Исследование набухания полимерных мембран в кювете ограниченного размера с помощью Фурье ИК-спектрометрии

Н.Ф. Бункин[*,1], Л.М. Сабиров[3], В.А. Козлов[2], Й.Т. Жураев[3], Х.С. Хайдаров[3]

[1]Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, 2-я Бауманская ул., д.5, building 1, 105005, Москва, Россия
[2]Институт общей физики имени А. М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, д.38, 119991 ГСП-1, Москва, Россия
[3]Самаркандский государственный университет, Университетский бульвар, 15, 140104, Самарканд, Узбекистан

Получена 19.06.2021

* Corresponding author: e-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru; x-xayrillo@samdu.uz Phone: +00 999 999 999

В экспериментах по Фурье ИК-спектрометрии изучен режим набухания полимерной мембраны нафион в воде, залитой в кювету, характерный размер которой порядка толщины мембраны. Интерес к этим исследованиям обусловлен тем, что при набухании нафиона в кювете, размер которой много больше толщины мембраны, происходит эффективное «разматывание» полимерных волокон в объем воды [1]. этот процесс не был изучен в случае, когда область, которую занимают размотанные полимерные волокна, ограничена размером кюветы. Показано, что в этом случае временная динамика перехода полимера из гидрофобного в гидрофильное состояние имеет ряд специфических особенностей, которые зависят от размера кюветы, от изотопного состава, содержания ионов и предварительной обработки воды. Пропитанные водой полимерные мембраны находят широкое применение в низкотемпературной водородной энергетике, используются в электролизерах, генераторах водорода, а также в водородных топливных элементах.

Ключевые слова: Фурье ИК-спектрометрия, спектр пропускания, полимерные мембраны, нафион, гидрофобность и гидрофильность.

In the experiments of Fourier IR spectrometry we studied the swelling mode of the Nafion polymer membrane in water poured into cuvette, the characteristic size of which is on the order of the membrane thickness. The interest in these studies is due to the fact that when Nafion swells in a cell whose size is much larger than the membrane thickness, there is an effective “unwinding” of polymer fibers into the volume of water [1]. However, this process has not been studied in the case where the area that the unwound polymer fibers can occupy is limited by the size of the cuvette. It is shown that, in this case, the temporal dynamics of the transition of the polymer from the hydrophobic to the hydrophilic state has a number of specific features that depend on the size of the cell, as well as on the isotopic composition, ion content, and pretreatment of water. The polymeric membranes impregnated with water, the study of which is devoted to this work, are widely used in low-temperature hydrogen power engineering, in electrolyzers, hydrogen generators, as well as in hydrogen fuel cells.

Keywords: Fourier infrared spectrometry, transmission spectrum, polymer membranes, nafion, hydrophobic and hydrophilic states.

https//doi.org/10.52304/.v23i2.244

I. Введение

В последнее время полимерные мембраны из нафиона (Nafion™), разработанного фирмой

DuPont, очень интенсивно исследуются (н-р, обзор [2]). Интерес к этим исследованиям связан с применением нафиона в низкотемпературных водородных элементах [3, 4]. Нафион представляет собой полимерный (тефлоновый) каркас с подшитыми концевыми сульфогруппами. Известно, что тефлон гидрофобен, в то время как сульфогруппы обладают гидрофильными свойствами, т.е. набухший в воде нафион обладает амфифильными свойствами; в мембране нафиона формируется структура типа цилиндрических мицелл с заполненными водой каналами размером 2–3 нм. На границе этих каналов происходит диссоциация концевых сульфогрупп по схеме $R\text{-}SO_3H+H_2O\leftrightarrow R\text{-}SO_3^-+H_3O^+$, внутренняя поверхность каналов заряжена отрицательно. Поэтому внутрь каналов эффективно втягиваются катионы [5], что используется для пространственного разделения ионов H^+ и OH^- в установках по водородной энергетике.

В большинстве экспериментальных работ по нафиону, как правило, исследуется внутренняя структура самого полимера. В то же время в ряде работ были исследованы свойства слоев воды, прилегающей к поверхности полимерной мембраны. Так, в монографии [6] описаны эксперименты, в которых обнаружено, что при погружении мембраны нафиона в водную суспензию коллоидных микросфер эти микросферы отталкиваются от мембраны на расстояние порядка нескольких сотен микрон. Область, из которой эффективно выталкиваются коллоидные микросферы, получила название «исключенной зоны». Известно, (см., н-р, [7] и приведенные в этой работе ссылки), что твердотельная подложка может изменять свойства прилегающей к ней воды только в пределах 1–2 монослоев, т.е. в масштабах нескольких нанометров.

II. Материалы и методы

Эксперименты проводили на аналитическом Фурье-спектрометре ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек», Россия, Санкт-Петербург). Спектрометр имел следующие характеристики:

– спектральный диапазон: 370–7800 $см^{-1}$;

– спектральное разрешение во всем диапазоне: 1.0 $см^{-1}$;

– абсолютная погрешность во всем диапазоне: ± 0.05 $см^{-1}$.

Как и в описанных ранее экспериментах [8, 9], коэффициент пропускания исследован в диапазоне 1.8–2.2 мкм (по поводу выбора этого диапазона см. детальный комментарий в работе [7]). Исследованы пластинки нафиона N117 (Sigma Aldrich, USA) толщиной 175 μм и площадью 1×1 $см^2$ (рис. 1); как будет ясно из дальнейшего, очень важно, чтобы размер пластинок нафиона был строго фиксирован.

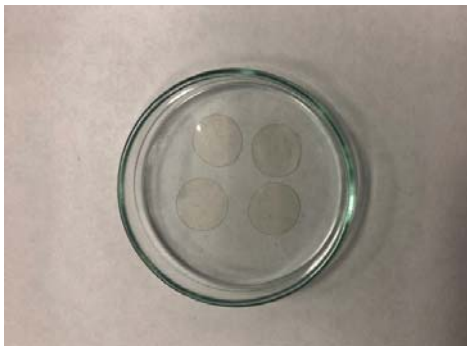


Рисунок 1. Фотография пластинок нафиона, используемых в эксперименте по Фурье ИК-спектрометрии; пластинки имеют одинаковую толщину и примерно одинаковую форму.

Пластинку нафиона помещали в герметичную кювету между окнами из CaF_2; этот материал прозрачен для ИК-излучения во всем исследуемом спектральном диапазоне (длинноволновая граница прозрачности соответствует λ = 3 μм). В экспериментах качество полировки окон является важным и характерный размер шероховатости окон выбран равным 2.5–5 μм. Перед каждым экспериментом эти окна промывали водой класса Milli-Q и затем высушивали с одновременным удалением пыли потоком химически чистого азота под высоким давлением. Расстояние L между окнами равно толщине кюветы и варьировалось с шагом 10 мкм в диапазоне 180–1000 мкм.

Далее в кювету заливалась вода, важно, чтобы объем заливаемой в кювету жидкости всегда превосходил объем самой кюветы, т.е. если мы заливаем жидкий образец в одно из входных отверстий, то из другого отверстия вода должна выливаться. Отверстия закрывали тефлоновыми вставками, но при этом герметичность отсутствовала, т.е. всегда сохранялся доступ воздуха. В качестве исследуемых жидких образцов была использована вода Milli-Q; удельное сопротивление в момент получения образца составляло

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

18 Мом·см, содержание дейтерия равно 157±1 ppm [10]; также в ряде экспериментов было изучено набухание пластинки нафиона в обедненной по дейтерию воде (Deuterium depleted water, Aldrich, USA, содержание дейтерия 1 ppm). Кроме того, были исследованы приготовленные на основе Milli-Q воды растворы NaCl в диапазоне концентраций $1–10^{-20}$ М, а также вода, подвергнутая интенсивному встряхиванию на виброплатформе Вортекс MSV-3500 на частоте 20 Гц в течение одной минуты.

III. Экспериментальные результаты

Нами были сняты спектры пропускания для нафиона, который вымачивался в различных жидкостях с интервалом 5 мин. На рис. 2 приведены типичные спектры пропускания K, снятые с интервалом 5 минут на временном интервале $70<t<100$ минут в обычной воде в кювете с расстоянием между окнами L = 200 μм. Видно, что коэффициент пропускания K плавно уменьшается по мере набухания.

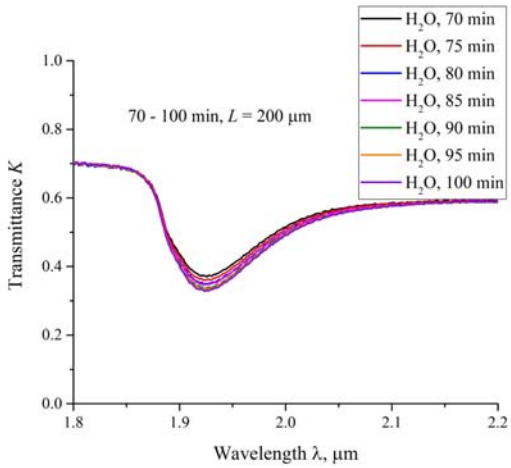


Рисунок 2. Спектры коэффициента пропускания K в диапазоне $1.8<\lambda<2.2$ μm при вымачивании пластинки нафиона в обычной воде (содержание дейтерия 157 ppm); расстояние между окнами кюветы L=200 μm, интервал времени вымачивания $70<t<100$ мин.

На рис. 3 приведены зависимости коэффициента пропускания для воды, обедненной дейтерием (содержание дейтерия 3 ppm), в кювете с расстоянием между окнами L = 200 μм с интервалом $0<t<25$ минут. Здесь t=0 соответствует времени заливки жидкого образца в кювету и снятии самого первого измерения, которое занимает примерно 15 секунд, т.е. самая первая точка на этом графике соответствует моменту времени $t\approx30$ сек. Видно, что спектры практически одинаковы для всех t. Здесь же мы приводим спектр пропускания для обычной воды, снятый в момент времени $t\approx30$ сек. Этот спектр существенно отличается от соответствующих спектров для воды, обедненной дейтерием.

Отметим, что в нашей работе [11] изучены спектры пропускания воды в диапазоне 1.8–2.2 микрона в зависимости от содержания дейтерия и получено, что коэффициент пропускания одинаков в диапазоне $1<C<10^4$ ppm, т.е. обнаруженный эффект не может быть связан с различными поглощательными характеристиками обычной и обедненной по дейтерию воды. Мы связываем разницу спектров на рис. 3 с отсутствием разматывания полимерных волокон в обедненной по дейтерию воде и соответственно с отсутствием в этой воде полости.

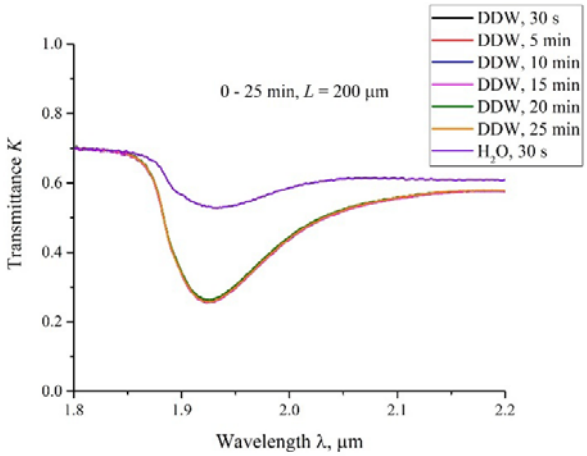


Рисунок 3. Спектры коэффициента пропускания в диапазоне $1.8<\lambda<2.2$ μm при помещении пластинки нафиона в кювету с обедненной по дейтерию водой; расстояние между окнами L=200 μm, интервал времен вымачивания 30 секунд$<t<$25 минут. Верхняя кривая – спектр коэффициента пропускания для обычной воды при времени вымачивания t= 30 с.

На основании полученных спектров можно оценить усредненную по длине кюветы L концентрацию воды $\langle C_w\rangle$. Переписав закон Бугера в виде:

$$I(t)=I_0\exp\left(-\kappa\int_0^L C_w(t,x)\,dx\right)\approx I_0\exp\left(-\kappa\left\langle C_w(t)\right\rangle L\right), \quad (1)$$

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

получаем $\langle C_w(t)\rangle = \frac{|\ln K_{\min}(t)|}{\kappa L}$. В этой формуле учтена зависимость $\langle C_w\rangle$ от времени вымачивания t как от параметра.

На рис. 4 приведены зависимости $\langle C_w(t)\rangle$ от времени вымачивания t для кювет с расстоянием между окнами L = 180, 190, 200, 210 и 220 μm. Пунктирная линия соответствует концентрации воды в сухом нафионе $(C_w)_0$ = 0.174 (базовая линия).

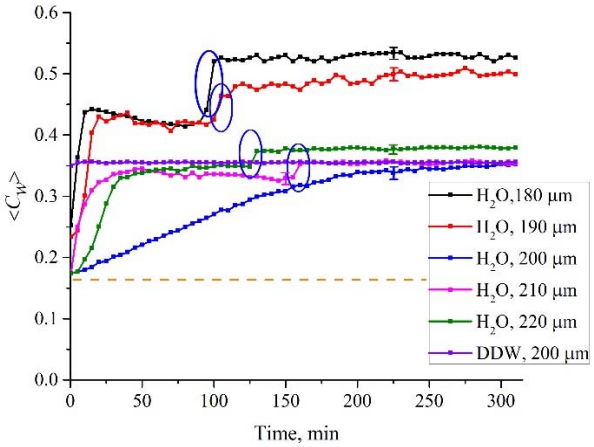


Рисунок 4. Зависимость средней концентрации воды $\langle C_w(t)\rangle$ при $180 \le L \le 220$ μm для обычной воды (содержание дейтерия 157 ppm). Эллипсами помечены «вторые скачки». Также приведен график для вымачивания нафиона в обедненной по дейтерию воде (содержание дейтерия 1 ppm). Штриховая линия соответствует концентрации воды $(C_w)_0$=0.174 для сухого нафиона.

Рассмотрим (для определенности) зависимость $\langle C_w(t)\rangle$ для L=180 μm. Видно, что концентрация воды испытывает резкий скачок примерно через 10 мин набухания, что сопровождается схлопыванием полости. Будем называть такое резкое изменение «первым скачком». Далее, примерно на 90-й минуте набухания происходит еще один скачок, который не связан со схлопыванием полости (выделено контуром синего цвета); будем называть это «вторым скачком». Отметим, что вторые скачки, только с меньшей амплитудой, наблюдаются и для расстояний L = 190, 210 и 220 μm (выделены соответствующими контурами).

Как показали наши измерения, первый скачок связан со схлопыванием полости; при этом вся поверхность полимера покрыта жидкостью, что соответствует обычному режиму набухания. Таким образом, второй скачок может быть связан только с достаточно резким увеличением концентрации воды в объеме самой мембраны. Для проверки этой гипотезы мы изучали временной ход концентрации воды $\langle C_w(t)\rangle_0 = \frac{|\ln K_{\min}(t)|}{\kappa L_0}$ в объеме мембраны при ее высыхании; здесь L_0=175 μm – толщина пластинки нафиона. В этом эксперименте мембрана нафиона вымачивалась в кювете с расстоянием между окнами L=180 μm в течение t_1 = 80 и t_2 = 110 мин, т.е. до и после наступления второго скачка. Затем мы вытаскивали мембрану из кюветы, и она высыхала на воздухе при комнатной температуре (рис. 5). Зависимости концентрации воды $\langle C_w(t)\rangle_0$ от времени высыхания для времен набухания t_1 и t_2 различны. Это косвенно подтверждает гипотезу о том, что скачок зависимости $\langle C_w(t)\rangle$ на рис. 4 в интервале $t_1<t<t_2$ связан со структурными изменениями в объеме мембраны, которые сопровождаются резким увеличением содержания воды. Отметим, что структурные фазовые переходы, которые происходят внутри полимерной матрицы при набухании в воде и сопровождаются резким ростом содержания воды в объеме мембраны, описаны, н-р, и в работе [12].

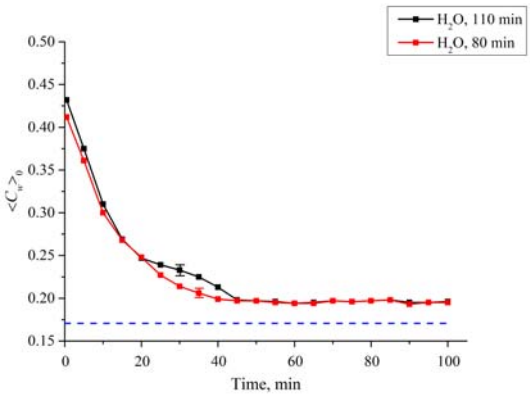


Рисунок 5. Зависимость средней концентрации воды $\langle C_w(t)\rangle_0$ от времени t высыхания нафиона после вымачивания в кювете с расстоянием между окнами L=180 μm в течение 80 и 110 минут. Штриховая линия соответствует концентрации воды $(C_w)_0$=0.174 для сухого нафиона.

Переход нафиона из гидрофобного в гидрофильное состояние происходит при вымачивании пластинки нафиона N117 (толщина пластинки 175 микрон) в обычной природной воде (содержание дейтерия 157 ppm) в кювете неограниченного объема (чашка Петри).

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

Очевидно, что при таком вымачивании происходит прорастание полимерных волокон в объем воды на расстояние $X_0 \approx 300$ μм, в этом случае переход в гидрофильное состояние завершается на временах $190 < t < 200$ min. Очевидно, что для пластинки нафиона N117, которая набухает в обычной воде в кювете с расстоянием между окнами L=180 μм, эффект прорастания подавлен за счет геометрического фактора. На наш взгляд, в этом случае переход в гидрофильное состояние происходит гораздо раньше, чем при набухании в чашке Петри. В пользу этой гипотезы также свидетельствуют зависимости $\langle C_w(t) \rangle$ для кювет с толщинами L = 190, 210 и 220 μm. Для этих кювет второй скачок также наступает гораздо раньше, чем наступает переход в гидрофильное состояние при набухании полимерной мембраны в чашке Петри. Таким образом, можно сделать вывод, что эффект прорастания полимерных волокон влияет на кинетику набухания мембраны: чем слабее этот эффект выражен, тем быстрее наступает переход в гидрофильное состояние. Исследования в этом направлении продолжаются, и данный вывод в дальнейшем будет уточнен.

IV. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, особенности временной динамики полости мы связываем с эффектом прорастания полимерных волокон в объем воды. Этот вывод основан на отсутствии этой полости в воде, облегченной дейтерием, для которой эффект прорастания отсутствует. Если расстояние L между окнами кюветы меньше размера X_0 области, внутрь которой прорастают полимерные волокна в случае "неограниченного" размера кюветы, то проросшие в объем воды полимерные волокна неизбежно упираются в окна кюветы, что должно привести к возникновению поля механических напряжений и связанных с ними деформаций, т.е. в данном случае проявляются микрореологические свойства набухающей мембраны. Важно, что эти напряжения возникают в системе "скрученных" полимерных волокон, которые исходно обладают гидрофобными свойствами, т.е. положение молекулы воды, оказавшейся в промежутках между такими волокнами, будет неустойчивым.

Следует ожидать, что на динамику формирования и схлопывания полости должны влиять нанопузырьки растворенного газа.

Действительно, исследуемые жидкие образцы не были дегазированы. При разматывании полимерных волокон на поверхности гидрофобной мембраны возникают выступы и неровности, которые играют роль центров нуклеации поверхностных нанопузырьков [13]. Эти нанопузырьки "выносятся" прорастающими волокнами в сторону окна кюветы, и в поле возникающих механических напряжений может происходить коалесценция (схлопывание) нанопузырьков, что должно вносить вклад в формирование полости. Это косвенно подтверждается результатами, полученными с водными растворами NaCl, а также с образцами, подвергнутыми встряхиванию.

Действительно, как показано в [12-14], в водных растворах солей в объеме жидкости возникают стабилизиро-ванные ионами газовые нанопузырьки с радиусом порядка 200 нм. Объемная плотность стабилизированных ионами газовых нанопузырь-ков в деионизованной воде (наличие ионной компоненты в этом случае обусловлено собственной диссоциацией молекул воды) $n \sim 10^6$ см$^{-3}$, т.е. между поверхностью мембраны площадью ~1 см^2 и окном кюветы находится $\sim 10^3$ нанопузырьков. При этом величина n зависит от концентрации электролита C как $C^{1/4}$, выходя на плато $n \sim 10^8$ см$^{-3}$ при C=0.1 М. Можно предположить, что незначительное замедление схлопывания полости связано именно с повышением объемной плотности нанопузырьков. По-видимому, механизм, связанный с нанопу-зырьками, должен проявляться и для кювет, окна которых имеют разную шероховатость; при контакте гидрофобного полимерного волокна и твердотельной подложки нанопузырьки должны генерироваться более эффективно на более шероховатой поверхности. Очевидно, что для более детального анализа необходимо провести эксперименты с дегазированной водой. Однако механизм, связанный с присутствием нанопузырьков, не может быть ключевым для формирования полости, поскольку нанопузырь-ков слишком мало.

V. Заключение

Таким образом, основной механизм формирования полости – это именно исходно гидрофобные свойства полимерных волокон. Поскольку пластинка нафиона в периферийных

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

областях контактирует с водой, размотанные полимерные волокна с течением времени приобретают гидрофильные свойства, и полость в конце концов схлопывается.

Метаданые

Investigation of the swelling of polymer membranes in a cuvette of limited size using Fourier transform infrared spectrometry

N.F. Bunkin[1,2], L.M. Sabirov[3], V.F. Kozlov[1,2], Y.T. Juraev[3], Kh.S. Khaydarov[3]

[1] Bauman Moscow State Technical University, 2-nd Baumanskaya st., 5, building 1, 105005, Moscow, Rossia
[2] A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Vavilova st., 38, 119991 GSP-1, Moscow, Russia
[3] Samarkand State University, University Boulevard 15, 140104, Samarkand, Uzbekistan

In the experiments of Fourier IR spectrometry we studied the swelling mode of the Nafion polymer membrane in water poured into cuvette, the characteristic size of which is on the order of the membrane thickness. The interest in these studies is due to the fact that when Nafion swells in a cell whose size is much larger than the membrane thickness, there is an effective “unwinding” of polymer fibers into the volume of water [1]. However, this process has not been studied in the case where the area that the unwound polymer fibers can occupy is limited by the size of the cuvette. It is shown that, in this case, the temporal dynamics of the transition of the polymer from the hydrophobic to the hydrophilic state has a number of specific features that depend on the size of the cell, as well as on the isotopic composition, ion content, and pretreatment of water. The polymeric membranes impregnated with water, the study of which is devoted to this work, are widely used in low-temperature hydrogen power engineering, in electrolyzers, hydrogen generators, as well as in hydrogen fuel cells.

Keywords: Fourier transform infrared spectrometry, transmission spectrum, polymer membranes, nafion, hydrophobic and hydrophilic states

Литература (References)

[1] N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, V.A. Kozlov, B.W. Ninham, E.V. Uspenskaya, S.V. Gudkov, J. Chem. Phys. **149**, 164901 (2018).
[2] K.A. Mauritz, R.B. Moore, Chem. Rev. **104**, 4535-4585 (2004).
[3] L. Liu, W. Chen, Y. Li, J. Membr. Sci. **504**, 1-9 (2016).
[4] Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S.C. Cho, X.C. Adroher, Appl. Energy **88**, 981-1007 (2011).
[5] N.F.Bunkin, A.A. Balashov, A.V. Shkirin, V.S. Gorelik, et al. Investigation of deuterium substitution effects in a polymer membrane using IR Fourier spectrometry. Opt. and Spectr. **125**, 337-342 (2018).
[6] G.H. Pollack. The Fourth phase of water (Ebner and Sons Publishers: Seattle, WA, USA, 2013).
[7] N.F. Bunkin, V.A. Kozlov, A.V. Shkirin, B.W. Ninham, A.A. Balashov, S.V. Gudkov. Dynamics of Nafion membrane swelling in H_2O/D_2O mixtures as studied using FTIR technique. J. Chem. Phys. **148**, 124901 (2018).
[8] S.O. Yurchenko, A.V. Shkirin, B.W. Ninham, A.A. Sychev, V.A. Babenko, N.V. Penkov, N. P. Kryuchkov, and N.F. Bunkin, Ion-specific and thermal effects in the stabilization of the gas nanobubble phase in bulk aqueous electrolyte solutions. Langmuir, Special Issue: Nanobubbles (2016).
[9] N.F. Bunkin, V.A. Kozlov, A.V. Shkirin, B.W. Ninham, A.A. Balashov, S.V. Gudkov. J. Chem. Phys. **148**, 124901 (2018).
[10] G. Gebel. Polymer **41**, 5829-5838 (2000).
[11] E.M. Furst, T.M. Squires. Microrheology. Oxford University Press (2017).
[12] M. Alheshibri, J. Qian, M. Jehannin, V.S.J. Craig. Langmuir **32**, 11086 (2016).
[13] N.F. Bunkin, F.B. Bunkin. UFN **186**, 933-952 (2016).
[14] N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, N.V. Suyazov, V.A. Babenko, N.V. Penkov, K.N. Belosludtsev, S.V. Gudkov. J. Phys. Chem. B **120**, 1291-1303 (2016).

Фурье ИК-спектрометрияси ёрдамида чекланган катталикдаги ҳужайрада полимер мембраналарнинг шишишини ўрганиш

Н.Ф. Бункин[1], Л.М. Сабиров[3], В.А. Козлов[2], Й.Т. Жураев[3], Х.С. Хайдаров[3]

[1]Н.Е. Бауман номидаги Давлат техника университети, 2-чи Бауман к., 5, 105005, Москва, Россия
[2]А.М. Прохоров номидаги Умумий физика институти, Вавилов к., 38 уй, 119991, Москва, Россия
[3]Самарканд давлат университети, Университет хиёбони 15, 140104, Самарканд, Узбекистан

Ушбу ишда Фурье ИҚ спектрометриясида ўтказилган тажрибаларда биз нафион полимер мембранасининг кюветага қуйилган сувдаги шишиш режимини ўргандик, унинг характерли катталиги мембрананинг қалинлиги тартибида. Ушбу тадқиқотларга бўлган қизиқиш, нафионнинг катталиги мембрана қалинлигидан каттароқ бўлган кюветада шишганда, сув ҳажмига полимер толаларини самарали равишда "очиши" содир бўлади, деб қаралган [1]. Аммо, бу жараён, очилмаган полимер толалари эгаллаши мумкин бўлган майдон кюветанинг катталиги билан чекланган ҳолда ўрганилмаган. Кўрсатилганидек, бу ҳолда, полимернинг гидрофоб ҳолатидан гидрофил ҳолатга ўтишининг вақтга боғлиқлик динамикаси кюветанинг катталигига, шунингдек изотопик таркибига, ион таркибига боғлиқ бўлган бир қатор

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

ўзига хос хусусиятларга эга ва сувни қайта ишлаш мумкин. Шунингдек, масалан, биомедитсина ва фармакологияда кенг қўлланилиши сабабли эътибор берилади. Сувга сингдирилган полимерик мембраналар, бу иш бағишланган, паст ҳароратли водород энергетикасида кенг қўлланилади, чунки бу мембраналар электролизаторларда, водород генераторларида, шунингдек, водород ёқилғи камераларида ишлатилади.

Калит сўзлар: Фуре ИҚ-спектрометрияси, водород энергетикаси, нафион, полимер мембраналари, гидрофоблиги ва гидрофиллиги

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.