

**Investigation of the phase states aqueous salt solutions near polymer membrane surface
Lopatina A.¹, Molchanov I.² (Russian Federation)**

**Лазерная диагностика фазовых состояний ионных растворов вблизи набухающих
полимерных мембран**

Лопатина А. С.¹, Молчанов И. И.² (Российская Федерация)

*Лопатина Анна Сергеевна / Lopatina Anna - студент,
кафедра метрологии и взаимозаменяемости;*

*Молчанов Иван Игоревич / Molchanov Ivan - студент,
кафедра технической физики,*

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, г. Москва

Аннотация: Получены экспериментальные данные по вынужденной фотолюминесценции приповерхностного слоя мембраны Нафиона, вымоченного в растворах солей NaCl и KCl в различных концентрациях. Экспериментальные результаты показывают, что проявление своеобразного ионного эффекта при взаимодействии катионов K^+ и Na^+ с мембраной Нафион.

Abstract: The induced photoluminescence from the surface of Nafion swollen in NaCl and KCl aqueous solutions of different concentrations has been experimentally investigated. In addition, the experimental results indicate manifestation of a peculiar ion effect in the interaction of K^+ and Na^+ cations with the Nafion membrane.

Ключевые слова: полимер, нафион, исключенная зона, коллоидный кристалл, рефрактометрия, модуляционно интерференционная микроскопия, лазерная люминесценция.

Keywords: polymer, Nafion, exclusion zone, colloidal crystal, refractometers, modulation interference microscopy, laser luminescence.

В настоящее время наиболее распространенной мембраной для низкотемпературных топливных элементов является перфторированная ионообменная мембрана нафион (Nafion™), разработанная компанией DuPont. Нафион (см. обзор [1]) представляет собой сополимер тетрафторэтилена и сомономера, имеющего боковые цепи перфторированного винилового эфира, оканчивающиеся сульфогруппами.

При набухании нафиона в воде в нем образуются каналы размером 2 – 3 нм. При этом концевая SO_3H - сульфогруппа диссоциирует в воде с отрывом протона: $R-SO_3H + H_2O \rightleftharpoons R-SO_3^- + H_3O^+$, т.е. на поверхности этих каналов сосредоточен отрицательный заряд. Поэтому внутрь таких каналов эффективно втягиваются положительно заряженные ионы, а отрицательно заряженные ионы отталкиваются, что и обуславливает применение нафиона в качестве ионообменной мембраны. Следует отметить, что данное свойство нафиона вызывает интерес у биофизиков, поскольку точно так же ведут себя клеточные мембраны, которые могут селективно пропускать один тип ионов и выталкивать другой [2].

Набухший в воде нафион проявляет гидрофильные свойства, т.е. должен оказывать влияние на приповерхностные слои воды. Следует отметить, что проблема взаимодействия гидрофильной либо гидрофобной поверхности с полярными жидкостями до сих пор полностью не решена. Тем не менее, общепринятая точка зрения заключается в том, что пространственный масштаб, внутри которого молекулярная структура воды изменена за счет взаимодействия с твердой подложкой, порядка нескольких нанометров, что связано с короткодействующими дисперсионными силами.

В то же время, согласно многочисленным экспериментальным данным, полученным группой профессора G.H. Pollack из университета Вашингтона, было показано, что вблизи границы «Нафион-полярная жидкость» со стороны жидкости формируется так называемая исключенная зона (exclusion zone, EZ) [3], макроскопические характеристики которой существенной отличаются от тех, что присутствуют в остальном объеме жидкости (рис. 1). Любые коллоидные частицы выталкиваются из исключенной зоны, вследствие чего она и получила такое название. Эффективный размер этой области был определен как расстояние между поверхностью нафиона и границей суспензии коллоидных частиц, и был измерен с помощью оптического микроскопа. Эта методика показала, что для воды радиус исключенной зоны составляет 200-220 микрометров.

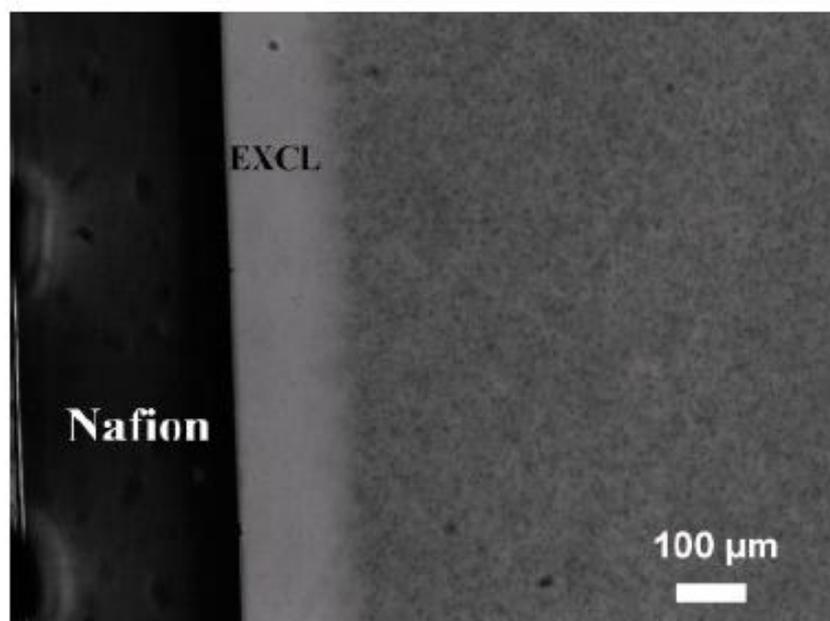


Рис. 1. Исключенная зона (EXCL)

Исследование вынужденной люминесценции из воды вблизи нафiona

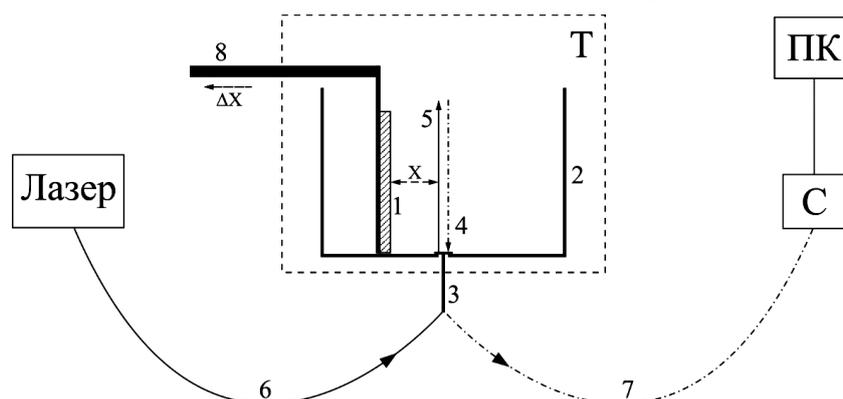


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для измерения люминесценции сухого нафiona

Зондирующее излучение лазерного диода на длине волны $\lambda=376$ нм вводилось в многомодовое оптическое волокно (1) с диаметром сердцевины 50 мкм. Волокно (1) и идентичное ему волокно (4) принимаемого сигнала были заведены в отверстие в центре дна цилиндрической кюветы (2), то есть оптическая ось системы совпадала с осью кюветы. Квадратная пластинка нафiona (3) закреплялась параллельно оптической оси, т.е. эксперимент проводился в геометрии скользящего падения. Выходное окно волокна (1) совпадало с нижней границей пластинки нафiona.

Экспериментальные данные

Спектры люминесценции сухого и набухшего в воде нафiona приведены на рис. 3 (а) и (б), соответственно. В обоих графиках самая верхняя спектрограмма (максимум люминесценции) соответствует ситуации, когда центральная часть падающего пучка совпадает с поверхностью нафiona. Каждая последующая спектрограмма снимается после сдвига пластинки нафiona на расстоянии 25 мкм от оптической оси. Как следует из графиков, спектры люминесценции сухого и набухшего нафiona абсолютно идентичны. Максимум люминесценции в обоих случаях соответствует длине волны $\lambda = 508$ нм.

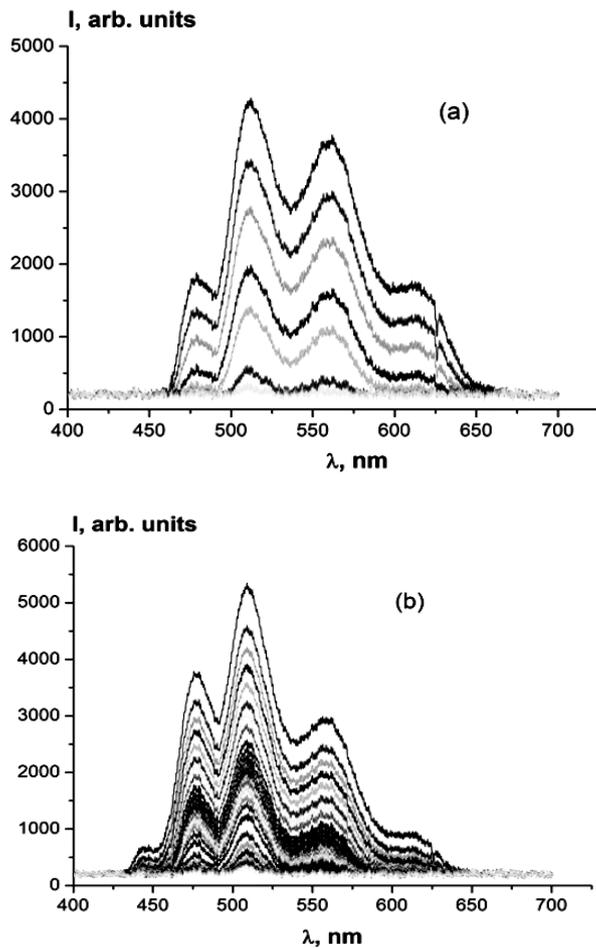


Рис. 3. Спектры люминесценции сухого (а) и набухшего в воде (б) нафiona

Излучение на длине волны накачки $\lambda = 376$ нм вызывало фотолюминесценцию нафiona в спектральном диапазоне $\lambda = 460 - 650$ нм. Максимум фотолюминесценции соответствовал длине волны $\lambda = 508$ нм. Следует отметить, что при облучении жидкостей (в отсутствии пластинки нафiona) на длине волны накачки $\lambda = 376$ нм фотолюминесценция не возбуждается, а сами жидкие образцы практически прозрачны.

В дополнении к этим экспериментам, так же проводилось исследование распределение интенсивности в функции расстояния от поверхности нафiona при различных концентрациях ионных растворов.

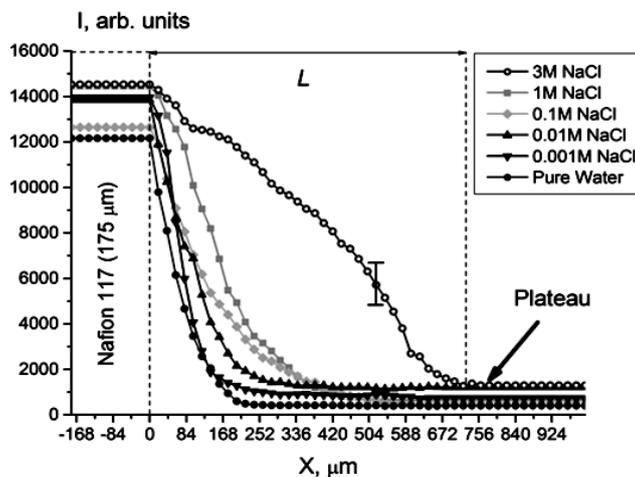


Рис. 4. Интенсивность люминесценции в растворах с разными концентрациями солей NaCl

Из рис. 4 видно, что с ростом концентрации раствора растет область, в которой находятся частицы нафiona. Для наглядности была построена зависимость области, в которой находятся частицы нафiona L , от концентраций раствора NaCl (рис. 5).

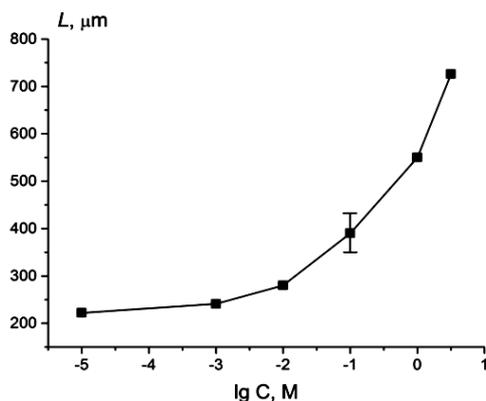


Рис. 5. Зависимость области растворенных частиц нафiona L от концентрации солей NaCl

Те же эксперименты проводились с раствором KCl (рис. 6).

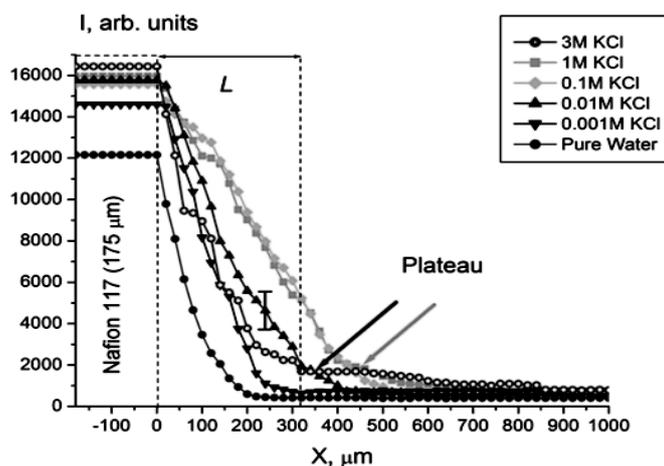


Рис. 6. Зависимость области растворенных частиц нафiona L от концентрации солей KCl

Здесь так же наблюдается рост области L с ростом концентраций.

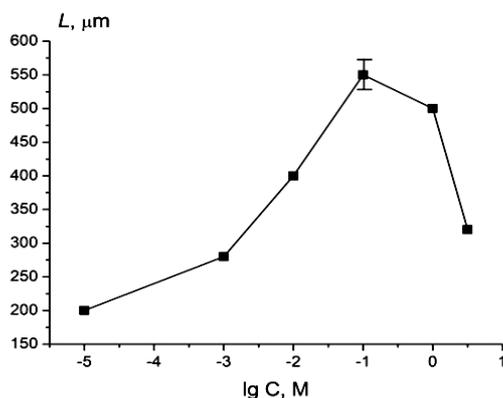


Рис. 7. Зависимость области растворенных частиц нафiona L от концентрации солей KCl

Видно, что для обеих солей зависимость $L(\lg C)$ – не монотонная, причем эта немонотонность сильнее проявляется для NaCl. Кроме того, в случае раствора KCl в зависимости интенсивности фотолуминесценции на длине волны $\lambda = 508$ нм от координаты x появляется характерное плато: при $C = 1$ М плато начинается при $x = 400$ μm и заканчивается при $x = 540$ μm, а при $C = 3$ М плато начинается при $x = 300$ μm и заканчивается при $x = 600$ μm так что ширина этого плато растет с ростом C . По сути

дела, немонотонность в поведении $L(\lg C)$ на графике, изображенном на рис. 7 обусловлена наличием такого плато в соответствующих зависимостях рис. 6. В то же время, для раствора NaCl, плато не наблюдается.

Литература

1. *Mauritz K. A., Moore R. B.* Chem. Rev. 2004. №104. P. 4535.
2. *Иванов В. Г., Берестовский Т. Н.* Липидный бислой биологических мембран. М.: Наука, 1982.
3. *Chai B. H., Zheng J. M., Zhao Q., Pollack G. H.* Spectroscopic studies of solutes in aqueous solution. J. Phys. Chem. 2008. №112. P. 2242–2247.