

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Э. БАУМАНА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

---

На правах рукописи

**Козлов Валерий Анатольевич**

**Разработка экспериментальной установки и методик исследования  
изотопических эффектов при набухании протонообменной мембраны в  
смесях  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{D}_2\text{O}$  на основе фотолюминесцентной и инфракрасной Фурье-  
спектроскопии**

Специальность: 01.04.01 «Приборы и методы экспериментальной физики»

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
Бункин Николай Федорович

Москва – 2018 г.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ОГЛАВЛЕНИЕ .....	2
ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАФИОНА .....	13
1.1. Полимерные ионо-обменные мембраны на основе Нафиона .....	13
1.2. Исключенная зона .....	17
1.3. Поглощательная спектроскопия Нафиона в ближнем УФ-диапазоне .....	22
1.4. Исследования с помощью МРР в схеме скользящего падения и атомно-силовой микроскопии .....	29
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НАФИОНА .....	34
2.1. Эксперименты по измерению спектров поглощения Нафиона .....	34
2.2. Выбор оптимальной длины волны излучения накачки для экспериментов по фотолюминесцентной спектроскопии .....	38
2.3. Эксперименты по фотолюминесцентной спектроскопии в геометрии скользящего падения излучения накачки .....	42
2.3.1. Исследуемые материалы .....	42
2.3.2. Описание экспериментальной установки по фотолюминесцентной спектроскопии .....	43
2.3.3. Выяснение физической природы люминесценции из Нафиона при оптической накачке в ближнем УФ-диапазоне .....	49
2.3.4. Протоколы проведения экспериментов .....	53
2.4. Временная динамика люминесценции из приповерхностной области Нафиона при набухании в воде с различным содержанием дейтерия .....	56
2.5. Обсуждение результатов, полученных в экспериментах по первому протоколу .....	63
2.6. Пространственные характеристики Нафиона, набухавшего в воде с различным содержанием дейтерия. ....	65
2.7. Выводы .....	70



ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ИК ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРИИ НАФИОНА	72
3.1. Постановка задачи .....	72
3.2. Экспериментальная установка по ИК Фурье – спектрометрии.....	73
3.3. Экспериментальные исследования Нафiona с помощью Фурье спектрометра АФ-01 .....	74
3.4. Экспериментальные результаты .....	76
3.5. ВЫВОДЫ .....	88
ЗАКЛЮЧЕНИЕ, ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	90
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	93

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Данная работа посвящена исследованию изотопических эффектов, возникающих при набухании полимерных протонообменных мембран в воде с различным содержанием дейтерия, и развитию неразрушающих спектрометрических методик исследования взаимодействия полимеров с жидкими средами. Неразрушающие методики, активно развиваемые в последнее время, находят широкое применение в фундаментальных и прикладных исследованиях, в которых представляет интерес определение механизма взаимодействия жидкости с твердой поверхностью. При этом значительную актуальность имеет, с одной стороны, совершенствование диагностических методик, а с другой стороны, экспериментальное изучение различных динамических режимов, возникающих при взаимодействии твердотельной поверхности с исследуемой жидкостью. Интерес к этим исследованиям обусловлен широким спектром приложений, например, в биомедицине и фармакологии. Отметим также, что пропитанные водой полимерные мембраны, изучению которых посвящена данная работа, находят широкое применение в низкотемпературной водородной энергетике, поскольку эти мембраны используются в электролизерах – генераторах водорода, а также в водородных топливных элементах.

Интересной фундаментальной, но практически мало изученной проблемой является исследование изотопического эффекта, который, по нашим предварительным оценкам, может возникать при набухании протонообменной мембраны в воде с различным содержанием дейтерия. В данной диссертационной работе была изучена протонообменная мембрана Нафион™, которая была разработана фирмой DuPont (USA). Нафион представляет собой сополимер тетрафторэтилена (Тефлона) и сомономера, имеющего боковые цепи перфторированного винилового эфира, оканчивающиеся сульфогруппами [2 – 4].

Ввиду сочетания ряда уникальных характеристик: разделение в пространстве гидрофобной полимерной (Тефлоновой) основы и заполненных водой регулярно расположенных сферических полостей [5], зависимости степени набухания от температуры и давления в дистиллированной воде [6] и в растворах электролитов [7, 8], а также благодаря неравномерному распределению зарядов на поверхности Нафион - вода, возникающих за счет диссоциации концевых сульфогрупп по схеме  $R-SO_3H + H_2O \Leftrightarrow R-SO_3^- + H_3O^+$ , исследования Нафиона представляют фундаментальный интерес (подробности - в обзоре [1]). Отметим также, что при малоугловом рентгеновском/нейтронном рассеянии Нафиона проявляется широкий пик так называемых ионных доменов. При этом интенсивность рассеяния растет при уменьшении угла рассеяния [5, 9 – 11], а также при увеличении степени набухания, что объясняется увеличением относительного количества ионных доменов на границе заполненных водой полостей. Расположение этих полостей удовлетворяет модели «локального порядка» [10, 11], согласно которой их взаимное расположение на микромасштабе с высокой вероятностью оказывается в вершинах правильного тетраэдра, но при рассмотрении этой структуры на макромасштабе упорядоченность нарушается. Рост ионной (протонной) проводимости полимерной мембраны с увеличением степени набухания хорошо описывается в рамках статистического анализа [12]. Исследование более высоких степеней набухания [18] обнаруживает дополнительные особенности: от формирования полостей с водой (и ионными доменами на границе) мембрана переходит в так называемый перколяционный режим, и затем происходит инверсия структуры мембраны. Этот режим означает пространственное замещение заполненных водой каналов гелеобразной паутиной, состоящей из полимерных частиц, а заполненные водой полости замещаются крупными узлами из полимерных частиц. Режим структурной инверсии, таким образом, можно еще назвать «обратным мицеллообразованием». Структурная инверсия наблюдается при содержании воды в мембране около 50 % (по объему), а далее мембрана переходит в состояние суспензии из стержнеобразных коллоидных частиц Нафиона. Данное состояние мембраны исследовано методами

малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, рассеяния медленных нейтронов [13, 14] и ядерного магнитного резонанса [15, 16]; в результате были определены радиусы стержней (20 - 25 Ангстрем), и их длина ( $> 300$  Ангстрем) [14, 17].

Значительный интерес представляет формирование вблизи вымачиваемой в воде мембраны Нафиона особого слоя, названного исключенной зоной (exclusion zone, EZ), который способен выталкивать коллоидные частицы микронного размера [19]. Формирование таких областей, вообще говоря, характерно не только для полимерных мембран, но и для мышечных волокон и гидрофильных липидных монослоев [21]. Однако, размер EZ вблизи поверхности Нафиона может достигать нескольких сотен микрон и способен в определенных условиях существовать несколько суток [20]. Существует предположение, что свойства исключенной зоны определяются высокоупорядоченной структурированной фазой молекул воды, которая проявляет свойства жидкого кристалла; автор данной диссертационной работы не разделяет эту точку зрения. Вопрос о структуре EZ слоя в работе [35] пытались решить с помощью атомно-силовой микроскопии, однако, эти исследования пока не дали однозначно интерпретируемых результатов. В целом, свойства EZ слоя достаточно хорошо изучены [19 - 34], однако до сих пор не предложена теоретическая модель формирования EZ, описывающая ее кинетические и термодинамические особенности. Важно подчеркнуть, что в соответствии с результатами работы [29] размер исключенной зоны при вымачивании Нафиона в обычной (природной) воде превосходит этот размер при вымачивании Нафиона в тяжелой воде.

Поскольку исключенная зона возникает вблизи мышечных волокон, изучение изотопических эффектов, связанных с исключенной зоной, представляет определенный интерес с точки зрения биологии и медицины. Действительно, влияние дейтерий-содержащих элементов на живые системы активно изучается специалистами в этих областях, см., например, [36].

Отметим в заключение настоящего раздела, что полимерные мембраны Нафиона наиболее широко используются в топливных элементах благодаря их

высокой термической, механической и химической стабильности, а также высокой протонной проводимости. Марки применяемого в водородной энергетике Нафiona следующие: N115, N117, N1100 и т.д. При этом N117 является наиболее часто используемым материалом для протоно-обменных мембран. В соответствии с недавно опубликованным обзором [37], по данным Web of Science число посвященных исследованиям Нафiona научных публикаций за последние 13 лет достигает порядка 5400, и примерно половина этих публикаций посвящена применению Нафiona в водородных топливных элементах, в частности, измерению протонной проводимости мембраны; этот параметр является ключевым при изготовлении топливной ячейки. В обзоре [37] статистически обработаны результаты измерений протонной проводимости Нафiona за последние 13 лет. Как известно, протонная проводимость зависит от различных факторов: при этом основными факторами являются состав мембраны, температура, влажность, наличие различных наполнителей и толщина мембраны. Как известно, с ростом температуры происходит рост протонной проводимости; однако, при определенной температуре наблюдается резкое падение содержания воды в порах Нафiona, поэтому рабочие температуры для топливных элементов с использованием Нафiona ограничены примерно 80 °С. Для протонной проводимости в водных каналах внутри мембраны реализуются два механизма: структурная диффузия (механизм Гротгуса, благодаря которому происходит обмен протонами между молекулами воды по сетке водородных связей с образованием комплексов  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_7\text{O}_4^+$  и т.д.), и обычная диффузия носителей; первый механизм—более быстрый. Необходимо отметить, что вода внутри мембраны Нафiona существует в трех формах: сильно связанная с полимерной матрицей, слабо связанная и свободная вода. Гротгусовский механизм проявляется для слабо связанной воды, а для диффузии носителей предпочтительна вода в свободном состоянии. Таким образом, для повышения протонной проводимости необходимо увеличивать долю слабо связанной воды внутри мембраны, что достигается повышением влажности в топливном элементе и / или длительным вымачиванием Нафiona. Кроме того, добавки органических и

неорганических наполнителей являются эффективным средством для повышения протонной проводимости. Содержащие сульфогруппу органические наполнители (например, сульфонированный полианилин и сульфонированный полипропиленоксид) способствуют более эффективному формированию и перколяции водных каналов внутри мембраны. Большинство неорганических наполнителей гидрофильны и имеют очень развитую поверхность. К таким наполнителям относятся гигроскопичные оксиды (например,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), а также цеолиты с высокой удельной гидрофильной поверхностью. При этом, по данным [37], за последние 13 лет при использовании упомянутых методик не удается существенно повысить протонную проводимость мембран Нафiona выше 21.5 См/м. Отметим в связи с вышеизложенным, что до сих пор отсутствуют результаты систематического исследования протонной проводимости Нафiona при вымачивании в воде с различным изотопным составом.

Из сказанного выше следует, что проведенные в данной работе исследования являются актуальными и лежат в русле проводимых ведущими мировыми группами исследований полимерных мембран и их свойств, приобретенных в результате набухания в воде и водных растворах.

### **Цель и задачи диссертационной работы**

В соответствии со сказанным выше, цель диссертации заключается в экспериментальном исследовании режимов набухания Нафiona в воде в зависимости от содержания в ней дейтерия с помощью неразрушающих оптических методик. Именно, для вымачивания Нафiona были взяты образцы воды с содержанием дейтерия 3, 50, 90, 157, 300, 500,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ ,  $2.5 \cdot 10^5$ ,  $5 \cdot 10^5$ ,  $7.5 \cdot 10^5$  и  $10^6$  ppm (в последнем случае, очевидно, речь идет о чистой  $\text{D}_2\text{O}$ ). Указанный диапазон содержаний дейтерия включает все экспериментально реализуемые возможности для приготовления дейтерированной воды. Отметим попутно, что в обычной (природной) воде содержание дейтерия, в соответствии со средним стандартом для океанической воды (SMOW), равно  $157 \pm 1$  ppm [38]. В диссертации были поставлены следующие задачи:

1. Разработать неразрушающую экспериментальную методику на основе флуоресцентной спектроскопии для изучения изотопических эффектов, проявляющихся при набухании Нафиона в воде с различным содержанием дейтерия.
2. На основе разработанной методики создать действующую экспериментальную установку (лабораторный макет) для проведения соответствующих измерений.
3. Провести на этой установке эксперименты по исследованию динамики набухания Нафиона в воде с различным изотопным составом.
4. Провести на этой установке эксперименты по измерению масштаба так называемой «исключенной зоны» при вымачивании Нафиона в воде с различным изотопным составом.
5. Провести параллельные эксперименты по исследованию набухания Нафиона в воде с различным изотопным составом на установке по Фурье ИК-спектроскопии и убедиться в наличии корреляций для полученных в экспериментах по обеим методикам результатов.
6. Теоретически проанализировать полученные по обеим методикам экспериментальные результаты и дать уточняющие формулировки изотопических эффектов, проявляющихся при набухании Нафиона в воде с различным содержанием дейтерия.

**Научная новизна работы** заключается в том, что в ней **впервые**:

- Применены методики фотолюминесцентной и ИК Фурье – спектроскопии для исследования процесса набухания протонообменной мембраны Нафион в воде для всего диапазона возможных концентраций дейтерия:  $3 - 10^6$  ppm. В обычной воде содержание дейтерия равно  $157 \pm 1$  ppm [38].
- Методом фотолюминесцентной спектроскопии исследована динамика вымачивания Нафиона в воде в указанном диапазоне концентраций дейтерия. Впервые определены характерные времена динамических режимов при набухании Нафиона в воде с разным содержанием дейтерия.

- Проведены исследования размера «исключенной зоны», формирующейся на границе раздела «вода - Нафион», в функции содержания дейтерия. Впервые обнаружено, что размер этой области зависит от содержания дейтерия.
- Доказано, что исключенная зона обусловлена "прорастанием" полимерных волокон в объем воды, прилегающей к поверхности Нафиона, что сопровождается эффективным "выталкиванием" микрочастиц.
- Впервые обнаружен новый диффузионный режим, при котором происходит изотопное замещение находящейся в замкнутых полостях в объеме Нафиона остаточной воды, и измерен коэффициент диффузии для такого процесса.

### **Защищаемые положения**

1. Разработанная экспериментальная установка по фотолюминесцентной спектроскопии позволяет изучать режимы набухания полимерных мембран в жидкостях по неразрушающей методике.
2. Динамики набухания Нафиона, а также размер исключенной зоны, формирующейся в объеме воды вблизи поверхности мембраны, зависят от концентрации дейтерия.
3. Метод Фурье спектроскопии в ближнем ИК-диапазоне позволяет измерить характеристики диффузионных процессов при набухании Нафиона в воде с различным содержанием дейтерия.
4. Малые различия в изотопном составе проявляются в спектрах пропускания воды, находящейся внутри нанометровых пор полимерной мембраны Нафиона.

**Достоверность и апробация результатов** основывается на следующих материалах:

- Публикация автором 8 печатных работ, включенных в систему цитирования Scopus, в том числе 5 статей в журналах, включенных в Перечень ВАК рецензируемых научных изданий, входящих в международные



реферативные базы данных и системы цитирования, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, 7 статей опубликованы в изданиях, включенных систему цитирования Web of Science.

- Результаты диссертации докладывались: на международной конференции «The 18th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado, June 24 – 29, 2012», «Conference on the Physics, Chemistry and Biology of Water, Bulgaria, Sofia, October 26-29, 2016», на всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике» (Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017), а также на семинарах ИОФРАН.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена надежностью применявшихся экспериментальных методик. Кроме того, полученные нами результаты для набухания Нафиона в обычной (природной) воде согласуются с результатами других исследовательских групп.

#### **Практическая значимость работы:**

Практическая значимость работы определяется тем, что

- Создан лабораторный макет экспериментальной установки и разработана методика изучения динамики набухания Нафиона в различных жидкостях с использованием двух независимых экспериментальных протоколов на основе фотолюминесцентной спектроскопии в геометрии скользящего падения излучения накачки;

- Обнаружена зависимость содержания воды в порах мембраны, коэффициента пропускания в ближнем ИК-диапазоне, а также размера исключенной зоны от изотопного состава воды;

Развитые в диссертационной работе экспериментальные подходы и полученные в ней результаты могут быть использованы для повышения протонной проводимости мембраны в низкотемпературных топливных элементах.

#### **Личный вклад автора**

Автор работы принимал непосредственное участие на всех этапах исследования: в обсуждении постановки задач, поиске и разработке оптимальных

экспериментальных методик, в проведении экспериментов, анализе и интерпретации результатов, написании статей, представлении результатов работы на научных конференциях и конкурсах научных работ. Постановка задач и анализ результатов решения произведены совместно с научным руководителем. Основные результаты диссертационного исследования получены автором самостоятельно или при его непосредственном участии.

### **Структура и объём работы**

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка публикаций по теме диссертационного исследования и списка литературы. Общий объем составляет 102 страниц, включая 44 рисунков, 3 таблицы и список литературы из 96 наименований.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность д.ф.-м.н., Бункину Николаю Фёдоровичу

# ГЛАВА 1

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАФИОНА

### 1.1. Полимерные ионо-обменные мембраны на основе Нафиона

Создание и изучение ионно-обменных мембран, созданных ещё в 1960-е годы, прямо направлено на их использование в качестве полупроницаемых сепараторов в электролитических топливных ячейках, которые активно применяются в ракетной промышленности и электрических транспортных средствах [3]. В настоящее время широкое распространение получила перфторированная ионно-обменная мембрана с коммерческим названием Нафион (Nafion<sup>TM</sup>), разработанная компанией DuPont. Например, в соответствии с [1], такую мембрану используют в промышленных масштабах для производства NaOH, KOH, Cl<sub>2</sub>. Кроме того, Нафион входит в конструкцию электрохимических ячеек, которые позволяют эффективно выделять молекулярный водород. Следовательно, для оптимального использования данной мембраны в промышленном производстве низкотемпературных водородных элементов, необходимо иметь детальное представление о химической микроструктуре и морфологии мембраны. Существуют также альтернативные перфторированные иономерные мембраны, такие как Aciplex (Asahi Chemical Company) и Flemion (Asahi Glass Company), и российский аналог МФ4-СК. Более подробно с ними можно ознакомиться в [39]. Однако, Нафион является эталонным материалом по отношению к своим аналогам, из-за высокой химической устойчивости и долговечности [30].

С химической точки зрения Нафион представляет собой сополимер тетрафторэтилена и сомомера, имеющего боковые цепи перфторированного винилового эфира C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, оканчивающиеся сульфогруппами. Его формула представлена на рис. 1.1.

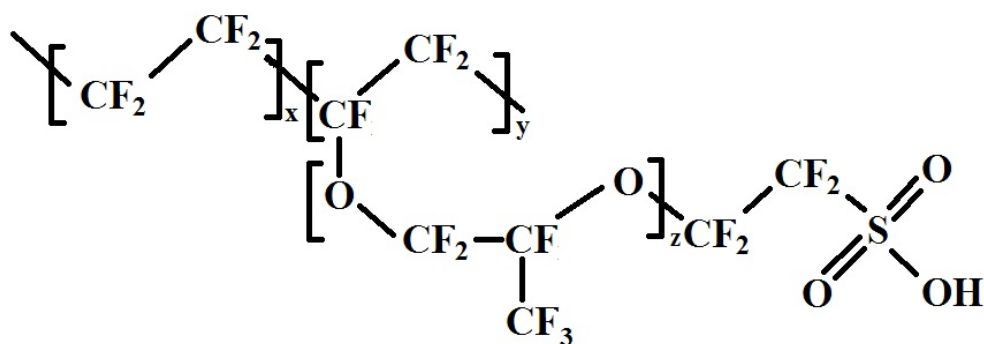


Рис. 1.1. Химическая формула и структура Нафiona.

Нафion был и остается объектом многочисленных исследований. Наибольший интерес представляет структура и свойства полимера, вымоченного в чистой воде, либо в растворах электролитов [18], поскольку именно эти жидкости используются в качестве среды для промышленного производства молекулярного водорода.

Для анализа внутренней структуры гидратированного Нафiona используется множество различных техник. Предположение о кластерной структуре Нафiona, как показано в [40], возникло благодаря методикам механической и диэлектрической релаксации, методу ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасной спектроскопии, экспериментам по протонной проводимости мембраны, а также по электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии. Наиболее значимыми оказались малоугловое рентгеновского рассеяние (МРР) и дифракция Брэгга рентгеновского излучения. В гидратированном (набухшем в воде) Нафione с помощью МРР получается так называемый «иономерный пик», см. рис. 1.2.

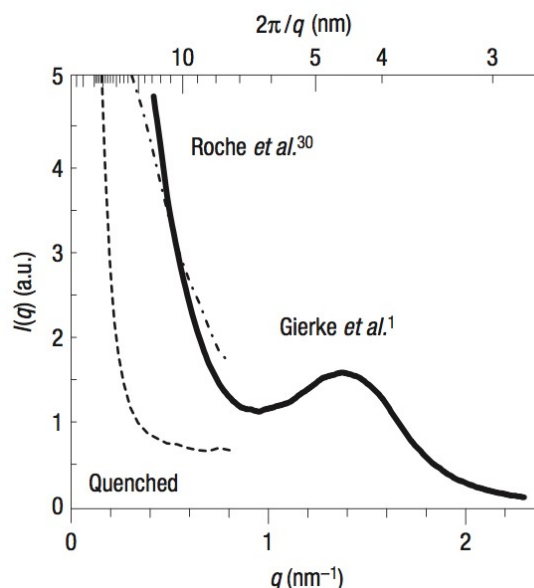


Рис. 1.2. График «иономерного пика» для образца Нафiona (с 24% объемном содержанием воды) с эквивалентным весом 1.200 [40].

Основные трудности, связанные с выявлением истинной морфологии ионнообменных мембран, заключаются в сложной совместной организации ионных доменов, огромном количестве вариантов кинетики набухания, относительно низкой степени кристаллизации и гетерогенной природе набухшего в воде Нафiona, которая ведет к широкому диапазону размеров ионных доменов.

Имеется четыре принципиальные модели внутренней морфологии Нафiona, основанные на вышеописанном «иономерном пике» [1]: модель кластерных сетей Гирке (Gierke) [5], модифицированная модель ядра и оболочки («depleted zone») Фуджимуры (Fujimura) [9, 41], модель ближнего порядка Дрейфуса (Dreyfus) [10], пластинчатая модель Литта (Litt) [50], многослойная («sandwich-like») модель Хоболда (Haubold) [51] и стержнеобразная («rod-like») модель Рубатата (Rubatat) [52]. В этих моделях общим является то, что скопление ионных групп перфторированной ионной матрицы формируют сеть кластеров, благодаря которым возникают значительное набухание вблизи полярных частиц, и эффективное проникновение ионов сквозь нанометровые домены. Бесспорным является и то, что Нафion имеет структуру, подобную политетрафторэтилену (Тефлон) [1]. Более подробно с различными моделями, описывающими его морфологию, а также с историей этих исследований можно познакомиться в [1].

Одной из первых и самых распространенных, а также ныне широко применяемой, моделью для описания Нафiona является модель Гирке, которая описывает Нафион в приближении сетки сферических заполненных водой полостей, которые соединены нанометровыми водными каналами. Основные выводы, связанные с характерными размерами такой системы, были сделаны на основании МРР. На рис. 1.3 представлены результаты этого исследования, описанного в статье [40].

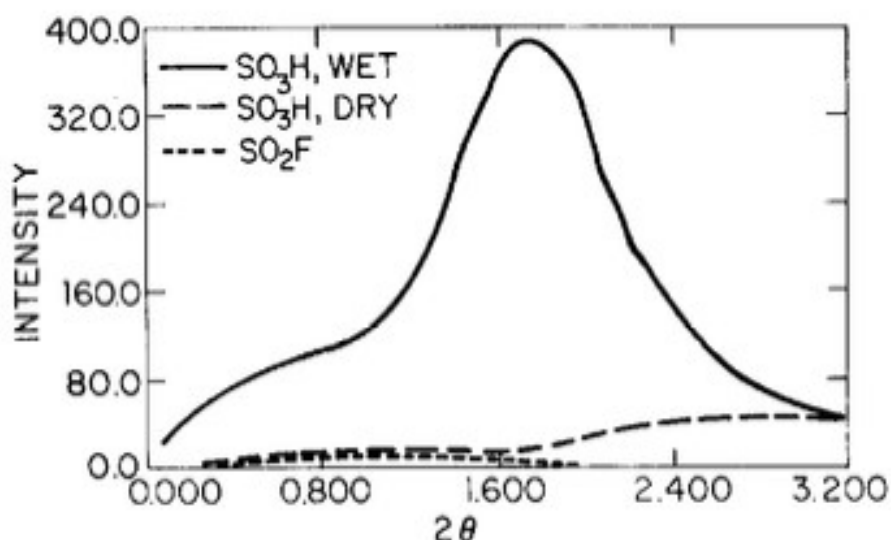


Рис. 1.3. Результаты МРР исследования [40]

Полость, имеющая 40 Å в диаметре, представляет собой скопление групп перфторалкилового эфира с концевыми сульфогруппами, которые образуют структуру инвертированных мицелл. Эти мицеллы соединяются каналами или порами диаметром 10 Å, покрытые с внутренней стороны SO<sub>3</sub><sup>-</sup> группами (рис. 1.4.).

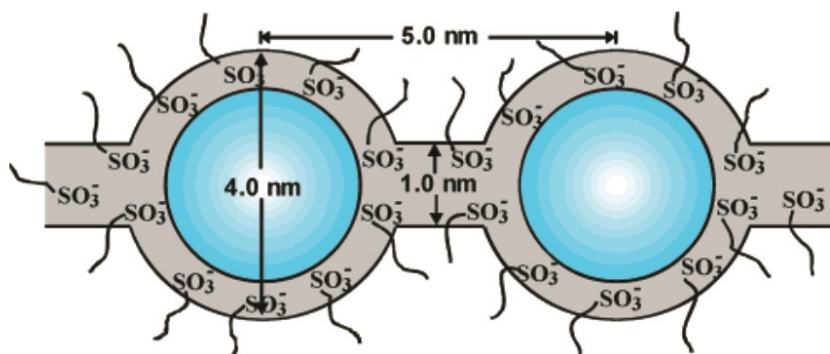


Рис. 1.4. Модель кластерных сетей Гирке, описывающая морфологию набухшего Нафiona [40]

Несмотря на то, что существует множество работ, использующих модель Гирке для объяснения физических свойств Нафиона, эта модель не позволяет дать точное описание реальной морфологии полимера. Например, предполагалось, что структура полимера подобна кубической решетке, состоящей из плотноупакованных сфер, что, очевидно, предполагает более простое описание и соответствующие расчеты пространственного распределения водных полостей. Несмотря на то, что эти расчеты в принципе согласуются с экспериментом, наблюдаемое пространственное распределение водных полостей однозначно не описывается квазикристаллической упаковкой [1]. Отметим также, что нет ни одного эксперимента, напрямую доказывающего наличие водных каналов в этих полимерах [1]. Модель Гирке связала максимум, полученный при MPP, с внутренней структурой Нафиона и предположила возможность небольшой реорганизации морфологии при набухании полимера. Это предположение выдержало проверку временем и является неотъемлемой частью современной модели набухшего Нафиона.

В рамках предположения, что максимум MPP можно связать с особенностями внутренней структуры Нафиона, была принята модифицированная модель жестких сфер («modified hard sphere model») [17]. На ее основе Кумар (Kumar) и Пинери (Pineri) отнесли пик MPP к интерференции вкладов от отдельных водных полостей, которые моделируются невзаимодействующими жесткими сферами [53]. С помощью этой же модели была оценена плотность таких полостей для сухого и набухшего в воде Нафиона: оказалось, что их плотность уменьшается с  $3.2 \cdot 10^{19}$  до  $9.7 \cdot 10^{18}$  полостей/см<sup>3</sup> в зависимости от степени набухания, в то время как их размер возрастает с 1.12 до 2.05 нм [1].

## 1.2. Исключенная зона

Исключенная зона (exclusion zone) представляет собой область вблизи поверхности набухшего в воде Нафиона, из которой выталкиваются (are excluded) коллоидные микрочастицы; размер этой области измерялся в экспериментах по просвечивающей оптической микроскопии. Принято считать, что твердая

поверхность структурирует прилегающие к ней молекулы воды на масштабе порядка нескольких молекулярных монослоев; этот размер соответствует радиусу так называемых дисперсионных сил и имеет порядок  $d_0 \approx 1 - 2$  нм, см., например, [54]. Отметим, однако, что, следуя результатам, полученным еще в 1949 году Хенникером (Henniker) [55], на границе «жидкость-твердое тело» масштаб структурных изменений, происходящих в объеме воды, простирается значительно дальше нескольких монослоев. Более того, сославшись более чем на 100 статей, автор [55] доказывает, что такие приповерхностные явления наблюдаются не только в воде. Собственно, результаты Хенникера стимулировали профессора Дж. Поллака и сотрудников его лаборатории (университет г. Сиэтл, Вашингтон, США) изучать размер области, внутри которой жидкость, в соответствие с исходной моделью Хенникера, является структурированной.

Чаи совместно с Поллаком провели исследование эффекта выталкивания коллоидных частиц в жидкостях, сходных по свойствам с водой [29]. Во всех экспериментах была использована деионизованная вода с удельным сопротивлением 18 МОм·см, которую предварительно отфильтровывали от посторонних твердотельных частиц. Далее в эту воду добавлялись полиамид карбоксилатные, а также гидрофилизированные кварцевые микросферы с размером порядка 1 мкм. На рис. 1.5 (а) представлена фотография, полученная с помощью оптического просвечивающего микроскопа, на которой изображена область вблизи поверхности Нафiona, из которой эти микросферы выталкиваются; эта область и получила название исключенной зоны (EZ). Типичный размер EZ, зафиксированный через пять минут после введения микросфер в жидкость, равен 200 мкм.



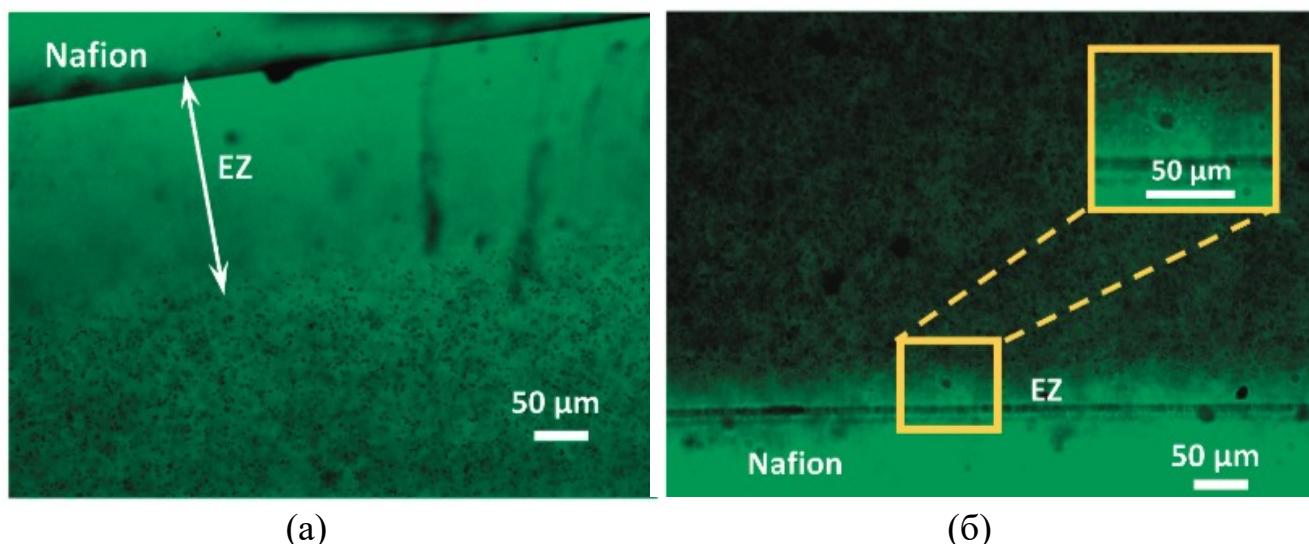


Рис. 1.5. EZ вблизи поверхности Нафiona. Расстояние от мембраны до границы микросфер составляет 200 мкм (а); EZ в случае суспензии карбоксилатных микросфер в этаноле (б) [29].

Для изучения EZ была также использована экспериментальная установка [29], в середину которой помещался скрученный в трубку образец Нафiona, после чего изучали Нафион под микроскопом. На рис. 1.5 (б) представлена EZ для этанола. Ее размер составил  $38 \pm 3.1$  мкм. Ниже представлены результаты по измерению размера EZ для различных жидкостей (см. Табл. 1.1).

Вещество	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	Метанол	Этанол	Уксусная кислота	Изопропанол	Диметилсульфоксид (ДМСО)
размер EZ, мкм	$220 \pm 17.8$	$200 \pm 20.3$	$102 \pm 8.5$	$38 \pm 2.1$	$30 \pm 4.8$	$51 \pm 3.5$	$47 \pm 6.7$

Табл. 1.1. Зависимость размера EZ для различных жидкостей [29].

В работе [23] были проведены эксперименты по изучению выталкивания коллоидных частиц, содержащих карбоксилатную группу, в воде вблизи различных гидрофильных поверхностей. Было показано, что 1-мкм микросферы с карбоксилатной группой выталкиваются на расстояние до 250 мкм со скоростью 1 мкм/с от поверхности полиакрил кислотного геля. Несмотря на то, что такой гель обладает поверхностным зарядом, аналогичные результаты были получены и с электронейтральными поверхностями. Таким образом, наличие заряда не

принципиально для образования EZ. Вблизи поверхности биологической ткани – укороченной поясничной мышцы кролика – также образовывалась EZ. Возникновение области, выталкивающей частицы, было обнаружено вблизи поверхности оптоволокон, покрытого акрилатным полимером. Соответствующие картинки приведены на рис. 1.6 (а - с).

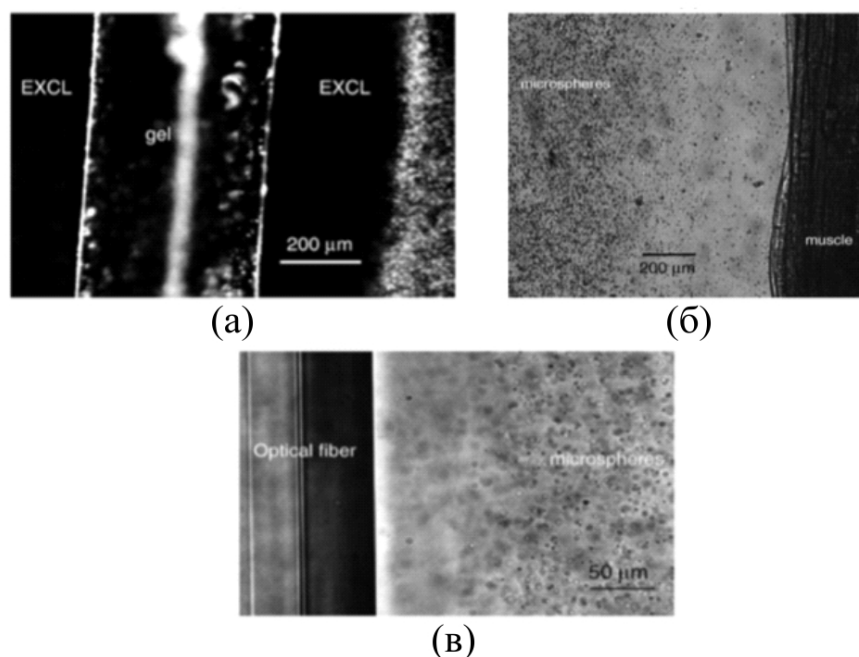


Рис. 1.6. Образование EZ в присутствии (а) полиакрилкислотного геля, (б) биологической мышечной ткани, (в) оптоволокон, покрытого акрилатным полимером [23].

Было высказано предположение, что исключенная зона образуется посредством водородной связи между молекулами воды и твердотельной поверхностью. Для проверки этой гипотезы были проведены эксперименты, в которых суспензии микросфер были исследованы в присутствии поверхностей, не образующих водородную связь с водой. Так, исключенная зона не была обнаружена для поверхности резины в воде. Так же она не была обнаружена для металлических проволок включая медь, нержавеющей сталь, золото и серебро. Таким образом, возникновение EZ является распространенным явлением вблизи погруженных в воду гидрофильных поверхностей с полимерным покрытием; Нафлон здесь не является исключением. Отметим, что во всех случаях

возникновения EZ характерной особенностью твердотельной поверхности была либо полимерная природа этой поверхности, либо наличие полимерного покрытия (например, в случае оптоволокна, см. рис. 1.6 (с)).

В присутствии мембраны из Нафиона микросферы выталкивались на расстояние 600 мкм за время, порядка 10 минут со скоростью 2 мкм/с [23]. Далее размер EZ увеличивался медленнее – на 1 мкм в пределах одного дня. В [29] проведены исследования возникновения EZ в неводных жидкостях (см. табл. 1.2). При этом в полярных жидкостях EZ возникала в течение 30 секунд после погружения и увеличивалась со временем. В диметилсульфоксиде (ДМСО), однако, скорость образования была ниже, чем в других исследованных жидкостях, см. табл. 1.1. В первые 5 минут не наблюдалось никаких изменений. Затем EZ начинала расти, достигнув 45 мкм за 10 минут, и в дальнейшем увеличиваясь до ~ 200 мкм за 20 минут. Также были проведены эксперименты по выталкиванию микросфер в зависимости от знака заряда на микросферах. Были изучены карбоксилатные и кварцевые микросферы, имеющие отрицательный заряд, а также положительно заряженные аминопластовые микросферы и электронейтральные полистирольные микросферы. Все измерения были произведены через 10-15 минут после вымачивания Нафиона в жидкости. Результаты этих измерений представлены в табл. 1.2.

Микросферы	Жидкости		
	Этанол, размер EZ, мкм	Изопропанол, размер EZ, мкм	Метанол, размер EZ, мкм
карбоксилат	$38 \pm 3.1$	$51 \pm 3.5$	$102 \pm 8.5$
полистирол	$31 \pm 4.2$	$54 \pm 4.6$	-
аминопласт	$50 \pm 2.9$	$53 \pm 3.1$	-
кварц	-	-	$107 \pm 10.2$

Табл. 1.2. Измерение EZ в различных растворах. Все измерения проведены через ~ 10 минут после погружения [29].

В соответствии с полученными данными, размер EZ не сильно зависит от заряда на микросферах. Похожие результаты были получены и в экспериментах с

водой, которые описаны в работе [23]. Несмотря на то, что существуют некоторые различия в размере EZ для микросфер из различного материала, общие результаты говорят о том, что зависимость от типа используемых микросфер не существенна. Была также проанализирована зависимость размера EZ от размера микросфер. Для карбоксилатных микросфер диаметра 1, 2 и 4.5 мкм размер EZ в этаноле был  $38 \pm 3.1$ ,  $87 \pm 10.9$ ,  $171 \pm 13.8$  мкм соответственно. Лимитирующим фактором для определения роли размера микросфер являлась сила тяжести, так как более тяжелые частицы быстрее оседали. К примеру, 4.5-мкм микросферы полностью оседали за 20 минут. Тем не менее, EZ была также обнаружена и при варьировании размера микросфер [28].

Отметим в заключение данного раздела, что автор диссертационной работы хотел бы выразить определенный скепсис по поводу результатов, представленных группой проф. Дж. Поллака по изучению Нафиона. Так, например, в цитируемых работах было исследовано возникновение исключенной зоны в изопропанол. В то же время, как показали проведенные нами исследования (см. ниже), Нафион растворяется в изопропанол. Поэтому измерения размера исключенной зоны в системе «Нафион – изопропанол», на наш взгляд, выглядят не вполне корректно.

### **1.3. Поглощательная спектроскопия Нафиона в ближнем УФ-диапазоне**

Для изучения Нафиона активно используются методы поглощательной спектроскопии. В работе [56] в экспериментах по измерению коэффициента поглощения были исследованы образцы Нафиона 117 (эквивалентный вес 1100, толщина 175 мкм) в чистой воде и водных растворах щелочных катионов включая  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$ , а также при различных температурах. При этом были обнаружены изменения в спектре поглощения Нафиона, происходящие при длительном вымачивании жидкого образца. Оказалось, что величина коэффициента поглощения уменьшается вследствие вымачивания (рис. 1.7), что

можно связать с эффективным уменьшением плотности поглощающих полимерных частиц по мере вымачивания.

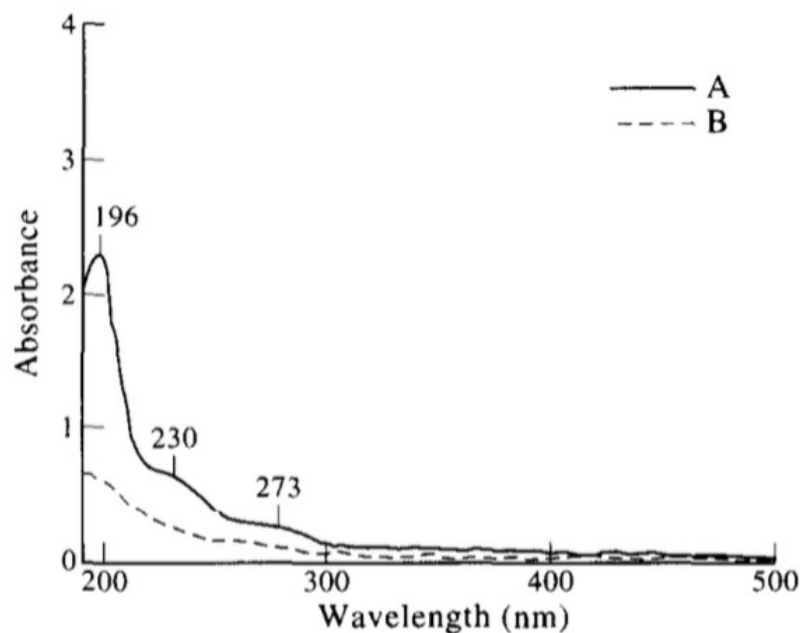


Рис. 1.7. Спектры поглощения в видимом и ультрафиолетовых диапазонах. А – сухой Нафион, В – Нафион после длительного вымачивания [56].

Поглощение проявляется на длинах волн 196, 230 и 273 нм, см. рис. 1.7. Следуя [56], поглощение на длине волны 196 нм обусловлено наличием ОН-групп. Поглощение на 230 нм обычно относится к диеновой структуре. Этот хромофор может быть образован во время реакций полимеризации и задерживаться на длительное время внутри мембраны. Поглощение на 273 нм может быть также связано с хромофором, содержащим карбонильную группу. Отметим, что поглощение на этих длинах волн не связано с наличием концевой сульфогруппы.

Спектры поглощения набухшего в воде Нафиона, в котором водород на концевой сульфогруппе был химически замещен на натрий и цезий, показаны на рис. 1.8. При вымачивании полимера происходит диссоциация концевой сульфогруппы с отрывом катиона щелочного металла и последующим уходом его в объем воды. При этом наблюдается изменение коэффициента поглощения на длине волны 196 нм в зависимости от радиуса катионов: при уменьшении радиуса уменьшается и коэффициент поглощения. Аналогичные спектры были получены

для образцов, вымоченных в разных растворах электролитов с различным временем вымачивания (24 или 72 ч).

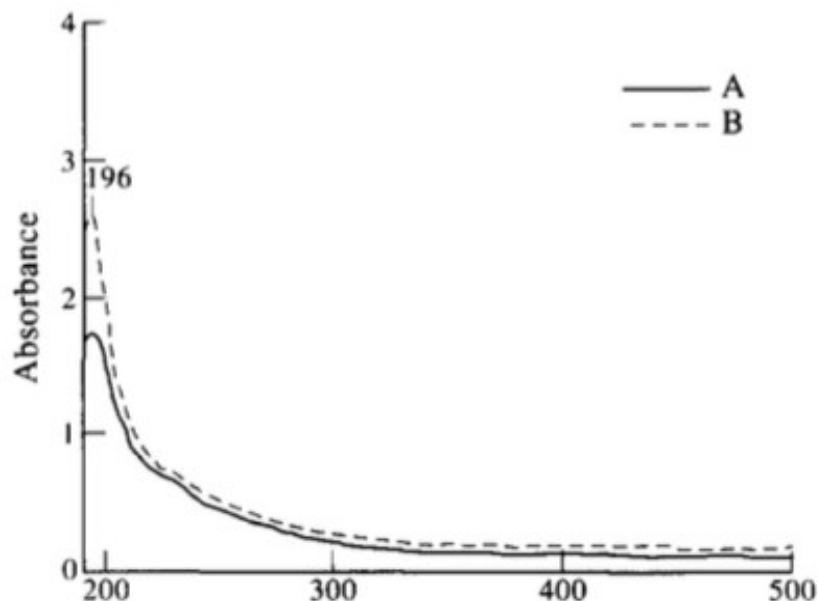


Рис. 1.8. Спектры поглощения гидратированного Nafion-Na (A) и Nafion-Cs (B) [56].

Как известно, набухший в воде Нафион проявляет кислотные свойства из-за наличия концевой сульфогруппы  $\text{HSO}_3$ , которая после диссоциации с последующим взаимодействием с водой приводит к появлению сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , т.е. жидкость вблизи поверхности Нафиона, вообще говоря, проявляет кислотные свойства. Были произведены измерения коэффициента поглощения для образцов, которые были обработаны в растворах щелочей до полной нейтрализации. В этом случае наблюдалась более существенное уменьшение коэффициента поглощения на длине волны 196 нм по сравнению с образцами, не подвергшимися нейтрализации. Отсюда был сделан вывод, что Нафион в нейтрализованных образцах содержит больший объем воды, чем в образцах без нейтрализации [57]. Именно, оказалось, что поглощение на длине волны 196 нм растет с увеличением концентрации щелочи. Авторы [57] показали, что коэффициент поглощения Нафиона на длине волны 196 нм в жидкости, нейтрализованной щелочью в присутствии ряда анионов (например,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), падает с увеличением степени гидратации этих анионов. Эти результаты могут

быть объяснены в рамках предположения, что при вымачивании происходит адсорбция анионов на поверхности мембраны, причем для анионов большего размера (таких, как  $\text{Br}^-$ ) снижается доступный объем для воды внутри мембраны.

Авторами работы [56] были также проведены исследования спектров поглощения в зависимости от температуры полимерной мембраны. Профиль спектра образца, нагретого до  $120\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 15 минут, аналогичен спектру для чистого Нафiona. При  $160\text{ }^\circ\text{C}$  и тех же 15 минутах нагрева наблюдается увеличение интенсивности для полос поглощения на 160, 230 и  $273\text{ нм}$ , а также появление новой слабой полосы на  $350\text{ нм}$  (рис. 1.9). На  $200\text{ }^\circ\text{C}$  интенсивность этих полос увеличивается для 230, 273,  $350\text{ нм}$  и, кроме того, появляется полоса на  $400\text{ нм}$ . При  $235\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается рост коэффициента поглощения во всем диапазоне.

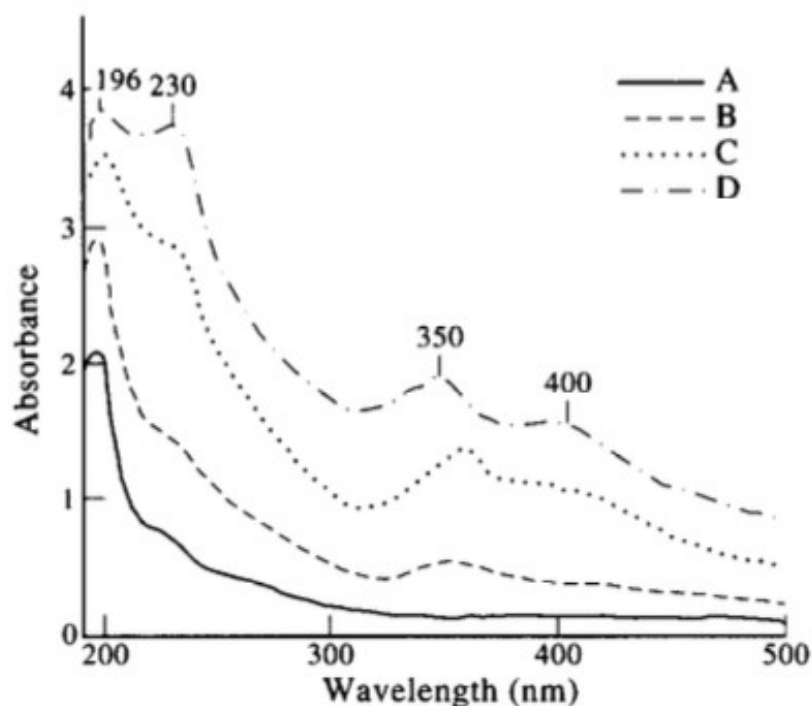


Рис. 1.9. Спектры Nafion-H при различных температурах, (A)120, (B)160, (C)200 и (D)235 [56].

Таким образом, с увеличением температуры происходит увеличение коэффициента поглощения. В [58] сообщается о структурных изменениях мембраны на более высоких температурах; при этом, очевидно, происходит

эффективное высушивание мембраны. Эти эффекты связаны со сжатием водных полостей и общей переориентацией частиц полимерной матрицы.

Отметим, что в цитированных в данном разделе работах приводятся не спектры поглощения, а спектры экстинкции; экстинкция в данном случае обусловлена поглощением и молекулярным (Релеевским) рассеянием, сечение которого  $\sim \lambda^{-4}$ . Таким образом, при уменьшении длины волны существенно возрастает вклад Релеевского рассеяния; в наших экспериментах (см. ниже) были также изучены спектральные зависимости коэффициента поглощения Нафиона, но при этом была сделана соответствующая коррекция: были разделены вклады Релеевского рассеяния и собственно поглощения.

Возвращаясь к теме исключенной зоны, в контексте изучения коэффициента поглощения Нафиона необходимо упомянуть работу Дж. Поллака [26]. Именно, в этой работе был исследован эффект поглощения излучения на длине волны  $\lambda = 270$  нм при просвечивании излучением на этой длине волны исключенной зоны параллельно поверхности находящегося в воде Нафиона; фактически, при приближении излучения к поверхности реализовалась геометрия скользящего падения на поверхность. Схема эксперимента приведена на рис. 1.10. Излучение лазерного диода на длине волны  $\lambda = 270$  нм (излучение накачки) поступало на вход щелевой диафрагмы, которая сдвигалась в сторону поверхности находящегося в кювете с водой Нафиона; ниже на графиках расстояние между диафрагмой и поверхностью Нафиона обозначено буквой  $d$ . В эксперименте измерялся коэффициент поглощения сразу за кюветой (в эксперименте было реализовано приближение ближней зоны, т.е. дифракционными эффектами можно было пренебречь), а также был изучен спектр возбуждаемой при этом флуоресценции перпендикулярно падению излучения накачки.



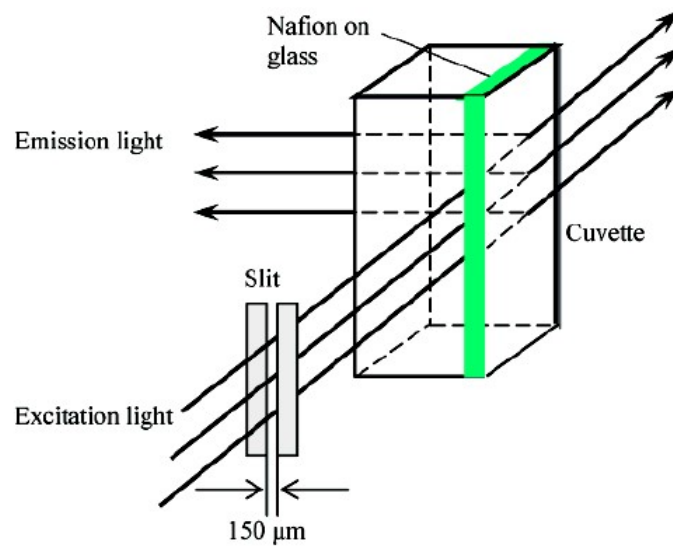


Рис. 1.10. Схема эксперимента по изучению коэффициента поглощения исключенной зоны [26]. Пояснения - в тексте.

Спектры коэффициента поглощения для различных значений расстояния  $d$  приведены на Рис. 1.11. На Рис. 1.12 приведены спектральные зависимости интенсивности флуоресценции для различных значений расстояния  $d$ .

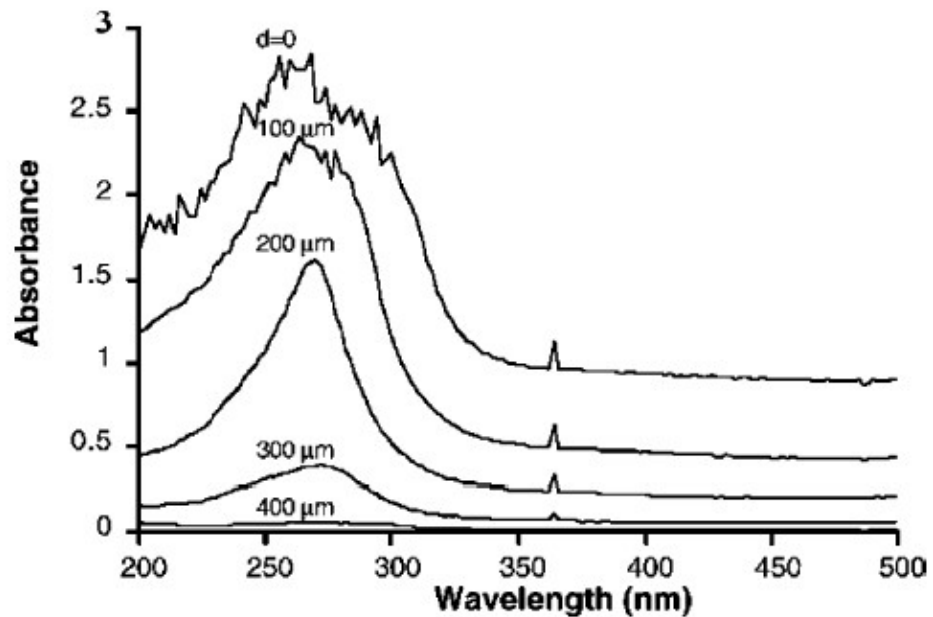


Рис. 1.11. Спектр коэффициента поглощения излучения на длине волны  $\lambda = 270$  нм для различных значений расстояния  $d$  [26].

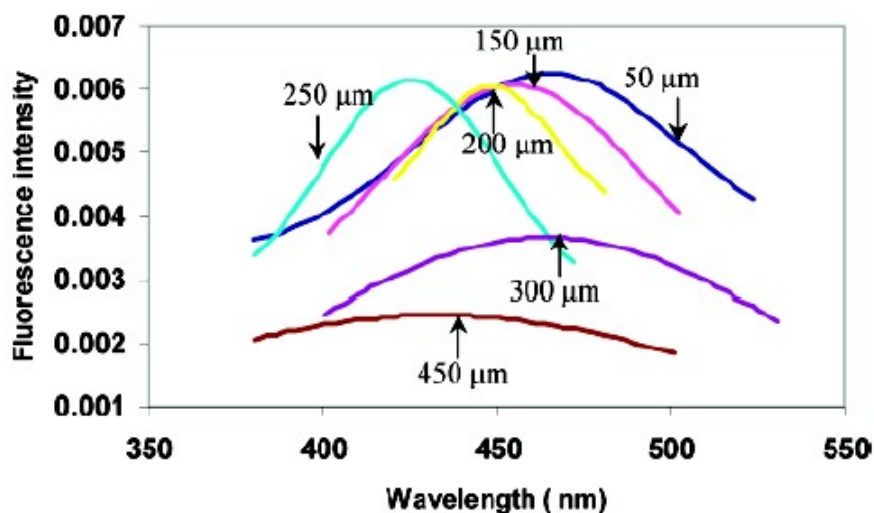


Рис. 1.12. Спектр интенсивности флуоресценции из объема исключенной зоны при накачке на длине волны  $\lambda = 270$  нм для различных значений расстояния  $d$  [26].

Как следует из приведенных графиков, коэффициент поглощения возрастает по мере уменьшения расстояния  $d$ , т.е. по мере приближения излучения накачки к поверхности Нафиона. Кроме того, перпендикулярно накачке возникает излучение флуоресценции, интенсивность и спектральные характеристики которой также контролируются величиной  $d$ . В работе [26] обнаруженный эффект связывался с особым фазовым состоянием воды в объеме исключенной зоны. Не вдаваясь в подробные комментарии этого утверждения, отметим лишь, что, следуя изложенному в этом разделе, на длине волны  $\lambda = 270$  нм реализуется один из максимумов коэффициента поглощения сухого и набухшего в воде Нафиона. Также общеизвестно (см., например, [59]), что сама вода в этой спектральной области не поглощает. Таким образом, на наш взгляд, полученный эффект следует связать с наличием частиц Нафиона в объеме исключенной зоны, причем, как следует из Рис. 1.11, эти частицы существуют в объеме воды на расстояниях  $d$  вплоть до 400 мкм. При наличии поглощения в системе возможны квантовые переходы с возникновением флуоресценции (фотолюминесценция), что также наблюдалось в экспериментах [26], см. Рис. 1.12. Таким образом, в целом не подвергая сомнению достоверность полученных в [26] экспериментальных результатов, мы возражаем против приведенной в этой

работе интерпретации этих результатов. Отметим в заключение данного раздела, что предложенная нами экспериментальная схема по люминесцентной спектроскопии для изучения сухого и набухшего в разных жидкостях Нафиона (см. ниже) имеет ряд сходств с установкой, описанной в работе [26].

#### **1.4. Исследования с помощью MPP в схеме скользящего падения и атомно-силовой микроскопии**

Химическая структура Нафиона содержит перфторированную основу (Тефлон) и сульфогруппы. Эти компоненты могут образовывать мицеллы нормального или инвертированного типа в зависимости от уровня гидратации. Было показано, что оба типа мицелл имеют двумерную морфологию, и представляют собой либо форму стержнеподобных агрегатов в жидкой фазе, либо форму вложенных водных наноканалов в полимерной матрице. Первые формы характерны для растворов Нафиона, а последние встречаются в твердом Нафине.

Гидратация Нафиона проявляет много интересных особенностей, многие из которых, по-видимому, обусловлены большими временами релаксации набухшей в воде мембраны, которая ведет себя как квазиупругое тело на временах порядка недель и месяцев. При набухании Нафион быстро достигает состояния квазиравновесного содержания воды; в этом состоянии матрица все еще способна сохранять упругие свойства несмотря на наличие водной микрофазы, которая «раздувает» матрицу. Только после более длительного набухания внутри матрицы происходят структурные перестановки, которые приближают систему к новому равновесному состоянию. В воде или насыщенном паре такое равновесное состояние, по-видимому, соответствует набору стержнеподобных мицелл. Отметим, что при нормальной температуре окружающей среды такие мицеллы возникают чрезвычайно медленно.

Как было показано выше, MPP является мощным методом, который хорошо подходит для изучения наноструктуры и морфологии тонких полимерных пленок. В работах [60 - 62] была применена методика MPP в геометрии скользящего падения рентгеновского излучения. Посредством этой методики, в частности,

была изучена ориентация мицелл на поверхности Нафiona. Оказалось, что поверхностные мицеллы Нафiona, обращенные к паровой / воздушной фазе, имеют тенденцию выстраиваться параллельно поверхности, в то время как в случае Нафiona внутри воды эти мицеллы ориентируются преимущественно перпендикулярно поверхности.

Образцы Нафiona облучались рентгеновским излучением с энергией падающего пучка 22 кэВ (длина волны  $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$ ).

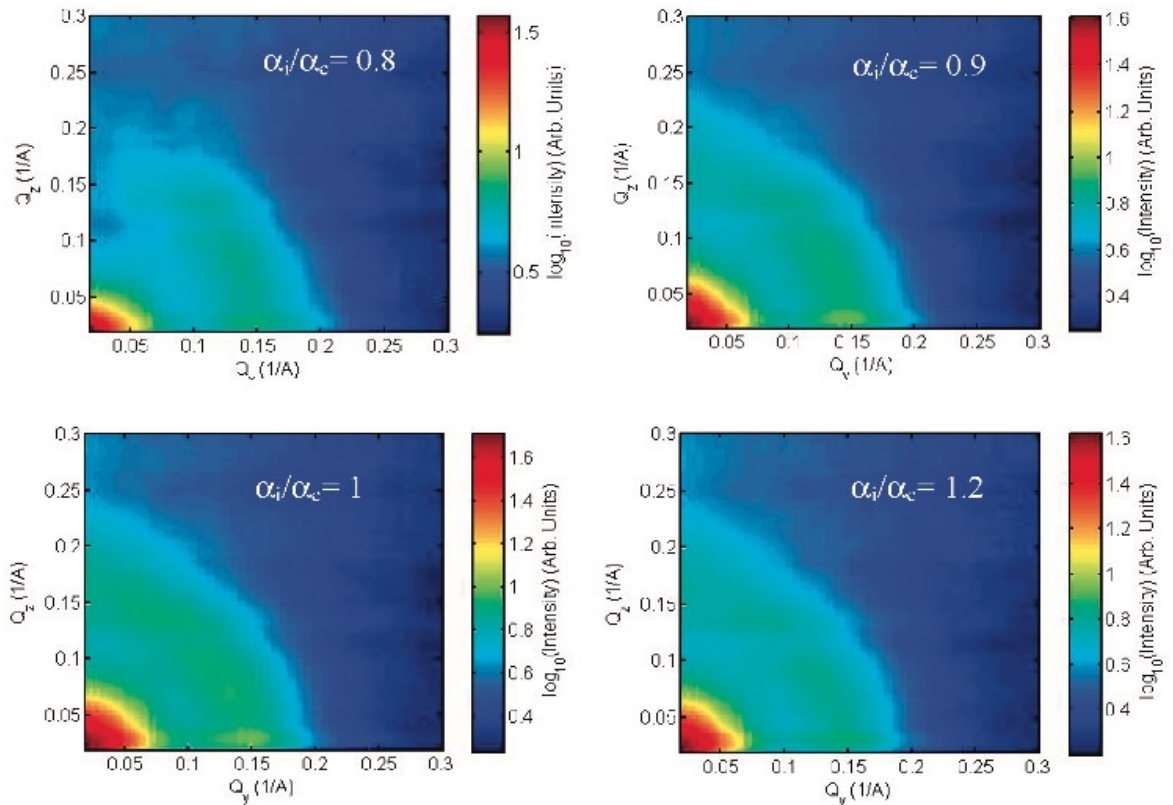


Рис. 1.13. 2D-распределение интенсивности малоуглового рассеяния

Рентгеновского излучения в схеме скользящего падения вдоль погруженной в воду поверхности Нафiona с различным значением параметра  $\alpha_i/\alpha_c$ , где  $\alpha_i$  - угол падения,  $\alpha_c$  - критический угол полного отражения [62].

Так называемое "иономерное кольцо" в спектрах, полученное в [62], см. рис. 1.13, постепенно становится изотропным с увеличением угла падения. Однако при  $\alpha_i/\alpha_c < 1$  вертикальная составляющая ( $Q_z$ ) иономерного кольца заметно ослаблена, что указывает на предпочтительную вертикальную ориентацию мицелл на по

отношению к поверхности "полимерная мембрана - вода". Это схематично изображено на рис. 1.14 (b): при набухании Нафiona в воде преобладает нормальная ориентация мицелл по отношению к поверхности.

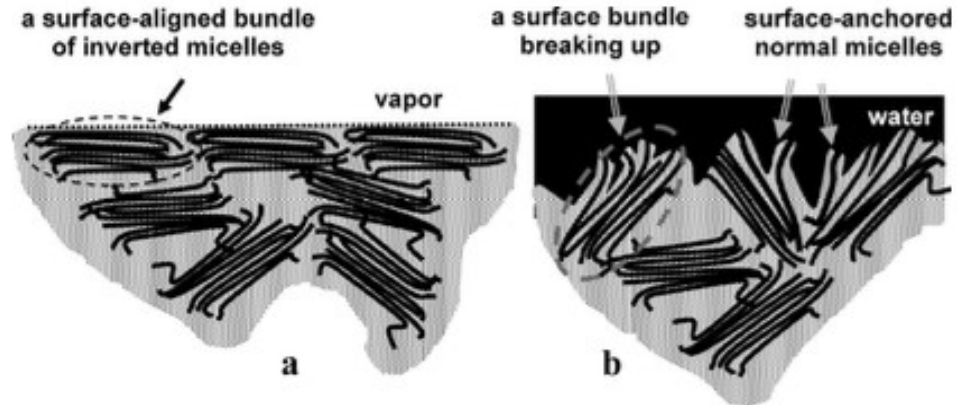


Рис. 1.14. Структура (а) поверхности раздела "Нафiон - паровая фаза" и (б) "Нафiон - вода". Схематически показана преимущественная ориентация приповерхностных мицелл вдоль поверхности в паровой фазе и поперек поверхности для воды [62].

В то же время, в случае контакта Нафiона с паровой фазой мицеллы располагаются параллельно поверхности, что приводит к увеличению иономерного пика вдоль оси  $Z$  и соответственному ослаблению по осям  $X$  и  $Y$  на докритических углах  $\alpha_i$ . Эти результаты показаны на рис. 1.15. Видно, что картина рассеяния слабо зависит от параметра  $\alpha_i/\alpha_c$  и характеризуется преимущественной ориентацией иономерного пика вдоль оси  $Z$  относительно  $X$  и  $Y$ , что указывает на то, что мицеллы в самой верхней области имеют тенденцию выравниваться параллельно поверхности и делают поверхность максимально плоской.

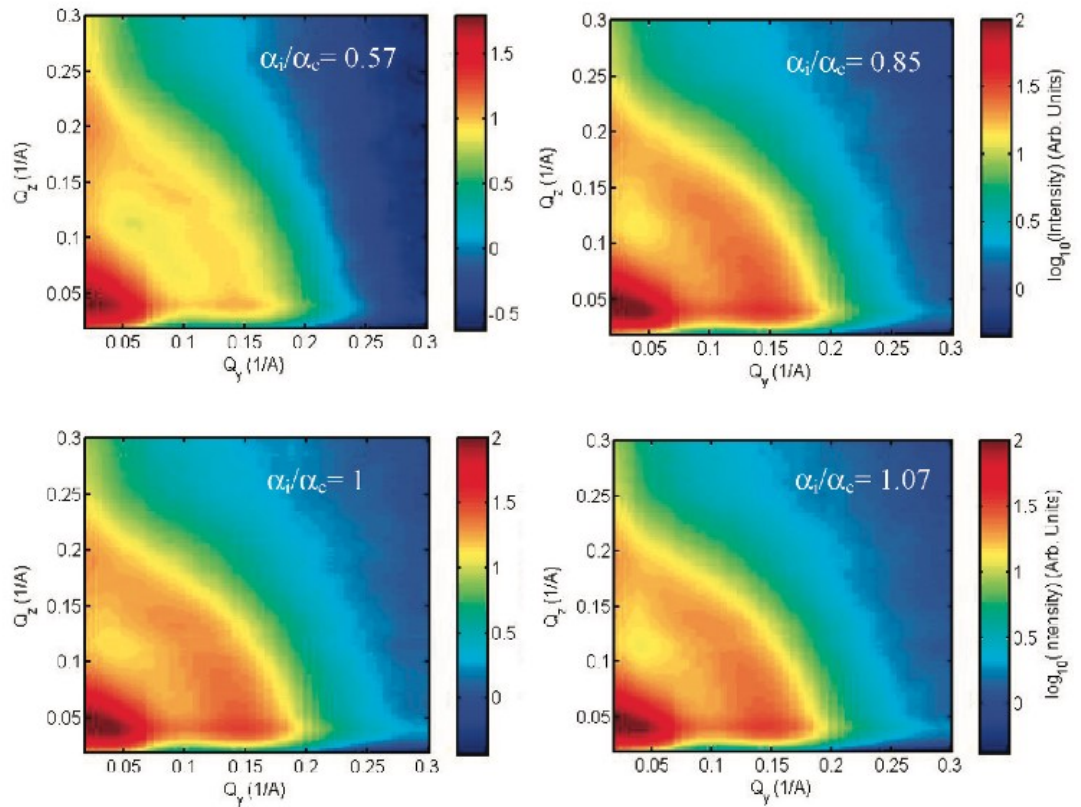


Рис. 1.15. Картина MPP в схеме скользящего падения для поверхности Нафiona на границе с воздухом / водяным паром для разных углов падения; энергия рентгеновских квантов 22 кэВ [62].

Резкое изменение, которое происходит с поверхностью Нафiona, когда она перемещается из атмосферы / паровой фазы в воду, также может быть непосредственно обнаружено с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ). Профили поверхности Нафiona в контакте с паровой фазой и в воде приведены на рис. 1.16. Заметна разница между относительно плоской поверхностью Нафiona в паровой фазе (окружающем воздухе; рис. 1.16, левая панель) и гораздо более грубой поверхностью Нафiona под водой (рис. 1.16 правая панель). На поверхности под водой образовывались небольшие неровности, что увеличивало среднеквадратичную шероховатость примерно в 5 раз по сравнению с паром.

Подводя итог данного раздела, эксперименты с MPP в схеме скользящего падения, проведенные с мембранами Нафiona, позволили сравнить поверхностную структуру Нафiona в атмосферном воздухе / парах воды и под



водой. Это сравнение на подкритических углах падения показало, что в газовой фазе мицеллы Нафиона преимущественно ориентированы параллельно поверхности, а под водой они ориентированы по нормали к поверхности, что согласуется с результатами АСМ.

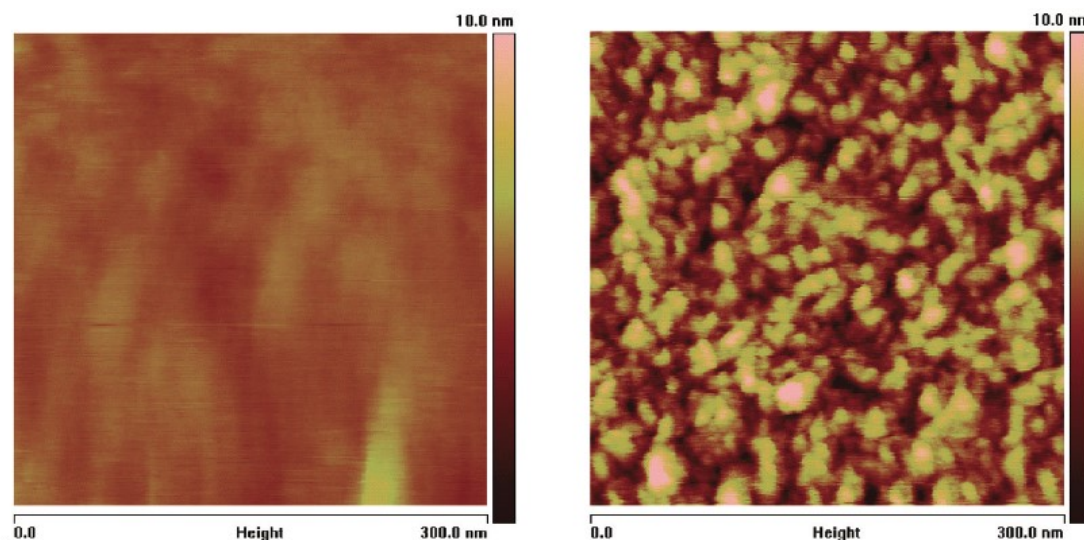


Рис. 1.16. Изображение топологии Нафиона в паровой / воздушной среде (слева), в водной среде (справа) [62].

Описанные в данном разделе результаты получают косвенные подтверждения в наших экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии, см. ниже.

В последующих главах приводятся описания методик исследования Нафиона на основе фотолюминесцентной спектроскопии и ИК Фурье-спектрометрии. Следует отметить, что в нашей работе были также использованы и другие методики, основанные на лазерной фазовой микроскопии [42, 43], а также основанные на хемилюминесценции из набухающего в воде Нафиона в поле излучения накачки на длине волны 1.33 мкм [44]. Описания этих экспериментов подробно не описаны в данной диссертации. Отметим, однако, что полученные в этих экспериментах результаты помогли автору найти наиболее оптимальные методики для исследования набухания Нафиона в воде с разным изотопическим составом.

## ГЛАВА 2

### ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НАФИОНА

#### 2.1. Эксперименты по измерению спектров поглощения Нафiona

Для изучения спектра поглощения сухого (безводного) Нафiona (DuPont, толщина образца  $d = 175$  мкм) был использован спектрофотометр Cary 100 UV-Vis (Varian Inc., Australia). Используемый спектрофотометр позволяет определить коэффициент экстинкции Нафiona в спектральном диапазоне от 190 нм до 900 нм. В таблице 2.1. приведены технические характеристики используемого спектрофотометра.

Параметр	Значение
Источник	Вольфрам-галогенная и дейтериевая лампы
Оптическая схема	Двухлучевая, монохроматор Черни-Тёрнер
Детектор	Фотоумножитель R928
Спектральный диапазон, нм	190...900
Ширина полосы, нм	0,2...4,00 с шагом 0,1
Точность длин волн, нм	$< \pm 0,02$
Воспроизводимость длин волн, нм	$< 0,008$
Макс. скорость сканирования, нм/мин	3 000
Фотометрическая точность, при 1А	$< \pm 0,003$ А
Фотометрический шум	$< 0,00003$ А
Фотометрическая стабильность, А/ч	$< 0,0003$
Фотометрический диапазон	4,0

Таблица 2.1. Технические характеристики спектрофотометра Cary 100 UV-Vis

Следует отметить, что устройство спектрофотометра позволяло изучать спектры экстинкции Нафiona, находящегося непосредственно в жидкости. Таким образом, был изучен спектр экстинкции Нафiona, набухавшего в воде,



очищенной по методике Milli-Q (удельное сопротивление жидкого образца сразу после фильтрации  $\rho = 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ , содержание дейтерия  $\sim 140 \text{ ppm}$ ), а также в протиевой (содержание дейтерия  $\sim 3 \text{ ppm}$ ) и дейтериевой (тяжелой) воде (содержание дейтерия  $\sim 10^6 \text{ ppm}$ ) в течение часа, 10 и 24 часов.

В описываемых ниже экспериментах мы фактически воспроизвели экспериментальный протокол измерений коэффициента экстинкции, описанный в работе [56]. Именно, в начале с помощью спектрофотометра Cary 100 UV-Vis был изучен спектр поглощения сухого (безводного) Нафiona (DuPont, толщина образца  $d = 175 \text{ мкм}$ ). Кроме того, был изучен спектр поглощения Нафiona, набухавшего в обычной воде, очищенной по методике Milli-Q (удельное сопротивление жидкого образца сразу после фильтрации  $\rho = 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) в течение часа, 10 и 24 часов.

На Рис. 2.1 представлены зависимости оптической плотности  $D = \ln \Phi_{\text{in}}/\Phi_{\text{out}} = \kappa(\lambda)\cdot d$ , где  $\kappa(\lambda)$  – коэффициент поглощения, для безводного Нафiona и Нафiona, который вымачивался в обычной воде; здесь  $\Phi_{\text{in}}$  и  $\Phi_{\text{out}}$  – интенсивности падающего и прошедшего через образец излучения на длине волны  $\lambda$ . Образцы безводного и вымачиваемого Нафiona содержались в одинаковых кварцевых кюветах. Для корректного сравнительного анализа приведенных графиков из кривых для набухшего в воде Нафiona вычиталась оптическая плотность образца воды для той же кюветы и оптическая плотность самой кюветы, а также вводилась поправка на отражение от безводного и набухшего в воде Нафiona.

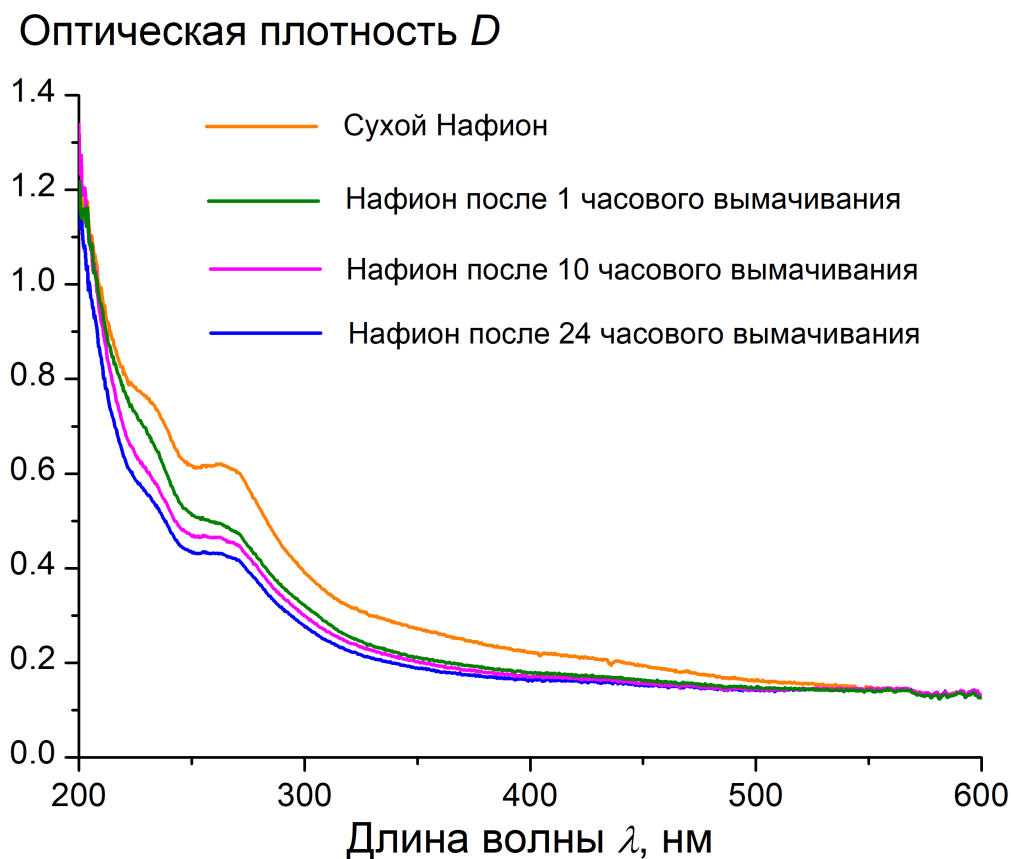


Рис. 2.1. Спектральные зависимости оптической плотности  $D(\lambda)$  сухого (сплошная кривая) и набухавшего в природной воде в течение часа (пунктирная кривая), 10 часов (штрих-пунктирная кривая) и 24 часов (штриховая кривая) Нафiona.

Как следует из графиков, поглощение полимера начинает проявляться для длин волн  $\lambda \leq 500$  нм. При этом оптическая плотность уменьшается по мере вымачивания.

При нахождении положений полос поглощения Нафiona были использованы результаты исследования [56], где говорится о существовании полос поглощения, сосредоточенных на 196, 230 и 273 нм в сухом Нафione; в [56] также было получено, что оптическая плотность Нафiona уменьшается при набухании в воде. Напомним, что согласно [57], поглощение на 196 нм связано с двойной углерод-углеродной связью; поглощение на 230 нм относится к диеновой структуре, а полоса при 273 нм относится к хромофору, содержащему карбонильную группу, полученную из радикальной группы. Напомним также, что, следуя [56] эти

полосы поглощения не связаны с наличием концевой сульфогруппы. Стоит отметить, что спектральный диапазон нашего устройства был ограничен длиной волны  $\lambda = 200$  нм, и мы не могли измерить оптическую плотность на более коротких длинах волн. В то же время «хвосты» спектральных линий из вакуумной УФ области, должны вносить вклад в результаты наших измерений. Следуя [56], основной вклад вносит полоса 196 нм. Кроме того, мы должны учитывать Рэлеевское (молекулярное) рассеяние, интенсивность которого зависит от длины волны как  $\lambda^{-4}$  и которое, таким образом, сильно возрастает при приближении к вакуумному УФ. Чтобы учесть эти вклады, представим измеренный коэффициент поглощения  $\kappa(\lambda)$ , см. Рис. 2.2, в виде

$$\kappa(\lambda) = b(\lambda) + \gamma(\lambda) + C_0, \quad (2.1)$$

где

$$b(\lambda) = \frac{\ln 10}{d} \cdot \left[ \log \frac{1}{1 - K \cdot \lambda^{-4}} \right] + \frac{C_{196}}{\alpha_{196} + (\lambda - 196)^2},$$

$$\gamma(\lambda) = \frac{C_1}{\alpha_1 + (\lambda - \lambda_1)^2} + \frac{C_2}{\alpha_2 + (\lambda - \lambda_2)^2} \quad (2.2)$$

Здесь  $\frac{\ln 10}{d} \cdot \left[ \log \frac{1}{1 - K \cdot \lambda^{-4}} \right]$  соответствует вкладу от рэлеевского рассеяния (методика коррекции оптической плотности фонового рассеяния подробно описана, например, в [63]), в то время как член  $\frac{C_{196}}{\alpha_{196} + (\lambda - 196)^2}$  подразумевает вклад от Лоренцева контура поглощения на длине волны 196 нм. Член  $\gamma(\lambda)$  является суммой Лоренцевых контуров, которые аппроксимируют коэффициент поглощения Нафиона в среднем/ближнем УФ и видимой области; этот член представляет особый интерес. Здесь  $K$ ,  $C_0$ ,  $C_{196}$ ,  $\alpha_{196}$  и  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  служили в качестве подгоночных параметрами. После нахождения этих параметров можно построить зависимость  $\kappa(\lambda)$  (см. Рис. 2.2).

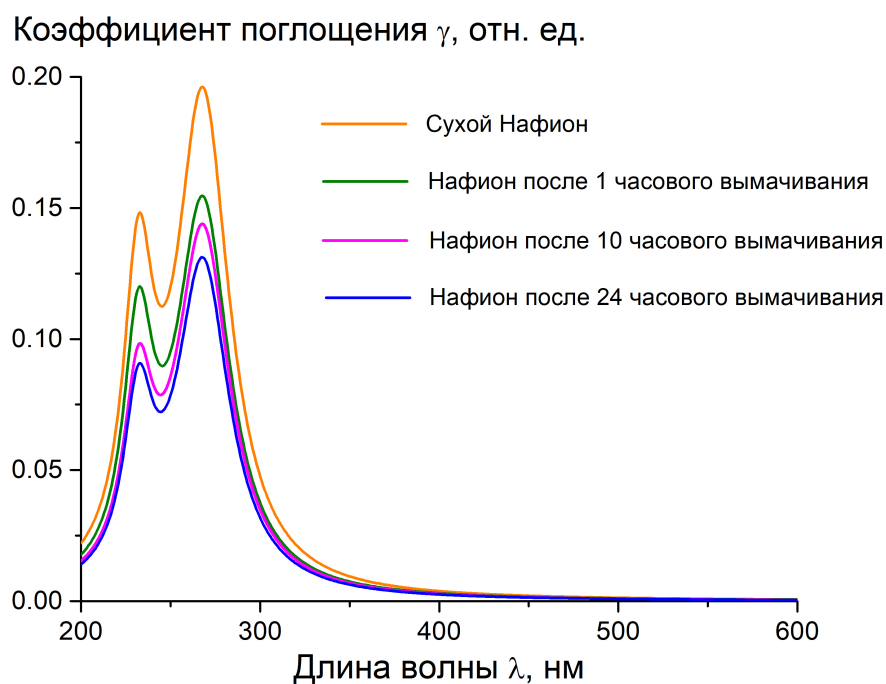


Рис. 2.2. Спектральная зависимость  $\gamma(\lambda)$  для сухого (кривая 1) и набухавшего в природной воде в течение часа (кривая 2), 10 часов (кривая 3) и 24 часов (кривая 4) Нафiona.

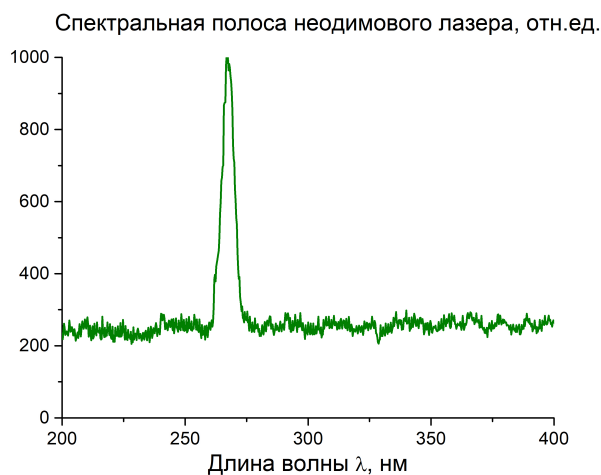
Как следует из полученных графиков, для Нафiona можно выделить две полосы поглощения, центрированных на  $\lambda_1 = 232$  и  $\lambda_2 = 268$  нм; далее по тексту «полоса- $\lambda_1$ » и «полоса- $\lambda_2$ » соответственно. Стоит отметить, что центры этих полос очень близки к тем, которые были получены в работе [56]. Видно, что коэффициент поглощения  $\gamma(\lambda)$  уменьшается по мере набухания в воде. Это, очевидно, связано с формированием пористой структуры при набухании и уменьшением объемной плотности поглощающих полимерных частиц.

## 2.2. Выбор оптимальной длины волны излучения накачки для экспериментов по фотолюминесцентной спектроскопии

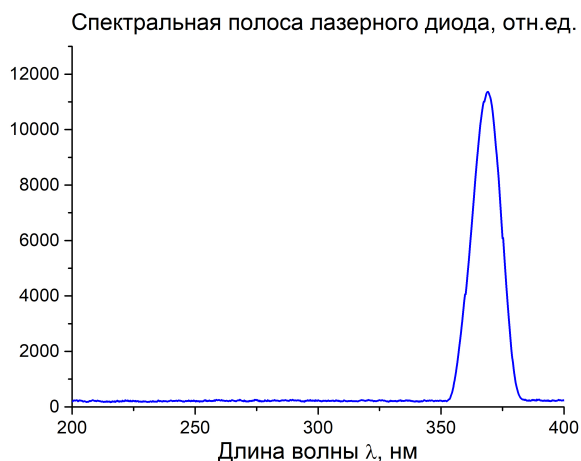
Как следует из законов взаимодействия излучения с веществом, люминесценция из Нафiona может быть возбуждена при облучении полимера на длине волны, попадающей в одну из найденных полос поглощения. Конструктивной особенностью нашей экспериментальной установки (см. ниже) является использование сделанного из кварца оптоволоконного жгута для

подведения излучения в кювету с полимерной мембраной; эксперименты проводятся в геометрии скользящего падения накачки на поверхность Нафiona. Поскольку коэффициент поглощения воды и кварца вблизи  $\lambda = 200$  нм быстро возрастает с уменьшением длины из-за близости к диапазону вакуумному УФ, использование излучения накачки, относящегося к  $\lambda_1$ -полосе не целесообразно, в то время как использование накачки из  $\lambda_2$ -полосы выглядит более предпочтительным.

Ниже описываются эксперименты по исследованию влияния длины волны излучения накачки на поведение люминесценции Нафiona. С этой целью было использовано излучение четвертой гармоники одномодового импульсно-периодического YAG:Nd<sup>3+</sup>- лазера, произведенного группой компаний "Лазер-компакт" (модель DTL-382QT,  $\lambda = 266$  нм, частота повторения импульсов 3 кГц, длительность импульса 5 нс, средняя энергия в импульсе 4 мкДж, умножение частоты производилось на кристалле ВВО). Излучение этого источника попадает в центр полосы- $\lambda_2$ ; спектральная линия этого источника приведена на Рис. 2.3 а; эта и приведенные ниже спектральные линии были получены с помощью миниспектрометра FSD-8 с оптоволоконным входом. Кроме того, было использовано непрерывное излучение лазерного диода на длине волны  $\lambda = 369$  нм, попадающей в край полосы- $\lambda_2$ ; средняя мощность 50 мВт, спектральная линия этого источника приведена на Рис. 2.3 б.



(a)



(б)

Рис. 2.3. Спектральные линии источников накачки для возбуждения люминесценции из Нафiona; (а) – накачка на длине волны  $\lambda = 266$  нм, (б) – накачка на длине волны  $\lambda = 369$  нм.

На Рис. 2.4 приведены спектральные плотности люминесценции из сухого (безводного) Нафiona, возбуждаемой на длинах волн  $\lambda = 266$  и  $369$  нм. Как следует из этих графиков, полученные для обеих длин волн зависимости вполне аналогичны; в случае накачки на длине волны  $\lambda = 266$  нм спектр люминесценции сдвинут в длинноволновую область; выяснение физической природы этого сдвига выходит за рамки данной работы. Видно также, что спектральный максимум люминесценции для обеих длин волн накачки соответствует длине волны  $\lambda = 508$  нм; очевидно, что этой же длине волны соответствует спектральный максимум сечения люминесценции  $\sigma_{lum}$ . Будем в дальнейшем изучать сигнал люминесценции на длине волны  $\lambda = 508$  нм.

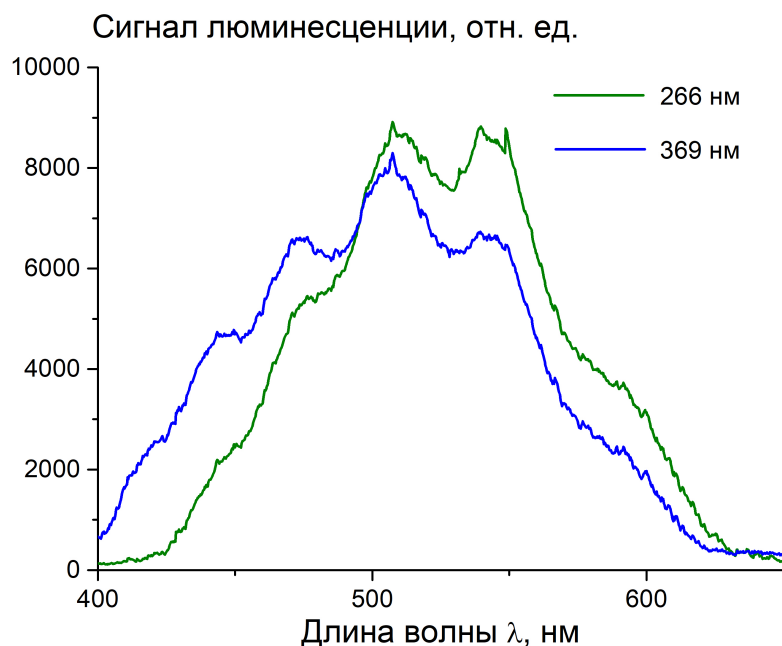


Рис. 2.4. Спектры люминесценции сухого Нафиона, облученного на длинах волн  $\lambda = 266$  нм (сплошная линия) и  $369$  нм (штриховая линия).

На Рис. 2.5 показана временная динамика интенсивности люминесценции из сухого Нафиона на длине волны  $\lambda = 508$  нм для длин волн накачки  $\lambda = 266$  и  $369$  нм. Как следует из графиков, люминесцентное состояние Нафиона со временем разрушается при облучении на длине волны  $\lambda = 266$  нм, т.е. со временем уменьшается величина  $\sigma_{lum}$ , в то время как длительное облучение на длине волны  $369$  нм к ослаблению люминесценции не приводит. Отметим, что выяснение природы деградации люминесцентного состояния при облучении на длине волны  $\lambda = 266$  нм выходит за рамки данной работы. Поскольку цель проводимых экспериментов – неразрушающая диагностика набухания Нафиона в воде, облучение на длине волны  $\lambda = 266$  нм, очевидно, для данной цели не подходит, т.е. наиболее оптимальная длина волны накачки:  $\lambda = 369$  нм. Важно отметить, что излучение на этой длине волны практически не поглощается в используемом нами кварцевом волокне и, кроме того, спектральный минимум поглощения воды также соответствует примерно  $370$  нм, см., например, [59].

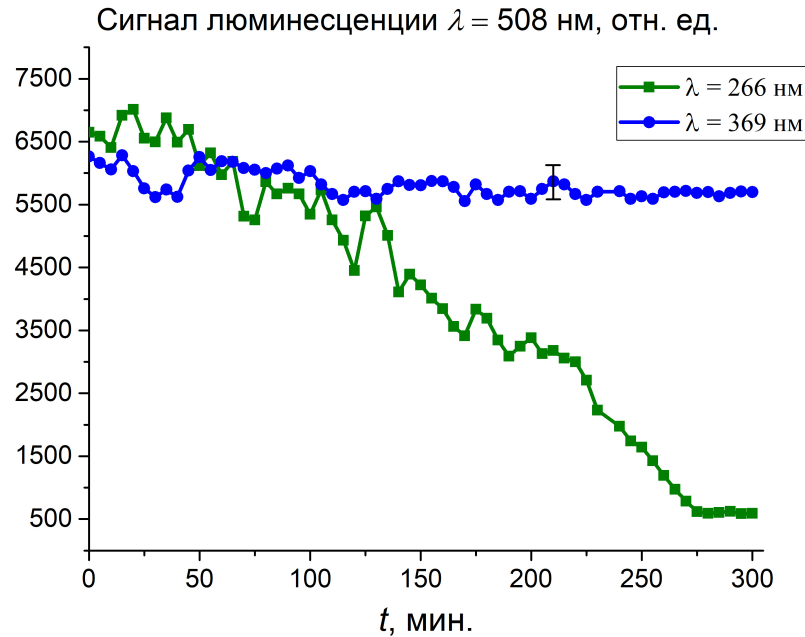


Рис. 2.5. Зависимость сигнала люминесценции  $P$  в спектральном максимуме (на длине волны  $\lambda = 508$  нм) от времени при облучении на длине волны  $\lambda = 266$  нм (штриховая линия) и на длине волны  $\lambda = 369$  нм (сплошная линия).

## 2.3. Эксперименты по фотолюминесцентной спектроскопии в геометрии скользящего падения излучения накачки

### 2.3.1. Исследуемые материалы

В экспериментах были использованы образцы обедненной дейтерием воды (DDW); содержание дейтерия на уровне 3 ppm ("Sigma Aldrich", USA). Образцы этой воды получали методом низкотемпературной вакуумной ректификации; концентрация дейтерия контролировалась на установке Liquid Water Isotope Analyzer – 24 («Los Gatos Research», USA) методом многопроходной лазерной абсорбционной спектроскопии. Кроме того, были использованы образцы деионизованной воды Milli-Q (удельное сопротивление 18 МОм·см при 25° С, содержание дейтерия 157 ppm [38], а также образцы тяжелой воды (D<sub>2</sub>O, «Cambridge Isotope laboratories», UK); содержание дейтерия 99.9 ат. %, т.е.  $\approx 1 \cdot 10^6$  ppm. Образцы воды с разным содержанием дейтерия готовили пропорциональным объемным смешиванием D<sub>2</sub>O и DDW. Были исследованы образцы с содержанием



дейтерия 3, 50, 90, 157, 300, 500,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ ,  $2.5 \cdot 10^5$ ,  $5 \cdot 10^5$ ,  $7.5 \cdot 10^5$  и  $10^6$  ppm (чистая  $D_2O$ ). В этих образцах вымачивались пластинки Нафiona (DuPont, USA; толщина пластинки  $d = 175$  мкм). Наконец, мы исследовали растворы Нафiona в изопропиловом спирте ("Sigma Aldrich", USA) и водные растворы полимера гепарина  $[C_{12}H_{19}NO_{20}S_3]_n$  ("Белмедпрепараты", Беларусь, массовое содержание 58 мг/мл) и хондроитинсульфата  $[C_{14}H_{21}NO_{15}S]_n$  ("Белмедпрепараты", Беларусь, массовое содержание 100 мг/мл).

### 2.3.2. Описание экспериментальной установки по фотолюминесцентной спектроскопии

Для проведения экспериментов по фотолюминесцентной спектроскопии Нафiona в воде был разработан и собран лабораторный макет установки по люминесцентной спектроскопии мембраны в геометрии скользящего падения, основанный на схеме регистрации пространственного распределения интенсивности фотолюминесценции вблизи поверхности полимерной мембраны [45 - 47] (Рис. 2.6).

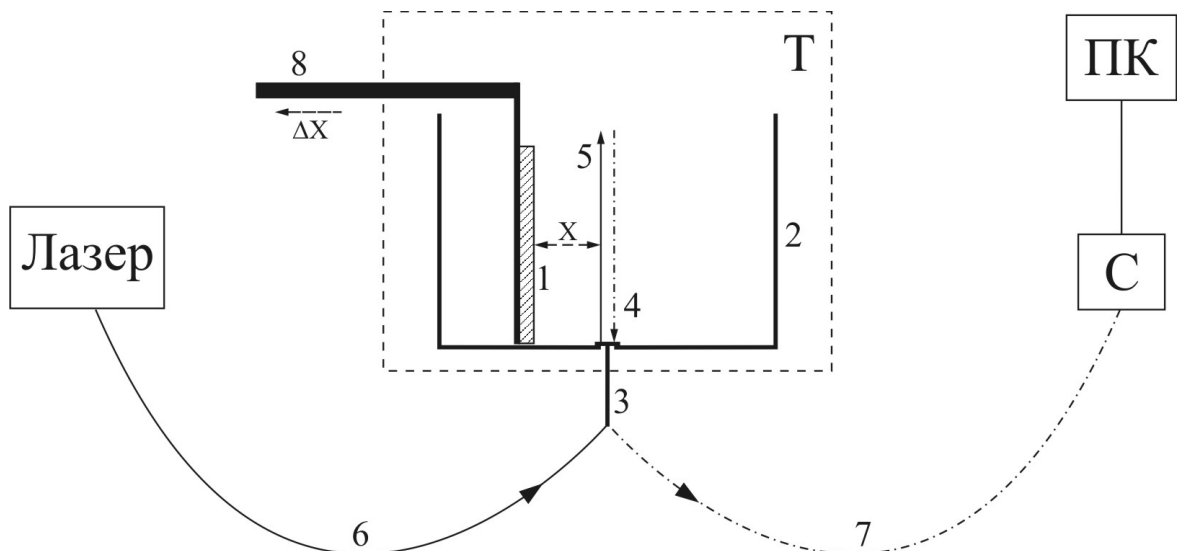


Рис. 2.6. Схема установки по люминесцентной спектроскопии на основе диодного лазера с длиной волны 369 нм. (С) спектрометр; (ПК) персональный компьютер; (Т) термостат; (1) Нафion; (2) кювета; (3) многомодовое оптическое волокно; (4) сигнал интенсивности люминесценции; (5) излучение накачки на длине волны 369 нм; (6) оптическое волокно передачи излучения накачки; (7) оптическое волокно принимаемого сигнала люминесценции; (8) Столик с микрометрической подачей.

Экспериментальная установка включает в себя непрерывный диодный лазер с длиной волны 369 нм, миниспектрометр С с волоконно-оптическим входом, спектральный диапазон которого от 240 нм до 1000 нм и разрешение  $< 2$  нм; многомодовое оптическое волокно 3 с диаметром сердцевины 50 мкм, ветвь 6 которого использовался для передачи излучение накачки 5, ветвь 7 принимала сигнал фотолюминесценции 4; персональный компьютер ПК использовался для регистрации интенсивности спектров люминесценции Нафиона и автоматизации процесса измерения динамики фотолюминесценции области вблизи Нафиона. Важным элементом установки является цилиндрическая кювета 2, изготовленная из нержавеющей стали и имеющая радиус 1 см. С целью избежания конвекционных эффектов на процесс измерения, кювета 2 была сопряжена с термостатом Т. Пластина из Нафиона 1 закреплялась на столике 8 с микрометрической горизонтальной подачей.

Рассмотрим принцип действия установки по люминесцентной спектроскопии. Зондирующее излучение лазерного диода на длине волны 369 нм заводится в оптическое волокно 6 с диаметром сердцевины 50 мкм, т.е. можно предположить, что ширина Гауссова профиля интенсивности на выходе из волокна также порядка 50 микрон. Волокно 6 имело числовую апертуру  $NA = 0.3$ , т.е. максимальный угол расходимости выходного излучения (его еще называют апертурным углом) можно оценить, как  $\alpha = \arcsin 0,3 = 17^\circ$ . Волокно 6 и идентичное ему волокно принимаемого сигнала фотолюминесценции 7, заведены оптоволоконным жгутом 3 в отверстие в центре дна цилиндрической кюветы, таким образом оптическая ось системы совпадает с осью кюветы. Квадратная пластинка Нафиона (1) высотой  $h = 4$  мм и толщиной  $d = 175$  мкм закреплялась параллельно оптической оси, т.е. эксперимент проводился в геометрии скользящего падения. Выход волокна (6) был на уровне нижней границы пластинки Нафиона. Когда мы исследовали образцы сухого Нафиона, кювета была пуста, в то время как при исследовании образцов набухшего в воде Нафиона кювета заполнялась водой. Отметим, что в экспериментах с набухшим Нафионом было очень важно избежать засветки пластинки Нафиона бликом отраженного от

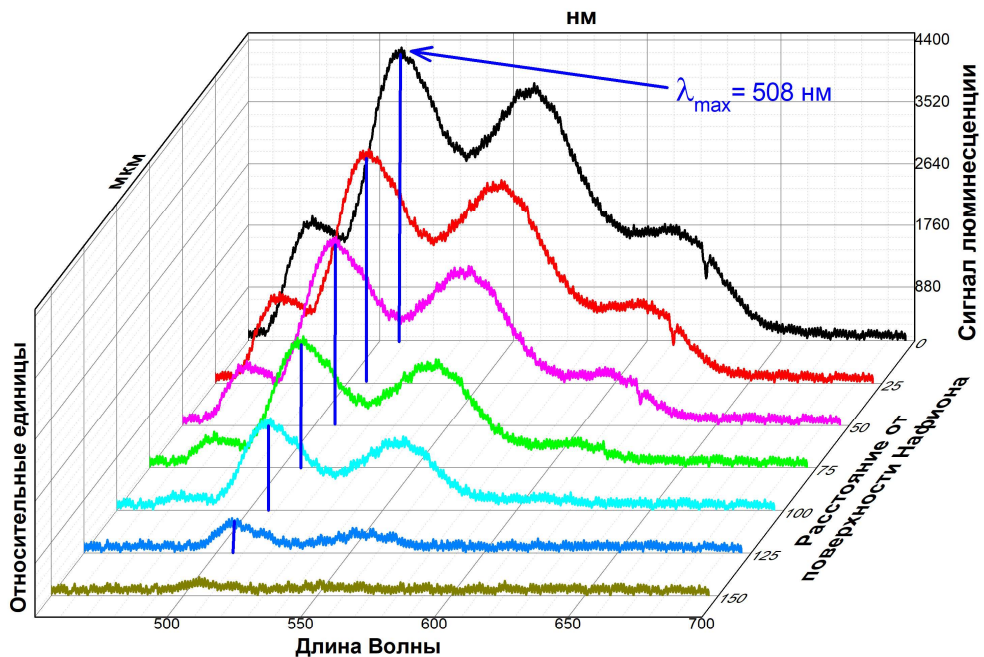
поверхности воды зондирующего излучения. Для этого оптическая ось системы была повернута на угол  $\alpha > 17^\circ$  относительно горизонтальной плоскости, т.е. все зондирующее излучение, падающее из объема воды на ее поверхность, отражалось в противоположном (по отношению к поверхности Нафиона) направлении. Излучение на длине волны 369 нм вызывало люминесценцию Нафиона в спектральном диапазоне от 460 до 650 нм. Это излучение принималось многомодовым оптическим волокном 7, имеющим те же характеристики, что и волокно 6, а затем поступало на вход спектрометра С. При этом очень важно, что диффузное рассеяние люминесценции на стенках кюветы приводит к эффективному росту излучающего объема, то есть к увеличению сигнала в приемном волокне 7. Специально проверялось, что в отсутствие нафиона люминесценция из воды в указанном спектральном диапазоне отсутствует.

Пластинка Нафиона закреплялась на столике 8 с микрометрической горизонтальной подачей (полный оборот микрометрического винта соответствовал шагу 25 микрон). При этом особое внимание уделялось устранению складок на поверхности пластины; важно было убедиться, что эта поверхность – гладкая, и ориентирована параллельно оптической оси. Микрометрический винт вращался в одном направлении во избежание гистерезиса пружины, и пластинка все время отодвигалась от оптической оси. Были исследовали спектр люминесценции сухого и набухшего в воде с различным содержанием нафиона в функции расстояния  $X$  между оптической осью и поверхностью нафиона 1; эта поверхность принималась за начало координат. Максимальный сигнал люминесценции соответствовал ситуации, когда оптическая ось проходит по поверхности нафиона 1, т.е. пластинка расположена в точности над выходным отверстием оптоволоконного жгута 3, а координата  $X = 0$ .

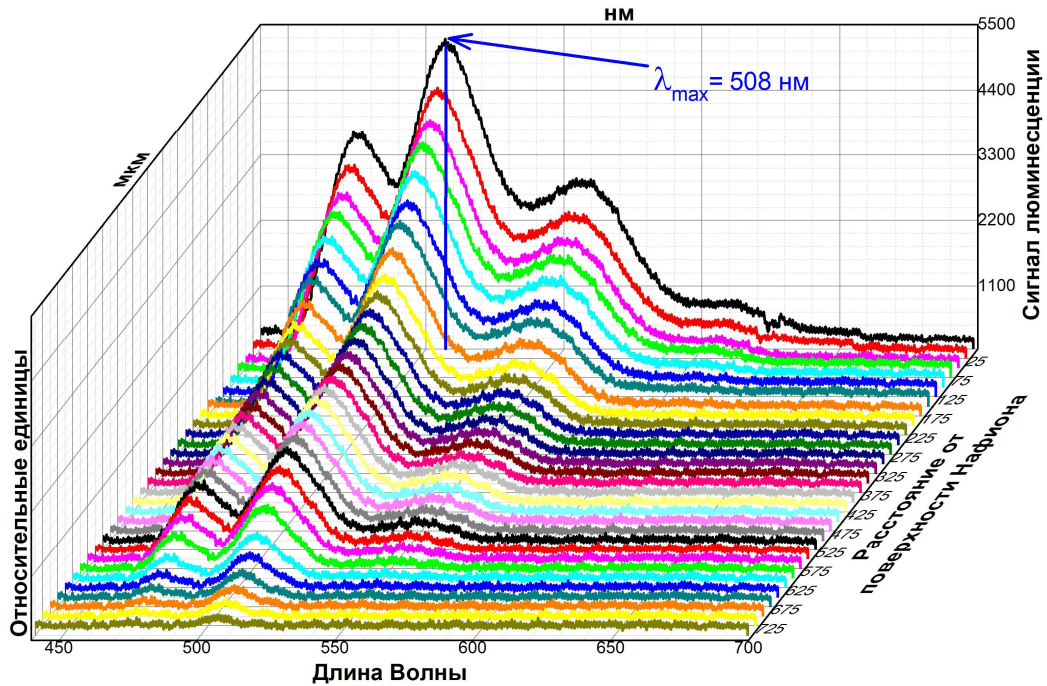
Кроме того, на данной установке проводились эксперименты по изучению временной динамики фотолюминесценции нафиона. В этом случае пластинка не смещалась относительно оптической оси (координата соответствовала  $X = 0$ ). Исследовалась зависимость интенсивности фотолюминесценции мембраны от

времени набухания в воде с различным содержанием дейтерия. Так как высота пластины вдоль оптической оси  $h = 4$  мм, а максимальный угол расходимости зондирующего излучения  $\alpha = 17^\circ$ , радиус светового конуса на высоте  $h$  выражается как  $X_0 = h \operatorname{tg} \alpha = 1200$  микрон. Величина  $X_0$  - это максимальное расстояние между оптической осью и поверхностью нафiona, в пределах которого зондирующее излучение еще может возбудить люминесценцию. Можно сказать, что в экспериментах с сухим нафионом мы фактически определяем погрешность эксперимента, которая в основном определяется расходимостью зондирующего пучка, неровностями поверхности пластинки и тем, что эта поверхность не строго параллельна оптической оси.

На рисунке 2.7 приведены спектры сухого и набухшего в воде нафiona в функции расстояния  $X$  между оптической осью и поверхностью мембраны. На обоих графиках самая верхняя спектрограмма соответствует ситуации, когда оптическая ось проходит по поверхности нафiona, т.е.  $X = 0$ . Каждая последующая спектрограмма снимается после сдвига пластинки нафiona на расстоянии  $\Delta X = 25$  мкм от оптической оси.



(a)



(б)

Рис. 2.7. Спектры фотолюминесценции сухого (а) и набухшего в воде (б) Нафиона в функции расстояния  $X$  между оптической осью и поверхностью Нафиона.

Как следует из графиков, спектры люминесценции сухого (а) и набухшего в воде (б) Нафиона идентичны.

Максимальная интенсивность фотолюминесценции в обоих случаях соответствует длине волны  $\lambda = 508$  нм. На Рис. 2.8 показан пример зависимость интенсивности люминесценции  $P(X)|_{\lambda=508 \text{ нм}}$  для сухого и набухшего в воде Нафиона соответственно. Как видно из Рис 2.8, в случае сухого Нафиона люминесценция полностью исчезает на расстоянии  $X_1 \approx 125$  микрон, а в случае набухшего нафиона люминесценция исчезает при  $X_2 \approx 750$  микрон,  $X_{1,2} < X_0 = 1200$  микрон, т.е. величины  $X_1$  и  $X_2$  лежат в пределах максимального расстояния между оптической осью и поверхностью Нафиона, когда люминесценцию все еще можно возбудить.

Отметим в заключение данного раздела, что традиционные методики возбуждения фотолюминесценции предполагают облучение образца в геометрии

нормального падения с последующим спектральным анализом сигнала люминесценции, см., например, [64] эти методики успешно работают в том случае, когда нужно получить локальные (точечные) характеристики изучаемого объекта. В нашем случае интерес представляют интегральные характеристики люминесцирующей среды; сигнал люминесценции "снимается" не локально, а из всей приповерхностной области исследуемого образца. При этом в предложенной нами схеме возбуждения фотолюминесценции реализуется выигрыш по интенсивности полезного сигнала. Действительно, уровень этого сигнала определяется высотой пластинки Нафiona и высотой цилиндрической кюветы; эти величины в принципе могут быть достаточно протяженными. Выигрыш обусловлен эффективным отражением излучения люминесценции от стенок кюветы с последующей концентрацией вдоль оптической оси.

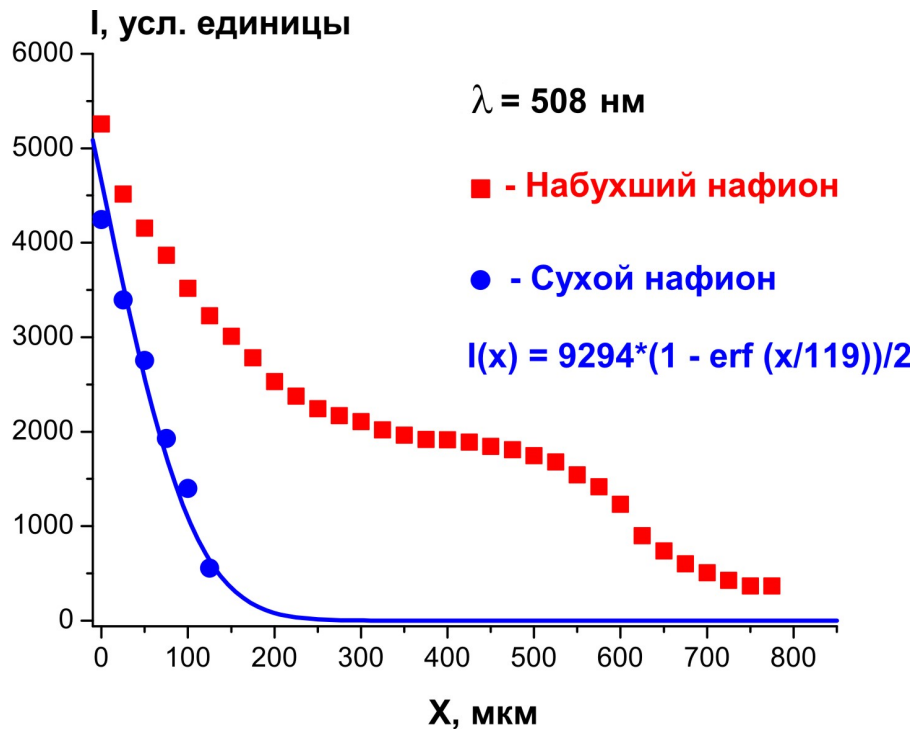


Рис. 2.8. Интенсивность люминесценции  $P(X)$  (в условных единицах) для сухого (кружки) и набухшего в обычной (природной) воде с содержанием дейтерия  $C = 157$  ppm (квадраты) Нафiona на длине волны 508 нм. Сплошная кривая – результат теоретической аппроксимации экспериментальных точек для сухого Нафiona.

### 2.3.3. Выяснение физической природы люминесценции из Нафиона при оптической накачке в ближнем УФ-диапазоне

Атомный состав Нафиона определяют тетрафторэтиленовая (тефлонная) основа, образованная перфторвиниловой эфирной группой, и «подшитая» к ней сульфогруппа  $\text{SO}_3\text{H}$ . Наши предварительные спектроскопические наблюдения показали, что при облучении Тефлона излучением накачкой на длине волны  $\lambda = 369$  нм люминесценции не возникает во всем исследуемом спектральном диапазоне. Естественно поэтому предположить, что роль люминесцентных центров в нафионе играют именно сульфогруппы.

Для проверки этого предположения был проведен ряд экспериментов, в которых была исследована люминесценция из водных растворов гепарина  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_{20}\text{S}_3$  и хондроитинсульфата  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_{15}\text{S}$ , а также из раствора Нафиона в изопропаноле [48]. Необходимость экспериментов с водными растворами гепарина и хондроитинсульфата обусловлена тем, что эти вещества, как и Нафион, содержат сульфогруппу  $\text{SO}_3\text{H}$ . В случае Нафиона концевая сульфогруппа связана с перфторвиниловой эфирной группой, которая является основой Тефлона. При облучении Тефлона на длине волны  $\lambda = 369$  нм люминесценция отсутствовала, т.е. естественно связать люминесценцию с сульфогруппой. В этих экспериментах мы растворяли Нафион в изопропаноле: пластинка Нафиона с размером  $6 \text{ см}^2$  и толщиной  $175 \text{ мкм}$  вымачивалась в изопропанолу в течение 22 часов, что приводило к частичному растворению Нафиона. Затем остатки пластинки Нафиона удалялись из жидкости, и мы изучали люминесценцию из однородного раствора, спектр которой представлен на Рис. 2.9; на этом же рисунке представлены спектры люминесценции водного раствора гепарина и хондроитинсульфата. Следует отметить, что люминесценция из воды и изопропилового спирта при облучении на длине волны  $\lambda = 369$  нм отсутствует.

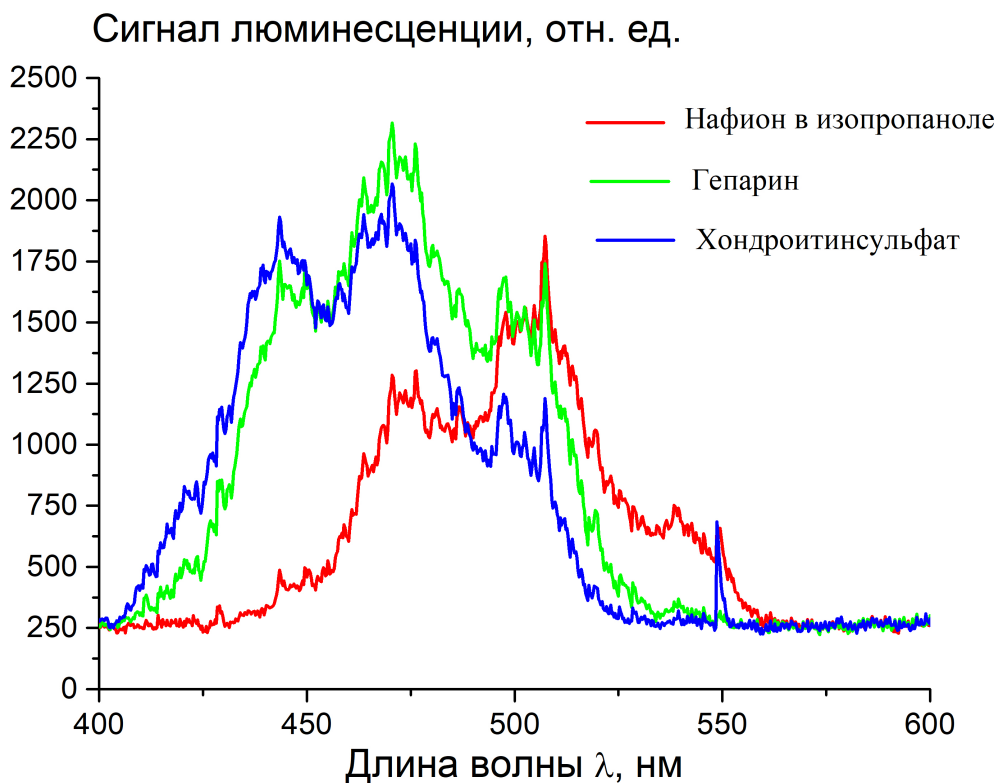


Рис. 2.9. Спектральные интенсивности люминесценции раствора Нафийона в изопропанолe (линия 1), водного раствора гепарина (линия 2) и водного раствора хондроитинсульфата (линия 3) при накачке на длине волны  $\lambda = 369$  нм.

Как следует из Рис. 2.9, спектральные плотности растворов Нафийона, гепарина и хондроитинсульфата полностью идентичны по своей форме, но спектр раствора Нафийона сдвинут в длинноволновую область благодаря смещению электронной плотности сульфогруппы во фторуглеродную цепь; это приводит к появлению дипольной структуры и Штарковского сдвига. Мы считаем, что качественное сходство спектров является доказательством того факта, что во всех трех образцах центрами люминесценции служит сульфогруппа  $\text{SO}_3\text{H}$ .

Рис. 2.10 иллюстрирует зависимость сигнала люминесценции  $P$  от длины волны  $\lambda = 508$  нм (спектральный максимум) от содержания Нафийона в растворе изопропанолa; нулевая абсцисса соответствует чистому изопропанолу. Заметим, что концентрация раствора в данном случае нам не известна; мы считаем (условно), что сразу после удаления пластинки Нафийона из раствора концентрация равна 100 произв. ед. Далее раствор разбавлялся по объему



изопропиловым спиртом для уменьшения концентрации Нафиона; нулевое значение на оси абсцисс соответствует чистому изопропиловому спирту. В предположении  $\sigma_{lum} = const$  график на Рис. 2.10 описывается формулой

$$P = A + k \cdot I_{pump} \sigma_{lum} \cdot n_{Naf} V, \quad (2.1)$$

где  $I_{pump}$  – интенсивность накачки,  $n_{Naf}$  – объемная плотность центров люминесценции. Величина  $A = 20 - 270$  произв. ед. соответствует спектральной плотности шума миниспектрометра (этот шум, возможно, включает фоновую засветку),  $k$  – передаточный коэффициент установки,  $V$  – объем люминесценции. Произведение  $I_{pump} \sigma_{lum} \cdot n_{Naf} V \equiv W$  имеет смысл мощности люминесценции, выделенной на длине волны  $\lambda = 508$  нм, в то время как измеренный в эксперименте сигнал люминесценции  $P$  соответствует спектральной плотности люминесценции на этой же длине волны, умноженной на площадь сечения приемного оптического волокна. Входящие в формулу (2.1) константы преобразования учитываются множителем  $k$ , для которого выполнено условие

$$k = \begin{cases} k_0 = const, W > W_{thr} \\ 0, W \leq W_{thr} \end{cases}, \quad (2.2)$$

где  $W_{thr}$  соответствует пороговой (по обнаружению) мощности люминесценции. Ясно, что  $W_{thr} \sim (n_{Naf})_{thr}$ , где  $(n_{Naf})_{thr}$  – пороговое значение плотности центров люминесценции. При этом зависимость на прямолинейном участке данного графика аппроксимируется формулой

$$P = -237 + 16 \cdot n_{Naf}. \quad (2.3)$$

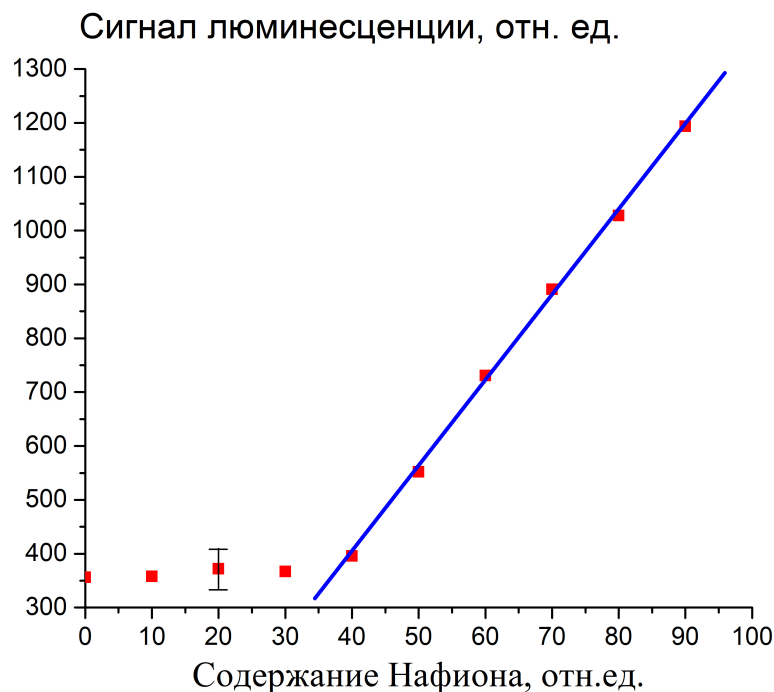


Рис. 2.10. Зависимость сигнала люминесценции от содержания Нафиона в растворе изопропилового спирта.

Как будет показано ниже, величина измеряемого сигнала  $P$  уменьшается при набухании Нафиона в воде с различным содержанием дейтерия. Это может происходить вследствие изотопического тушения люминесценции, т.е. уменьшения  $\sigma_{lum}$ , а также за счет уменьшения объемной плотности сульфогрупп  $n_{Naf}$ . Для того, чтобы оценить вклады тушения люминесценции и уменьшения объемной плотности люминесцирующих центров, был поставлен следующий эксперимент. Люминесценция из раствора Нафиона в изопропиловом спирте была исследована при разведении образца по объему обедненной дейтерием водой (содержание дейтерия  $C = 3$  ppm), а также природной водой ( $C = 157$  ppm) и тяжелой водой ( $C = 10^6$  ppm). Полученные результаты представлены на Рис. 2.11; вдоль оси абсцисс отложено объемное содержание изопропилового спирта, а нулевая абсцисса соответствует чистой воде. Как следует из графиков, с высокой точностью поведение сигнала люминесценции  $P$  одинаково для всех жидкостей, т.е. отсутствуют эффекты тушения люминесценции. Подводя итог данному разделу, фотолюминесценция из Нафиона обусловлена наличием концевых сульфогрупп на полимерных волокнах, т.е., измеряя сигнал люминесценции, мы,

в соответствии с формулой (2.1), фактически измеряем объемную плотность самих частиц Нафiona.

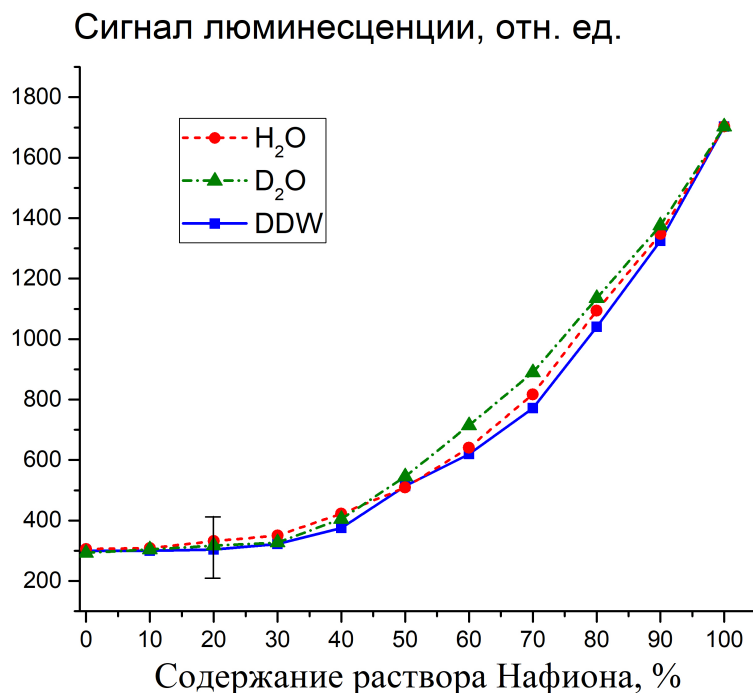


Рис. 2.11. Сигнал люминесценции  $P$  при разведении раствора Нафiona в изопропиловом спирте облепченной водой (DDW, сплошная кривая), природной водой (H<sub>2</sub>O, штриховая линия) и тяжелой водой (D<sub>2</sub>O, штрих-пунктирная линия).

### 2.3.4. Протоколы проведения экспериментов

Эксперименты по изучению люминесценции Нафiona проводились по двум альтернативным протоколам. В первом протоколе пластинка Нафiona размещалась в пустой кювете таким образом, что излучение накачки (оптическая ось) было направлено вдоль поверхности Нафiona в схеме скользящего падения, и затем в кювету заливалась жидкость; момент заливки соответствовал началу отсчета времени. В эксперименте по этому протоколу сигнал люминесценции  $P$  измерялся в функции времени  $t$  вымачивания Нафiona. Второй экспериментальный протокол включал вымачивание Нафiona в кювете с водой при разных концентрациях дейтерия в течение 30 минут (выбор именно такого времени вымачивания будет обосновано ниже). В экспериментах по этому протоколу пластинка Нафiona помещалась в кювету с жидкостью таким образом,

что излучение накачки облучало поверхность в геометрии скользящего падения, и после 30-минутного вымачивания пластинка отодвигалась от оптической оси с шагом 25 мкм с помощью шагового двигателя; необходимое число шагов определялось спаданием уровня люминесценции до нуля. Таким образом, в этом эксперименте сигнал люминесценции  $P$  был исследован как функция расстояния  $x$  между поверхностью Нафиона и оптической осью; время единичного измерения было порядка нескольких секунд. На Рис. 2.6 представлена схема экспериментов именно по этому протоколу.

Во втором протоколе необходимо учитывать пространственные профили интенсивности накачки  $I_{pump}(x)$  и пространственного распределения объемной плотности частиц Нафиона  $n_{Naf}(x)$ , т.е. уравнение (2.1) должно быть переписано в виде

$$P(x) = A + \int_{-\infty}^{\infty} G(x - x_1) \cdot n_{Naf}(x_1) dx_1, \quad (2.4)$$

где симметричное ядро этого интегрального уравнения  $G(x - x_1)$  является аппаратной функцией экспериментальной установки по этому протоколу; все размерные постоянные множители в формуле (2.1) входят в ядро  $G(x - x_1)$ . Наша цель – получить явное выражение для  $G(x - x_1)$ , и затем найти распределения  $n_{Naf}(x)$  при вымачивании Нафиона в воде с разным содержанием дейтерия.

Пример решения уравнения (2.4) для сухого Нафиона приведен на Рис. 2.12; значение  $x = 0$  соответствует границе сухого Нафиона. В этом случае распределение  $n_{Naf}(x)$  можно аппроксимировать двумя функциями Хевисайда  $\theta(x)$  в виде

$$n_{Naf}(x) = n_0 \cdot [\theta(x + d) - \theta(x)], \quad (2.5)$$

где  $d = 175$  мкм – толщина пластинки Нафиона,  $n_0$  – размерная константа. Полагая, что излучение накачки на выходе из волокна испытывает расходимость, и профиль  $I_{pump}(x)$  описывается Гауссовой функцией, естественно искать функцию

$G(x)$  в виде  $G(x) = G_0 \exp\left[-\frac{x^2}{2a^2}\right]$ , где  $G_0$  – еще одна размерная константа, а параметр  $a$  – искомая ширина Гауссова профиля.

Правая часть уравнения (2.4) может быть представлена в виде

$$P(x) = A + G_0 n_0 \frac{a\sqrt{\pi}}{2} \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{x+d}{\sqrt{2a^2}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{2a^2}}\right) \right]; \quad (2.6)$$

здесь второе слагаемое представляет собой интегральную свертку функций Гаусса и Хевисайда. Минимизируя функционал невязки между теоретической кривой  $P(x)$  и экспериментальными точками (см. Рис. 2.12), мы получаем  $a = 84$  мкм, что очень близко к диаметру сердцевины оптоволокна ( $\varnothing = 100$  мкм);  $G_0 B a = G_0 V a = 7.56 \cdot 10^3$  произв. ед., и  $A = 124$  произв. ед. Отметим, что величина  $n_{Naf}(x)$  измеряется в нормированных единицах (норм. ед.); полученные в произвольных единицах значения нормированы на площадь под кривой  $n_{Naf}(x)$ . Заметим также, что величина  $A = 124$  произв. ед. примерно соответствует спектральной плотности шума измерительной установки в диапазоне 380 – 620 нм.

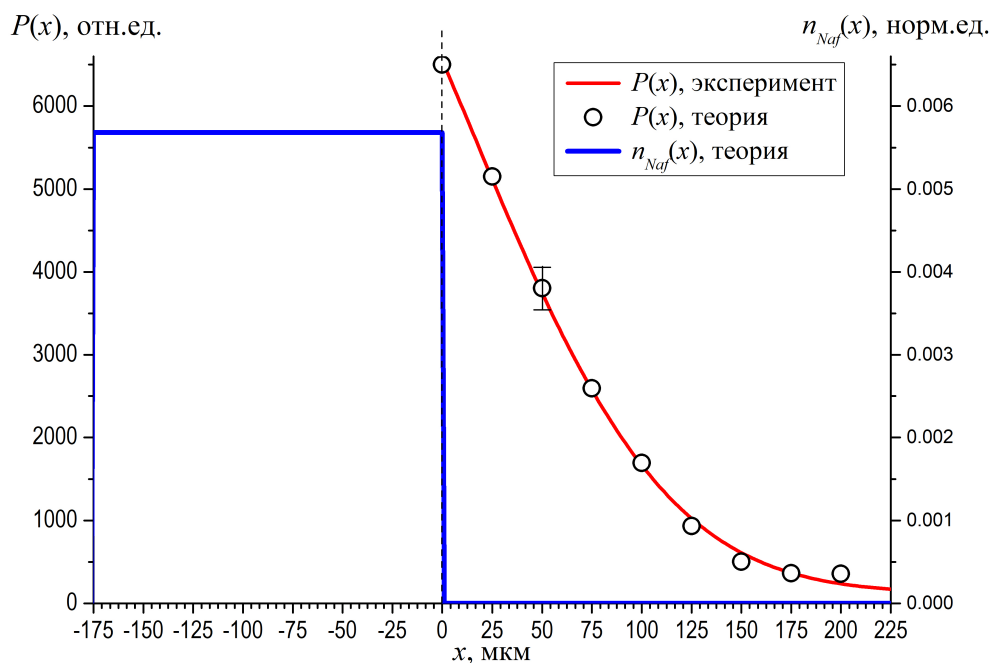


Рис. 2.12. Зависимость сигнала люминесценции  $P(x)$  для сухого Нафiona. Кружки – экспериментальные точки, сплошная кривая – теоретическая аппроксимация

экспериментальной зависимости, штриховая линия – нормированное распределение  $n_{Na}(x)$ .

При погружении пластинки Нафиона в воду расходимость пучка накачки уменьшается по сравнению с расходимостью в воздухе в соответствии с формулой  $NA = m \cdot \sin \alpha$ , где  $NA = 0.3$  - числовая апертура используемого нами оптического волокна, оптоволокна,  $m$  - коэффициент преломления среды, в которую попадает выходящее из волокна излучение,  $\alpha$  - угол расходимости. Поскольку коэффициент преломления в воде выше, чем в атмосферном воздухе, ширина  $a_w$  Гауссовой функций в воде связана с шириной  $a = 84$  мкм этой функции в атмосферном воздухе формулой  $a_w = a(\tan \alpha_w / \tan \alpha)$ , где  $\alpha = \arcsin(NA)$ ,  $\alpha_w = \arcsin(NA/m_w)$ ,  $m_w = 1.33$  - коэффициент преломления воды в оптическом диапазоне, т.е. при погружении Нафиона в воду для параметра  $a_w$  имеем оценку  $a_w = 62$  мкм; эта оценка нам понадобится в дальнейшем при обработке экспериментальных результатов.

#### **2.4. Временная динамика люминесценции из приповерхностной области Нафиона при набухании в воде с различным содержанием дейтерия**

В этом разделе представлены результаты измерений  $n_{Na}(t)$  в экспериментах по первому экспериментальному протоколу; излучение накачки было все время направлено вдоль поверхности набухающего Нафиона; как показано выше, размер исследуемой нами приповерхностной области  $l \approx a_w \approx 62$  мкм. Необходимо отметить важную особенность, проявляющуюся в динамике люминесценции сразу после погружения в воду пластинки Нафиона; интенсивность люминесценции сначала существенно возрастает, но по мере вымачивания падает до некоторого стационарного уровня. Эта ситуация изображена на Рис. 2.13; при погружении пластинки Нафиона в природную воду (содержание дейтерия  $C = 157$  ppm) спектральная плотность люминесценции в течение 30 секунд увеличивается в два раза по сравнению с сухим Нафионом.

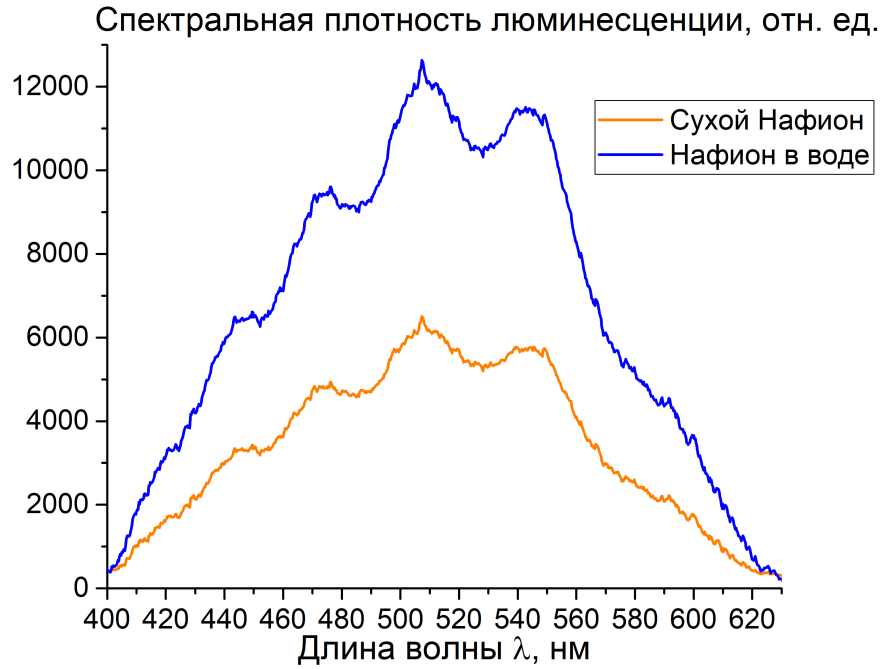


Рис. 2.13. Повышение спектральной плотности люминесценции при погружении Нафияна в воду. Сплошная кривая – сухой Нафийон, штриховая кривая – Нафийон, только что погруженный в воду.

Причину резкого повышения интенсивности люминесценции можно объяснить в рамках модели, предложенной в работах [61], [62]. Как было показано в этих работах, полимерные волокна в приповерхностном слое сухого Нафияна ориентированы преимущественно параллельно его поверхности, но при погружении Нафияна в воду они «разворачиваются» в сторону объема воды и становятся ориентированными перпендикулярно поверхности. Этот эффект должен проявляться и в наших экспериментах, поскольку мы изучаем фотолюминесценцию концевых (по отношению к полимерным волокнам) сульфогрупп в приповерхностном слое; плотность этих сульфогрупп при погружении в воду также должна возрасти по сравнению с сухим Нафияном. На Рис. 2.14 мы приводим зависимость отношения плотности сульфогрупп на поверхности Нафияна  $(n_{Naf})|_{t=30}/(n_{Naf})_0$  в зависимости от содержания дейтерия (здесь и ниже точки соединены отрезками для удобства восприятия). Здесь  $(n_{Naf})|_{t=30}$  и  $(n_{Naf})_0$  – это поверхностная плотность сульфогрупп при вымачивании пластинки Нафияна в течение 30 секунд и поверхностная плотность сульфогрупп

в сухом Нафione соответственно; эти величины рассчитывались по формуле (2.3). Как следует из полученного графика, увеличение интенсивности люминесценции при погружении пластинки Нафione в воду определяется содержанием дейтерия; этот эффект отсутствует в тяжелой воде, т.е. при  $\lg C = 6$ .

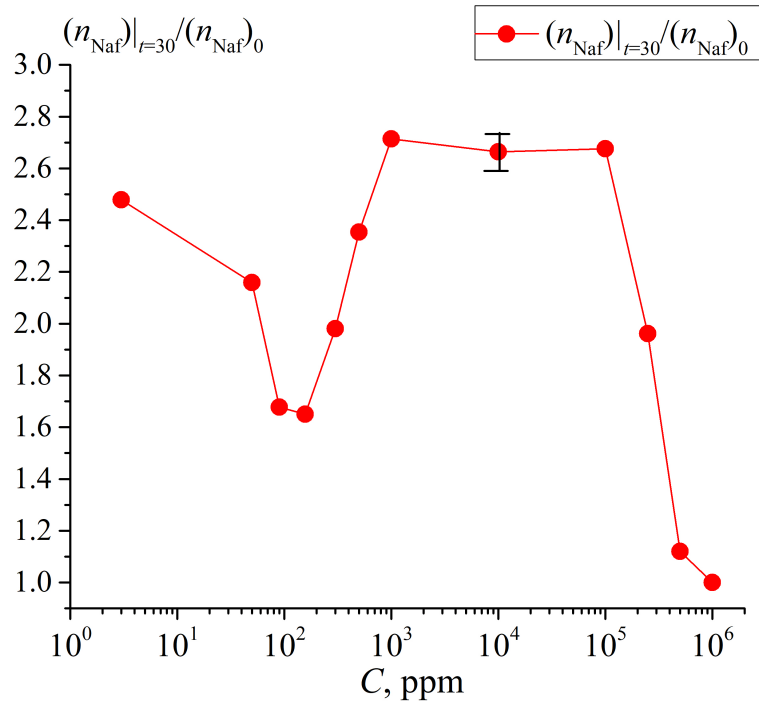


Рис. 2.14. Отношение поверхностной плотности сульфогрупп для Нафione, набухавшего в жидком образце в течение 30 секунд, к поверхностной плотности сульфогрупп сухого Нафione, в зависимости от содержания дейтерия  $\lg C$ .

В экспериментах по первому протоколу измерений пластинка Нафione вымачивалась в течение нескольких часов. Типичный пример временной зависимости сигнала люминесценции  $P(t)$  приведен на Рис. 2.15; в данном случае показан график для содержания дейтерия  $C = 500$  ppm.



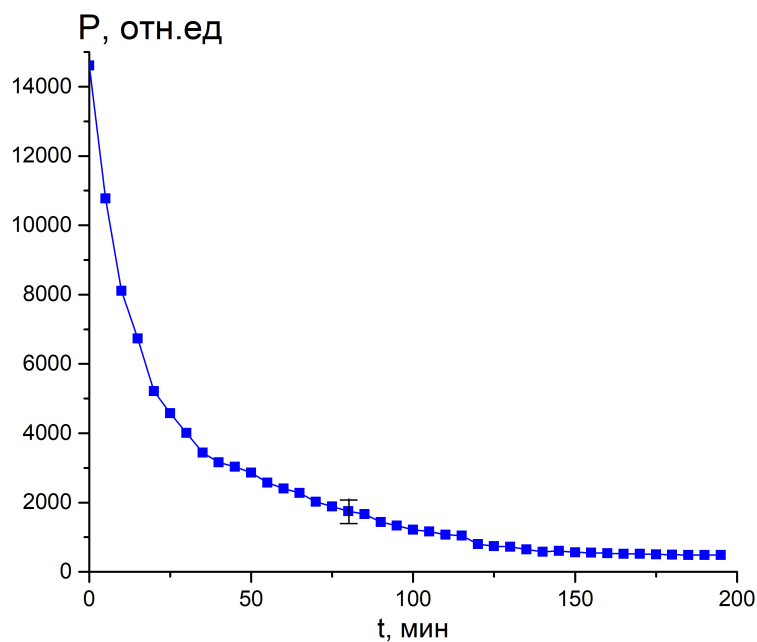


Рис. 2.15. Типичный пример зависимости  $P(t)$ ; пластинка Нафiona вымачивалась в воде с концентрацией дейтерия  $C = 500$  ppm.

Экспериментальные зависимости для всех жидких образцов были представлены в полулогарифмическом масштабе:  $\ln P(t)$ , см. Рис. 2.16. Как следует из графиков, сигнал люминесценции экспоненциально убывает, и мы можем выделить три динамических режима убывания с характерными временами  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$ :

$$P(t) = \begin{cases} C_1 \exp(-t / \tau_1), & 0 \leq t \leq t_1 \\ C_2 \exp(-t / \tau_2), & t_1 \leq t \leq t_2, \\ C_3 \exp(-t / \tau_3), & t > t_2 \end{cases} \quad (2.7)$$

где моменты времени  $t_1$ ,  $t_2$  соответствуют точкам первого и второго кроссоверов (моменты изменения тангенса угла наклона) на графиках. Как следует из Рис. 2.15,  $\tau_3 \gg \tau_1, \tau_2$ ; будем считать  $\tau_3 \sim \infty$ . Времена  $\tau_1$  и  $\tau_2$  могут быть найдены из тангенсов соответствующих углов прямолинейных участков. Видно, что наборы  $(\tau_1, \tau_2, \tau_3)$  и  $(t_1, t_2)$  зависят от содержания дейтерия в образцах. Заметим, что уменьшение уровня люминесценции при вымачивании образца обратимо: после

высушивания в течение двух суток в сушильном шкафу сигнал люминесценции полностью восстанавливается до уровня люминесценции в сухом Нафионе.

В соответствии с формулой (2.3), рассчитаем отношение  $(n_{Naf})|_{t=30}/(n_{Naf})|_{t=t_i}$ , где  $i = 1, 2$  – номер кроссовера,  $(n_{Naf})|_{t=30}$  – плотность сульфогрупп при вымачивании пластинки Нафиона в течение 30 секунд,  $(n_{Naf})|_{t=t_i}$  – плотность сульфогрупп при вымачивании в течение времени  $t = t_i$ . Зависимость  $(n_{Naf})|_{t=30}/(n_{Naf})|_{t=t_i}$  от содержания дейтерия  $\lg C$  приведена на Рис. 2.16. Как следует из графика, отношение  $(n_{Naf})|_{t=30}/(n_{Naf})|_{t=t_i}$  ведет себя немонотонно в зависимости от содержания дейтерия.

Как следует из Рис. 2.16 и 2.17, для природной воды (содержание дейтерия  $C = 157$  ppm,  $\lg C = 2.2$ ) первый кроссовер наступает в момент времени  $t_1 = 52$  мин, и плотность сульфогрупп уменьшается примерно в два раза. В этой связи интересно сравнить результаты для природной воды, представленные на Рис. 2.17 и 2.2; на Рис. 2.2 представлена зависимость коэффициента поглощения Нафиона  $\chi(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \cdot \langle n_{Naf} \rangle$  по мере вымачивания в природной воде. В этой формуле  $\sigma_{abs}(\lambda)$  – сечение поглощения,  $\langle n_{Naf} \rangle$  – плотность частиц Нафиона, усредненная по образцу толщиной  $d = 175$  мкм. Как видно на графиках Рис. 2.2, величина  $\chi(\lambda)$  в спектральном максимуме  $\lambda = 266$  нм по мере вымачивания уменьшается слабо (например, после часа вымачивания эта величина убывает всего в 1.33 раза), что объясняется лишь незначительным уменьшением  $\langle n_{Naf} \rangle$ . Таким образом, расхождение результатов по убыванию плотности  $n_{Naf}$  в экспериментах по люминесцентной спектроскопии и по измерениям коэффициента поглощения обусловлено тем, что в первом случае мы изучаем величину  $n_{Naf}$  в приповерхностном слое толщиной  $a_w = 62$  мкм, где изменения плотности при вымачивании наиболее существенные, а во втором случае – величину  $\langle n_{Naf} \rangle$ .

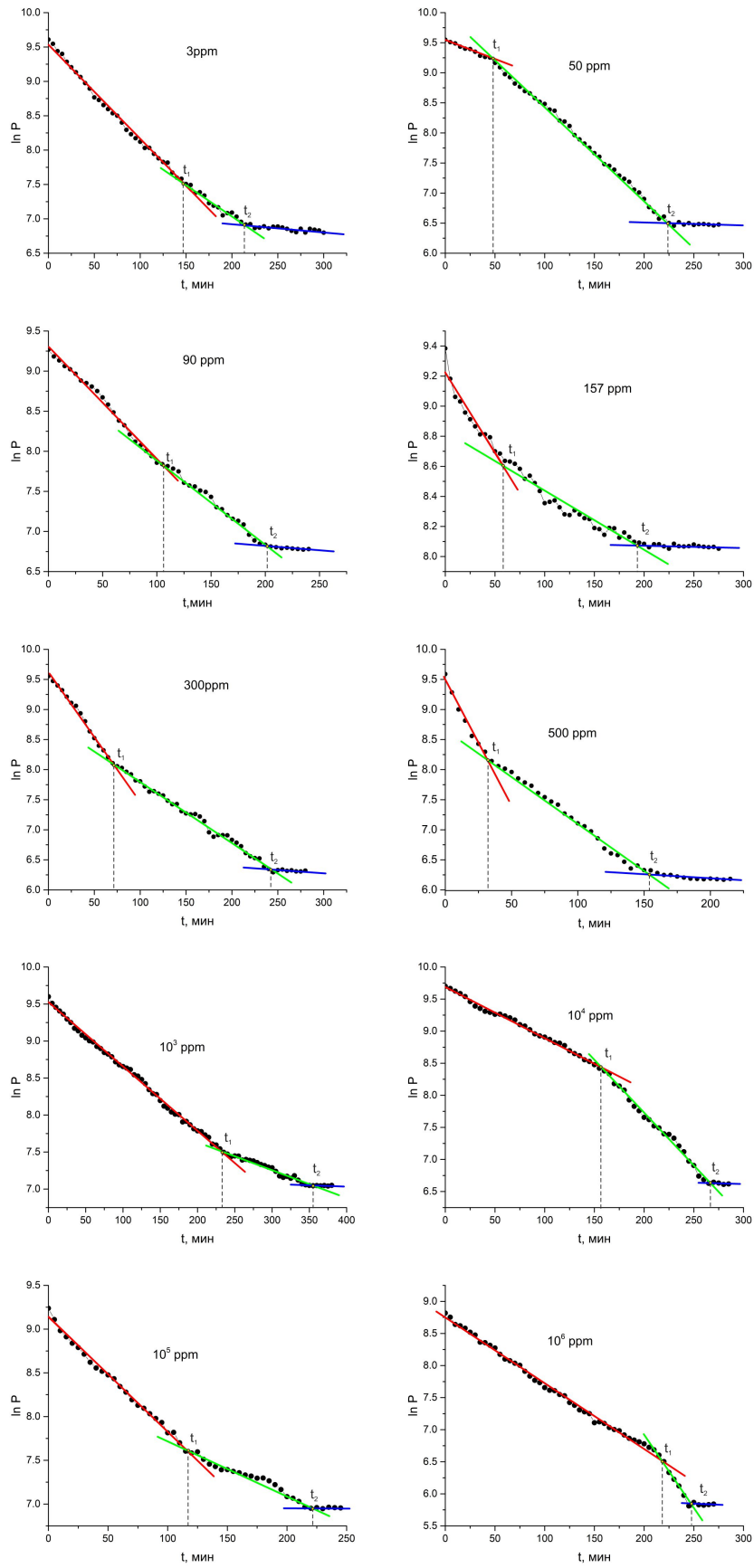


Рис. 2.16. Зависимость  $\ln P(t)$  для жидких образцов с различным содержанием дейтерия.

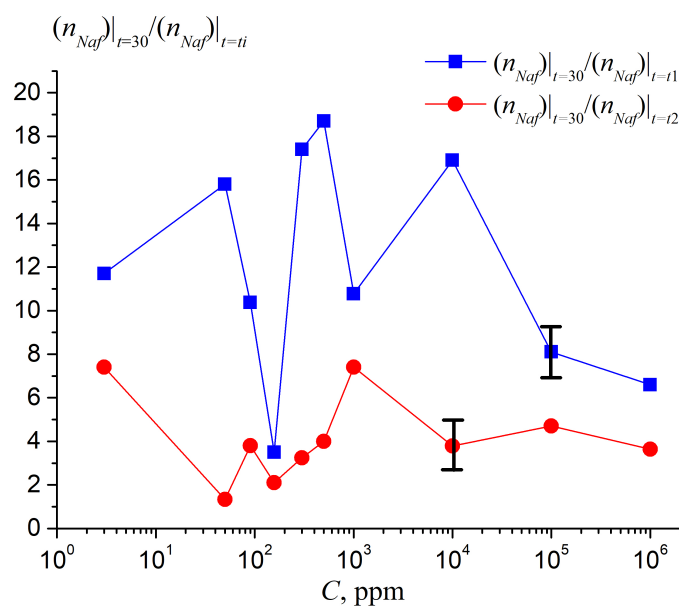


Рис. 2.17. Зависимость  $(n_{Naf})|_{t=30} / (n_{Naf})|_{t=t_i}$  от содержания дейтерия в жидких образцах.

На Рис. 2.18 представлена зависимость времен  $t_1$  и  $t_2 - t_1$  в зависимости от содержания дейтерия; время  $t_1$  соответствует длительности релаксационного процесса с характерным временем  $\tau_1$ , а время  $t_2 - t_1$  соответствует длительности релаксационного процесса с характерным временем  $\tau_2$ .

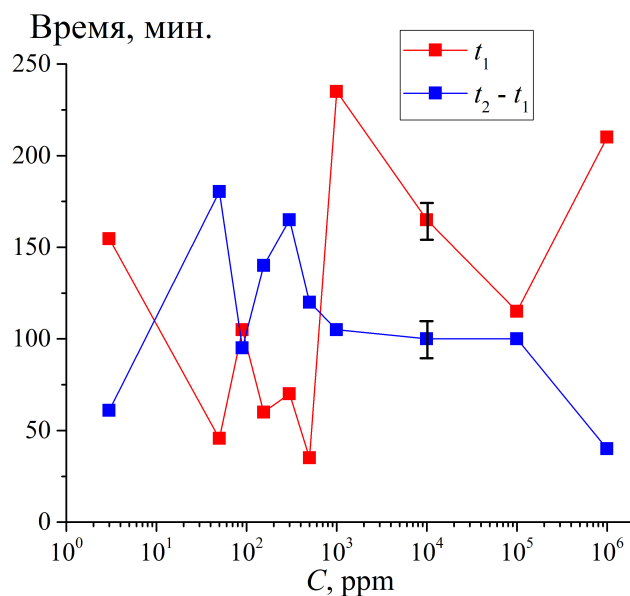


Рис. 2.18. Временные интервалы  $t_1$  (сплошная линия) и  $t_2 - t_1$  (штриховая линия) в зависимости от содержания дейтерия.

Зависимости времен  $\tau_1$  и  $\tau_2$  от содержания дейтерия приведены на Рис. 2.19.

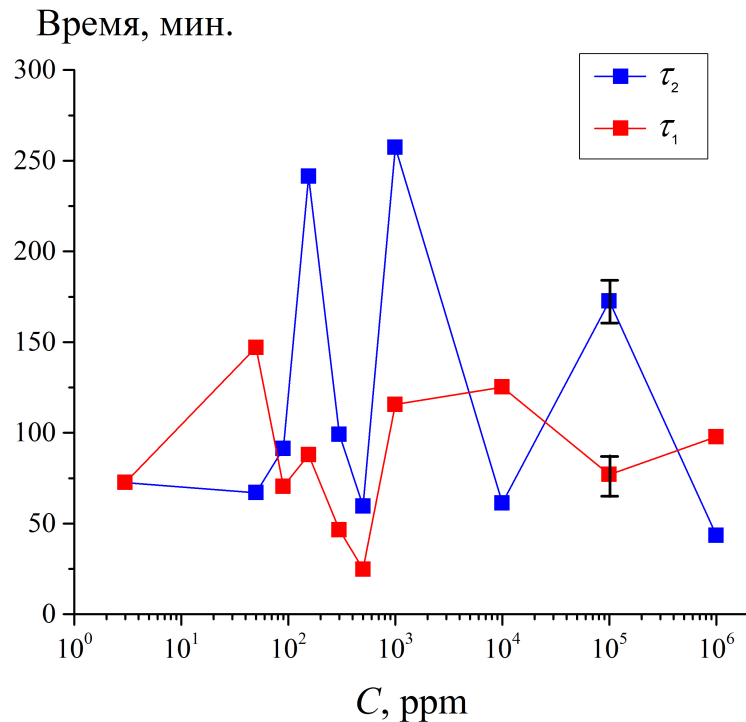


Рис. 2.19. Зависимости времен  $\tau_1$  и  $\tau_2$  от содержания дейтерия.

## 2.5. Обсуждение результатов, полученных в экспериментах по первому протоколу

Как было показано на Рис. 2.16, существует три релаксационных режима набухания полимера с характерными временами  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$ ; времена  $\tau_1$  и  $\tau_2$  зависят от содержания дейтерия, в то время как  $\tau_3 \gg \tau_1, \tau_2$ ; мы положили  $\tau_3 \sim \infty$ . Временные интервалы  $t_1$  и  $t_2 - t_1$ , в течение которых развиваются указанные релаксационные процессы, также зависят от содержания дейтерия. Для интерпретации этих результатов необходимо упомянуть работу [18], где описаны эксперименты по малоугловому рассеянию медленных нейтронов и рентгеновского излучения, а также по измерению ионной проводимости при набухании Нафiona в природной воде (содержание дейтерия  $C = 157$  ppm,  $\lg C = 2.2$ ). В соответствии с моделью, развитой в [18], в приповерхностной области

набухающей мембраны развиваются следующие динамические режимы. Во-первых, внутри сухой мембраны существуют изолированные сферические ионные кластеры с диаметром  $\sim 15 \text{ \AA}$ ; расстояние между этими кластерами  $\sim 27 \text{ \AA}$ . Набухание индуцирует модификацию пространственной структуры таких кластеров, которые становятся заполненными водой полостями с ионными группами на границе; размер этих полостей  $\sim 20 \text{ \AA}$ , а расстояние между этими полостями  $\sim 30 \text{ \AA}$ , т.е. эти полости изолированы друг от друга. С ростом содержания воды внутри мембраны диаметр полостей вырастает до  $40 \text{ \AA}$ , в то время как увеличение расстояния между полостями не столь значительно, и при объемной доле воды внутри мембраны больше 0.2 наступает перколяции: заполненные водой полости соединяются каналами, образуя сплошную «паутину». На перколяцию ионных доменов указывает существенный рост ионной проводимости. При объемной доле воды, превышающей 0.5, происходит структурная инверсия: вода и полимер меняются местами, что приводит к появлению сетки связанных между собой стержневидных полимерных частиц. При объемной доле воды в диапазоне от 0.5 до 0.9 происходит дальнейшее набухание сетки стержневидных полимерных частиц; при этом расстояние между стержнями возрастает, сетка разрушается, и в приповерхностной области Нафиона формируется водная суспензия стержневидных полимерных частиц.

По нашему мнению, динамические режимы набухания Нафиона, обнаруженные в наших экспериментах по первому протоколу измерений, могут быть качественно интерпретированы на основе модели [18]. Именно, первый релаксационный режим можно связать с формированием ионных доменов с последующей перколяцией; этот режим завершается динамическим фазовым переходом, обусловленным структурной инверсией (первый кроссовер, момент времени  $t_1$  на Рис. 2.16). В соответствии с ходом нижней кривой на Рис. 2.18, плотность частиц Нафиона (точнее, плотность концевых сульфогрупп) для природной воды ( $\lg C = 2.2$ ) в точке первого кроссовера уменьшается в два раза. Иными словами, в течение временного интервала  $t_1$  объемное содержание воды увеличивается до уровня 0.5, что согласуется с результатами [18]. При

дальнейшем набухании происходит еще один динамический фазовый переход, что соответствует второму кроссоверу (момент времени  $t_2$  на Рис. 2.16). При этом структурно инвертированное состояние в результате сменяется суспензией стержневидных полимерных частиц. В соответствии с верхней кривой на Рис. 2.18, для природной воды в этот момент времени плотность Нафиона уменьшается примерно в четыре раза, что соответствует объемному содержанию воды  $\sim 0.75$ ; это также согласуется с результатами [18].

Отметим также, что эффект ориентации полимерных волокон поперек поверхности Нафиона в момент погружения мембраны в воду (см. Рис. 2.14) также находит косвенное подтверждение в опубликованных ранее работах [61], [62], выполненных для обычной (природной) воды.

Таким образом, описанные в данном разделе результаты по набуханию Нафиона в обычной (природной) хорошо коррелируют с результатами, которые были получены ранее в независимых экспериментальных методиках, и в настоящий момент (судя по уровню цитирования этих работ) являются общепризнанными.

## **2.6. Пространственные характеристики Нафиона, набухавшего в воде с различным содержанием дейтерия.**

Данный раздел посвящен экспериментам по второму экспериментальному протоколу. Перед проведением экспериментов пластинка Нафиона вымачивалась в течение определенного времени в исследуемой жидкости; время вымачивания выбиралось из следующих соображений. Как было показано, существуют два выделенных момента времени  $t_1$  и  $t_2$ ; при  $t < t_1$  развивается первый релаксационный процесс с характерным временем  $\tau_1$ . Чтобы исследовать пространственные характеристики набухающей полимерной мембраны, которые могут проявляться во время первого релаксационного процесса, время вымачивания  $t'$  должно удовлетворять условию  $t' \leq (t_1)_{\min}$ , где  $(t_1)_{\min}$  - минимальное время  $t_1$  для всех жидких образцов; как следует из графика на Рис. 2.17, мы можем выбрать  $t' = 30$  мин. Чтобы изучить пространственные характеристики

набухающей мембраны во время второго релаксационного процесса, соответствующее время вымачивания  $t''$  для всех жидких образцов должно удовлетворять условию  $t_1 \leq t'' \leq t_2$ ; это не выполнено для всех концентраций дейтерия (например,  $t_1|_{\log C=3} > t_2|_{\log C=2.75}$ , см. Рис. 2.17). Поэтому мы не исследовали пространственные характеристики мембраны, проявляющиеся во время второго релаксационного процесса.

На Рис. 2.19 приведены экспериментальные зависимости  $P(x)$  (черные кружки) и соответствующие теоретические кривые  $P(x)$  (сплошная кривая) для различных концентраций дейтерия; для нахождения пространственного распределения  $n_{Naf}(x)$  (штриховая линия) была решена обратная задача в соответствии с алгоритмом, описанном в разделе 2.3.4 в комментариях к уравнениям (2.4) - (2.6). Будем искать объемную плотность частиц Нафиона (объемную плотность люминесцирующих сульфогрупп) в виде функции  $n_{Naf}(x)$ :

$$n_{Naf}(x) = B \left[ n^{(0)}(x - \xi) + \theta(x - \xi) \cdot b \exp\left(-q(x - \xi)^2\right) \right], \quad (2.8)$$

где, как и ранее,  $\theta(x)$  – функция Хевисайда,  $d = 175$  мкм – толщина пластинки Нафиона,  $n^{(0)}(x) = \theta(x + d) - \theta(x)$  – нормированная плотность частиц Нафиона внутри пластинки, подгоночный параметр  $\xi$  учитывает сдвиг границы Нафиона в воде по отношению к границе Нафиона в атмосферном воздухе вследствие деформации при набухании. Величина этого параметра специфична для каждой исследуемой жидкости, т.е. зависит от содержания дейтерия; для единообразия презентации на графиках Рис. 2.18 граница твердой мембраны совмещена с началом координат  $x = 0$ . Подгоночный параметр  $q$  – обратная величины дисперсии Гауссовой функции, значения амплитуд  $B$  и  $b$  не представляют для нас особого интереса. Как и ранее, поиск подгоночных параметров осуществлялся при минимизации функционала невязки между теоретическими и экспериментальными значениями функции  $P(x)$ . Результат расчета распределения  $n_{Naf}(x)$  представлен в нормированных единицах (норм. ед.); полученные в произвольных единицах значения нормированы на площадь под кривой  $n_{Naf}(x)$ . Подставляя (2.8) в (2.4) и интегрируя, получаем функцию  $P(x)$  в виде



$$P(x) = A + G_0 B \frac{a_w \sqrt{\pi}}{\sqrt{2}} \cdot \left( \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{x+d-\xi}{\sqrt{2a_w^2}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x-\xi}{\sqrt{2a_w^2}} \right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{b}{\sqrt{2a_w^2 q + 1}} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{-x+\xi}{\sqrt{2a_w^2} \sqrt{2a_w^2 q + 1}} \right) \right] \exp \left( -\frac{q(x-\xi)^2}{2a_w^2 q + 1} \right) \right), \quad (2.9)$$

где, как и ранее,  $a_w = 62$  мкм,  $A = 124$  произв. ед. – средний уровень интенсивности шума измерительной установки,  $G_0$  – размерный множитель. Отметим, что в образце с содержанием дейтерия  $C = 3$  ppm ( $\lg C = 0.48$ ) экспериментальное распределение  $P(x)$  оказывается более узким, чем распределение  $P(x)$  для сухого Нафiona, см. Рис. 2.12. Это, очевидно, обусловлено тем, что расходимость излучения накачки на выходе из оптического волокна в жидкости оказывается меньше, чем в атмосферном воздухе, см. комментарий к Рис. 2.12. В то же время, эффективное уширение полученных в эксперименте распределений  $P(x)$  для всех остальных жидких образцов по сравнению с распределением  $P(x)$  для сухого Нафiona позволяет предположить, что при набухании Нафiona в воде происходит эффективное «прорастание» полимерных волокон в объем жидкости, причем этот эффект контролируется содержанием дейтерия в жидком образце.

На Рис. 2.20 представлена зависимость измеренной в микронах величины  $L_0 = (2q)^{-1/2}$  от содержания дейтерия; эта величина соответствует полуширине Гауссова распределения  $b \exp(-q(x-\xi)^2)$ , отсчитываемого от твердой границы  $x = 0$ , см. уравнение (2.8); в данном случае речь идет именно о пространственном распределении полимерных волокон, «проросших» в объем жидкости. Погрешность на этом графике соответствует 25 мкм – величина сдвига пластинки Нафiona с помощью шагового двигателя. Как следует из графика, величина  $L_0$  немонотонно зависит от содержания дейтерия. Отметим, что уравнение (2.4) относится к классу интегральных уравнений Фредгольма первого рода [65]. Известно, что эти уравнения имеют единственное решение, но это решению неустойчиво по отношению к малым отклонениям теоретической кривой  $P(x)$ , которая аппроксимируется экспериментальными значениями; говорят, что

решение уравнения типа (2.4) относится к некорректным задачам. Таким образом, возникает вопрос о соответствии между полученным распределением  $n_{Na}(x)$  в объеме жидкости и какими-либо (пусть косвенными) экспериментальными результатами. Для нас важно, что в работе [29] где был исследован эффект выталкивания коллоидных микрочастиц от границы Нафiona в объем воды с содержанием дейтерия  $\lg C = 2.2$ , характерный размер области, откуда частицы были вытолкнуты, примерно равен 200 – 220 мкм. Логично предположить, что эта область занята «проросшими» в объем воды полимерными волокнами; при данной концентрации дейтерия имеем  $L_0 = 300$  мкм. Проведенные измерения показали, что размер  $L_0$  не меняется при времени вымачивания  $t > t' = 30$  мин, т.е. «прораствание» полимерных волокон в объем жидкости не может быть описано диффузионной кинетикой. Действительно, проросшие в объем жидкости полимерные волокна «заякорены» на поверхности Нафiona, т.е. они – неподвижны. В то же время, эти волокна и поверхность Нафiona отрицательно заряжены в соответствии с диссоциацией концевых сульфогрупп,  $R-SO_3H + H_2O \Leftrightarrow R-SO_3^- + H_3O^+$ , т.е. процесс «прораствания» ускоряется (а, возможно, и запускается) в отталкивающем электростатическом поле. Отметим, что временная динамика «прораствания» не была изучена.

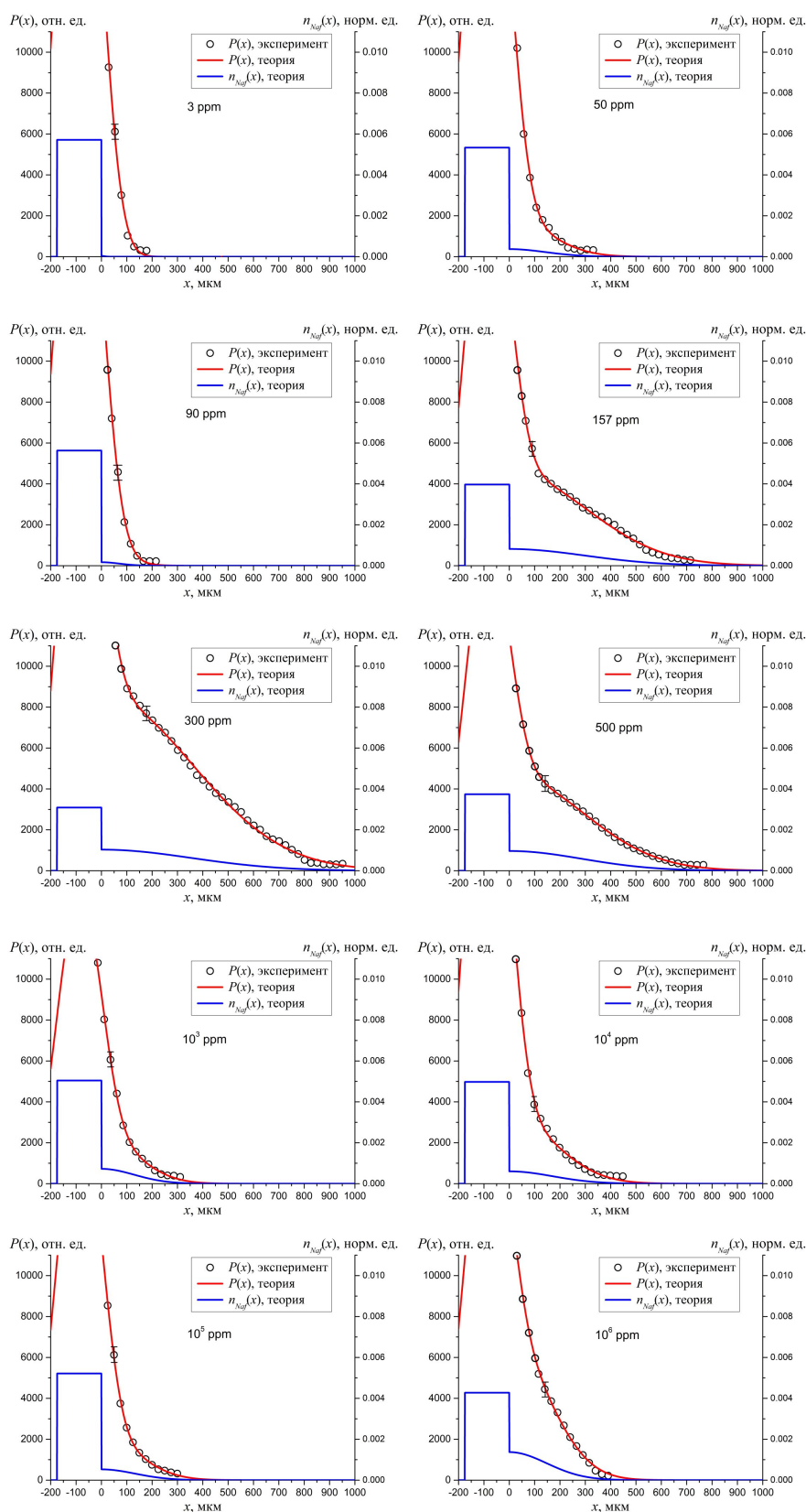


Рис. 2.20. Зависимости  $P(x)$  и  $n_{NaF}(x)$  для Нафiona, набухшего в воде с различным содержанием дейтерия. Черные кружки – экспериментальные точки  $P(x)$ , сплошная кривая – теоретическая аппроксимация  $P(x)$ , штриховая линия – распределение  $n_{NaF}(x)$ .

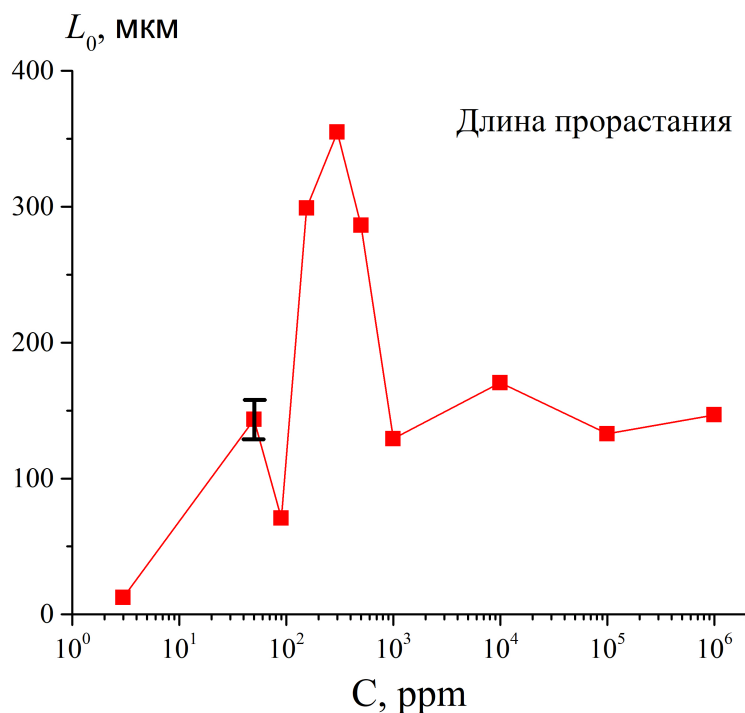


Рис. 2.21. Размер  $L_0$  области, внутри которой происходит «прорастание» волокон Нафиона, в зависимости от содержания дейтерия.

Отметим, что этот эффект является, очевидно, паразитным при создании водородных топливных элементов и электролизеров с использованием полимерной мембраны. Как следует из полученных нами результатов, наиболее подходящая концентрация дейтерия для таких элементов - 3 ppm, см. Рис. 2.21. Более детальный анализ требует проведения экспериментов по измерению протонной проводимости мембраны в воде с разным содержанием дейтерия.

## 2.7. Выводы

В заключение данной главы сформулируем основные выводы.

1. Предложенная нами методика фотолюминесцентной спектроскопии позволяет различать изотопические эффекты, проявляющиеся при вымачивании Нафиона в воде с различным содержанием дейтерия, на уровне нескольких десятков ppm по содержанию дейтерия.
2. Фотолюминесценция Нафиона при облучении в ближнем УФ-диапазоне обусловлена наличием концевых сульфогрупп на полимерных частицах.

Показано, что интенсивность люминесценции на определенной длине волны (например, в спектральном максимуме) пропорциональна объемной плотности таких частиц. Это позволяет изучать временную динамику объемной плотности таких частиц в процессе вымачивания Нафиона в разных жидкостях.

3. Предложенная методика оказалась эффективной для оценки содержания воды в приповерхностном слое Нафиона при его набухании, для изучения эффектов переориентации полимерных волокон при погружении полимера в жидкость, а также для восстановления пространственных распределений полимерных частиц в объеме жидкости.

4. В процессе набухания Нафиона в воде объемная плотность полимерных частиц на границе с водой описывается набором сменяющих друг друга затухающих по времени экспоненциальных функций. Времена затухания и длительности релаксационных режимов, описываемых этими экспонентами, определяется содержанием дейтерия в воде.

5. При погружении Нафиона в воду происходит эффективное "прорастание" полимерных волокон в объем жидкости. При этом сами полимерные волокна закреплены своими основаниями на поверхности мембраны, т.е. полного отрыва полимерных частиц от мембраны с их последующим уходом в объем жидкости не происходит. Этот эффект определяется содержанием дейтерия в жидкости и проявляется в наибольшей степени при  $10^2 < C < 10^3$  ppm.

## ГЛАВА 3

# ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ИК ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРИИ НАФИОНА

### 3.1. Постановка задачи

Данная глава посвящена изучению динамики набухания Нафиона в воде с использованием методик ИК Фурье-спектрометрии (Fourier Transform IR Spectroscopy, FTIR), см. [66]. Работы по изучению ИК-спектров при вымачивании Нафиона были начаты достаточно давно, см., например, [67] и приведенные в этой статье ссылки. С появлением методики FTIR исследования Нафиона стали развиваться достаточно активно, см., например, [68 - 80]. Стоит отметить, что в работе [81] методами FTIR было исследовано набухание Нафиона в воде с различным изотопным составом. Основной задачей исследований, описанных в данной главе, является обнаружение изотопических эффектов, которые были обнаружены в экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии Нафиона при набухании в воде с различным содержанием дейтерия, и поиск корреляций между результатами измерений, произведенных по этим двум независимым методикам.

Действительно, в экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии мы измеряли объемную плотность люминесцирующих сульфогрупп, которые локализованы на концах полимерных частиц, т.е. мы фактически измеряли объемную плотность самих полимерных частиц, которая уменьшается в процессе вымачивания Нафиона. В экспериментах по Фурье ИК-спектрометрии мы измеряем коэффициент пропускания Нафиона, набухшего в воде [49]; поскольку в ИК-диапазоне поглощение обусловлено молекулами воды в объеме Нафиона, коэффициент пропускания, как и объемная плотность частиц Нафиона, должен уменьшаться в процессе набухания полимера. Поэтому поиск соответствующих корреляций между результатами, полученными в двух независимых

спектроскопических методиках для разных частотных диапазонов, выглядит вполне обоснованной задачей.

### **3.2. Экспериментальная установка по ИК Фурье – спектрометрии**

Спектральные измерения проводились на разработанном в Научно-технологическом центре уникального приборостроения РАН неразьюстируемом и высокостабильном Фурье-спектрометре АФ-01, принципиальная схема которого приведена на Рис. 3.1. Этот спектрометр обладает следующими характеристиками:

- Рабочая область спектра:  $6000 - 400 \text{ см}^{-1}$ ;
- Перестраиваемое спектральное разрешение:  $0.08 - 0.1 \text{ см}^{-1}$ ;

Невозможность разьюстировки и высокая стабильность обеспечиваются заменой плоских зеркал в классическом интерферометре Майкельсона, являющегося основой Фурье-спектрометра, на отражатели в виде высокоточных зеркальных триэдров с точностью изготовления  $\pm 1$  сек.

В оптической схеме Фурье-спектрометра АФ-01 предусмотрен промежуточный фокус для установки исследуемых образцов. Перемещение подвижного отражателя осуществляется высокостабильным электромагнитным приводом на расстояние  $\approx 8$  см. Контроль перемещения подвижного отражателя осуществляется с помощью гелий-неонового лазера, встраиваемого в интерферометр Майкельсона.

ИК излучение в указанном спектральном диапазоне было получено с помощью высокотемпературного керамического источника и принималось с помощью пироэлектрического датчика.

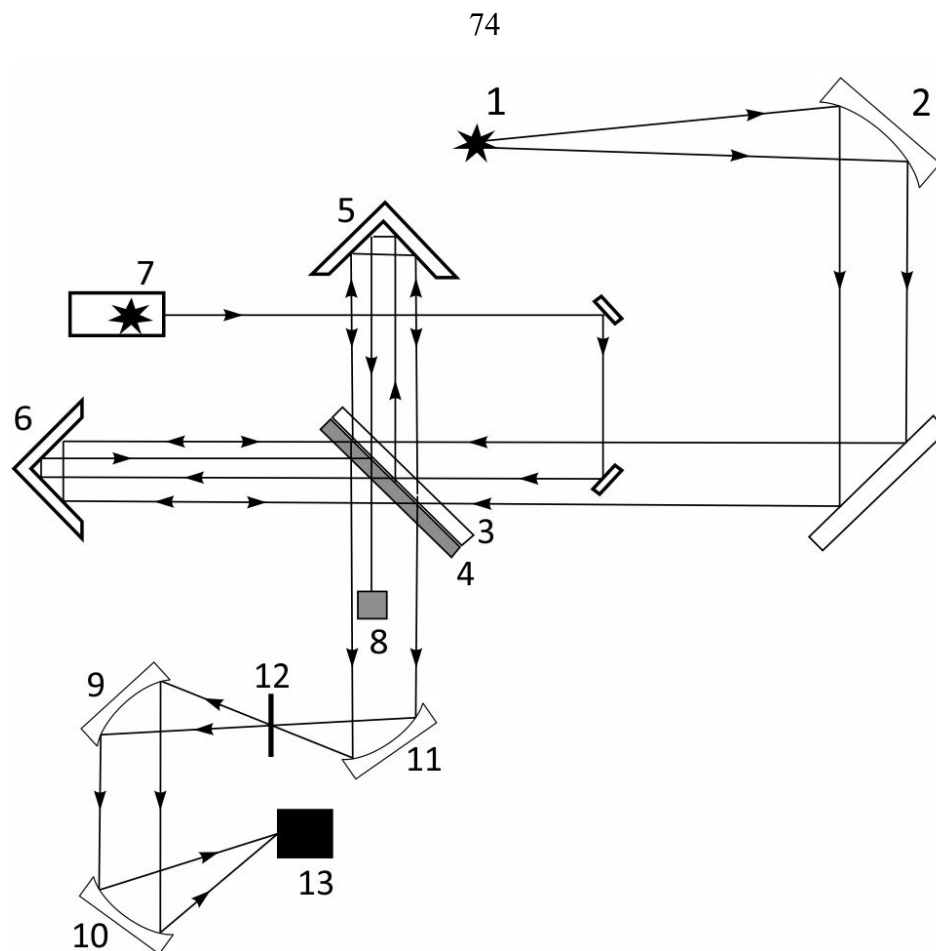


Рис. 3.1. Схема Фурье-спектрометра АФ-01. 1 - Источник инфракрасного излучения; 2, 9, 10, 11 - Внеосевые параболические зеркала; 3, 4 - Светоделитель и компенсатор из материала, прозрачного в ИК - диапазоне; 5 - Неподвижный отражатель; 6 - Подвижный отражатель; 7 – Гелий-неоновый лазер; 8 - Приемник лазерного излучения; 12 - Исследуемый образец; 13 - Приемник ИК излучения.

Отметим в заключение данного раздела, что в экспериментах по ИК Фурье-спектрометрии использовался Нафион и образцы воды, идентичные описанным в предыдущей главе.

### 3.3. Экспериментальные исследования Нафиона с помощью Фурье спектрометра АФ-01

Вначале был исследован коэффициент пропускания жидких образцов (в произвольных единицах) в спектральном диапазоне 1.25 - 10  $\mu\text{m}$ . Как известно, см. [82, 83], основной механизм поглощения в этом диапазоне обусловлен симметричными и антисимметричными валентными колебаниями ОН-связей



молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и соответствует примерно  $\lambda = 3 \mu\text{m}$ . Поскольку мы имеем дело с образцами большой толщины (100 – 200  $\mu\text{m}$ ), коэффициент пропускания измерялся в окрестности более слабой полосы поглощения, которая приписана комбинации асимметричных валентных и изгибных колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ; эта полоса центрирована на длине волны  $\lambda = 1.923 \mu\text{m}$ . Жидкий образец заливался в кювету, окна которой были изготовлены из  $\text{CaF}_2$ , прозрачного в исследуемом спектральном диапазоне (граница прозрачности в длинноволновой области соответствует  $\lambda = 3 \mu\text{m}$ ); толщина слоя жидкости в кювете соответствовало 90  $\mu\text{m}$ , что по порядку величины близко к толщине пластинки Нафiona.

Первый экспериментальный протокол включал исследования пластинок сухого Нафiona с размером  $4 \times 4 \text{ мм}^2$ , а также пластинок того же размера, которые предварительно вымачивались в полной темноте при фиксированной температуре (25 °C) в жидких образцах (концентрации дейтерия в этих образцах указаны выше) в течение различного времени; время вымачивания фиксировалось с точностью до 1 - 2 минут. Непосредственно перед проведением измерения пластинка Нафiona изымалась из жидкости и закреплялась в специальном держателе, который вставлялся в одно из плеч интерферометра Майкельсона установки Фурье-спектрометра АФ-01. Особое внимание уделялось удалению капель жидкости с поверхности полимера; эти капли удалялись потоком сжатого обеспыленного азота. Само измерение включало 16 последовательных снятий спектра и занимало несколько минут; каждая точка на спектрограмме соответствовала усреднению по полученным таким образом 16 экспериментальным зависимостям.

Другой экспериментальный протокол включал в себя вымачивание Нафiona только в тяжелой воде. В экспериментах по этому протоколу сначала снимался спектр пропускания исходно сухого Нафiona. Затем эта пластинка помещалась в кварцевую колбу с тяжелой водой, колба герметизировалась, и пластинка набухала в тяжелой воде; время набухания варьировалось от нескольких часов до нескольких недель. Затем пластинка извлекалась из кюветы, и снимались ее спектры пропускания сразу после извлечения ( $t = 0$ ), и спустя 1 час ( $t = 1 \text{ hour}$ ).

После этих экспериментов пластинка высушивалась в течение двух суток в сушильном шкафу, и затем опять снимался ее спектр пропускания. Очевидно, что при длительном высушивании пластинки тяжелая вода, находящаяся в порах полимерной мембраны, должна полностью испариться. Как будет показано ниже, в сухом / высушенном Нафионе всегда присутствует определенное количество воды в связанном состоянии, и эксперименты по второму протоколу позволяют исследовать кинетические процессы для связанной воды.

### 3.4. Экспериментальные результаты

Панорамные спектры коэффициента пропускания смеси  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  вблизи  $\lambda = 1.923 \text{ }\mu\text{m}$  показаны на Рис. 3.2. Как видно из рисунка, в диапазоне концентраций дейтерия  $3 - 10^4 \text{ ppm}$  спектры пропускания практически одинаковы в пределах экспериментальной погрешности. В то же время, при содержании дейтерия в диапазоне  $7.5 \cdot 10^5 - 10^6 \text{ ppm}$  минимум пропускания сдвигается в область более длинных волн вблизи  $\lambda \approx 2.0 \text{ }\mu\text{m}$  [82, 83], что связано с суперпозицией вкладов молекул  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{HDO}$ . Именно, для молекулы  $\text{D}_2\text{O}$  существует резонанс поглощения на длине волны  $\lambda = 1.97 \text{ }\mu\text{m}$ , соответствующий комбинации симметричного и антисимметричного валентных колебаний; стоит отметить, что эта линия имеет самую низкую интенсивность (силу осциллятора) среди приведенных на Рис. 3.2. В то же время, для молекулы  $\text{HDO}$  линия поглощения в этом диапазоне соответствует  $\lambda = 2.02 \text{ }\mu\text{m}$ , что, по данным [82, 83], может быть приписано комбинации ассиметричного валентного и изгибного колебаний этой молекулы. При содержании дейтерия  $5 \cdot 10^5 \text{ ppm}$  наблюдается два пика поглощения с примерно одинаковыми интенсивностями. Кроме того, интенсивность пика поглощения  $\text{HDO}$  уменьшается с ростом содержания дейтерия, см. кривые 11, 12; это, очевидно, связано с различными силами осцилляторов молекулярных колебаний смеси  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  в данном спектральном интервале; исходя из хода кривых 9 – 12 можно сказать, что силы осцилляторов определяются изотопным составом смеси.

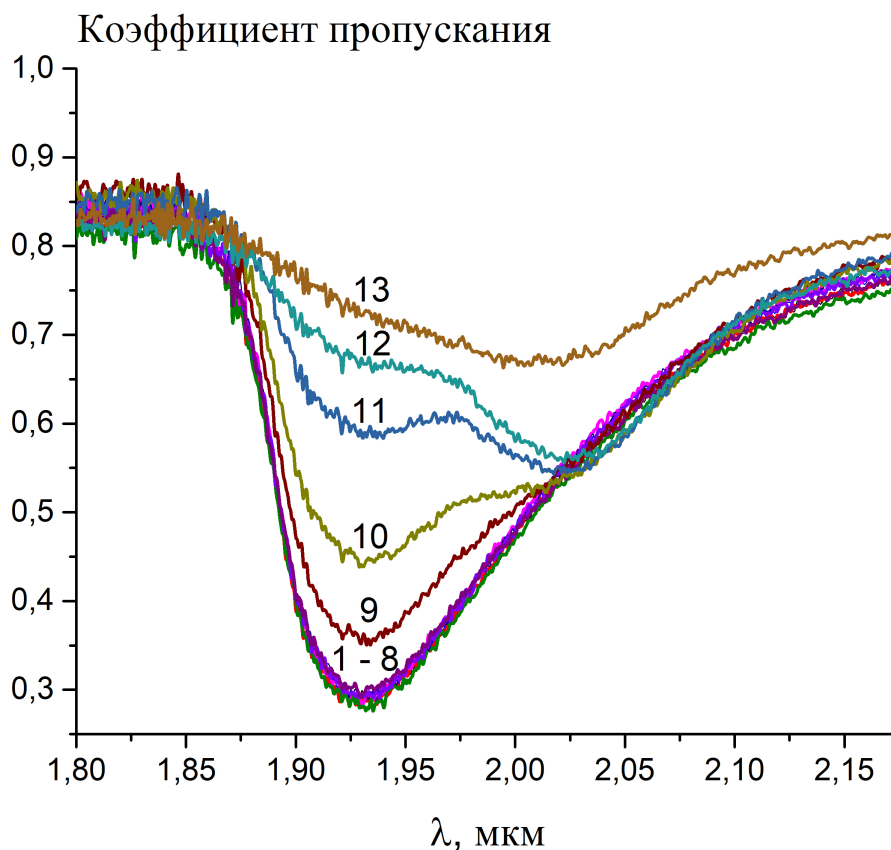
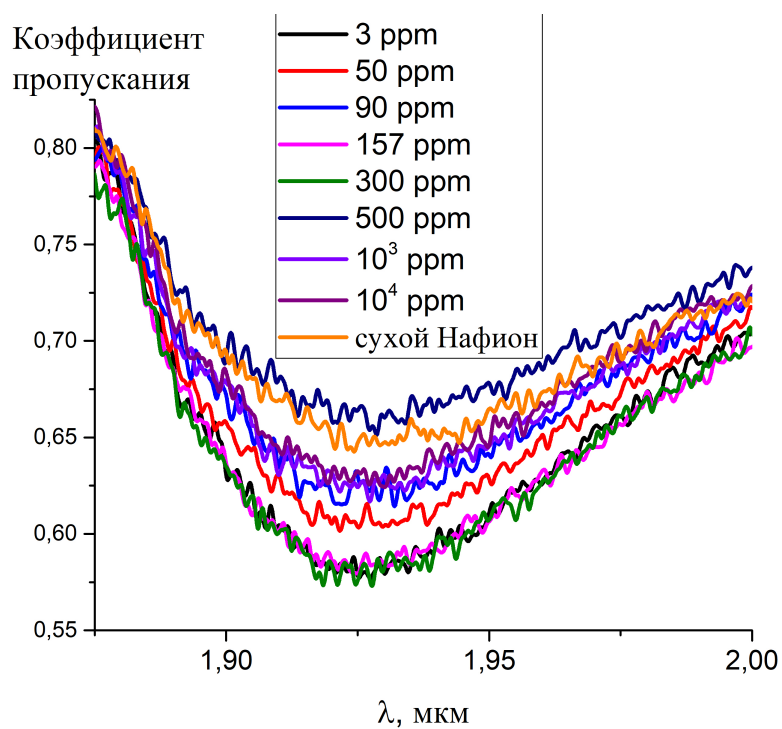


Рис. 3.2. Спектры коэффициента пропускания жидких образцов в зависимости от содержания дейтерия. Кривая 1 соответствует содержанию дейтерия 3 ppm. Кривая 2 соответствует 50 ppm. Кривая 3 - 90 ppm, 4 - 157 ppm, 5 - 300 ppm, 6 - 500 ppm, 7 -  $10^3$  ppm, 8 -  $10^4$  ppm. Остальные кривые соответственно: 9 -  $10^5$  ppm, 10 -  $2.5 \cdot 10^5$  ppm, 11 -  $5 \cdot 10^5$  ppm, кривая 12 -  $7.5 \cdot 10^5$  ppm, кривая 13 -  $10^6$  ppm (неразбавленная тяжелая вода).

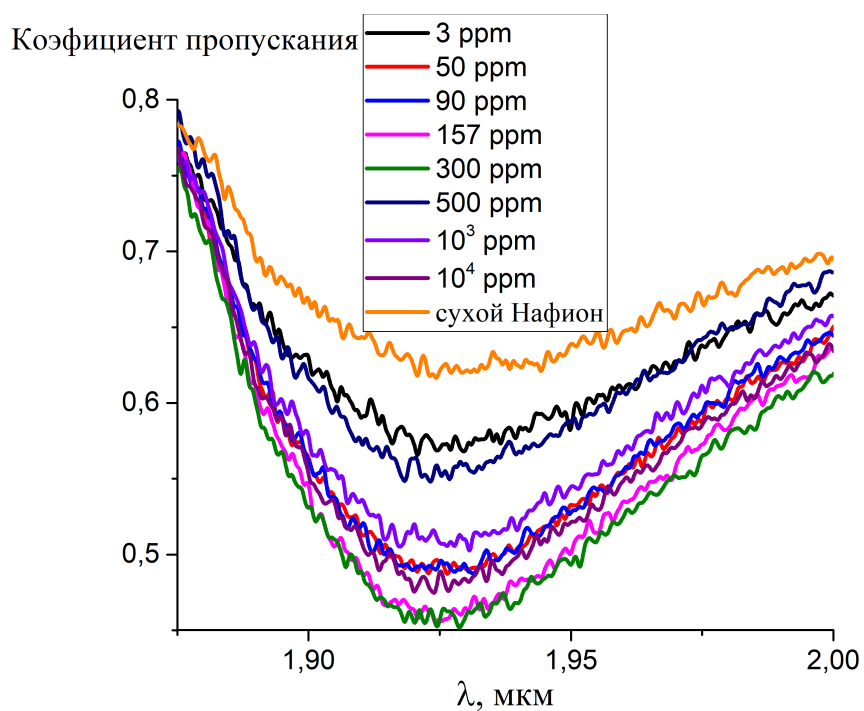
На Рис. 3.3 представлены спектры пропускания пластинки Нафiona, которая вымачивалась в жидких образцах с содержанием дейтерия 3 -  $10^4$  ppm в течение 30 минут (а) и трех дней (б). Спектр пропускания сухого Нафiona также представлен на этих графиках. Поглощение в сухом Нафione обусловлено тем, что там существуют замкнутые полости с размером  $\sim 15 \text{ \AA}$  [18], которые заполнены водой и не имеют выход в атмосферу, т.е. мы имеем дело с водой в связанном состоянии. Эти полости служат зародышами ионных доменов, которые возникают при набухании Нафiona; домены преобразуются в каналы для прохождения протонов. Как следует из представленной для сухого Нафiona

спектрограммы, полимер исходно содержит определенное количество остаточной воды в связанном состоянии, см. более подробно обзор [1]. По своему изотопному составу эта вода относится к природной воде с содержанием дейтерия  $C = 157$  ppm. Интенсивности спектральных линий определяются как силами осцилляторов, так и плотностью жидкости в объеме мембраны. Поскольку в процессе измерений мембрана высыхает, спектры снимались сразу после извлечения пластинки Нафiona из жидкости.

Несмотря на то, что спектры пропускания жидкостей с содержанием дейтерия  $3 - 10^4$  ppm практически одинаковы, см. Рис. 3.2, коэффициент пропускания Нафiona, вымоченного в этих жидкостях, зависит от их изотопного состава. Таким образом, в экспериментах по ИК-спектromетрии проявляется эффект "конфайнмента": спектры пропускания воды с указанным содержанием дейтерия внутри нанометровых пор Нафiona отличаются от спектров пропускания этой же воды в кювете с размером 90 мкм (различные проявления эффекта конфайнмента для воды в нанометровых порах описаны, например, в [95]). На Рис. 3.3 также приведены спектры пропускания сухого Нафiona. Поглощение в сухом Нафione обусловлено существованием замкнутых полостей с размером  $\sim 15 \text{ \AA}$  [18], которые заполнены водой и не имеют выход в атмосферу; эти молекулы находятся в поле дисперсионных сил со стороны поверхности полимера, т.е. находятся в связанном состоянии. Эти полости служат зародышами ионных доменов, возникающих на начальной стадии набухания; при дальнейшем набухании эти домены преобразуются в каналы для прохождения протонов. Стоит отметить, что после 30 минут вымачивания зависимость спектра пропускания сухого Нафiona оказывается ниже, чем в случае вымачивания в образце с содержанием дейтерия  $C = 500$  ppm, в то время как после вымачивания в течение трех дней спектры пропускания Нафiona для всех жидких образцов лежат ниже спектра пропускания сухого Нафiona.



(a)



(б)

Рис. 3.3. Спектр коэффициента пропускания Нафийона, вымоченного в жидких образцах с различным содержанием дейтерия; (а) - в течение 30 минут, (б) – в течение трех дней.

На Рис. 3.4 представлена зависимость коэффициента пропускания Нафиона на длине волны  $\lambda = 1.923 \mu\text{m}$  от содержания дейтерия для вымачивания Нафиона в течение 30 минут и трех дней соответственно. Как следует из приведенных графиков, на этой длине волны коэффициент пропускания Нафиона имеет локальный минимум в области концентраций  $10^2 < C < 10^3 \text{ ppm}$ . В экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии в том же диапазоне концентраций дейтерия был обнаружен эффект "прорастания" полимерных волокон, см. Рисунок 2.21. Поскольку прорастание полимерных волокон означает эффективный рост толщины мембраны, в этой области концентраций должен уменьшаться коэффициент пропускания. Таким образом, должна наблюдаться антикорреляция между результатами измерения размера исключенной зоны и коэффициента пропускания.

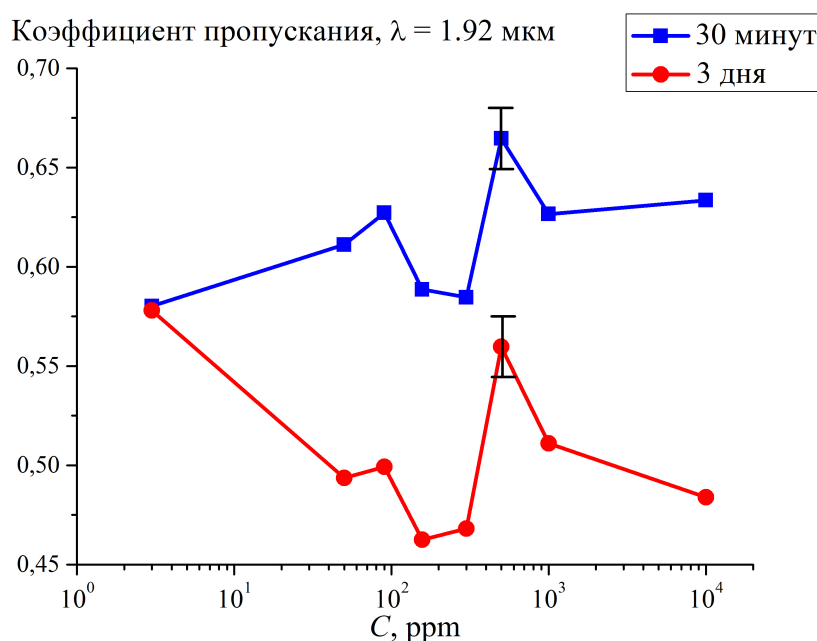


Рис. 3.4. Зависимость коэффициента пропускания Нафиона на длине волны  $\lambda = 1.92 \mu\text{m}$  от содержания дейтерия в жидком образце при вымачивании в течение 30 минут и трех дней соответственно.

Можно оценить коэффициент корреляции для зависимостей на Рис. 3.4 и Рис. 2.21. Зависимости на этих рисунках были приведены к стандартной форме, см. Рис. 3.5.

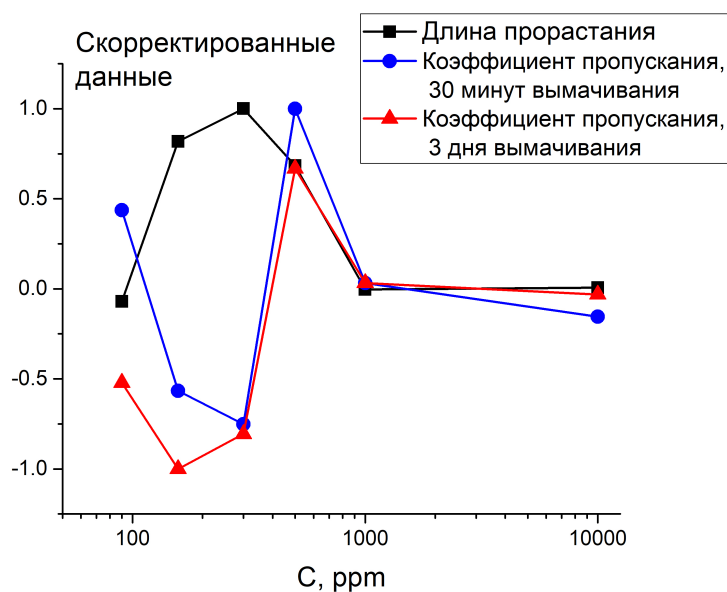


Рис. 3.5. Приведенные к нормальному виду зависимости размера области прорастания Нафиона (Рис. 2.21) и коэффициента пропускания (Рис. 3.4) от содержания дейтерия.

Для приведения к нормальному виду был использован алгоритм  $F(C) = F_0(C) - A \cdot \lg(C - 0.75)$ , где  $F_0(C)$  – исходная зависимость,  $F(C)$  – скорректированная зависимость,  $A \cdot \lg(C - 0.75)$  – фоновая функция,  $C$  – содержание дейтерия (в ppm),  $A$  – подгоночный коэффициент, который для каждой зависимости подбирался эмпирически. Критерием правильности выбора этого коэффициента служит выполнимость условия  $F(C) \approx 0$  в крайних точках, т.е. при  $C = 3$  и  $10^4$  ppm. Кроме того, были исключены точки с абсциссами  $C = 3$  и  $50$  ppm; мы не можем гарантировать высокую точность при приготовлении образцов дейтерированной воды в данном диапазоне содержаний дейтерия.

Между зависимостями, приведенными на Рис. 3.5, были рассчитаны коэффициенты ранговой корреляции  $\rho$  по Спирмену:

$$\rho = 1 - \frac{6}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (R_i - S_i)^2,$$

где  $R_i$  – ранг наблюдения  $x_i$  в ряду  $x$  (ординаты точек кривой черного цвета на Рис. 3.5)  $S_i$  – ранг наблюдения  $y_i$  в ряду  $y$  (ординаты точек кривых синего и красного цвета на Рис. 3.5). Для Нафиона, который вымачивался 30 минут в

дейтерированной воде, имеем  $\rho = -0.66$ , а в случае вымачивания в течение трех дней имеем  $\rho = -0.43$ , т.е. в данном случае мы имеем дело именно с антикорреляцией. Принято считать [96], что при  $0.6 \leq |\rho| \leq 0.79$  мы имеем дело с «сильной» антикорреляцией, а при  $0.4 \leq |\rho| \leq 0.59$  – с «умеренной» антикорреляцией. Этого следовало ожидать: при прочих равных условиях сильная антикорреляция должна наблюдаться при одинаковом времени вымачивания.

На Рис. 3.6 (а) и (б) приведены результаты измерений по второму экспериментальному протоколу, когда пластинки Нафиона вымачивались только в тяжелой воде. Рисунок (а) соответствует вымачиванию в течение 7 дней, а рисунок (б) в течение 28 дней. На представленных графиках приведены спектрограммы, полученные сразу после помещения исследуемой пластинки внутрь интерферометра Майкельсона ( $t = 0$ , красная кривая), и спустя 1 час (синяя кривая). Кроме того, приведена спектрограмма исходно сухого Нафиона (оранжевая кривая) и Нафиона, высушенного после вымачивания (черная кривая); в двух последних случаях отчетливо видна спектральная линия вблизи длины волны  $\lambda = 1.923 \mu\text{m}$ . Стоит отметить, что линия на длине волны  $\lambda = 1.97 \mu\text{m}$ , специфичная для молекулы  $\text{D}_2\text{O}$ , в спектре пропускания Нафиона отсутствует. Вертикальными стрелками помечены интервалы  $\Delta(t) = F(t) - F(0)$ , где  $F$  - измеренная величина коэффициента пропускания (в условных единицах) на длине волны  $\lambda = 1.923 \mu\text{m}$ . При этом  $F(0)$  соответствует исходно сухому Нафиону, а  $F(t)$  соответствует высушенному Нафиону, который вымачивался в течение 7 и 28 дней.

Как следует из полученных графиков, сразу после извлечения пластинки из тяжелой воды (см. кривую красного цвета на графиках) в спектре пропускания отчетливо видны линии на длинах волн  $\lambda = 1.923 \mu\text{m}$  и  $\lambda = 2.02 \mu\text{m}$ , что, как было показано выше, соответствует резонансам молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HDO}$ ; для нас важно, что чистая  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\lambda = 1.97 \mu\text{m}$ , см. кривую 13 на Рис. 3.2) в спектрах никак не проявляется. Это возможно только в случае, если при вымачивании Нафиона в тяжелой воде остаточная (связанная) вода  $\text{H}_2\text{O}$  смешивается с тяжелой водой с

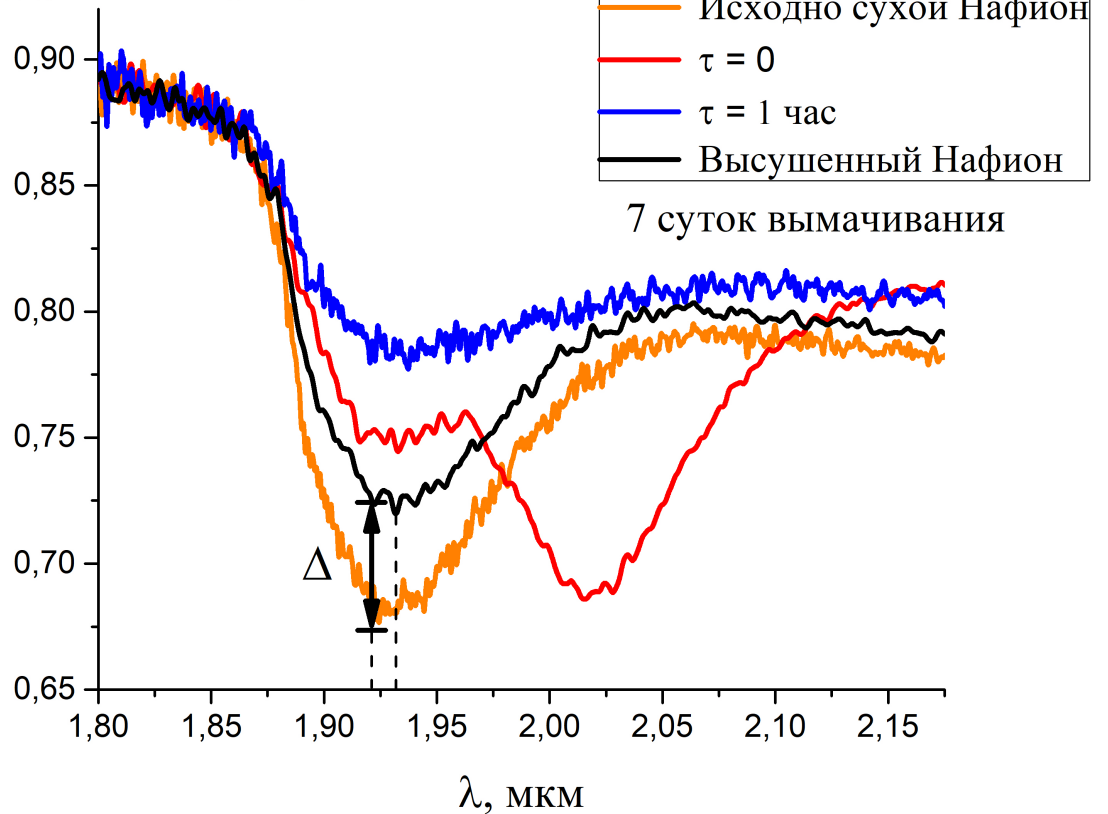


образованием HDO. При этом удельное содержание остаточной воды уменьшается по сравнению с сухим Нафионом, что стимулирует увеличение пропускания на длине волны  $\lambda = 1.923 \mu\text{m}$ , обусловленное изменением изотопного состава и соответственным уменьшением сил осцилляторов, см. кривые красного цвета на Рис. 3.6. Сравнивая спектрограммы на Рис. 3.6 с кривой 11 на Рис. 3.2 (для этой кривой содержание дейтерия  $C = 5 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ , что соответствует 50 объемным %  $\text{D}_2\text{O}$  в смеси  $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ ), можно заключить, что содержание  $\text{D}_2\text{O}$  внутри набухшей мембраны сразу после извлечения из колбы с тяжелой водой ( $t = 0$ ) оказывается выше 50 объемных %. После одного часа высушивания ( $t = 1 \text{ hour}$ ) линия HDO на длине волны  $\lambda = 2.02 \mu\text{m}$  полностью исчезает, а пропускание на длине волны  $\lambda = 1.923 \mu\text{m}$  еще больше возрастает, см. кривую синего цвета на графиках. Это можно связать с изменением изотопного состава смеси HDO и  $\text{H}_2\text{O}$  в порах набухшего полимера и соответствующим уменьшением сил осцилляторов в данном диапазоне (см. кривые 9 – 13 на Рис. 3.2), а также уменьшением объемной плотности молекул воды в объеме мембраны по мере высыхания. В то же время ясно, что по мере высушивания коэффициент пропускания стремится принять форму кривой черного цвета, которая соответствует высушенному Нафиону.

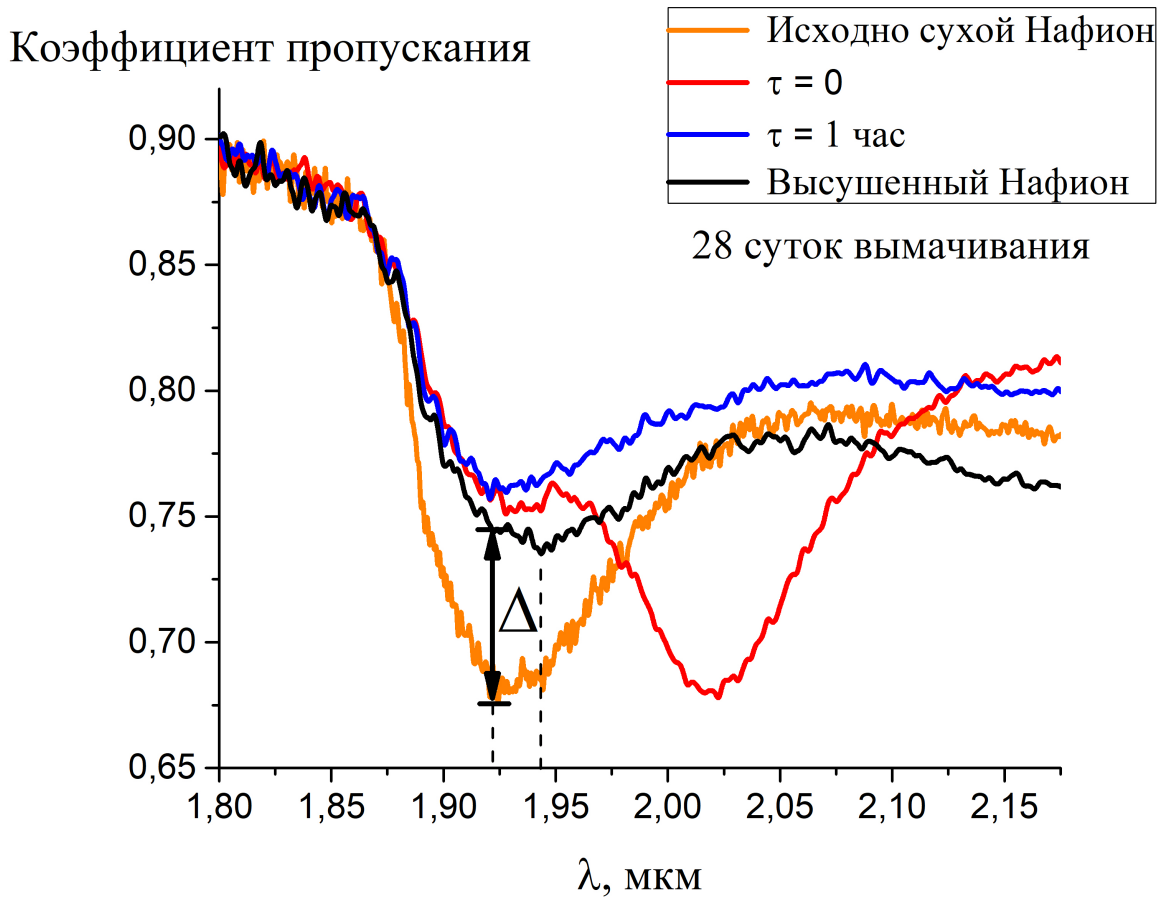
Как следует из Рис. 3.6, коэффициент пропускания высушенного Нафиона возрастает по сравнению с исходно сухим Нафионом (кривая оранжевого цвета), что проявляется в увеличении длины отрезка  $\Delta$ . Нами специально проверялось, что при вымачивании в обычной воде ( $C = 157 \text{ ppm}$ ) коэффициент пропускания высушенного Нафиона совпадает с коэффициентом пропускания исходно сухого Нафиона. Таким образом, количество молекул связанной воды, находящихся в нанометровых порах сухого Нафиона, не меняется при вымачивании в обычной воде и последующем высушивании, т.е. в этом наблюдается полная обратимость. Нет никаких оснований считать, что количество молекул связанной воды будет меняться при вымачивании / высушивании в случае воды с другим изотопным составом. Таким образом, увеличение отрезка  $\Delta$  может быть связано только с изменением изотопного состава связанной воды внутри нанометровых пор в

объеме полимерной матрицы. В данном случае, происходит диффузионное замещение молекул  $H_2O$  молекулами  $HDO$ ; косвенным доказательством служит смещение минимума пропускания в более длинноволновую (по сравнению с  $\lambda = 1.923 \mu m$ ) область по мере вымачивания, что иллюстрируется пунктирными линиями на Рис. 3.6 (а) и (б).

### Коэффициент пропускания



(a)



(б)

Рис. 3.6. Спектр пропускания Нафиона в диапазоне 1.8 - 2.15  $\mu\text{m}$  после вымачивания в тяжелой воде; оранжевая кривая соответствует исходно сухому Нафиону, красная кривая соответствует пластинке Нафиона, только что извлеченной из кюветы с тяжелой водой ( $t = 0$ ), синяя кривая относится к спектрограмме Нафиона, снятой один час после извлечения пластинки Нафиона из кюветы ( $t = 1 \text{ hour}$ ), черная кривая соответствует Нафиону, высушенному в сушильном шкафу. Панель (а) соответствует вымачиванию в тяжелой воде в течение 7 дней. Панель (б) соответствует вымачиванию в течение 28 дней. Пунктирные линии показывают положение минимума пропускания исходно сухого ( $\lambda = 1.923 \mu\text{m}$ ) и высушенного Нафиона.

На Рис. 3.7 приведена зависимость  $\Delta(t)$ ; экспериментальные точки аппроксимируются кривой  $\Delta(t) = 0.055 \cdot (1 - \exp(-t/2.973))$ . Для качественного анализа полученной зависимости рассмотрим кривую 9 на Рис. 3.2, которая

соответствует содержанию дейтерия  $C = 10^5$  ppm в жидком образце. Мы видим, что коэффициент пропускания вблизи длины волны  $\lambda = 1.923 \mu\text{m}$  вырастает по сравнению с жидкими образцами при содержаниях дейтерия  $C < 10^5$  ppm, но для кривой 9 отсутствуют линии на более длинных волнах, которые отчетливо видны на спектрограммах 10 - 13 Рис. 3.2, т.е. для содержания дейтерия в диапазоне  $2.5 \cdot 10^5 < C < 10^6$  ppm. Именно эти две особенности - рост пропускания на длине волны  $\lambda = 1.923 \mu\text{m}$  и отсутствие характерных линий на более длинных волнах – также характерны для спектрограмм, полученных для высушенного Нафiona. Можно сделать вывод, что по мере вымачивания Нафiona в тяжелой воде находящаяся в связанном состоянии  $\text{H}_2\text{O}$  частично замещается HDO, причем содержание дейтерия в связанной воде, по-видимому, лежит в диапазоне  $10^4 \leq C \leq 10^5$  ppm. Коэффициент диффузии связанной воды можно оценить из графика на Рис. 3.7. Полагая, что стационарный уровень величины  $\Delta$  достигается на четырнадцатые сутки вымачивания, т.е. время диффузии  $\tau_{\text{diff}} \approx 1.21 \cdot 10^6$  сек, получаем для коэффициента диффузии оценку  $D = d^2 / (4 \tau_{\text{diff}}) \approx 6 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек, где  $d = 175 \mu\text{m}$  – толщина пластинки Нафiona; здесь учтено, что набухание пластинки Нафiona происходит с двух сторон, что и обуславливает наличие множителя "4" в знаменателе. Насколько нам известно, численная оценка коэффициента диффузии связанной воды для такого диффузионного режима получена нами впервые.

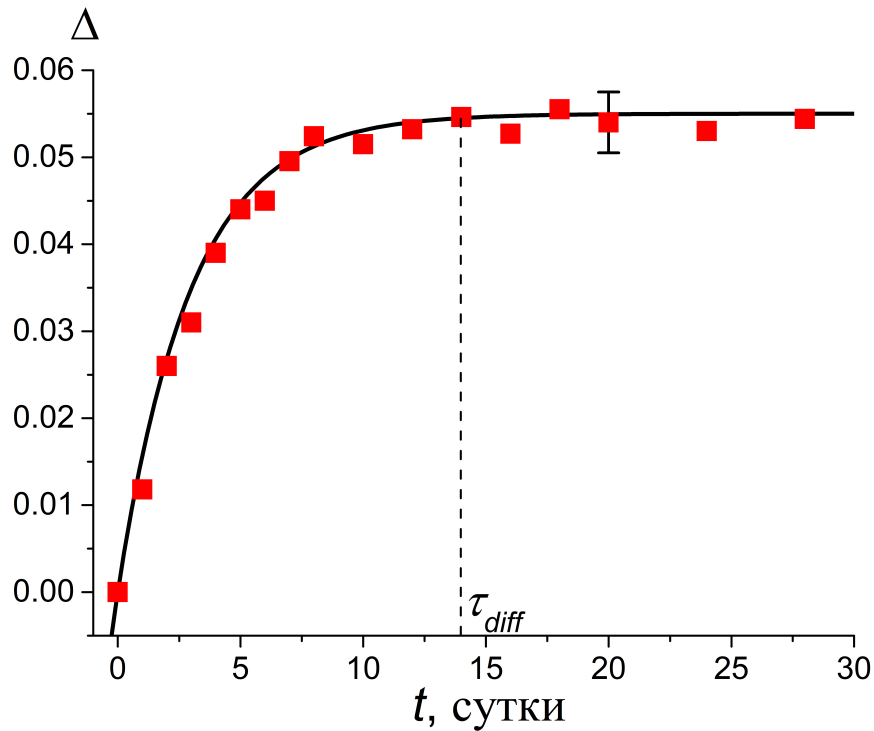


Рис. 3.7. Зависимость  $\Delta(t)$ ; пунктирной линией помечено время выхода этой зависимости на стационарный уровень.

Подчеркнем еще раз, что здесь мы говорим о диффузионном замещении молекул остаточной воды, которые в принципе не могут быть удалены из объема полимерной матрицы, например, в результате длительного высушивания, поскольку эта вода содержится в замкнутых полостях внутри мембраны, т.е. не имеет контакта с атмосферным воздухом. В то же время, диффузионные процессы для воды, находящейся в открытых порах, достаточно хорошо изучены, см., например, [84 – 87]; результаты изучения диффузии связанной воды внутри мембраны Нафiona представлены в работах [88 – 90]. В этих работах было показано, что диффузионная кинетика связанной воды в открытых в атмосферу порах контролируется влажностью и температурой внутри сушильного шкафа, также как размером и поверхностными свойствами материала пор, и связанная вода может быть полностью удалена из открытых пор при длительном высушивании. Таким образом, вымачивание полимерной мембраны с ее последующим высушиванием (при условии, что растворимостью мембраны можно пренебречь) является термодинамически обратимым процессом.

В то же время, следуя результатам работы [18], по мере вымачивания Нафиона в воде в приповерхностной области реализуются различные динамические режимы, см. раздел 2.5. Именно, при вымачивании происходит модификация замкнутых полостей с остаточной водой, которые превращаются в большие каверны, которые были названы ионными доменами. При дальнейшем вымачивании наступает перколяция этих каверн благодаря формированию каналов между этими кавернами, и при дальнейшем росте содержания воды происходит структурная инверсия: мембрану можно промоделировать как паутину из связанных стержнеобразных полимерных частиц в воде с последующим ростом эффективного расстояния между этими стержнями по мере вымачивания. Подводя итог, по мере вымачивания Нафиона в тяжелой воде пространственная структура полостей с остаточной водой разрушается, и происходит частичное диффузионное замещение молекул  $H_2O$  в этих полостях молекулами  $HDO$ . При последующем высушивании мембраны пространственная структура полостей с остаточной водой по-видимому восстанавливается, но изотопный состав этой воды меняется. Насколько нам известно, такой диффузионный процесс обнаружен нами впервые.

### 3.5. ВЫВОДЫ

Сформулируем основные выводы.

1. Спектры пропускания образцов воды с содержанием дейтерия  $3 < C < 10^4$  ppm в спектральном диапазоне  $1.8 < \lambda < 2.2$  мкм одинаковы в пределах экспериментальной погрешности. В то же время, спектр пропускания Нафиона, вымоченного в этих образцах, существенно отличаются. Таким образом, в экспериментах по Фурье ИК-спектromетрии проявляется эффект "конфайнмента": спектры пропускания воды с указанным содержанием дейтерия внутри нанометровых пор Нафиона отличаются от спектров пропускания этой же воды в кювете с размером 90 мкм.
2. Как и в экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии, в экспериментах по Фурье ИК-спектromетрии коэффициент пропускания Нафиона

в спектральном диапазоне  $1.8 < \lambda < 2.2$  мкм чувствителен к изменениям содержания дейтерия в воде на уровне нескольких десятков ppm.

3. Коэффициент пропускания Нафиона на длине волны ( $\lambda = 1.92$  мкм) имеет минимум в области содержаний дейтерия  $10^2 < C < 10^3$  ppm. Это согласуется с результатами экспериментов по фотолюминесцентной спектроскопии, в которых в том же диапазоне концентраций дейтерия был обнаружен эффект "прорастания" полимерных волокон в объеме жидкости. При вымачивании в течение 30 минут коэффициент ранговой антикорреляции Спирмена для данных измерений размера области прорастания и коэффициента пропускания  $\rho = -0.66$ , что считается «сильной» антикорреляцией.

4. Был обнаружен новый диффузионный режим, при котором происходит изотопное замещение молекул воды, находящейся в замкнутых полостях в объеме Нафиона воды; коэффициент диффузии для такого режима равен  $6 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек.

Резюмируя, методика ИК Фурье-спектрометрии оказывается очень эффективной при исследовании изотопических эффектов, проявляющихся при вымачивании Нафиона в воде с различным содержанием дейтерия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ, ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Эксперименты, описанные здесь, имеют естественное продолжение. Во-первых, изучение фотолюминесценции полимерных мембран по разработанным протоколам должно быть проведено с существенно меньшим шагом по концентрациям изотопов воды. Во-вторых, перспективным представляется проведение исследований по интерференционной фазовой микроскопии мембран Нафиона для разных жидкостей. Эти методы обладают большими возможностями обнаружения и характеристики пространственных неоднородностей (типа «исключенной зоны» [20, 29]) в приповерхностных слоях полимерной мембраны.

Перспективы дальнейших исследований вполне понятны в контексте прикладных задач. Первая задача – это разработка технологий, направленных на создание элементной базы водородной энергетики. Класс полимерных мембран типа Нафиона играет в этом направлении заметную роль.

Второе прикладное направление исследований искусственных мембран развивается на основе их структурного и функционального сходства с биологическими мембранами. Отметим, что о биологических мембранах известно гораздо больше, чем об искусственных полимерных мембранах. Поэтому естественным является использование развитых в клеточной биологии теорий для описания процессов, происходящих в полимерных мембранах. Понятно, что речь здесь не идет о полной аналогии. Теория искусственных мембран вынуждена учитывать специфические локальные задачи, например, уточнение физических механизмов затухания люминесценции.

Изотопный аспект, занимающий основное место в наших исследованиях, в биологии имеет и собственную актуальность. К настоящему времени описано большое число негативных эффектов, развивающихся при потреблении тяжелой воды и ее растворов, в том числе и сильно разбавленных (500-1000 ppm D<sub>2</sub>O), то есть с концентрацией D<sub>2</sub>O в 3 - 10 выше, чем в природной воде [38, 82]. Параллельно с изучением токсикологии тяжелой воды развивается идея полезности DDW для организма человека и животных. DDW может



способствовать нормализации некоторых биохимических параметров организма при его детоксикации [91], в том числе и нормализации кардиометаболических параметров [92]. В то же время известно, что при уменьшении концентрации D<sub>2</sub>O в воде ниже 100 ppm существенно замедляется деление клеток [93], ингибируется экспрессия гена Bcl-2, ответственного за подавление процесса апоптотической гибели многих типов клеток [94]. Разработанные в связи с исследованиями искусственных полимерных мембран методы обнаружения и анализа изотопных особенностей воды смешанного состава в контакте с полимерными мембранами могут быть использованы и в диагностике биологических мембран.

В Заключение, сформулируем основные результаты диссертационной работы.

1. Методика фотолюминесцентной спектроскопии и Фурье ИК-спектрометрии позволила различить изотопические эффекты, проявляющиеся при вымачивании Нафиона в воде с различным содержанием дейтерия, на уровне нескольких десятков ppm по содержанию дейтерия.
2. Фотолюминесценция Нафиона при облучении в ближнем УФ-диапазоне обусловлена наличием концевых сульфогрупп на полимерных частицах. Показано, что интенсивность люминесценции на определенной длине волны (например, в спектральном максимуме) пропорциональна объемной плотности таких частиц. Это позволяет изучать временную динамику объемной плотности частиц Нафиона при вымачивании в воде с разным содержанием дейтерия.
3. В процессе набухания Нафиона в воде объемная плотность полимерных частиц на границе с водой описывается набором сменяющих друг друга затухающих по времени экспоненциальных функций. Времена затухания и длительности релаксационных режимов, описываемых этими экспонентами, определены в зависимости от содержания дейтерия.
4. Экспериментально установлено, что при погружении Нафиона в воду происходит эффективное "прораствание" полимерных волокон в объем жидкости. Полимерные волокна закреплены своими основаниями на поверхности мембраны, т.е. полного отрыва полимерных частиц от мембраны с их последующим уходом в объем жидкости не происходит. Эффект "прораствания" контролируется содержанием дейтерия в жидкости и проявляется в наибольшей степени при  $10^2 < C < 10^3$  ppm. Независимым подтверждением существования этого эффекта служит наличие локального минимума коэффициента пропускания Нафиона на длине волны  $\lambda = 1.92$

мкм в этой же области содержания дейтерия. При вымачивании в течение 30 минут коэффициент ранговой антикорреляции Спирмена для данных измерений размера области прорастания и коэффициента пропускания  $\rho = -0.66$ , что считается «сильной» антикорреляцией.

5. Спектры пропускания образцов воды с содержанием дейтерия  $3 < C < 10^4$  ppm в спектральном диапазоне  $1.8 < \lambda < 2.2$  мкм одинаковы в пределах экспериментальной погрешности для кюветы с размером 90 мкм. В то же время, спектры пропускания воды с содержанием дейтерия в этом же диапазоне, которая находится внутри нанометровых пор Нафiona, существенно отличаются друг от друга. Таким образом, в экспериментах по Фурье ИК-спектromетрии проявляется эффект "конфайнмента" (confinement).
6. Обнаружен новый диффузионный режим, при котором происходит изотопное замещение молекул связанной воды, находящейся в замкнутых нанометровых полостях в мембране Нафiona; измерен коэффициент диффузии для такого режима, который оказался равен  $6 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Mauritz K.A., Moore R.B. State of understanding of Nafion // *Chemical Reviews*. 2004. V. 104. P. 4535 - 4585.
2. Srinivasan S. Fuel Cells for Extraterrestrial and Terrestrial Applications // *Journal of The Electrochemical Society*. 1989. V. 136. P. 41C - 48C.
3. Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells // *Journal of Membrane Science*. 2001. V. 185. P. 29–39.
4. Heitner-Wirguin C. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications // *Journal of Membrane Science*. 1996. V. 120. P. 1–33.
5. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide-and small-angle X-ray studies // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1981. V. 19. P. 1687–1704.
6. Gebel G., Aldebert P., Pineri M. Swelling study of perfluorosulphonated ionomer membranes // *Polymer*. 1993. V. 34. P. 333–339.
7. Eisenberg M.A., Yeager H.L. Perfluorinated ionomer membranes. Symposium series 180. American Chemical Society, 1982.
8. Schlick S., editor. *Ionomers: characterization, theory and applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1996.
9. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 2. Models for ionic scattering maximum // *Macromolecules*. 1982. V. 15. P. 136–144.
10. Dreyfus B., Gebel G., Aldebert P., Pineri M., Escoubes M., Thomas M. Distribution of the "micelles" in hydrated perfluorinated ionomer membranes from SANS experiments // *Journal de Physique*. 1990. V. 51(12). P. 1341–1354.
11. Gebel G., Lambard J. Small-angle scattering study of water-swollen perfluorinated ionomer membranes // *Macromolecules*. 1997. V. 30. P. 7914–7920.

12. Wodzki R., Narebska A., Nioch W.K. Percolation conductivity in Nafion membranes // *Journal of Applied Polymer Science*. 1985. V. 30. P. 769–780.
13. Aldebert P., Dreyfus B., Gebel G., Nakamura N., Pineri M., Volino F. Rod like micellar structures in perfluorinated ionomer solutions // *Journal de Physique*. 1988. V. 49(12). P. 2101–2109.
14. Loppinet B., Gebel G., Williams C.E. Small-angle scattering study of perfluorosulfonated ionomer solutions // *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997. V. 101. P. 1884–1892.
15. Schlick S., Gebel G., Pineri M., Volino F. Study of Nafion Membranes and Solutions Using  $^{19}\text{F}$  NMR Spectroscopy // *Macromolecules*. 1991. V. 24. P. 3517 – 3521.
16. Szajdzinska E., Schlick S., Plonka A. Self-Assembling of Perfluorinated Polymeric Surfactants in Nonaqueous Solvents. ESR Spectra of Nitroxide Spin Probes in Nafion Solutions // *Langmuir*. 1994. V. 10. P. 2188-2196.
17. Loppinet B., Gebel G. Rod-like colloidal structure of short pendant chain perfluorinated ionomer solutions // *Langmuir*. 1998. V. 14. P. 1977–1983.
18. Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 5829–5838.
19. Zheng J.M., Pollack G.H. Long-range forces extending from polymer-gel surfaces // *Physical Review E*. 2003. V. 68. P. 031408.
20. Pollack G.H. *The Fourth Phase of Water*. Ebner and Sons Publishers: Seattle, WA, USA, 2013.
21. Pollack G.H. Comment on “A theory of macromolecular chemotaxis” and “Phenomena associated with gel-water interfaces. Analyses and alternatives to the long-range ordered water hypothesis” // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2013. V. 117. P. 7843–7846.
22. Tanchak O.M., Yager K.G., Fritzsche H., Harroun T., Katsaras J., Barrett C.J. Water distribution in multilayers of weak polyelectrolytes // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 5137–5143.

23. Zheng J.M., Chin W.C., Khijniak E., Khijniak E., Pollack G.H. Surfaces and interfacial water: evidence that hydrophilic surfaces have long-range impact // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006. V. 127. P. 19–27.
24. Klimov A., Pollack G.H. Visualization of charge-carrier propagation in water // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 11890–11895.
25. Zhao Q., Zheng J.M., Chai B., Pollack G.H. Unexpected effect of light on colloidal crystals // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 1750–1755.
26. Chai B.H., Zheng J.M., Zhao Q., Pollack G.H. Spectroscopic studies of solutes in aqueous solution // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2008. V. 112. P. 2242–2247.
27. Zheng J.M., Wexler A., Pollack G.H. Effect of buffers on aqueous solute-exclusion zones around ion-exchange resins // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. V. 332. P. 511–514.
28. Chai P B., Yoo H., Pollack G.H. Effect of radiant energy on near-surface water // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2009. V. 113. P. 13953–13958.
29. Chai T B., Pollack G.H. Solute-free interfacial zones in polar liquids // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010. V. 114. P. 5371–5375.
30. Yoo H., Paranj R., Pollack G.H. Impact of Hydrophilic Surfaces on Interfacial Water Dynamics Probed with NMR Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2011. V. 2. P. 532–536.
31. O'Rourke C., Klyuzhin I., Park J.S., Pollack G.H. Unexpected water flow through Nafion-tube punctures // *Physical Review E*. 2011. V. 83. Art. No. 056305.
32. Figueroa X.A., Pollack G.H. Exclusion-Zone Formation From Discontinuous Nafion Surfaces // *International Journal of Design & Nature and Ecodynamics*. 2011. V. 6. P. 286–296.
33. Das R., Pollack G.H. Charge-based forces at the Nafion-water interface // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 2651–2658.
34. Chen C.S., Chung W.J., Hsu I.C., Wu C.M., Chin W.C. Force field measurements within the exclusion zone of water // *Journal of Biological Physics*. 2012. V. 38. P. 113–120.

35. Huszar I.N., Martonfalvi Z., Laki A.J., Ivan K., Kellermayer M. Exclusion-Zone Dynamics Explored with Microfluidics and Optical Tweezers // *Entropy*. 2014. V. 16. P. 4322-4337.
36. Thomson J. F. Biological effects of deuterium. New York, Pergamon Press, 1963. P. 133.
37. Liu L., Chen W., Li Y. An overview of the proton conductivity of Nafion membranes through a statistical analysis // *Journal of Membrane Science*. 2016. V. 504. P. 1–9.
38. Craig H. Standard reporting concentrations of deuterium and oxygen 18 in natural water // *Science*. 1961. V. 133. P. 1833-1834.
39. Doyle M., Rajendran G. Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications. Vol. 3, Part 3. John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 2003; Chapter 30, P. 351.
40. Hsu W.Y., Gierke T. D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes // *Journal of membranes science*. 1983. V. 13. P. 307–326.
41. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima // *Macromolecules*. 1981. V. 14 (5). P. 1309.
42. Бункин Н.Ф., Игнатъев П.С., Козлов В.А., Суязов Н.В., Шкирин А.В., Атаходжаев И.А. Коэффициент преломления воды и водных растворов в оптическом диапазоне частот вблизи ионообменной мембраны из нафiona // *БИОФИЗИКА*. 2012. Т. 57. Вып. 6. С. 945–964.
43. Bunkin N.F., Kozlov V.A., Ignatiev P.S., Shkirin A.V., Zakharov S.D., Zinchenko A.A. Study of the Phase States of Water Close to Nafion Interface // *WATER*. 2013. V. 4. P. 129 – 154.
44. Gudkov S.V., Astashev M.E., Bruskov V.I., Kozlov V.A., Zakharov S.D., Bunkin N.F. Self-oscillating Water Chemiluminescence Modes and Reactive Oxygen Species Generation Induced by Laser Irradiation; Effect of the Exclusion Zone Created by Nafion // *Entropy*. 2014. V. 16. P. 6166-6185.

45. Bunkin N.F., Gorelik V.S., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Suyazov N.V. Colloidal Crystal Formation at the “Nafion-Water” Interface // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2014. V. 118. P. 3372-3377.
46. Bunkin N.F., Gorelik V.S., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Suyazov N.V. Phase states of water near the surface of a polymer membrane. Phase microscopy and luminescence spectroscopy experiments // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2014. V. 119. P. 924-932.
47. Bunkin N.F., Kozlov V.A., Suyazov N.V., Aliyev I.N., Molchanov I.I., Abdullayev S.A., Belosludtsev K.N., Astashev M.E., Gudkov S.V. Investigation of the Phase States of Aqueous Salt Solutions near a Polymer Membrane Surface // *Physics of Wave Phenomena*. 2015. V. 23. No. 4. P. 255–264.
48. Bunkin N. F., Lyakhov G. A., Kozlov V. A., Shkirin A. V., Molchanov I. I., et al. Time Dependence of the Luminescence from a Polymer Membrane Swollen in Water: Concentration and Isotopic Effects // *Physics of Wave Phenomena*. 2017. V. 25. P. 259 – 271.
49. Bunkin N.F., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Ninham B.W., Balashov A.A., Gudkov S.V. Dynamics of Nafion membrane swelling in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O mixtures as studied using FTIR technique // *The Journal of Chemical Physics*. 2018. V. 188. N. 124901.
50. Litt M.H. A reevaluation of Nafion morphology // *Polym. Prepr*. 1997. V. 38. P. 80.
51. Haubold H.-G., Vad T., Jungbluth H., Hiller P. Nano structure of NAFION: a SAXS study // *Electrochimica Acta*. 2001. V 46. Iss. 10-11. P. 1559.
52. Rubatat L., Rollet A.-L., Gebel G., Diat O. Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion // *Macromolecules*. 2002. V. 35 (10). P. 4050.
53. Kumar S., Pineri M. Interpretation of Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering Data for Perfluorosulfonated Ionomer Membranes // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1986. V. 24. P. 1767-1782.
54. Attard P., Mitchell D.J., Ninham B.W. The attractive forces between polar lipid bilayers // *Biophysical Journal*. 1988. V. 53(3). P. 457–60.

55. Henniker J. C. The Depth of the Surface Zone of a Liquid // *Reviews of Modern Physics*. 1949. V. 21 (2). P. 322–341.
56. De Almeida S. H., Kawano Y. Ultraviolet-visible spectra of nafion membrane // *European Polymer Journal*. 1997. V. 33 (8). P. 1307-1311.
57. Lindheimer A., Molenat J., Gavach C. A study of the superselectivity of Nafion perfluorosulfonic membranes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1987. V. 216. P. 71.
58. Hinatsu J., Mizuhata M., Takenaka H. Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor // *Journal of The Electrochemical Society*. 1994. V. 141. P. 1493.
59. [http://www1.lsbu.ac.uk/water/water\\_vibrational\\_spectrum.html](http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_vibrational_spectrum.html)
60. Lazzari R. IsGISAXS: a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands // *Journal of Applied Crystallography*. 2002. V. 35(4). P. 406–42.
61. Bass M., Berman A., Singh A., Konovalov O., Freger V. Surface Structure of Nafion in Vapor and Liquid // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010. V. 114(11). P. 3784–3790.
62. Bass M., Berman A., Singh A., Konovalov O., Freger V. Surface-Induced Micelle Orientation in Nafion Films // *Macromolecules*. 2011. V. 44. P. 2893–2899.
63. Owen T. *Fundamentals of Modern UV-Visible Spectroscopy*. Primer. 2000. Agilent Technologies: Boeblingen, Germany.
64. Владимиров Ю.А. *Фотохимия и люминесценция белков*. М. Наука. 1965. С. 232.
65. Samarskii A.A., Vabishchevich P.N. *Numerical Methods for Solving Inverse Problems of Mathematical Physics*. Walter de Gruyter. 2007.
66. Griffiths P.R., De Haseth J.A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons. 2007.
67. Falk M. An infrared study of water in perfluorosulfonate (Nafion) membranes // *Canadian Journal of Chemistry*. 1980. V. 58. P. 1495 - 1501.



68. Karelin A.I., Kayumov R.R., Sanginov E.A., et al. FTIR spectroscopic study of the complex formation between H<sup>+</sup> and DMSO in Nafion // *Spectrochimica acta part A - molecular and biomolecular spectroscopy*. 2017. V. 178. P. 94 – 104.
69. Sanginov E.A., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., et al. Study of the transport of alkali metal ions in a nonaqueous polymer electrolyte based on Nafion // *Solid state ionics*. 2017. V. 300. P. 26 - 31.
70. Taghizadeh M.T., Vatanparast M. Nafion/sulfonic acid functionalized SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite for mitigation of membrane chemical degradation in PEM fuel cells // *Journal of materials science-materials in electronics*. 2017. V. 28. P. 778 - 786.
71. Kollath V.O., Karan K. New molecular scale insights into the alpha-transition of Nafion (R) thin films from variable temperature ATR-FTIR spectroscopy // *Physical chemistry Chemical physics*. 2016. V. 18. P. 26144 - 26150.
72. Malis J., Mazur P., Paidar M., et al. Nafion 117 stability under conditions of PEM water electrolysis at elevated temperature and pressure // *International journal of hydrogen energy*. 2016. V. 41. P. 2177 - 2188.
73. Zimudzi T.J., Hickner M.A. Signal Enhanced FTIR Analysis of Alignment in Nafion Thin Films at SiO<sub>2</sub> and Au Interfaces // *ACS Macro letters*. 2016. V. 5. P. 83 - 87.
74. Smedley S.B., Chang Y., Bae C., et al. Measuring water hydrogen bonding distributions in proton exchange membranes using linear Fourier Transform Infrared spectroscopy // *Solid state ionics*. 2015. V. 275. SI. P. 66 - 70.

75. Feng K., Hou L., Tang B., et al. Does thermal treatment merely make a H<sub>2</sub>O-saturated Nafion membrane lose its absorbed water at high temperature? // *Physical chemistry Chemical physics*. 2015. V. 17. P. 9106 - 9115.
76. Black S.B., Chang Y., Bae C., et al. FTIR Characterization of Water-Polymer Interactions in Superacid Polymers // *Journal of physical chemistry B*. 2013. V. 117. P. 16266 - 16274.
77. Kendrick I., Yakaboski A., Kingston E., et al. Theoretical and experimental infrared spectra of hydrated and dehydrated nafion // *Journal of polymer science part B - polymer physics*. 2013. V. 51. P. 1329 – 1334.
78. Ferrari M.-C., Catalano J., Baschetti M.G., et al. FTIR-ATR Study of Water Distribution in a Short-Side-Chain PFSI Membrane // *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 1901 - 1912.
79. Danilczuk M., Lancuki L., Schlick S., et al. In-Depth Profiling of Degradation Processes in a Fuel Cell: 2D Spectral-Spatial FTIR Spectra of Nafion Membranes // *ACS macro letters*. 2012. V. 1. P. 280 - 285.
80. Kunimatsu K., Bae B., Miyatake K., et al. ATR-FTIR Study of Water in Nafion Membrane Combined with Proton Conductivity Measurements during Hydration/Dehydration Cycle // *Journal of physical chemistry B*. 2011. V. 115. P. 4315 - 4321.
81. Liu S., Aquino A.J.A., Korzeniewski C. Water-Ionomer Interfacial Interactions Investigated by Infrared Spectroscopy and Computational Methods // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 13890 – 13897.
82. Max J.-J., Chapados C. Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. III. H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O spectra from 6000 to 0 cm<sup>-1</sup> // *The Journal of Chemical Physics*. 2009. V. 131. P. 184505.

83. Workman Jr. J., Weyer L. Practical guide and spectral atlas for interpretive near-infrared spectroscopy. 2013. CRC Press.
84. Gezici-Koc O., Erich S.J.F., Huinink H.P., van der Ven L.G.J., Adan O.C.G. Bound and free water distribution in wood during water uptake and drying as measured by 1D magnetic resonance imaging // Cellulose. 2017. V. 24. P. 535.
85. Devanathan R., et al. Molecular Dynamics Simulations Reveal that Water Diffusion between Graphene Oxide Layers is Slow // Scientific Reports. 2016. V. 6. P. 29484.
86. O'Neill H., et al. Dynamics of water bound to crystalline cellulose // Scientific Reports. 2017. V. 7. P. 11840.
87. Aguerre R.J., Suarez C. Diffusion of bound water in starchy materials: application to drying // Journal of Food Engineering. 2004. V. 64. P. 389.
88. Chaudhury S., Bhattacharya A., Agarwal C., Goswami A. Temperature dependence of ion and water diffusion in crown ether loaded Nafion matrix // The Journal of Physical Chemistry B. 2011. V. 115. P. 9395.
89. Mabuchi T., Tokumasu T. Effect of bound state of water on hydronium ion mobility in hydrated Nafion using molecular dynamics simulations // The Journal of Chemical Physics. 2014. V. 141. P. 104904.
90. He L., Cornelius C.J., Perahia D. Water dynamics within a highly rigid sulfonated polyphenylene // European Polymer Journal. 2014. V. 56. P. 168-173.
91. Lisitsyn A.B., Baryshev M.G., Basov A.A., Barysheva E.V., et al. Influence of deuterium depleted water on the organism of laboratory animals in various functional conditions of nonspecific protective systems // Biofizika. 2014. V. 59(4). P. 757.

92. Rehakova R., Klimentova J., Cebova M., Barta A., Matuskova Z., Labas P., Pechanova O. Effect of deuterium-depleted water on selected cardiometabolic parameters in fructose-treated rats // *Physiological Research*. 2016. V. 65. P. S401.
93. Wang H., Zhu B., He Z., Fu H., Dai Z., Huang G., Li B., Qin D., Zhang X., Tian L., Fang W., Yang H. Deuterium-depleted water (DDW) inhibits the proliferation and migration of nasopharyngeal carcinoma cells in vitro // *Biomed Pharmacother*. 2013. V. 67(6). P. 489.
94. Gyöngyi Z., Budán F., Szabó I., Ember I., Kiss I., Krempels K., Somlyai I., Somlyai G. Deuterium depleted water effects on survival of lung cancer patients and expression of Kras, Bcl-2, and Myc genes in mouse lung // *Nutrition and Cancer*. 2013. V. 65(2). P. 240.
95. Van der Loop T.H., Ottosson N., et al. Structure and dynamics of water in nanoscopic spheres and tubes // *The Journal of Chemical Physics*. 2014. V. 141, N. 18C535.
96. Daniel W.W. *Applied Nonparametric Statistics*. Duxbury. 2000.