

УДК 541.64

UDC 541.64

02.00.00 Химические науки

Chemistry

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КВАТЕРНИЗИРОВАННЫЕ АТОМЫ АЗОТА В СОСТАВЕ ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

PERSPECTIVE MODIFIERS FOR ANION-EXCHANGE MEMBRANES BASED ON POLYMERS WITH QUATERNARY NITROGEN ATOMS, WHICH INCLUDED IN FIVE- AND SIX-MEMBERED HETEROCYCLIC RINGS

Заболоцкий Виктор Иванович
д.х.н., профессор
РИНЦ SPIN-код автора: 4855-7170

Zabolotsky Victor Ivanovich
Dr.Sci.Chem., professor
RINC SPIN-code: 4855-7170

Беспалов Александр Валерьевич
к.х.н.
РИНЦ SPIN-код автора: 6865-8295

Bespalov Alexander Valerievich
Cand.Sci.Chem.
RINC SPIN-code: 6865-8295

Бондарев Денис Александрович
аспирант
РИНЦ SPIN-код автора: 6332-1684
bondarew.denis1992@gmail.com

Bondarev Denis Alexandrovich
postgraduate
RINC SPIN-code: 6332-1684
bondarew.denis1992@gmail.com

Горняева Юлия Александровна
студент

Gornyaeva Yulia Alexandrovna
student

Стрелков Владимир Денисович
д.х.н.
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

Strelkov Vladimir Denisovich
Dr.Sci.Chem.
Kuban State University, Krasnodar, Russia

В представленной работе описан химический синтез поли-N,N-диаллилпирролидиний и поли-N,N-диаллилморфолиний бромидов - высокомолекулярных соединений, содержащих кватернизированные атомы азота, входящие одновременно в состав двух пяти- и/или шестичленных гетероциклов. Данные полимеры представляют собой перспективные модификаторы для промышленно производимых анионообменных мембран, использование которых должно существенно повысить устойчивость мембран к деградации в сверхпределных токовых режимах. Строение полученных полимеров охарактеризовано при помощи ИК, ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C - спектроскопии. Найдены оптимальные условия проведения реакций, позволяющие увеличить выход целевых продуктов. Показано, что более предпочтительным является использование бутанола-1 в качестве растворителя и перекиси бензоила в качестве инициатора

The present work describes the chemical synthesis of poly-N,N-diallyl pyrrolidinium bromide and poly-N,N-diallyl morpholinium bromide - high-molecular compounds containing quaternary nitrogen atoms, which included in two five- and/or six-membered heterocyclic rings. These polymers are perspective modifiers for industrially produced anion-exchange membranes, the use of which should significantly improve the resistance to degradation of the membranes at over-limiting current regimes. The structure of obtained polymers was characterized by FTIR, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. The optimal reaction conditions, which increase the yield of desired products, were defined. It is shown that is preferable to use 1-butanol as a solvent and benzoyl peroxide as an initiator

Ключевые слова: МОДИФИКАТОР, АНИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА, УСТОЙЧИВОСТЬ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ, РАСТВОРИТЕЛЬ, ИНИЦИАТОР

Keywords: MODIFIER, ANION-EXCHANGE MEMBRANE, STABILITY, POLYMERIZATION, SPECTROSCOPY, SOLVENT, INITIATOR

Doi: 10.21515/1990-4665-123-085

<http://ej.kubagro.ru/2016/09/pdf/85.pdf>

Введение

Современные тенденции развития промышленности и возросшие требования к соблюдению экологических нормативов устанавливают новые рамки энергоэффективности уже существующим технологическим процессам. Так, использование интенсивных (сверхпредельных) токовых режимов в процессах электродиализа низкоконцентрированных растворов, становится экономически обоснованным только в случае использования устойчивых мембранных материалов. С другой стороны, целенаправленный синтез новых мембран с повышенной химической и термической устойчивостью, является экономически неоправданным. Один из возможных путей повышения стабильности ионообменных мембран, с минимальными для этого экономическими затратами, заключается в химической модификации уже готовых промышленно выпускаемых мембранных материалов.

В ряде работ [1-5] было обнаружено, что в процессе электродиализа наблюдается повышение скорости диссоциации молекул воды на сильноосновных анионообменных мембранах, содержащих в качестве ионогенных групп четвертичные аммониевые основания. Как известно, четвертичные амины не протонируются и, с точки зрения катализа реакции диссоциации молекул воды, значение константы скорости диссоциации воды на них должно быть близким к соответствующему значению константы скорости в воде и водных растворах ($k_d = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$). В то же время экспериментально определенная константа скорости диссоциации воды в мембранах с сильноосновными четвертичными аминогруппами на 4-5 порядков выше [6].

Автор работы [5] впервые обратил внимание на возможность превращения четвертичных аммониевых групп мембран в третичные аминогруппы при сверхпредельных токовых режимах. В работе [2] при

помощи ИК-спектроскопии удалось зафиксировать появление третичных аминогрупп в сильноосновной гомогенной анионообменной мембране АМХ, проработавшей длительное время в условиях протекания высоких плотностей электрического тока. Появление третичных аминогрупп в анионообменном слое биполярной мембраны Neosepta ВР-1, обусловленное частичной химической деструкцией, было показано в [4].

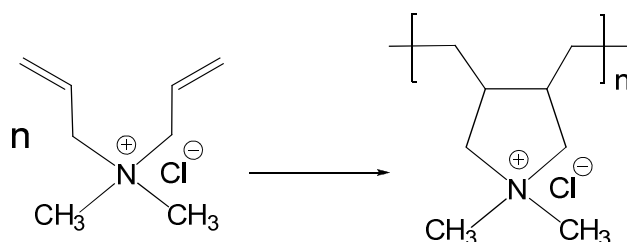
В ряде работ было установлено, что на границе мембрана-раствор при протекании электрического тока происходит локальный разогрев поверхности ионообменной мембраны и сдвиг рН в щелочную область, что приводит к деградации четвертичных аммониевых оснований и их трансформации в третичные аминогруппы по реакции Гофмана [2,3].

Таким образом, образующиеся по реакции гидролиза каталитически активные по отношению к реакции диссоциации воды слабоосновные аминогруппы приводят к повышению концентрации гидроксид-ионов на межфазной границе мембрана/раствор в процессе высокоинтенсивного электродиализа. Такое повышение концентрации гидроксид-ионов приводит к еще более существенному гидролизу четвертичных аминогрупп со всеми вытекающими негативными последствиями. Поэтому особенно остро стоит проблема повышения устойчивости именно анионообменных мембран для использования в электродиализных аппаратах при интенсивных токовых режимах, многократно превышающих предельное значение тока и при высокотемпературном электродиализе.

Ранее было показано, что использование сополимеров диметилдиаллиламмоний хлорида (ДМДААХ) с различными мономерами в качестве модификаторов для анионообменных мембран, позволяет достичь повышения их устойчивости к деструкции при сверхпредельных токовых режимах, что, в свою очередь, должно приводить к увеличению

срока их службы и снижению энергозатратности процесса электродиализа [7-10]. По всей видимости, причиной повышенной устойчивости сополимеров на основе ДМДААХ к деградации в сверхпредельных токовых режимах является включение кватернизованного атома азота в пятичленную циклическую систему, образующуюся в результате полимеризации ДМДААХ (схема 1) [11].

Схема 1



Анализ строения данных модификаторов позволяет предположить, что еще большей эффективностью должны обладать высокомолекулярные соединения, в которых кватернизованный атом азота принадлежит одновременно двум циклическим системам, таким образом, формируя гетероциклический спиро-фрагмент в составе полимера. В настоящее время известно немного работ, посвященных синтезу подобных полимеров [11-14]. В связи с вышеизложенным, актуальной задачей представляется получение и исследование полимеров, содержащих кватернизованные атомы азота в составе двух пяти- и/или шестичленных гетероциклических фрагментов, с целью поиска потенциальных модификаторов для промышленно производимых анионообменных мембран, а также определение оптимальных условий для их химического синтеза. Объектами исследования в представленной работе были поли-диаллилпирролидиний и поли-диаллилморфолиний бромиды.

Экспериментальная часть

В работе использовали реактивы класса «х.ч.»; пирролидин, морфолин, бутанол-1, а также хлористый и бромистый аллил подвергали дополнительной очистке путем перегонки под вакуумом.

ИК-спектры поглощения полученных соединений регистрировали на спектрометре Bruker Vertex 70, оснащенный приставкой НПВО. Спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C записывали на ЯМР спектрометре Jeol JNM-ECA 400 (400 МГц), в качестве растворителя использовали дейтерированную воду (D_2O).

1. N,N-диаллилпирролидиний бромид.

54,5 мл пирролидина смешивали с 54 мл хлористого аллила, затем добавляли 26,5 г гидроксида натрия при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании 24 ч, после чего полученный N-аллилпирролидин выделяли и очищали при помощи перегонки (121-123 °С). 40 мл полученного N-аллилпирролидина смешивали с 28 мл бромистого аллила, реакционную смесь выдерживали при температуре 18 °С 24 ч, после чего отфильтровывали выпавшие кристаллы, промывали их диэтиловым эфиром и высушивали в вакуум-эксикаторе. Выход по N-аллилпирролидину составил 97 %.

2. N,N-диаллилморфолиний бромид.

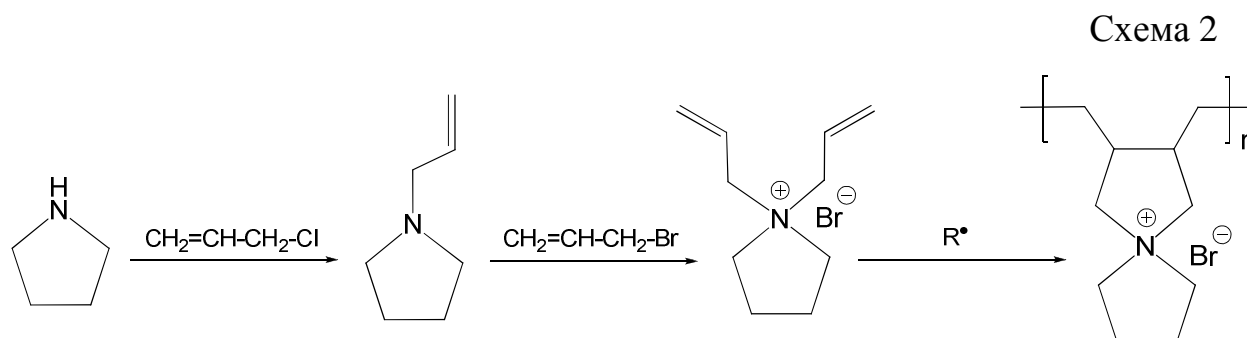
57,5 мл морфолина смешивали с 54 мл хлористого аллила, затем добавляли 26,5 г гидроксида натрия при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании 24 ч, после чего полученный N-аллилморфолин выделяли при помощи перегонки (147-150 °С), выход составил. 45 мл полученного N-аллилморфолина смешивали с 28,5 мл бромистого аллила, реакционную смесь выдерживали при температуре 18 °С 24 ч, после чего отфильтровывали выпавшие кристаллы

и промывали их диэтиловым эфиром. Выход по N-аллилморфолину составил 95%.

Полимеризацию полученных мономеров осуществляли в различных условиях, варьируя природу растворителя и инициатора. Навеску мономера растворяли в определенном количестве растворителя (вода или бутанол-1), после чего добавляли эквивалентное количество инициатора (персульфат калия или перекись бензоила), нагревали до определенной температуры, величина которой определялась природой инициатора, и оставляли на 5 часов при интенсивном перемешивании в атмосфере инертного газа. По окончании синтеза полученный полимер осаждали из реакционной смеси при помощи ацетона, затем отфильтровывали под вакуумом и несколько раз промывали ацетоном.

Результаты и обсуждение

Общую схему получения поли-N,N-диаллилпирролидиний бромида можно представить следующим образом:



Как можно заметить, в ИК-спектре поли-N,N-диаллилпирролидиний бромида (рис. 1) по сравнению со спектром исходного мономера наблюдается ряд изменений. Так, в нем исчезает полоса при 1635 см^{-1} , обусловленная колебаниями двойной связи $\text{C}=\text{C}$, что свидетельствует о протекании реакции полимеризации.

В ЯМР ^1H спектре полученного полимера так же присутствует ряд характерных изменений по сравнению со спектром исходного мономера: исчезают сигналы при 5,6 и 6,0 м.д., соответствующие винильным протонам, в то же время появляется ряд дополнительных сигналов в области 2,0-3,5 м.д., обусловленный формированием нового пирролидинового цикла, а также сигнал при 1,4 м.д., связанный с протонами образующихся метиленовых групп $-\text{CH}_2-$. В ЯМР ^{13}C спектре поли-N,N-диаллилпирролидиний бромида фиксируется исчезновение сигналов sp^2 -гибридизованных атомов углерода двойной связи при 117 и 134 м.д., а также появление сигналов при 25 м.д. (атомы углерода метиленовых групп), 37 и 66 м.д. (атомы углерода образующегося пирролидинового цикла). Таким образом, полученные спектральные данные свидетельствуют об успешном протекании реакции полимеризации N,N-диаллилпирролидиний бромида.

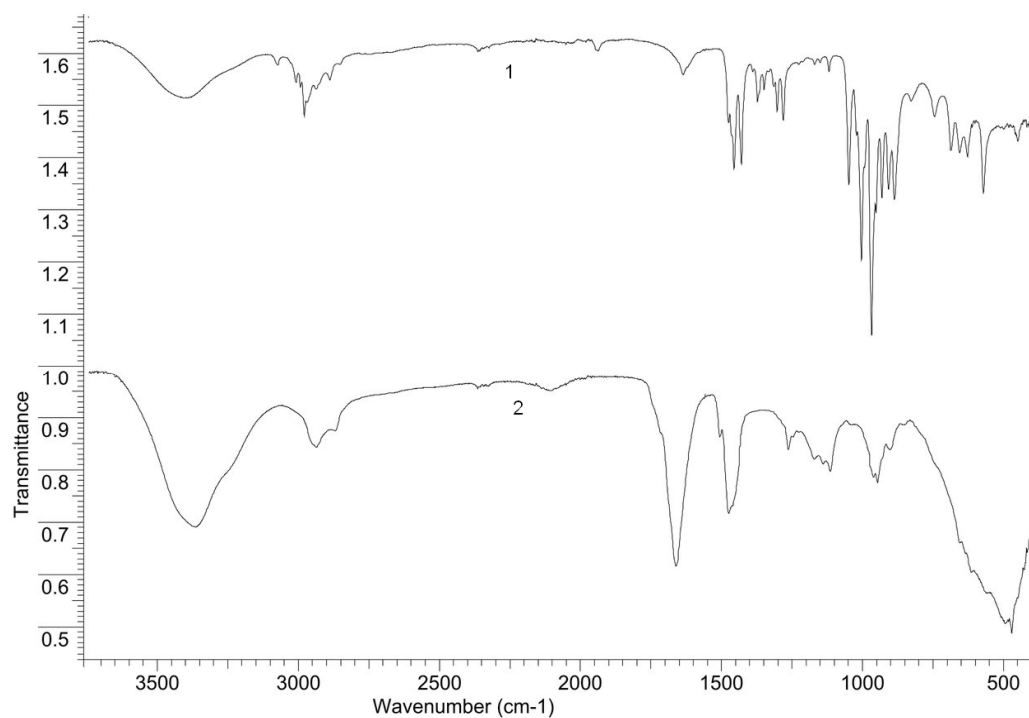


Рис.1. ИК-спектры диаллилпирролидиний бромида (1) и продукта его полимеризации (2)

Условия, при которых проводилась реакция полимеризации диаллилпирролидиний бромид, представлены в таблице 1.

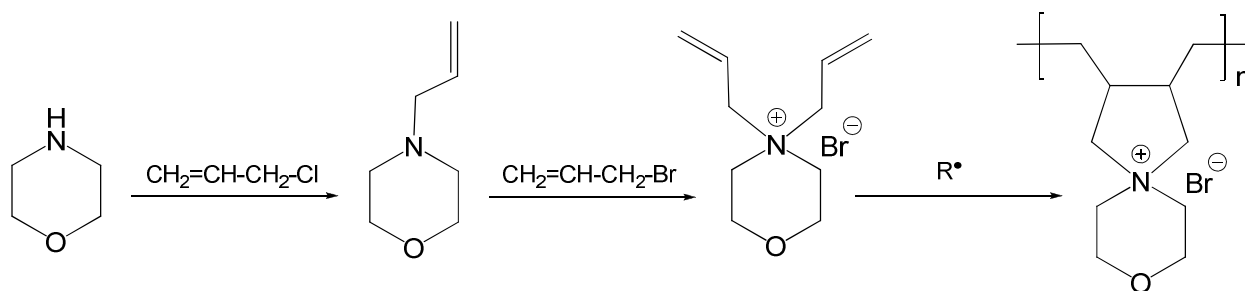
Причиной использования столь высоких концентраций N,N-диаллилпирролидиний бромид были данные, приведенные в работе [13], согласно которым выход полимера увеличивается при повышении содержания мономера в растворе. Максимальные используемые величины концентрации обуславливались растворимостью N,N-диаллилпирролидиний бромид в используемых растворителях. Как можно заметить, более высокий выход целевого продукта при сравнимой исходной концентрации мономера наблюдался при использовании бутанола-1 в качестве растворителя и перекиси бензоила в качестве инициатора.

Таблица 1 - Влияние условий синтеза на выход поли-N,N-диаллилпирролидиний бромид

Концентрация мономера, %	Растворитель	Инициатор	Температура, °С	Выход полимера, %
30	Вода	$K_2S_2O_8$	70	22
60	Вода	$K_2S_2O_8$	70	75
15	Бутанол-1	Перекись бензоила	85	64
35	Бутанол-1	Перекись бензоила	85	83

Поли-N,N-диаллилморфолиний бромид получали по схеме, аналогичной синтезу поли-диаллилпирролидиний бромид:

Схема 3



ИК-спектры бромида N,N-диаллилморфолиния и его полимера представлены на рис.2. Как можно заметить, в спектре мономера наблюдается ярко выраженная полоса при 1680 см^{-1} , обусловленная колебаниями двойных связей $\text{C}=\text{C}$, которая не идентифицируется в спектре конечного продукта, что служит свидетельством полимеризации исходного мономера.

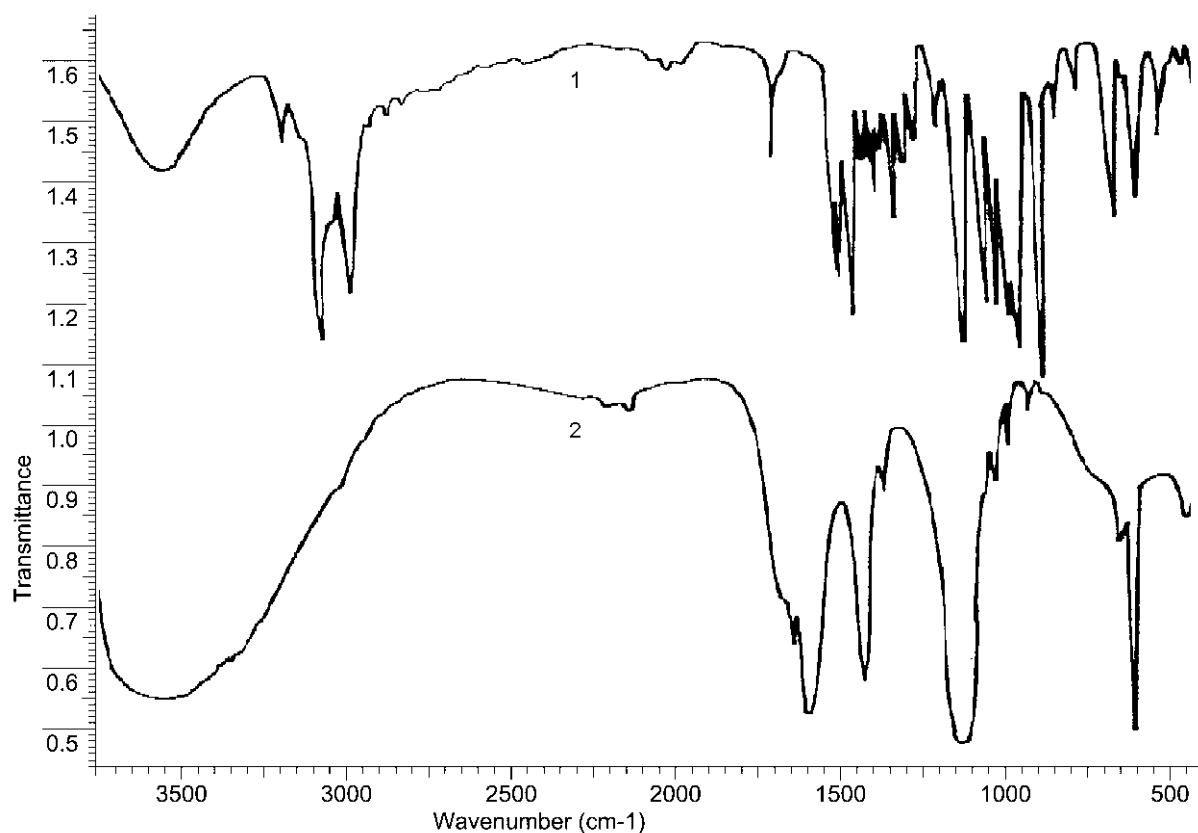


Рис.2. ИК-спектры диаллилморфолиний бромида (1) и продукта его полимеризации (2)

Исследование полученного поли-N,N-диаллилморфолиний бромида при помощи ЯМР спектроскопии так же, как и в случае поли-N,N-диаллилпирролидиний бромида, позволяет сделать вывод о протекании реакции полимеризации. В спектре ЯМР ^1H полимера исчезают сигналы при 5,7 и 6,1 м.д., соответствующие винильным протонам, присутствующие в спектре мономера, и в то же время появляется сигнал протонов метиленовых групп (1,5 м.д.). Аналогичным образом в спектре ЯМР ^{13}C полученного продукта отсутствуют сигналы при 121 и 136 м.д., соответствующие атомам углерода в sp^2 -гибридном состоянии.

Таблица 2 - Влияние условий синтеза на выход поли-N,N-диаллилморфолиний бромида

Концентрация мономера, %	Растворитель	Инициатор	Температура, °С	Выход полимера, %
35	Вода	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	70	48
70	Вода	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	70	79
20	Бутанол-1	Перекись бензоила	85	53
45	Бутанол-1	Перекись бензоила	85	88

При исследовании влияния условий синтеза на выход поли-диаллилморфолиний бромида было установлено, что данный процесс протекает, в целом, аналогично предыдущему (выход полимера повышается при увеличении исходной концентрации мономера в реакционной смеси, а использование бутанола-1 в сочетании с перекисью бензоила позволяет добиться несколько больших выходов по сравнению с системой вода/персульфат калия).

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены поли-N,N-диаллилморфолиний и поли-N,N-

диаллилпирролидиний бромиды, а также определены оптимальные условия проведения их химического синтеза, позволяющие получать достаточно высокие выходы целевых полимеров. Показано, что для увеличения выхода, более оптимальным является использование бутанола-1 в качестве растворителя и перекиси бензоила в качестве инициатора реакции полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-48-230364-p_a).

Литература

1. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадерова О.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе // *Электрохимия* - 2008. - Т. 44. - №9 - С. 1155-1159.
2. Choi J.H., Moon S.H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2003. - Vol. 265. - P. 93-100.
3. Sata Y., Tsujimoto M., Yamaguchi T., Matsusaki K. Change of anion exchange membranes in an aqueous sodium hydroxide solution at high temperature // *Journal of Membrane Science*. - 1996. - Vol. 112. - P. 161-170.
4. Hwang U., Choi J.H. Changes in the electrochemical characteristics of a bipolar membrane immersed in high concentration of alkaline solutions // *Separation and purification Technology*. - 2006. - Vol. 48. - P. 16-23.
5. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes // *Electrochimica Acta*. - 1984. - Vol. 29. - P. 151-158.
6. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами // *Успехи химии*. - 1988. - Т. 57. - С. 1403-1414.
7. Княгиничева Е.В., Белашова Е.Д., Сарапулова В.В., Письменская Н.Д. Влияние модифицирования мембраны МА-41 на ее электрохимические характеристики // *Конденсированные среды и межфазные границы*. - 2014. - Т. 16, № 3 - С. 282-287.
8. Заболоцкий В.И., Чермит Р.Х., Шарафан М.В. Механизм массопереноса и химическая стабильность сильноосновных анионообменных мембран при сверхпредельных токовых режимах // *Электрохимия*. - 2014. - Т. 50, № 1 - С. 45-52.
9. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Чермит Р.Х., Васильева В.И. Электрохимическая стабильность промышленных сильноосновных анионообменных мембран в условиях высокоинтенсивного электродиализа // *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета [Электронный ресурс]*. - 2014. - № 104(10). - Режим доступа: <http://http://ej.kubagro.ru/2014/10/pdf/45.pdf>
10. Заболоцкий В.И., Бугаков В.В., Шарафан М.В., Чермит Р.Х. Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах // *Электрохимия*. - 2012. - Т.48, № 6 - С. 721-731.
11. Jaeger W., Bohrisch J., Lachewsky A. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms - synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes // *Progress in Polymer Science*. - 2010. - Vol. 35. - P. 511-577.

12. De Vynck V., Goethals E.J. Synthesis and polymerization of N,N-diallylpyrrolidinium bromide // *Macromol. Rapid Commun.* - 1997. - Vol. 18. - P. 149-156.
13. Bicak N., Senkal B.F. Synthesis and polymerization of N,N-diallylmorpholinium bromide // *European Polymer Journal.* - 2000. - Vol. 36. - P. 703-71.
14. Patel Y.N., Patel M.P. Novel Cationic Poly[AAM/NVP/DAPB] Hydrogels for Removal of Some Textile Anionic Dyes from Aqueous Solution // *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry.* - 2012. - Vol. 49. - P. 490-501

References

1. Shaposhnik V.A., Kastjuchik A.S., Kozaderova O.A. Neobratimaja dissociacija molekul vody na mezhfaznoj granice ionoobmennoj membrany i rastvora jelektrolita pri jelektrodialize // *Jelektrohimija* - 2008. - T. 44. - №9 - S. 1155-1159.
2. Choi J.H., Moon S.H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties // *Journal of Colloid and Interface Science.* - 2003. - Vol. 265. - P. 93-100.
3. Sata Y., Tsujimoto M., Yamaguchi T., Matsusaki K. Change of anion exchange membranes in an aqueous sodium hydroxide solution at high temperature // *Journal of Membrane Science.* - 1996. - Vol. 112. - P. 161-170.
4. Hwang U., Choi J.H. Changes in the electrochemical characteristics of a bipolar membrane immersed in high concentration of alkaline solutions // *Separation and purification Technology.* - 2006. - Vol. 48. - P. 16-23.
5. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes // *Electrochimica Acta.* - 1984. - Vol. 29. - P. 151-158.
6. Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. Dissociacija molekul vody v sistemah s ionoobmennymi membranami // *Uspehi himii.* - 1988. - T. 57. - S. 1403-1414.
7. Knjaginicheva E.V., Belashova E.D., Sarapulova V.V., Pis'menskaja N.D. Vlijanie modifitsirovaniya membrany MA-41 na ee jelektrohimicheskie harakteristiki // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy.* - 2014. - T. 16, № 3 - S. 282-287.
8. Zabolockij V.I., Chermit R.H., Sharafan M.V. Mehanizm massoperenosa i himicheskaja stabil'nost' sil'noosnovnyh anionoobmennyyh membran pri sverhpredel'nyh tokovyh rezhimah // *Jelektrohimija.* - 2014. - T. 50, № 1 - S. 45-52.
9. Zabolockij V.I., Sharafan M.V., Chermit R.H., Vasil'eva V.I. Jelektrohimicheskaja stabil'nost' promyshlennyh sil'noosnovnyh anionoobmennyyh membran v uslovijah vysokointensivnogo jelektrodializa // *Politematicheskij setevoy jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta [Jelektronnyj resurs].* - 2014. - № 104(10). - Rezhim dostupa: <http://ej.kubagro.ru/2014/10/pdf/45.pdf>
10. Zabolockij V.I., Bugakov V.V., Sharafan M.V., Chermit R.H. Perenos ionov jelektrolita i dissociacija vody v anionoobmennyyh membranah pri intensivnyh tokovyh rezhimah // *Jelektrohimija.* - 2012. - T.48, № 6 - S. 721-731.
11. Jaeger W., Bohrisch J., Lachewsky A. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms - synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes // *Progress in Polymer Science.* - 2010. - Vol. 35. - P. 511-577.
12. De Vynck V., Goethals E.J. Synthesis and polymerization of N,N-diallylpyrrolidinium bromide // *Macromol. Rapid Commun.* - 1997. - Vol. 18. - P. 149-156.
13. Bicak N., Senkal B.F. Synthesis and polymerization of N,N-diallylmorpholinium bromide // *European Polymer Journal.* - 2000. - Vol. 36. - P. 703-71.
14. Patel Y.N., Patel M.P. Novel Cationic Poly[AAM/NVP/DAPB] Hydrogels for Removal of Some Textile Anionic Dyes from Aqueous Solution // *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry.* - 2012. - Vol. 49. - P. 490-501