. с. воды сильно зависят от типа катиона и аниона растворенной соли и хорошо коррелируют с таковыми в ионитах и водных растворах электролитов с аналогичными ионами. В случае водно-метанольных растворов хлоридов Rb, K, Na, Li, Ba и Ca сигнал воды смещается в сильное поле, в то время как для солей AlCl_3 , MgSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в слабое относительно исходного раствора в мембране. Интересно отметить, что порядок наблюдаемых смещений для ионов



такой же, как и в эффекте опреснения воды (5), т. е. большему смещению сигнала в слабое поле соответствует более эффективное обессоливание растворов соответствующих солей.

Согласно этим данным, для ионов Rb^+ , N^+ , K^+ , Li^+ , Ba^{2+} преобладает, по-видимому, разрушающее, а Mg^{2+} и Al^{3+} структурирующее действие ионов на состояние воды. Ион Al^{3+} оказывает наиболее сильное действие на х. с. и соответственно на структуру воды в порах. На практике же отмечено, что при обработке мембран водным раствором солей алюминия наблюдается улучшение обессоливающего действия их по отношению к другим растворам (6).

Об отличии структуры воды от объемной жидкости свидетельствуют также более низкая температура замерзания ее и водных растворов в мембране. Сигнал п. м. р. воды в мембране сильно уширяется при охлаж-

Таблица 1

Химические сдвиги воды (δ , м. д.) в ацетилцеллюлозных пленках, набухших в водно-метанольных растворах солей, гидратированных ионитах с соответствующими противоионами и в водных растворах солей; температура замерзания воды в пленках

Растворенная соль	Пленки *	Иониты **		Водный раствор ***	Т-ра замерзания, °C
		KУ-2	AB-17		
Водно-метанольный раствор	-1,40 (0)	—	—	—	-6
RbCl	-1,10 (0,30)	0,90	—	—	-15
KCl	-1,15 (0,25)	0,95	—	0,071	-24
NaCl	-1,20 (0,20)	0,83	0,62	0,057	—
LiCl	-1,27 (0,13)	0,60	—	-0,009	—
BaCl ₂	-1,22 (0,18)	0,80	—	0,023	-16
CaCl ₂	-1,33 (0,07)	0,63	—	-0,045	-25
AlCl ₃	-2,18 (-0,78)	—	—	-0,519	-52
Al ₂ (SO ₄) ₃	-1,80 (-0,40)	-0,38	—	—	—
MgSO ₄	-1,46 (-0,06)	0,18	—	-0,208	—
NaF	-1,35 (0,05)	—	0,15	—	—
NaBr	-0,85 (0,55)	—	0,80	—	—

* Величина χ , с. измерена относительно сигнала протонов CH₂; в скобках указано влияние ионов на смещение сигнала воды.

** Значение χ , с. измерено нами относительно дистиллированной воды в капилляре.

*** По данным Шулеры и Альдера (?).

дении образца ниже -4° в узком температурном интервале. Уширение полосы протонного резонансного поглощения водных растворов в мембране происходит в более широком температурном интервале, а температура, при которой сигнал становится ненаблюдаемым, зависит от типа растворенных ионов (табл.1). Наиболее низкая температура замерзания воды отмечена для растворов AlCl₃. Эти данные также подтверждают выводы о существенном влиянии ионов растворенных солей на состояние воды в порах мембран.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов можно сделать выводы, что свойства воды в порах мембраны незначительно отличаются от объемной жидкости. Существенное влияние воды в мембране оказывают растворенные в ней ионы солей.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
26 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Н. Карелин, Автореф. канд. диссертации, М., 1968. ² J. T. Arnold, M. E. Packard, J. Chem. Phys., 19, 1608 (1951). ³ A. D. Buckingham, K. A. Me-lauchlan, Progr. in NMR Spectroscopy, 2, London, 1967, p. 63. ⁴ S. Sourirajan, Ind. and Eng. Chem. Fundamentals, 2, 1, 51 (1963). ⁵ S. Sourirajan, Ind. and Eng. Chem. Fundamentals, 3, 206 (1964). ⁶ S. Loeb, L. R. Nagarai, The Regents of the University of California, U. S. Pat. № 3 170 867, 1965. ⁷ J. N. Schoolerj, B. Alder, J. Chem. Phys., 23, 805 (1955).