

Член-корреспондент АН СССР Н. С. ЛИДОРЕНКО,
Г. А. ДАМЕШЕК, В. Я. БАРТЕНЕВ

ПЕРЕХОДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ БИПОЛЯРНЫХ МЕМБРАН

Имеется ряд работ, посвященных эффектам выпрямления на ионообменных мембранах, которые отражены в обзорах (^{1, 2}), однако практически отсутствуют данные (³) по переходным характеристикам таких систем, хотя исследования подобных характеристик на биологических мембранах, являющихся многослойными структурами (^{4, 5}), служат одним из основных методов при исследовании механизма трансмембранного переноса ионов (⁶). Расшифровка переходных характеристик биполярных мембран, как нам кажется, может пролить свет не только на природу $i(\varphi)$ -кривых в условиях стационарности, но и позволит подойти к пониманию частотно-зависимых (динамических) вольт-амперных характеристик (в.а.х.), представляющих большой интерес еще и потому, что на естественных мембранах такие кривые обсуждаются уже долгое время (^{6, 7}) и между ними существует заметное сходство.

В данной работе приводятся экспериментальные результаты изучения переходной проводимости биполярных мембран двух типов: гетерогенных и интерполимерных. Гетерогенные мембраны были получены специальным методом сопряженной технологии. В качестве связующего был взят хлорсульфированный полиэтилен. Интерполимерные биполярные мембраныготавливались термической сшивкой отдельных катионообменных и анионообменных пленок.

Переходные характеристики биполярных мембран измерялись при наложении на систему поляризующих импульсов тока различной силы.

Методика измерения электрохимических характеристик не отличалась от приведенной в работе (⁸).

Как видно из представленных на рис. 1 кривых, переходные характеристики проявляют тем большую асимметричность, чем выше сила поляризующих импульсов тока. Такой характер установления стационарного потенциала формирует нелинейный вид статических в.а.х. мембран (рис. 2).

При рассмотрении $\varphi(\tau)$ -кривых (рис. 1) обоих типов биполярных мембран можно выделить несколько характерных участков. Так, при наложении отрицательного импульса тока ниже критического значения наблюдается скачок, соответствующий омическому падению потенциала $-\psi^*$ и затем плавный ход кривой до стационарного значения $\Delta\varphi_{ст}$.

При импульсах тока, превышающих некоторое критическое значение, на $\varphi(\tau)$ -кривых наблюдается «пик» потенциала с последующей медленной релаксацией к стационарному значению. Увеличение силы тока приводит к значительному возрастанию потенциала «пика» и величины разности между потенциалами «пика» и его стационарным значением.

Образование «пикового» потенциала, как следует из рис. 1, на гетерогенной мембране связано с гораздо меньшими импульсами тока (0,5 ма), чем в случае поляризации интерполимерной биполярной мембраны (1,5 ма). Характерно и то, что релаксация потенциала к стационарному значению на гетерогенной мембране происходит значительно медленнее.

С увеличением силы импульса тока до критического значения соответственно увеличивается и время перехода к стационарному потенциалу.

После снятия импульса тока величина $-\psi^*$ омического падения потенциала $\Delta\varphi_{ст}$ и время рассасывания до равновесного потенциала $\tau_{рас}$ также зависят от интенсивности предшествовавшего импульса.

Интересно, что $\varphi(\tau)$ -характеристики, наблюдаемые при поляризации растительных⁽⁹⁾ и клеточных мембран^(10, 11) удивительно схожи с переходными характеристиками синтетических биполярных мембран, приведенными выше (рис. 1).

Различие в характере переходной проводимости интерполимерных и гетерогенных биполярных мембран можно объяснить структурными различиями их полимерных матриц в отношении пористости и равномерности

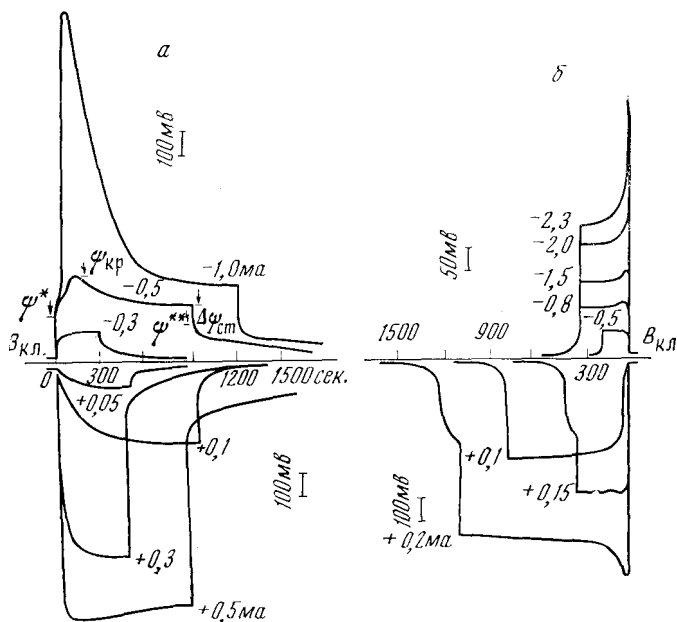


Рис. 1. Переходные характеристики гетерогенной биполярной мембраны при концентрации внешнего раствора $C_0 = 10^{-2}$ N KCl (а) и интерполимерной биполярной мембраны при концентрации внешнего раствора $C_0 = 10^{-2}$ N KCl (б).

Цифры у кривых — значения силы тока в миллиамперах

распределения фиксированных зарядов. Из $\varphi(\tau)$ -кривых (рис. 1) следует, что импульсу тока в 0,5 ма для гомогенной мембраны соответствует скачок потенциала $\psi^* = 53,0$ мв, а для гетерогенной мембраны $\psi^* = 150$ мв. Поскольку основной вклад в величину ψ^* потенциала вносит сопротивление электродита, то можно, по-видимому, считать, что гетерогенная мембрана содержит необходимо поглощенного электролита больше, чем интерполимерная, которая более гомогенна, т. е. гетерогенная мембрана содержит значительное количество пор (пустот и капалов), заполненных электролитом.

При наложении на мембранную систему отрицательных импульсов тока в переходной области биполярной мембраны происходит накопление переносимых ионов. Концентрирование ионов в месте контакта анионо- и катионообменных слоев, в свою очередь, приводит к возникновению разности давлений (давления набухания⁽¹³⁾). Так как направление действия разности давлений и электроосмотического переноса внутри мембраны совпадают, то это является, по-видимому, причиной аномального положительного осмотического переноса жидкости в область контакта равнополярных слоев. В некоторых случаях нами наблюдалось даже раздувание и расслаивание интерполимерных мембран⁽¹²⁾. На гетерогенных биполярных мембранах этого не происходит в силу значительной их пористости.

Как было показано нами ранее ⁽⁸⁾, при направлении тока, соответствующего прямой ветви вольт-амперной кривой, помимо накопления ионов в месте контакта анионо- и катионообменных слоев, образуется диффузионный слой у поверхности мембраны. При импульсах тока, превышающих некоторое критическое значение, диффузионный слой достаточно развит и падение напряжения на нем становится определяющим в измеряемой разности потенциалов. Однако, как было отмечено выше, при этих импульсах тока градиент давления, возникающий в межмембранной области, уже

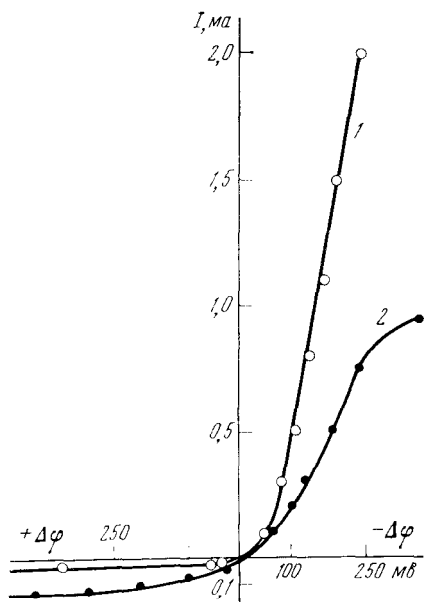


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики биполярных мембран при концентрации внешнего раствора $C_0=10^{-2}$ N KCl. 1 — интерполимерная и 2 — гетерогенная мембраны

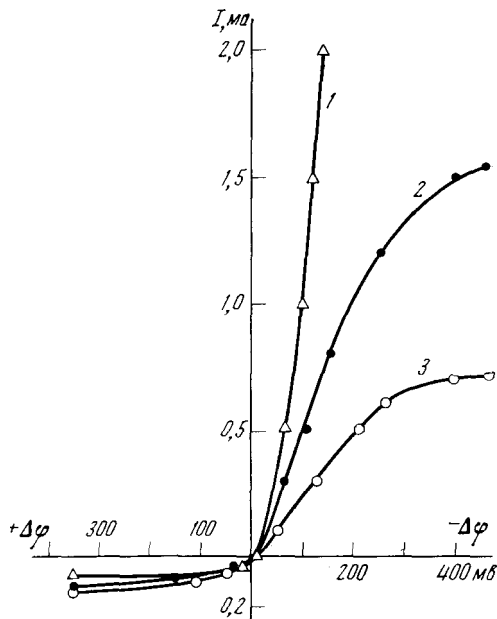


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики интерполимерной биполярной мембраны при различной концентрации внешнего раствора: 1 — 10^{-2} N KCl, 2 — 10^{-2} N $CaCl_2$, 3 — 10^{-2} N $LaCl_3$

достигает величин, при которых по «порам с течью» (по терминологии Т. Теорелла ⁽⁷⁾) поток электролита устремляется в обедненную область у поверхности мембраны, что и проявляется в спаде потенциала. При этом, поскольку гетерогенная мембрана обладает значительно большей пористостью полимерной матрицы, чем интерполимерная, спад потенциала при токах выше критического на гетерогенных мембранах более размыт во времени.

Интерполимерные мембраны имеют более однородную и компактную структуру матрицы, чем гетерогенные ⁽¹³⁾. По-видимому, поэтому спад потенциала наблюдается на них при больших импульсах тока (рис. 1), когда разность давлений между переходной областью и наружным раствором достигнет величин, достаточных для увеличения диаметра «пор с течью» и возникновения благодаря этому потока жидкости в примембранную область. Стационарное состояние, очевидно, отвечает равенству потоков электролита за счет возникающей разности давлений набухания в примембранную область и ионных потоков под полем в переходную область.

При положительных импульсах тока, как видно из $\varphi(\tau)$ -кривых (рис. 1), лимитирующим вкладом, ограничивающим величину разности потенциалов на мембране, является высокое сопротивление переходной области. Наблюдаемые на $\varphi(\tau)$ -кривых спады потенциалов можно также

объяснить потоком электролита, обусловленным разностью давлений набухания и направленным теперь в область контакта анопо- и катпоообменных слоев.

Вид нелинейности в.а.х., как видно из представленных на рис. 2 кривых, существенно зависит от типа мембран.

При условии равенства концентраций внешнего электролита, поляризация гетерогенной мембраны отрицательными импульсами тока приводит к появлению на в.а.х. участка насыщения, в то время как в.а.х. интерполимерной мембраны характеризуется линейной зависимостью. Такое различие можно было бы связать с определяющим влиянием попеременно сменяемого слоя у поверхности мембраны, плотности фиксированных зарядов в слоях которой существенно различны. Если это предположение верно, то создание аналогичных условий для интерполимерной мембраны должно также привести к появлению предельного тока.

Этого можно достичь введением в раствор электролита многозарядных противоионов, которые за счет связывания ионогенных групп матрицы уменьшают ее эффективный заряд. В случае биполярной мембраны это должно приводить к анизотропии в отношении плотностей фиксированных зарядов противоположного знака. Полученная таким образом анизотропия в распределении плотностей фиксированных зарядов (рис. 3) действительно вызывает появление предельного тока и на интерполимерной мембране.

Аналогичное влияние многозарядных катионов наблюдалось и на растительных мембранах в работе (14).

Различие в величине предельных токов на обратной ветви в.а.х. (рис. 2) можно, по-видимому, связать с описанной выше структурной неоднородностью ионообменных полимерных материалов (15).

Таким образом, анизотропия переноса зарядов в биполярной мембране существенно зависит как от исходной структуры полимерной матрицы, так и от соотношения плотностей фиксированных зарядов противоположного знака.

Поступило
18 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Маслов, Ю. А. Зотов, Успехи хим., т. 37, 734 (1968). ² P. Lauger, Angew. Chem., v. 81, № 2, 56 (1969). ³ G. Bahr, Ber. Buns. Gesel. Phys. Chem., B. 71, 883 (1967). ⁴ N. Lakshminarayanaiah, F. Siddigi, Biophys. J., v. 11, № 7 (1971). ⁵ И. Та-саки, Нервное возбуждение, М., 1971; Б. Катц, Нерв. мышца, синапс, М., 1969; К. Кол, В кн.: Вопросы биофизики, «Наука», 1964, стр. 87. ⁶ K. S. Cole, J. W. Moore, J. Gen. Physiol., v. 44, 123 (1960). ⁷ Т. Теорелл, В кн.: Вопросы биофизики, «Наука», 1964, стр. 45. ⁸ Н. С. Лидоренко, В. Я. Баргенов, Г. А. Дамешек, ДАН, т. 205, № 1, 113 (1972). ⁹ Г. Ю. Велицкий, Н. М. Миркина, Тр. Гос. н.-и. психоневрологич. инст., т. 44, 229 (1967). ¹⁰ J. Colly, F. Dodge, H. Cohen, J. Cell. and Comp. Physiol., v. 66, № 3, Part II, 99 (1965). ¹¹ U. Kishimoto, J. Cell. and Comp. Physiol., v. 66, № 3, Part II, 45 (1965). ¹² M. Shwartz, C. T. Case, Biophys. J., v. 4, 137 (1964). ¹³ Ф. Гельферик, Иониты, ИЛ, 1962, стр. 60. ¹⁴ Г. Ю. Велицкий, Тр. Гос. н.-и. психоневрологич. инст., т. 62, 112 (1972). ¹⁵ М. С. Городнев, К. М. Салдадзе и др., Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. В сборн. технической и экономической информации, № 7, М., 1973, стр. 55.