

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.725:577.112.3

ВЛИЯНИЕ ФЕНИЛАЛАНИНА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ,  
СТРУКТУРНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ПРОФИЛИРОВАННОЙ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННОЙ  
МЕМБРАНЫ МК-40

© 2019 г. В. И. Васильева<sup>a,\*</sup>, Е. А. Голева<sup>a</sup>, М. А. Смагин<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

\* e-mail: viv155@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2018 г.

После доработки 21.09.2018 г.

Принята к публикации 26.11.2018 г.

Исследован комплекс свойств сульфокатионообменной профилированной мембраны МК-40 после контакта с водными растворами фенилаланина разной концентрации в течение 80 часов. Установлено снижение полной обменной емкости, влагосодержания и толщины мембраны, связанное с внедрением в ее микро- и макропоры гидрофобных ионов аминокислоты. Уменьшение влагосодержания мембраны приводит к уплотнению ее структуры: уменьшаются высота и радиус элементов профиля поверхности, падают доля и размеры макропор как на поверхности, так и в объеме мембраны. Уменьшение диффузионной проницаемости сульфокатионообменной мембраны с увеличением концентрации контактирующего водного раствора фенилаланина связано с сжатием пор, уменьшением влагосодержания и количества активных функциональных сильнокислотных групп в мембране вследствие образования сложных ассоциативных структур аминокислоты во внешнем и внутреннем растворах.

*Ключевые слова:* профилированная сульфокатионообменная мембрана, фенилаланин, физико-химические свойства, диффузионная проницаемость, структура

DOI: 10.1134/S0044453719070288

Мембранные методы выделения и очистки аминокислот из культуральных жидкостей и промывных вод в процессах биотехнологического синтеза получили широкое применение благодаря технической простоте, экологической чистоте и минимизации потерь целевых компонентов [1]. Необходимость увеличения эффективности и селективности выделения целевых продуктов может быть решена путем модификации мембран, например, создания рельефной поверхности со специальным профилем [2, 3]. Мембраны с геометрически неоднородной профилированной поверхностью обладают улучшенными электрохимическими свойствами, характеристиками сорбции, диффузионного транспорта и разделения веществ по сравнению с серийно выпускаемыми гладкими мембранами [3–6]. В работе [6] при сравнении характеристик гладкой и профилированной гомогенных катионообменных мембран Nafion 117 в процессе электрогидролиза сульфата натрия установлено, что при применении профилированной мембраны увеличиваются числа переноса и скорость переноса ионов натрия, а также эффективность выделения продукта — гидрокси-

да натрия до 77% за счет увеличения активной площади мембраны на 57%. Направленный поиск мембран с повышенными транспортными характеристиками при изучении возможности интенсификации диализа растворов нейтральных аминокислот [4, 5] показал, что профилирование поверхности гетерогенной сульфокатионообменной мембраны МК-40 приводит к увеличению в восемь раз потока аминокислоты по сравнению с исходной гладкой мембраной. Кроме факторов увеличения доли проводящей поверхности и роста размера микро- (вследствие роста влагосодержания гранул смолы) и макропор прирост потока веществ также обусловлен изменением формы поверхности обмена, что вызывает уменьшение эффективной толщины диффузионного слоя у криволинейной поверхности мембран. Мембраны с профилированной поверхностью с успехом применяются в установках реверсивного электродиализа для выработки электроэнергии [7–9], получения сверхчистой воды [10], извлечения ценных компонентов из разбавленных сточных вод [11] и уменьшения осадкообразования и фаулинга [12].

Актуальной проблемой является изучение причин органического отравления (organic fouling) ионообменных мембран в растворах аминокислот, способных привести к снижению эксплуатационных свойств мембран и эффективности мембранных процессов [13–16]. Установлено, что низкая подвижность аминокислот, способность проявления ими кислотных и основных свойств, наличие в аминокислотной структуре одновременно положительного и отрицательного заряда обуславливают ухудшение транспортных свойств ионообменных мембран в растворах аминокислот по сравнению с растворами сильного электролита.

Отравлению ароматическими и гетероциклическими аминокислотами подвержены прежде всего анионообменные мембраны. В работе [14] выявлено ухудшение электропроводящих свойств на 39%, увеличение контактного угла смачивания на 14% и рост гидрофобности поверхности анионообменной мембраны МА-41 в процессе деминерализации электродиализом солевосодержащих растворов ароматической аминокислоты фенилаланина. Данные эффекты связаны с приобретением аминокислотой заряда, противоположного знаку заряда фиксированных групп, из-за усиления генерации  $H^+/OH^-$  ионов у поверхности мембраны при сверхпределах токах. Усилению отравления анионообменных мембран в растворах белков и аминокислот вследствие сильного связывания между заряженной поверхностью мембран и протеином, получившим электрический заряд из-за локализованного у поверхности мембран сдвига рН, уделялось внимание в работах [17–19]. В работе [17] исследованы физико-химические, структурные и механические свойства гомогенной анионообменной мембраны АМХ-SB при ее длительной эксплуатации в промышленном электродиализаторе при деминерализации сыворотки. Фаулинг мембраны АМХ-SB привел к уменьшению подвижности противоионов в мембране и падению ее удельной электропроводности. При этом существенной потери ионообменной способности или деградации функциональных полистиролди-винилбензолных цепей не было обнаружено. Установлены увеличение диффузионной проницаемости в растворах электролита и больших молекул (лактоза и белки), а также потеря механической прочности. В связи с этим было высказано предположение, что причиной является разрушение инертного наполнителя из поливинилхлорида и образование незаряженных пор. Экспериментально установленная взаимосвязь [20, 21] между структурой анионообменных мембран и степенью их отравления ароматическими органическими соединениями показала, что мембраны с алифатической матрицей отравляются слабее, чем имеющие ароматическую матрицу; чем боль-

ше длина цепи алкильных групп в мембране, тем более выражено отравление.

Катионообменные мембраны также могут быть подвержены отравлению в растворах аминокислот. При электродиализном разделении сложных модельных смесей на фракции, состоящие из кислых (глутаминовой и аспарагиновой), основных (лизина и аргинина) и нейтральных (аланина) аминокислот [22], выявлен факт отравления сульфокатионообменных мембран Fumaser РЕЕК положительно заряженной аминокислотой – аргинином, заключающийся в снижении степени набухания мембран и ухудшении их транспортных характеристик. Для ионообменных мембран с высокой степенью набухания, в частности, мембраны SPEEK со степенью сульфирования 67% и степенью набухания в воде 50%, установлено незначительное снижение их влагосодержания при контакте с содержащими аминокислоты растворами. Склонность катионообменных мембран к фаулингу в растворах аминокислот требует более детального выяснения причин для разработки способов его предотвращения.

Цель настоящей работы – изучение влияния ароматической аминокислоты на физико-химические, структурные и транспортные свойства гетерогенной профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40<sub>пр</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Объекты исследования.* Фенилаланин ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -фенилпропионовая кислота) – протеиногенная неполярная алкилароматическая аминокислота  $NH_2CH(CH_2C_6H_5)COOH$ , входящая в состав белков всех известных живых организмов. Фенилаланин представляет собой амфотерное соединение, содержащее одновременно две противоположные по свойствам функциональные группы: основную амино- ( $NH_2$ ) и кислотную карбоксильную ( $COOH$ ) группы у  $\alpha$ -углеродного атома. Аминокислоты, которые диссоциируют с одновременным отщеплением ионов водорода и гидроксидов, находятся в виде биполярных ионов.

Фенилаланин – гидрофобная аминокислота, имеющая в структуре неполярный боковой заместитель (бензольное кольцо), не несет парциального заряда и не сольватруется заметно водой. В табл. 1 приведены некоторые характеристики исследуемой аминокислоты.

Выбранный диапазон концентраций модельных растворов фенилаланина, приготовленных из реактивов классификации “ч.д.а.”, составлял 0.0010–0.1500 моль/дм<sup>3</sup>, максимальное значение концентрации ограничено растворимостью аминокислоты. В исследуемых водных растворах фенилаланин находился преимущественно в виде

биполярных ионов ( $\text{Phe}^{\pm}$ ), так как рН растворов имел значения  $5.60 \pm 0.05$ , близкие к величине изоэлектрической точки  $pI$  фенилаланина (табл. 1).

Исследована гетерогенная сульфокатионообменная мембрана МК-40<sub>пр</sub> с геометрически неоднородной (профилированной) поверхностью. Профилирование мембран разработано в ООО “Инновационное предприятие “Мембранная технология” (г. Краснодар) [26]. Способ профилирования заключается в методе горячего прессования набухшей серийно выпускаемой мембраны МК-40 (производство ООО ОХК “Щекиноазот”, Россия) с получением заданного геометрического рельефа поверхности при температуре от 20 до 140°C, давлении 10–13 МПа и времени выдержки под давлением от 10 с до 10 мин [3]. Исходная катионообменная мембрана МК-40 производится путем горячего прессования диспергированного сильнокислотного сульфокатионообменника КУ-2 × 8 (сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола) с размером частиц от 10 до 100 мкм, инертного связующего полиэтилена и армирующих волокон из капрона [27]. Профилирование мембран не сопровождается ухудшением их физико-химических характеристик [3].

Перед проведением экспериментов мембраны подвергали солевой предподготовке [28], а затем перевели в водородную ионную форму.

*Методы определения физико-химических и транспортных свойств мембран.* Полную статическую обменную емкость ( $Q_0$ , ммоль/ $\Gamma_{\text{наб}}$ ) мембраны находили методом кислотно-основного титрования, влагосодержание ( $W$ , %) – методом воздушно-тепловой сушки [28]. Толщину набухшей мембраны с профилированной поверхностью измеряли по длине образца  $5 \times 5 \text{ см}^2$  с интервалом в 15 мм микрометром Schut Digital micrometers (точность 0.001 мм) [3]. За результат принимали среднее арифметическое значение.

Для оценки влияния аминокислоты на физико-химические характеристики мембраны использовали относительные изменения измеряемых величин ( $\Delta A$ , %), которые были рассчитаны по формуле:

$$\Delta A, \% = 100(A_{t(c)} - A_0)/A_0,$$

где  $A_{t(c)}$  – величина физико-химической характеристики мембраны после контакта с аминокислотой,  $A_0$  – соответствующий параметр кондиционированного образца мембраны.

Диффузионные свойства (интегральный коэффициент диффузионной проницаемости) мембраны МК-40<sub>пр</sub> определяли измерением количества аминокислоты, перенесенной из раствора фенилаланина заданной концентрации под влиянием диффузионных сил через исследуемую мембрану в воду [28]. Эксперименты проводили с использованием двухсекционной проточной ячей-

**Таблица 1.** Свойства фенилаланина

|   |         |                |
|---|---------|----------------|
| Молярная масса $M$ , г/моль   |         | 165.19         |
| Растворимость при 298 К, г/100 мл ( $\text{H}_2\text{O}$ ); моль/ $\text{дм}^3$ | [23]    | 2.96;<br>0.179 |
| $pK_1$ ( $\text{COOH}$ )  | [1, 23] | 2.59           |
| $pK_2$ ( $\text{NH}_3$ )  | [1, 23] | 9.24           |
| $pI$  | [23]    | 5.91           |
| Длина радикала, нм  | [24]    | 0.69           |
| Объем радикала, $\text{нм}^3$   | [24]    | 0.1366         |
| Коэффициент диффузии в растворе $D \times 10^{+10}$ , $\text{м}^2/\text{с}$     | [24]    | 7.67           |
| Гидрофобность, кДж/моль   | [25]    | 10.4           |

ки. Площадь рабочей поверхности мембраны равнялась  $7.3 \text{ см}^2$ . Исследуемый раствор подавали в секцию 1 со скоростью  $4.5 \times 10^{-2} \text{ см}/\text{с}$ , а через смежную приемную секцию 2 со скоростью  $5.8 \times 10^{-3} \text{ см}/\text{с}$  в режиме противотока пропускали дистиллированную воду. Аналитический контроль концентрации аминокислоты осуществляли методом абсорбционной спектроскопии при длине волны  $\lambda = 257 \text{ нм}$  (предел обнаружения фенилаланина –  $5.8 \times 10^{-6} \text{ моль}/\text{дм}^3$ ).

С учетом измеренных концентраций фенилаланина  $C_2$  в приемной секции 2 рассчитывали диффузионные потоки  $J$  через мембрану

$$J = \frac{dM}{Sdt} = \frac{C_2 V_{\text{об}}}{S}, \quad (1)$$

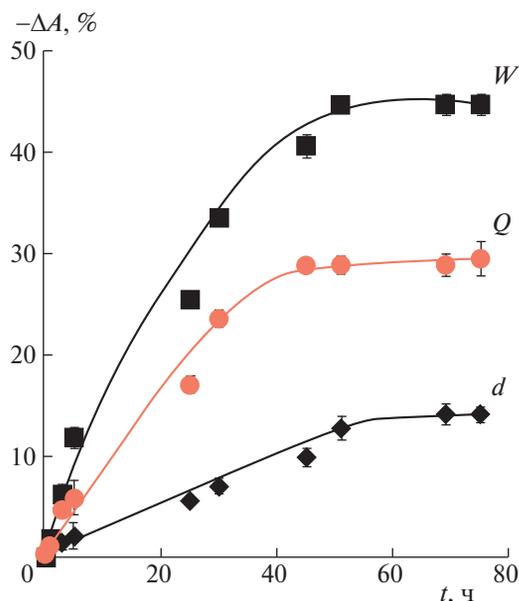
где  $dM$  – приращение числа молей в измеряемом пространстве,  $S$  – площадь рабочей поверхности мембраны,  $t$  – время,  $V_{\text{об}}$  – объемная скорость раствора в приемной секции.

Величину интегрального коэффициента диффузионной проницаемости  $P$  мембраны толщиной  $d$  рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{Jd}{C_1 - C_2}, \quad (2)$$

где  $C_1$  – концентрация вещества в исходном растворе секции 1.

*Микроскопические методы изучения свойств мембран.* Исследования мембран проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6380 LV (Япония) с регулируемым давлением в камере с исследуемым образцом. Это позволило исследовать в низковакуумном режиме поверхность и срез мембран в рабочем (набухшем) состоянии. Для получения информации о морфологии поверхности и среза использовали авторский программный комплекс, в котором реализованы методы цифровой обработки электронномикроскопических изображений ионообменных мембран [29]. Долю пор



**Рис. 1.** Кинетические зависимости относительных изменений влагосодержания ( $W$ ), полной обменной емкости ( $Q$ ) и толщины ( $d$ ) мембраны МК-40<sub>пр</sub> после контакта с раствором фенилаланина концентрации  $C_0 = 0.15$  моль/дм<sup>3</sup>.

определяли как  $P = (\Sigma S_i/S)100\%$ , где  $\Sigma S_i$  – суммарная площадь пор на поверхности,  $S$  – площадь сканируемого участка. Под радиусом поры  $r$  понимали эффективный радиус моделируемого программой участка круглой формы, который по площади эквивалентен площади реальной фазы произвольной формы. Рассчитывали эффективный средневзвешенный радиус, который учитывает различную долю пор с отличающимися размерами

$$\bar{r} = \frac{\sum_{i=1}^n r_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i},$$

где  $r_i$  – значение  $i$ -го размера радиуса поры,  $N_i$  – количество пор одного размера,  $n$  – суммарное число дискретных значений  $r$ . При расчетах об-

**Таблица 2.** Физико-химические характеристики мембраны МК-40<sub>пр</sub> до и после контакта с водными растворами фенилаланина концентрации  $C_0 = 0.15$  моль/дм<sup>3</sup> в течение 80 ч

| Показатель                     | МК-40 <sub>пр</sub> | МК-40 <sub>пр</sub> + Phe |
|--------------------------------|---------------------|---------------------------|
| $Q_0$ , ммоль/г <sub>наб</sub> | $1.7 \pm 0.1$       | $1.2 \pm 0.1$             |
| $W$ , %                        | $42 \pm 1$          | $23 \pm 1$                |
| $d$ , мкм                      | $650 \pm 10$        | $558 \pm 10$              |

Обозначения:  $Q_0$  – полная обменная емкость по 0.1 моль/дм<sup>3</sup> NaOH,  $W$  – влагосодержание,  $d$  – толщина в набухшем состоянии.

щей пористости и средневзвешенных радиусов макропор учитывались поры между частицами ионообменника и инертным связующим, а также трещины и дефекты на полиэтилене в связи с возможностью их сквозного характера. Относительные изменения величин структурных характеристик мембраны  $\Delta B$  (%) рассчитывались аналогично, как и относительные изменения физико-химических параметров.

Визуализацию микрорельефа поверхности мембран осуществляли с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе корпорации NT-MDT модели SolverP47 Pro (Россия, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме на воздушно-сухих образцах. АСМ-изображения снимали на выступах профиля поверхности мембраны. Интерпретация полученных АСМ-изображений заключалась в анализе параметров шероховатости поверхности:  $R_y$  – размах высот (максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности профиля),  $R_a$  – средняя арифметическая шероховатость,  $R_q$  – средняя квадратичная шероховатость,  $R_z$  – шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам [30].

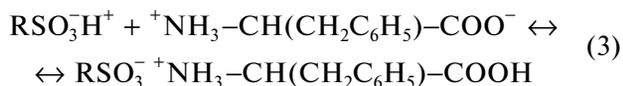
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Физико-химические характеристики мембраны после контакта с растворами аминокислоты

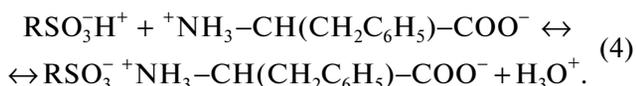
Так как на поверхности ионообменных мембран и стенках их пор имеются заряженные фиксированные группы, то решающую роль в процессах влияния биполярных ионов аминокислоты на свойства мембраны оказывают электростатические взаимодействия, что сопровождается снижением физико-химических характеристик мембран. На рис. 1 представлены кинетические кривые относительных изменений физико-химических характеристик профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40<sub>пр</sub> после контакта с раствором фенилаланина концентрации  $C_0 = 0.15$  моль/дм<sup>3</sup>. В течение первых 5–10 часов наблюдается резкое уменьшение величин полной обменной емкости, влагосодержания и толщины по сравнению с соответствующими параметрами кондиционированного образца. В дальнейшем скорость изменения характеристик падает и через 40–50 ч параметры мембраны практически не изменяются (табл. 2).

Оценка величин полной обменной емкости мембраны МК-40<sub>пр</sub> по минеральным ионам  $Q_0$  (табл. 2) показывает, что контакт с раствором фенилаланина в течение 80 ч привел к уменьшению суммарного содержания в ней активных сильно-кислотных групп на 29.4%. Механизмы поглощения биполярных ионов аминокислоты сульфокати-

тионообменной мембраной в водородной форме заключаются в ионообменной сорбции (а) с присоединением протона сульфогруппы к карбоксильной группе фенилаланина и образованием катиона в фазе мембраны



и (б) с вытеснением противоиона водорода ионообменника в равновесный раствор и сохранением заряда второго конца биполярного иона фенилаланина



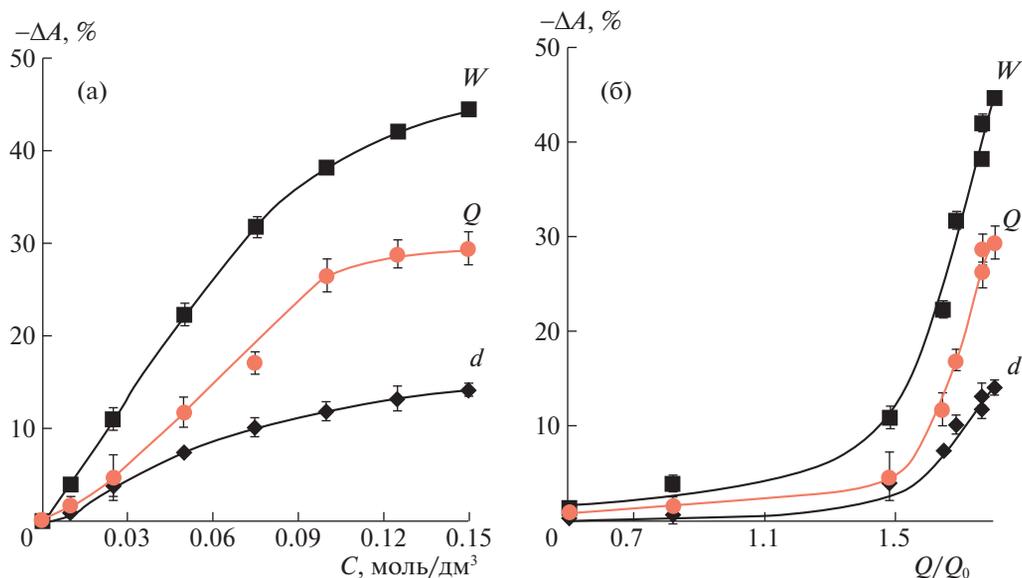
Ионообменные механизмы по реакциям (3) и (4) ранее были установлены при исследовании сорбции аминокислот в системах с катионообменными смолами [1, 31–34] и подтверждены для сульфокатионообменных мембран с гладкой [4, 35–37] и профилированной поверхностью [4]. В работе [4] установлено, что при равновесной сорбции фенилаланина из водных растворов низких концентраций на профилированных мембранах оба процесса осуществляются одновременно, но преимущественно по механизму (3) без вытеснения ионов водорода в фазу раствора. При этом сорбция имеет мономолекулярный характер. При концентрации фенилаланина в равновесном растворе более 0.01 моль/дм<sup>3</sup> процесс сорбции связан с превышением обменной емкости по минеральным ионам вследствие полимолекулярного закрепления аминокислоты в фазе мембраны. Следствием взаимодействий фенилаланина с фиксированными сульфогруппами мембраны МК-40 с гладкой поверхностью является уменьшение ее полной обменной емкости на 16.6%. Профилирование поверхности мембраны МК-40 вызывает не только увеличение истинной площади поверхности массообмена, но и повышает доступность активных центров вследствие эффекта декапсулирования ионообменника [4, 5]. Поэтому профилированная мембрана по сравнению с исходной характеризуется большими величинами потерь полной обменной емкости.

В большей степени растворы фенилаланина оказывают влияние на влагосодержание мембраны (табл. 2). После контакта с раствором аминокислоты в течение 80 ч влагосодержание мембраны падает в два раза. Согласно данным [38–40], внедрение органических ионов в фазу гранулированных ионообменников приводит к их значительной дегидратации. В работе [39] установлено, что присутствие фенилаланина в фазе катионита КУ-2\*8 вызывает снижение гидратационной способности сорбента в 2.1 раза. Причиной уменьшения влагосодержания и толщины мембраны яв-

ляется сжатие эластичной ионообменной матрицы вследствие внедрения в ее поры гидрофобных ионов ароматической аминокислоты. Поглощение аминокислоты приводит к изменению гидратных структур в фазе мембраны за счет взаимодействия молекул воды и функциональных групп фенилаланина. Ароматический радикал в составе аминокислоты оказывает структурирующее действие на воду. Влияние аминокислоты состоит в разрушении квазикристаллической водной оболочки у углеводородных радикалов и приобретении молекулами воды дополнительных степеней свободы [38]. Результатом этого является снижение количества воды, которая связана с фиксированными и подвижными ионами в порах, уменьшение осмотического давления и сжатие матрицы ионообменной мембраны в растворах, содержащих фенилаланин, по сравнению с растворами минеральной соли.

При длительном контакте мембраны МК-40<sub>пр</sub> с фенилаланином ухудшение физико-химических характеристик мембраны усиливается с ростом исходной концентрации аминокислоты в растворе (рис. 2а) и увеличением содержания аминокислоты в фазе ионообменника (рис. 2б). Значительные изменения установлены в области полимолекулярного поглощения аминокислоты при  $Q/Q_0 > 1.5$ , соответствующей исходной концентрации аминокислоты  $C_0(\text{Phe}) > 0.025$  моль/дм<sup>3</sup>. При малых степенях заполнения ионообменника аминокислотой, где преобладающим является мономолекулярный характер сорбции, также наблюдалось снижение измеряемых параметров мембраны, но в гораздо меньшей степени. В отличие от макропористой профилированной мембраны значительные изменения гидратационной способности гранульного сульфокатионообменника КУ-2\*8 установлены в области малых степеней его заполнения фенилаланином при преобладающем мономолекулярном ионообменном поглощении аминокислоты [31, 34, 39].

Наблюдаемые изменения полной обменной емкости, влагосодержания и толщины гетерогенной мембраны МК-40<sub>пр</sub> согласуются с описанными в работе [41] результатами по старению гомогенных ионообменных мембран Neosepta с ароматической матрицей при их длительном применении в процессах электродиализа жидких сред пищевой промышленности. Предполагается, что причиной значительных потерь обменной емкости, уменьшения влагосодержания и толщины катионообменных мембран в растворах органических кислот является уменьшение содержания гидрофильных ионообменных частиц вследствие их деструкции. Одной из причин резкого уменьшения влагосодержания и толщины анионообменных мембран, по мнению авторов [41], является сорбция гидрофильных органических



**Рис. 2.** Зависимости относительных изменений влагосодержания ( $W$ ), полной обменной емкости ( $Q$ ) и толщины ( $d$ ) мембраны МК-40<sub>пр</sub> от исходной концентрации в растворе (а) и степени заполнения мембраны аминокислотой (б) после контакта с растворами фенилаланина в течение 80 ч.

коллоидных частиц, которые внутри нанопор взаимодействуют с фиксированными группами и матрицей мембран.

#### *Влияние фенилаланина на микроструктуру и свойства поверхности профилированной мембраны*

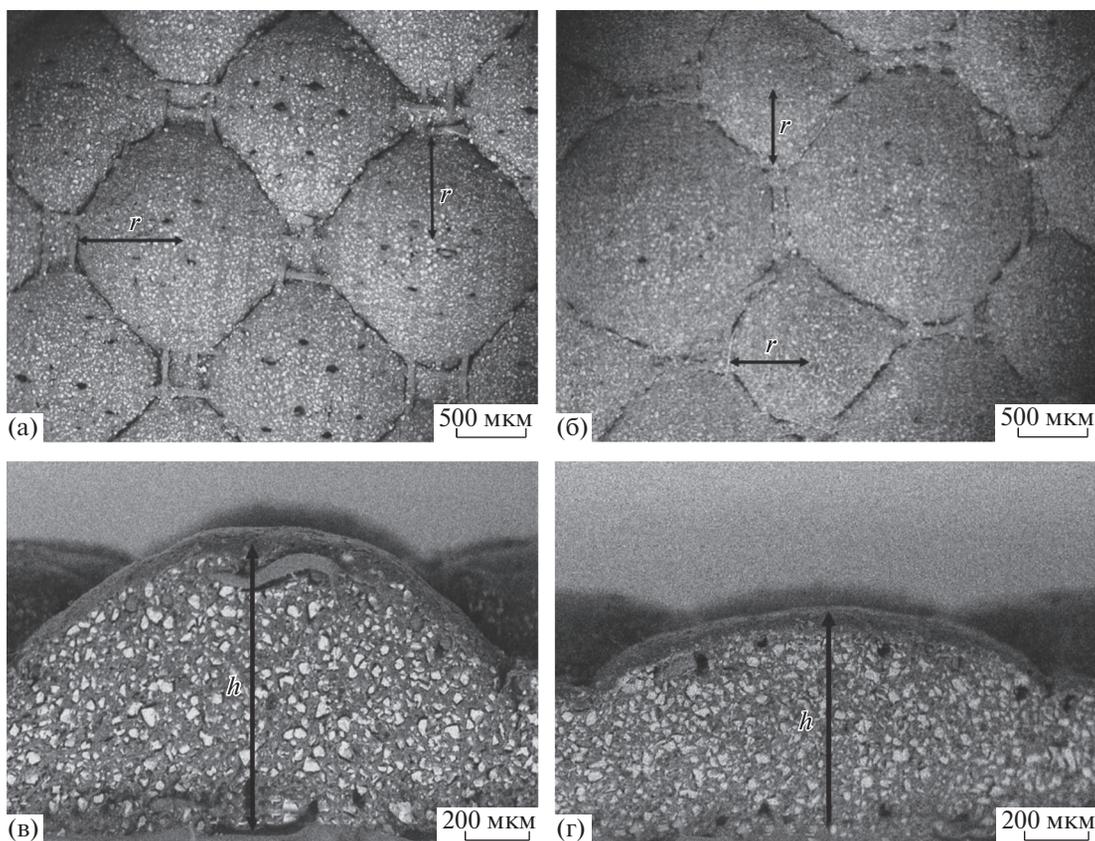
Микроскопическими методами визуализировано влияние аминокислоты на структуру поверхности и объема мембраны. Электронные микрофотографии поверхности и сечения кондиционированного образца мембраны в набухшем состоянии до и после длительного контакта в течение 600 ч с раствором фенилаланина представлены на рис. 3.

Установлено уплотнение структуры мембраны, которое проявляется в уменьшении как высоты, так и радиуса элементов профиля поверхности. В исследуемом диапазоне концентраций высота профиля мембраны в растворе минеральной соли оставалась практически постоянной, а в растворах фенилаланина средневзвешенное значение высоты профиля мембраны понизилось на 12.5% (рис. 4). До контакта с раствором аминокислоты радиус элемента профиля мембраны составлял  $763.8 \times 10^{-6}$  м, после —  $650.3 \times 10^{-6}$  м. Одним из факторов уплотнения структуры мембраны являются гидрофобные взаимодействия фенилаланина с матрицей мембраны вследствие структурного сходства бокового радикала аминокислоты со звеном матрицы полистирольного ионообменника. Образование таких структур в результате проявления стэкин-

эффекта рассматривается по аналогии с увеличением степени сшивки ионообменника [33] и приводит к повышению плотности структуры мембраны и уменьшению ее гидратационной способности.

Анализ характеристик пористости поверхности и среза мембраны МК-40<sub>пр</sub> (табл. 3) подтверждает факт уплотнения структуры мембраны. Установлено уменьшение как количества, так и размеров макропор на поверхности и в объеме мембраны после контакта с фенилаланином. Общая пористость поверхностного слоя  $P_s$  и среза  $P_v$  мембраны в набухшем состоянии после контакта с аминокислотой уменьшается в 3 раза. Причиной уменьшения доли и размеров макропор мембраны МК-40<sub>пр</sub> является уменьшение ее влагосодержания в растворах фенилаланина, обусловленное как падением влагосодержания частиц смолы, так и образованием сложных ассоциативных структур аминокислоты во внутреннем растворе порового пространства.

Уплотнение структуры мембраны, связанное с уменьшением количества и размеров макропор, вызывает сглаживание микрорельефа ее поверхности (рис. 5). Сопоставление гистограмм плотности распределения высот поверхности (рис. 5б) выявило, что для кондиционированного образца мембраны МК-40<sub>пр</sub> максимальная плотность соответствует среднему значению шероховатости в интервале  $(9.5-11.0) \times 10^{-7}$  м, а для мембраны после контакта с фенилаланином гистограмма характеризуется более размытым



**Рис. 3.** РЭМ-изображения поверхности (а, б) и сечения (в, г) профилированной сульфокатионообменной мембраны в набухшем состоянии до (а, в) и после (б, г) контакта с раствором фенилаланина концентрации  $C_0 = 0.15$  моль/дм<sup>3</sup> в течение 600 ч,  $r$  – радиус и  $h$  – высота элементов профиля поверхности мембраны.

максимумом с уменьшением среднего значения шероховатости до величин  $(6.0–8.0) \times 10^{-7}$  м.

Влияние фенилаланина приводит к снижению величин всех амплитудных параметров поверхности исходной мембраны МК-40<sub>пр</sub> (рис. 6).

Если поверхность кондиционированного образца мембраны МК-40<sub>пр</sub> является достаточно

развитой хаотичной структурой с шероховатостью в микрометрическом масштабе, то после контакта с фенилаланином поверхность мембраны становится относительно однородной. Средний арифметический масштаб шероховатости  $R_a$  уменьшается от 186.4 нм до 172.8 нм, а величина средней квадратичной шероховатости поверхности  $R_q$  от 239.5 до 217.9 нм. Авторами работ [42] при оценке методом АСМ влияния сорбции основной аминокислоты лизина на состояние поверхности коммерческой мембраны МК-40 также установлено повышение ее однородности.

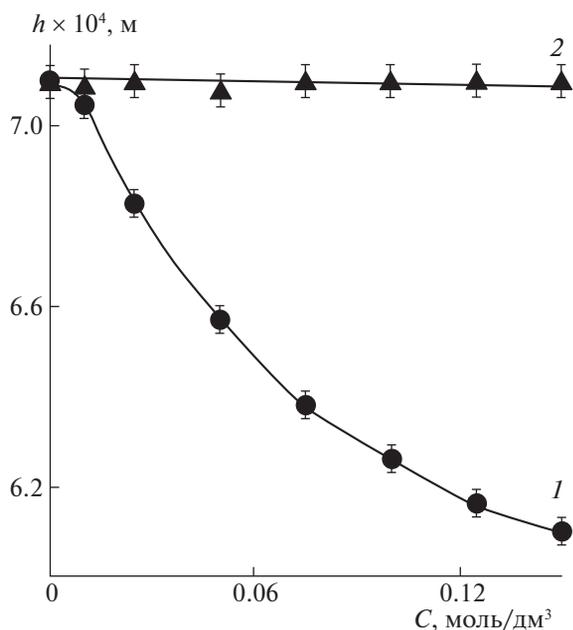
**Таблица 3.** Характеристики пористости поверхности и среза мембраны МК-40<sub>пр</sub> до и после контакта с водными растворами фенилаланина концентрации  $C_0 = 0.15$  моль/дм<sup>3</sup> в течение 80 ч

| Показатель        | МК-40 <sub>пр</sub> | МК-40 <sub>пр</sub> + Phe | $-\Delta B, \%$ |
|-------------------|---------------------|---------------------------|-----------------|
| $P_s, \%$         | $8.0 \pm 0.2$       | $2.7 \pm 0.2$             | 66.3            |
| $P_v, \%$         | $16.0 \pm 0.3$      | $5.7 \pm 0.2$             | 64.4            |
| $r_s, \text{мкм}$ | $3.5 \pm 0.4$       | $2.7 \pm 0.3$             | 22.9            |
| $r_v, \text{мкм}$ | $4.4 \pm 0.2$       | $3.8 \pm 0.3$             | 15.8            |

Обозначения:  $P_s$  – доля макропор на поверхности,  $P_v$  – доля макропор в объеме,  $r_s$  – средневзвешенный радиус макропор на поверхности,  $r_v$  – средневзвешенный радиус макропор в объеме.

#### *Диффузионные свойства мембраны МК-40<sub>пр</sub> в растворах фенилаланина*

Концентрационные зависимости потоков и интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости мембраны МК-40<sub>пр</sub> в растворах фенилаланина и хлорида натрия представлены на рис. 7. В области разбавленных растворов коэффициент диффузионной проницаемости сульфокатионообменной мембраны в растворе аминокислоты выше, чем в растворе минерального электролита. Причиной является



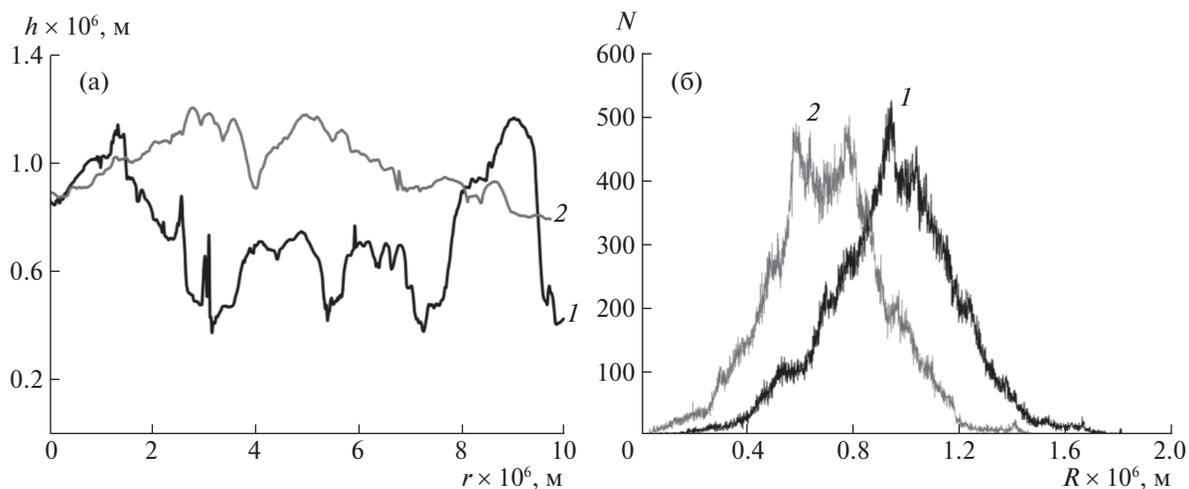
**Рис. 4.** Высота элементов профиля поверхности мембраны МК-40<sub>пр</sub> в набухшем состоянии после контакта с водными растворами фенилаланина (1) и хлорида натрия (2) различных концентраций в течение 600 ч.

значительное превышение диффузионного потока фенилаланина по сравнению с потоком электролита вследствие сочетания его переноса с химической реакцией (3) в фазе мембраны (рис. 7а). Протонирование биполярных ионов аминокислоты водородными ионами, находящимися в мембране в качестве противоионов, увели-

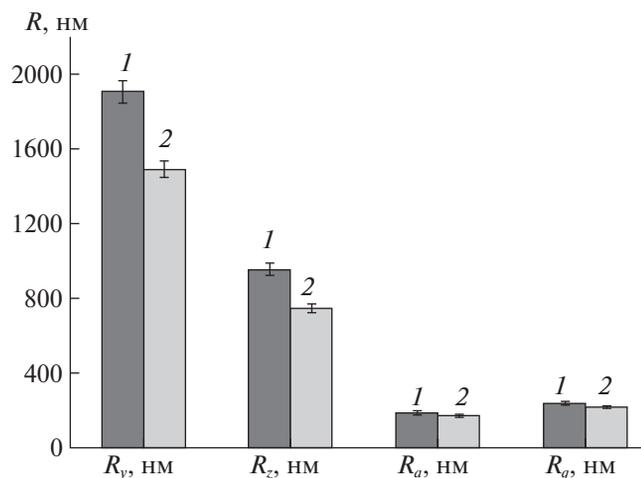
чивает скорость массопереноса, так как образовавшиеся катионы аминокислоты более легко, чем биполярные ионы, диффундируют в фазе мембраны (эффект “облегченной” диффузии) [43–46]. Ограничение диффузии электролита по механизму доннановского исключения является причиной низких потоков хлорида натрия через сульфокатионообменную мембрану в области разбавленных растворов [46, 47].

С увеличением концентрации растворов разность между величинами коэффициентов диффузионной проницаемости в растворах минеральной соли и аминокислоты уменьшается (рис. 7б). В растворах сильного электролита характер концентрации зависимости коэффициента диффузионной проницаемости профилированной мембраны имеет традиционно возрастающий вид [48, 49] из-за ослабления эффекта доннановского исключения и уменьшения электростатического вытеснения коионов из фазы мембраны. Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости мембраны с ростом концентрации раствора органического амфолита фенилаланина уменьшается. В работе [50] причинами роста диффузионной проницаемости анионообменных мембран с разбавлением индивидуального раствора минерального амфолита  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  указаны рост необменно сорбируемого электролита, расширение пор мембраны из-за внедрения в них сильно гидратированных ионов амфолита и увеличение влагоемкости.

Одной из основных причин уменьшения проницаемости мембраны является увеличение изменений физико-химических свойств мембраны с ростом концентрации внешнего раствора



**Рис. 5.** Микропрофили (а) и гистограммы плотности распределения значений высот на выступах поверхности профилированной мембраны МК-40<sub>пр</sub> до (1) и после (2) контакта с водными растворами фенилаланина концентрации  $C_0 = 0.15$  моль/дм<sup>3</sup> в течение 600 ч. Площадь сканирования  $10 \times 10$  мкм; R - шероховатость, r - расстояние, h - высота рельефа, N - количество сегментов.

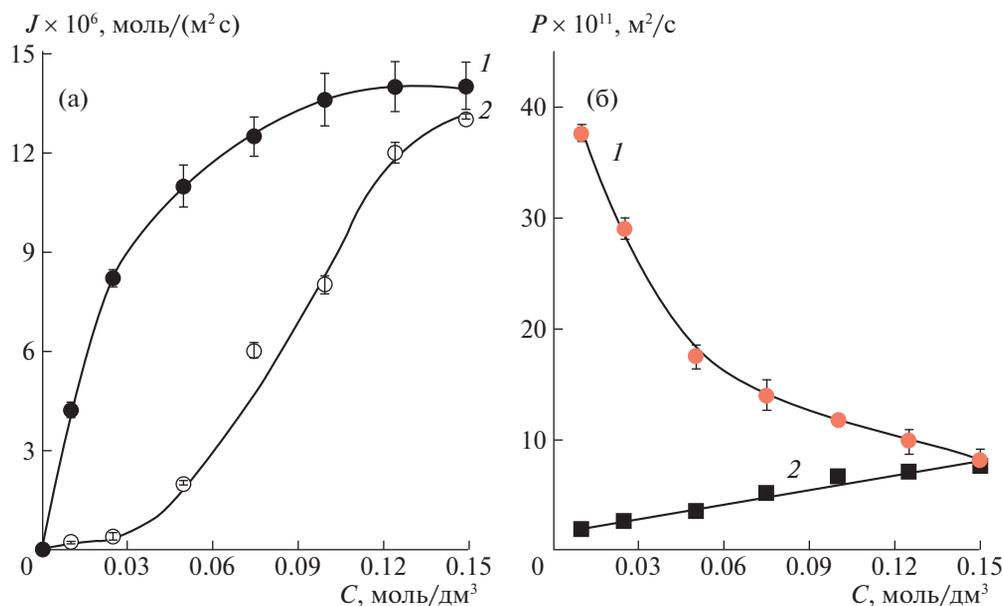


**Рис. 6.** Данные статистической обработки АСМ-изображений на выступах поверхности профилированной мембраны МК-40<sub>пр</sub> до (1) и после (2) контакта с водными растворами фенилаланина концентрации  $C_0 = 0.15$  моль/дм<sup>3</sup> в течение 600 ч. Площадь сканирования  $10 \times 10$  мкм.

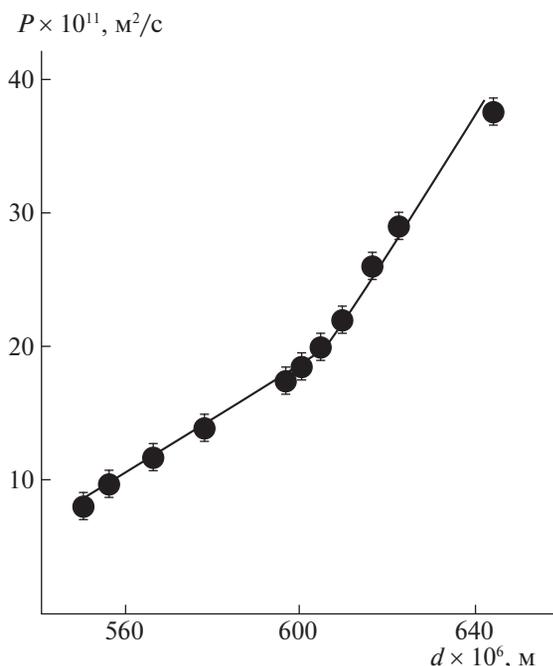
фенилаланина (рис. 2). Уменьшение влагосодержания в результате внедрения фенилаланина с крупным гидрофобным радикалом в фазу мембраны обуславливает сокращение размеров микро- и макропор, уменьшение ее толщины и доли “межгелевого” раствора, через который осуществляется диффузия аминокислоты. Уменьшение толщины мембраны с ростом концентрации фенилаланина определяет падение величины ин-

тегрального коэффициента диффузионной проницаемости согласно выражению (2). Однако, в растворе аминокислоты величина диффузионной проницаемости мембраны МК-40<sub>пр</sub> не находится в линейной зависимости от ее толщины (рис. 8). При концентрациях аминокислоты, превышающих величину 0.04 моль/дм<sup>3</sup>, скорость падения диффузионной проницаемости с изменением толщины мембраны замедляется.

Причиной является образование в этом диапазоне концентраций устойчивых конфигураций пространственных ассоциатов фенилаланина в поровом пространстве мембраны и гидрофобные взаимодействия биполярных ионов с матрицей ионообменника. В результате протолитической реакции (3) образуется новая структурная единица и дальнейшие взаимодействия идут с новыми сорбционными центрами – противоионами аминокислоты. Между сорбированными ионами и биполярными ионами фенилаланина возможно образование ассоциатов аминокислоты за счет водородных, дисперсионных связей и межплоскостного  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействия (стэкинг-взаимодействия) ароматических колец [51, 52]. В диапазоне концентраций аминокислоты в растворе 0.025–0.035 моль/дм<sup>3</sup>, соответствующем степени заполнения мембраны  $Q/Q_0 = 1.48$ –1.56, в работе [37] выявлено образование как в равновесном внешнем растворе, так и в растворе порового пространства мембраны ассоциатов аминокислоты с гидродинамическими радиусами  $r_h$  от 20–50 нм до 90–100 нм. Более крупные пространственные ассоциаты с  $r_h = 150$ –200 нм соответ-



**Рис. 7.** Концентрационные зависимости потоков (а) и интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости (б) мембраны МК-40<sub>пр</sub> в растворах фенилаланина (1) и хлорида натрия (2).



**Рис. 8.** Зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембраны МК-40<sub>пр</sub> от толщины мембраны в растворах фенилаланина.

ствуют степени заполнения мембраны  $Q/Q_0 = 1.64$  при исходной концентрации фенилаланина  $0.06$  моль/дм<sup>3</sup>. Образование сложных разветвленных ассоциатов фенилаланина в фазе мембраны оказывает влияние на структуру ее поверхности и объема, приводит к уменьшению гидравлической проницаемости мембран и тормозит диффузионный перенос фенилаланина.

Таким образом, установлено влияние ароматической аминокислоты фенилаланина на физико-химические, структурные и транспортные характеристики профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40<sub>пр</sub>. После контакта мембраны МК-40<sub>пр</sub> с растворами фенилаланина наблюдается значительное уменьшение величин полной обменной емкости, влагосодержания и толщины по сравнению с параметрами кондиционированного образца, что связано с внедрением в микро- и макропоры гидрофобных ионов аминокислоты и изменением гидратных структур в фазе мембраны. Влияние фенилаланина на микроструктуру профилированной мембраны заключается в ее значительном уплотнении (уменьшение высоты и радиуса элемента профиля), сглаживании микрорельефа поверхности, а также уменьшении количества и размеров макропор на поверхности и в объеме. Обнаружено уменьшение коэффициента диффузионной проницаемости сульфокатионообменной мембраны с ростом концентрации фенилаланина в водном растворе

вследствие уменьшения толщины и образования пространственных ассоциатов фенилаланина в поровом пространстве мембраны.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-01260).

Результаты исследований методами РЭМ и АСМ были получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://скр.vsu.ru>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобришова О.В. и др. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. М.: Стелайт, 2002. 299 с.
2. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 3. С. 8.
3. Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 10. С. 1185.
4. Васильева В.И., Голева Е.А., Селеменев В.Ф. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1548.
5. Vasil'eva V., Goleva E., Pismenskaya N. et al. // Sep. Pur. Technol. 2019. V. 210. P. 48.
6. Tzanetakis N., Taama W.M., Scott K. et al. // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 411.
7. Vermaas D., Saakes M., Nijmeijer K. // J. Membr. Sci. 2011. V. 385–386. P. 234.
8. Gurreri L., Ciofalo M., Cipollina A. et al. // Desalination and water treatment. 2015. V. 55. P. 3404.
9. Daniilidis A., Vermaas D.A., Herber R. et al. // Renew. Energy. 2014. V. 64. P. 123.
10. Strathmann H. // Desalination. 2010. V. 264. P. 268.
11. Melnikov S., Loza S., Sharafan M. et al. // Sep. Pur. Technol. 2016. V. 157. P. 179.
12. Vermaas D.A., Kunteng D., Saakes M. et al. // Water Res. 2013. V. 47. P. 1289.
13. Mikhaylin S., Bazinet L. // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 229. P. 34.
14. Bukhovets A., Eliseeva T., Oren Y. // J. Membr. Sci. 2010. V. 364. P. 339.
15. Suwal S., Doyen A., Bazinet L. // Ibid. 2015. V. 496. P. 267.
16. Langevin M.-E., Bazinet L. // J. Membr. Sci. 2011. V. 369. P. 359.
17. Garcia-Vasquez W., Dammak L., Larchet C. et al. // J. Membr. Sci. 2013. V. 446. P. 255.
18. Johnson J.E., Xie M., Singh L.M. et al. // J. Biol. Chem. 2003. V. 278. № 1. P. 514.
19. Persico M., Mikhaylin S., Doyen A. et al. // J. Membr. Sci. 2016. V. 520. P. 914.
20. Higa M., Tanaka N., Nagase M. et al. // Polymer. 2014. V. 55. P. 3951.
21. Tanaka N., Nagase M., Higa M. // Desalination. 2012. V. 296. P. 81.
22. Kattan Readi O.M., Girones M., Nijmeijer K. // J. Membr. Sci. 2013. V. 429. P. 338.
23. Уайт А., Хендлер Ф., Смут Э. и др. Основы биохимии. Т. 1. М.: Мир, 1981. 535 с.

24. *Филлипович Ю.Б.* Основы биохимии, М.: Агар, 1999. 512 с.
25. *Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г.* Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. М.: Химия, 1996. 432 с.
26. *Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В.* Пат. 2284851 РФ. 2006.
27. Heterogenous ion-exchange membranes, <http://n-azot.ru/>.
28. *Verezina N.P., Koponenko N.A., Dyomina O.A. et al.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
29. *Сирота Е.А., Кранина Н.А., Васильева В.И. и др.* // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2011. № 2. С. 53.
30. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. ГОСТ 2789-73. Введ. 1973-04-23, М.: Изд-во стандартов, 1973. 6 с.
31. *Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э.* Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 335 с.
32. *Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К.* Ионообменная сорбция биологически активных веществ. СПб.: Изд-во С. Петерб. ун-та, 2008. 154 с.
33. *Котова Д.Л., Селеменов В.Ф., Крысанова Т.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1676.
34. *Kotova D.L., Krysanova T.A., Rozhnova O.I.* // Russ. J. Phys. Chem. 2003. V. 77. № 7. P. 1175.
35. *Kikuchi K., Miyata S., Takahashi H. et al.* // J. Chem. Eng. Jap. 1994. V. 21. № 3. P. 391.
36. *Овчаренко Е.О., Васильева В.И., Шапошник В.А. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып. 1. С. 84.
37. *Голева Е.А., Васильева В.И., Абрамова Е.О. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 2. С. 190.
38. *Самсонов Г.В., Меленевский А.Т.* Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 229 с.
39. *Котова Д.Л., Селеменов В.Ф.* Термический анализ ионообменных мембран. М.: Наука, 2002. 156 с.
40. *Селеменов В.Ф., Котова Д.Л., Коренман Н.Я. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2579.
41. *Ghalloussi R., Chaabane L., Dammak L. et al.* // Desalination. Water Treat. 2015. V. 56. P. 2561.
42. *Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Орос Г.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 1. С. 36.
43. *Metayer M., Langevin D., El-Mahi B. et al.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 61. P. 191.
44. *Метайе М., Григорчук О.В., Никоненко В.В. и др.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 977.
45. *Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Текучев А.Ю. и др.* // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 2. С. 195.
46. *Васильева В.И., Голева Е.А., Селеменов В.Ф.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 11. С. 1852.
47. *Donnan F.G.* // J. Membr. Sci. 1995. V. 100. P. 45.
48. *Гнусин Н.П., Березина Н.П., Шурденко А.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 565.
49. *Гнусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А. и др.* // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 2. С. 173.
50. *Шуткина Е.А., Невакишнова Е.Е., Письменная Н.Д. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 4. С. 566.
51. *Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В.* Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. 397 с.
52. *Тинок И., Зауэр К., Вэнг Дж. и др.* Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. М.: Техносфера, 2005. 744 с.