

ЛАЗЕРНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ «НАФИОН» В ДЕЙТЕРИРОВАННОЙ ВОДЕ

Н.Ф. Бункин¹

Иг.С. Голяк^{1,2}

Ил.С. Голяк^{1,2}

В.А. Козлов¹

А.Э. Применко¹

И.Л. Фуфурин^{1,2}

nbunkin@kapella.gpi.ru

golyakis@bmstu.ru

iliyagol@bmstu.ru

vkozlov@bmstu.ru

primenko@bmstu.ru

igfil@bmstu.ru

¹ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

² АО «ЦПФ МГТУ им. Н.Э. Баумана», Москва, Российская Федерация

Аннотация

Описаны эксперименты по облучению в ближнем ультрафиолетовом диапазоне поверхности набухшей в воде полимерной мембраны «Нафион» в геометрии скользящего падения излучения. Облучение ультрафиолетовыми источниками вызывало фотолюминесценцию с поверхности мембраны «Нафион» в определенном спектральном диапазоне. Возникновение люминесценции связано с присутствием сульфогрупп, закрепленных на концах перфторвиниловых эфирных групп, образующих политетрафторэтиленовую основу мембраны «Нафион». Показано, что сигнал фотолюминесценции является важным параметром для описания набухания полимера в воде

Ключевые слова

Фотолюминесценция, оптическая накачка, волоконно-оптические световоды, полимерные мембраны, дейтерий, набухание полимеров

Поступила 17.01.2018

© Автор(ы), 2019

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 15-02-07586, № 16-52-540001 и № 1702-02-00214)

Введение. Полимерные мембраны «Нафион» (*Nafion*TM), разработанные фирмой *DuPont*, США, интенсивно исследуются [1], особенно в связи с применениями полимеров этого типа в низкотемпературных водородных элементах [2]. Мембраны «Нафион» характеризуются пространственным разделением на наномасштабе между гидрофобной матрицей и заполненными водой сферическими полостями. Как было показано в экспери-

ментах по рассеянию нейтронов [3], вода в набухшей мембране локализована в замкнутых полостях внутри полимерной матрицы. На границе этих полостей образуются двойные ионные слои (так называемые ионные домены) в результате диссоциации контактирующих с водой сульфогрупп с отрывом протона:



Протон переходит в объем воды, и в результате на поверхности мембраны остается нескомпенсированный отрицательный заряд. Вследствие этого сквозь мембрану легко проникают катионы, в то время как анионы эффективно отталкиваются от мембраны. При этом содержание воды в полостях (степень набухания) увеличивается с ростом времени набухания, а также с повышением температуры и давления [1, 4, 5]. Спектры мембраны «Нафион» по малоугловому рентгеновскому и нейтронному рассеянию демонстрируют широкий максимум и увеличение интенсивности рассеяния при очень малых значениях угла с ростом степени набухания [1]. Структурная эволюция мембраны «Нафион» из «безводного» состояния до высокой степени набухания подробно изучена в работе [6].

Следует также упомянуть работу [7], где набухание мембраны «Нафион» было исследовано с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей по схеме скользящего падения зондирующего излучения, а также с помощью атомно-силовой микроскопии. В работе [7] указано, что находящиеся на поверхности образца мембраны «Нафион» пучки полимерных волокон при контакте мембраны с водой преимущественно ориентируются перпендикулярно его поверхности, в то время как в контакте с паровой фазой эти пучки ориентированы параллельно поверхности.

Исследования мембраны «Нафион» также мотивированы тем фактом, что вблизи поверхности мембран, набухших в воде, образуется особая область, из которой выталкиваются коллоидные частицы микронного размера. В связи с этим данная область была названа исключенной зоной (*Exclusion zone, EZ*) [6]. Размер исключенной зоны может составлять сотни микрон, и в определенных экспериментальных условиях эта структура может оставаться неизменной в течение нескольких дней [7]. Было сделано предположение, что исключенная зона представляет собой особое фазовое состояние воды, которое характеризуется высокой степенью упорядоченности на масштабе нескольких сотен микрон.

Цель работы — изучение динамики набухания мембраны «Нафион» в воде с использованием люминесцентных методик [8–10], которые широко применяются в исследованиях полимеров. Для проведения экспериментов

разработана методика изучения набухания мембраны «Нафион» с помощью спектроскопии фотолюминесценции; предварительные результаты, полученные с использованием методики, приведены в работах [11, 12].

Исследования изотопических эффектов при взаимодействии полимеров с обычной и тяжелой водой актуальны [13–16]. В связи с этим отметим, что отношение D/H в природной воде соответствует стандарту (*Standard Mean Ocean Water, SMOW*) и равно 157 ± 1 ppm ($\lg 157 \approx 2,2$).

Для проведения качественного и количественного анализов получаемых спектров возможно и целесообразно применение вероятностных методов, описанных в работах [17, 18].

Вещества. В экспериментах использованы образцы обедненной дейтерием воды (DDW, АО «Алмаз»); содержание дейтерия 3 ppm. Образцы этой воды получали методом низкотемпературной вакуумной ректификации; концентрация дейтерия контролировалась на установке *Liquid Water Isotope Analyzer-24* (*Los Gatos Research*, США) методом многопроходной лазерной абсорбционной спектроскопии. Кроме того, использованы образцы деионизованной воды *Milli-Q* (удельное сопротивление 18 МОм·см при температуре 25 °С), а также образцы тяжелой воды (D_2O , *Cambridge Isotope Laboratories*, Великобритания); содержание дейтерия 99,9 ат. %, т. е. приблизительно $1 \cdot 10^6$ ppm. Образцы воды с различным содержанием дейтерия изготавливали пропорциональным объемным смешиванием D_2O и DDW. В полученных таким образом жидких образцах вымачивались мембраны «Нафион» (толщина пластинки $d = 175$ мкм). Исследованы растворы мембраны «Нафион» в изопропаноле (*Sigma Aldrich*, США) и водные растворы полимера гепарина $[C_{12}H_{19}NO_{20}S_3]_n$ (РУП «Белмедпрепараты», Республика Беларусь, массовое содержание 58 мг/мл) и хондроитинсульфата $[C_{14}H_{21}NO_{15}S]_n$ (РУП «Белмедпрепараты», Республика Беларусь, массовое содержание 100 мг/мл).

Экспериментальные методы и установки. Спектры поглощения сухой мембраны «Нафион» и мембраны «Нафион», набухшей в природной воде, очищенной по методике *Milli-Q*, измерены на спектрофотометре *Cary 100 UV-Vis* (*Varian Inc.*, Австралия) (установка 1). Спектры люминесценции получены на специально созданной экспериментальной установке (установка 2). Схема установки приведена на рис. 1. Зондирующее излучение непрерывного лазерного диода 1 (оптическая накачка) на длине волны $\lambda = 369$ нм вводилось внутрь многомодового кварцевого волокна 2 диаметром 100 мкм и числовой апертурой $NA = m_0 \sin \alpha = 0,3$, где $m_0 = 1$ — коэффициент преломления воздуха; α — угол расходимости луча на выходе из волокна на воздухе. Волокно закреплено в отверстии, расположен-

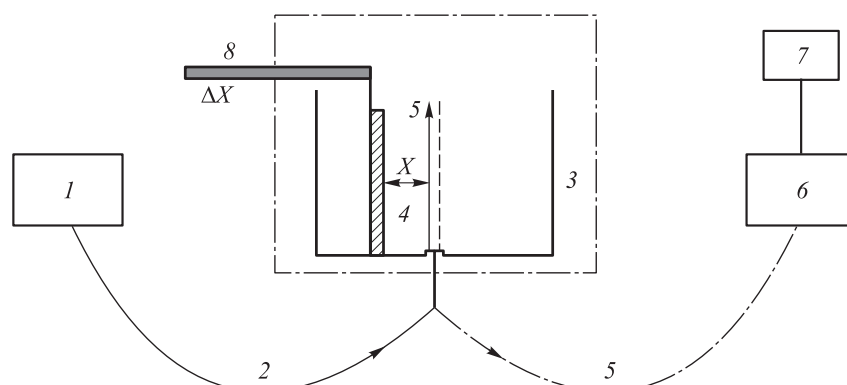


Рис. 1. Схема экспериментальной установки фотолюминесцентной спектроскопии:

1 — зондирующее излучение непрерывного лазерного диода; 2 — многомодовое кварцевое волокно; 3 — кювета; 4 — пластинка из мембраны «Нафион»; 5 — приемное кварцевое волокно; 6 — мини-спектрометр; 7 — компьютер; 8 — шаговый двигатель

ном в центре дна цилиндрической кюветы 3, выполненной из коррозионно-стойкой стали; излучение накачки задавало оптическую ось экспериментальной установки. Кювета термостабилизирована при комнатной температуре ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$) с помощью жидкостного термостата (точность стабилизации $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) и заполнена водой с разным содержанием дейтерия. В экспериментах исследовалась динамика набухания квадратной пластинки из мембраны «Нафион» 4 со стороны $h = 4\text{ мм}$ и толщиной $d = 175\text{ мкм}$; пластинка фиксировалась параллельно оптической оси, т. е. эксперименты проводились по схеме скользящего падения.

Излучение люминесценции отражалось от стенок кюветы (мембрана «Нафион» прозрачна для излучения в видимой области) и фокусировалось на оптической оси кюветы; эффект фокусировки приводил к существенному выигрышу интенсивности измеряемого сигнала. Излучение люминесценции поступало на вход приемного кварцевого волокна 5, аналогичного волокну 2; это волокно также закреплено в центре дна кюветы. Далее сигнал люминесценции поступал на вход мини-спектрометра ФСД-8 6 и обрабатывался компьютером 7. В некоторых случаях пластинка из мембраны «Нафион» отодвигалась от оптической оси с помощью шагового двигателя 8.

Эксперименты по изучению люминесценции мембраны «Нафион» проводились по двум альтернативным методикам. В методике № 1 пластинка из мембраны «Нафион» размещалась в пустой кювете так, что излучение накачки (оптическая ось) было направлено вдоль поверхности мембраны по

схеме скользящего падения, затем в кювету заливалась жидкость; момент заливки соответствовал началу отсчета времени. В эксперименте по методике № 1 сигнал люминесценции P измерялся как функция времени t вымачивания мембраны «Нафион».

Экспериментальная методика № 2 включала вымачивание мембраны «Нафион» в кювете с водой при различных концентрациях дейтерия в течение 30 мин (выбор именно такого времени вымачивания будет обоснован ниже). В экспериментах по методике № 2 пластинка из мембраны «Нафион» помещалась в кювету с жидкостью так, что излучение накачки облучало поверхность по схеме скользящего падения, и после вымачивания в течение 30 мин пластинка отодвигалась от оптической оси с шагом 25 мкм с помощью шагового двигателя; необходимое число шагов определялось снижением уровня люминесценции до нуля. Таким образом, в этом эксперименте сигнал люминесценции P был исследован как функция расстояния x от поверхности мембраны «Нафион» до оптической оси; время единичного измерения порядка нескольких секунд.

Экспериментальные результаты по люминесцентной спектроскопии и их обсуждение. С помощью установки 1 были получены спектры поглощения сухой мембраны «Нафион» и мембраны «Нафион», набухшей в природной воде, очищенной по методике *Milli-Q*, в течение 1, 10 и 24 ч.

Зависимость оптической плотности мембраны «Нафион» от длины волны (рис. 2, *a*) описывается выражением

$$D(\lambda) = \lg \frac{\Phi_{in}}{\Phi_{out}} = \frac{\kappa(\lambda)d}{\ln 10},$$

где Φ_{in} , Φ_{out} — интенсивность падающего и прошедшего через образец излучения на длине волны λ ; $\kappa(\lambda)$ — коэффициент поглощения. Образцы сухой и набухшей в воде мембраны «Нафион» содержались в одинаковых кварцевых кюветах. Для корректного сравнительного анализа из оптической плотности набухшей в воде мембраны вычиталась оптическая плотность образца воды для той же кюветы и оптическая плотность самой кюветы, а также вводилась поправка на отражение от сухой и набухшей мембраны «Нафион». Оптическая плотность излучения меняется при $\lambda \leq 500$ нм и уменьшается по мере вымачивания.

Получено, что оптическая плотность мембраны уменьшается по мере ее набухания. Полоса поглощения на длине волны 196 нм обусловлена наличием двойной связи между атомами углерода, полоса на длине волны 230 нм связана с диеновой структурой, полоса на длине волны 273 нм —

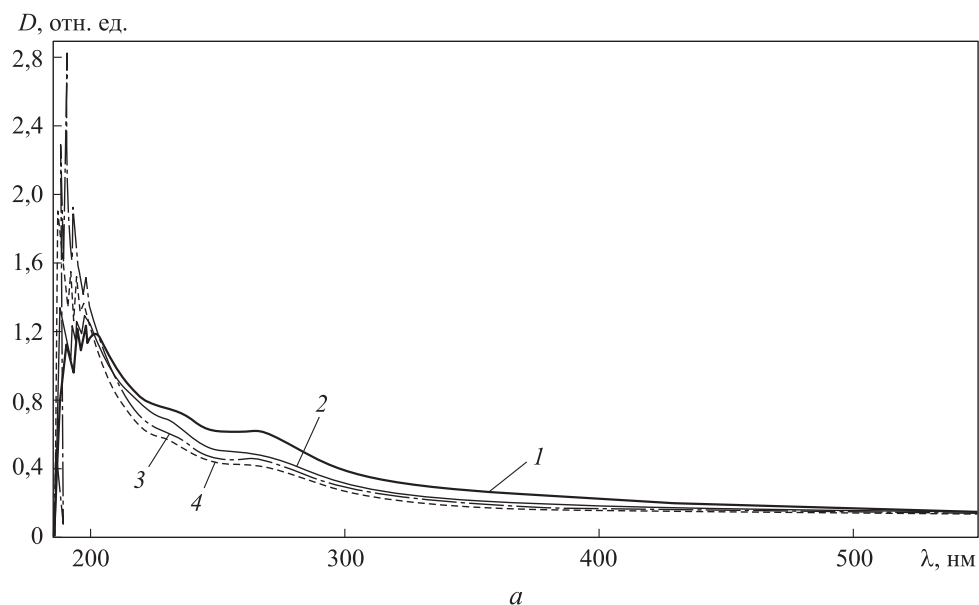
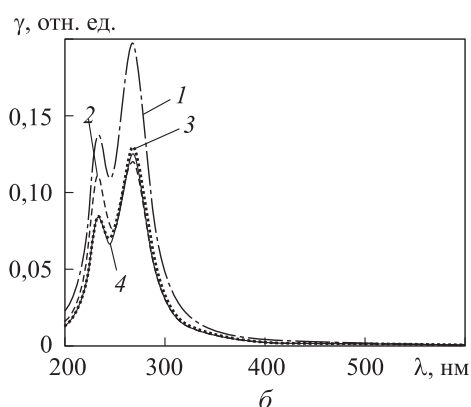


Рис. 2. Зависимости оптической плотности $D(\lambda)$ (а) и коэффициента поглощения $\gamma(\lambda)$ (б) сухой (1) и набухшей в природной воде мембраны «Нафион» в течение 1 (2), 10 (3) и 24 ч (4) от длины волны



с хромофором, содержащим карбонильную группу. Отметим, что спектральное разрешение установки 1 ограничено снизу на длине волны $\lambda = 190$ нм, т. е. невозможно измерить оптическую плотность на более коротких длинах волн. В то же время «хвосты» спектральных контуров вакуумного ультрафиолета (УФ) должны давать вклад в результаты измерений. Основной вклад обусловлен полосой на длине волны 196 нм, которая расположена ближе всего к исследуемой спектральной области (190...600 нм). Кроме того, необходимо учесть рэлеевское рассеяние, которое усиливается по мере приближения к вакуумному УФ. Чтобы корректно учесть эти вклады, представим коэффициент поглощения $\kappa(\lambda)$ в виде

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

где

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

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

Здесь слагаемое $\frac{\ln 10}{d} \left[\log \frac{1}{1 - K\lambda^{-4}} \right]$ — вклад рэлеевского рассеяния;

$\frac{C_{196}}{\alpha_{196} + (\lambda - 196)^2}$ — вклад лоренцева контура на длине волны $\lambda = 196$ нм;

$\gamma(\lambda)$ — сумма лоренцевых контуров, которая аппроксимирует коэффициент поглощения мембраны «Нафион» в ближнем УФ- и видимом диапазонах; именно это слагаемое и представляет особый интерес. Величины K , C_0 , C_{196} , α_{196} и C_1 , C_2 , α_1 , α_2 представляют собой коэффициенты регрессии. После нахождения этих параметров получена зависимость $\gamma(\lambda)$ (рис. 2, б).

Согласно полученным зависимостям, можно различить две полосы поглощения, центрированных на $\lambda_1 = 232$ и $\lambda_2 = 268$ нм; здесь и далее будем называть их λ_1 -полоса и λ_2 -полоса. Коэффициент поглощения $\gamma(\lambda)$ уменьшается по мере набухания мембраны в воде, что связано с формированием пористой структуры при набухании и уменьшением объемной плотности поглощающих полимерных частиц. В соответствии с законами взаимодействия излучения с веществом люминесценция может быть возбуждена при условии, что излучение попадает в одну из полос поглощения данного вещества. Поскольку коэффициент поглощения воды вблизи $\lambda = 200$ нм быстро растет вследствие близости к вакуумному УФ, использование излучения накачки, относящегося к λ_1 -полосе, не целесообразно, в то время как использование накачки из λ_2 -полосы выглядит более предпочтительным. В связи с этим применялась четвертая гармоника одноименного импульсно-периодического YAG:Nd³⁺-лазера («Лазер Компакт», Российская Федерация, модель DTL-382QT, $\lambda = 266$ нм, частота повторения импульсов 3 кГц, длительность импульса 5 нс, средняя энергия импульса 4 мкДж), умножение частоты осуществлялось на кристалле бета-борат бария (ВВО). Излучение на этой длине волны попадает в центр λ_2 -полосы; спектрограмма этого лазера приведена на рис. 3, а; эта и последующие спектрограммы получены с помощью установки 2. Применялось непрерывное излучение лазерного диода на длине волны $\lambda = 369$ нм со средней мощностью 50 мВт; излучение на этой длине волны относится к краю λ_2 -полосы. Спектрограмма лазерного диода приведена на рис. 3, б.

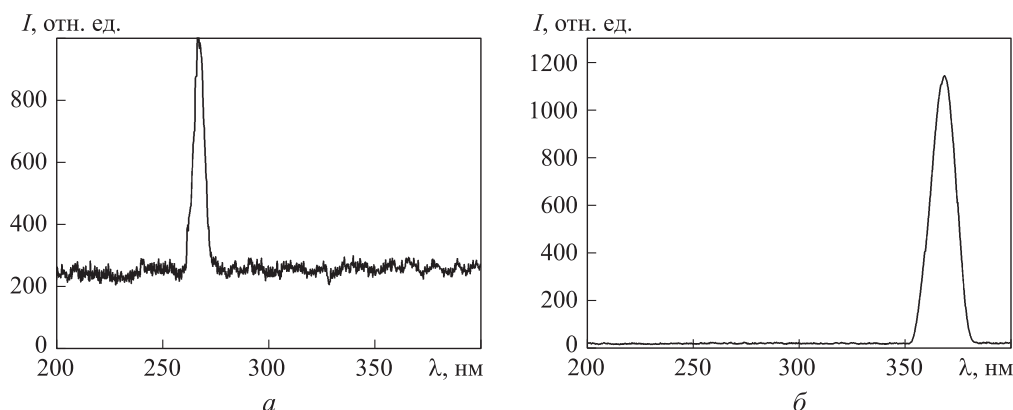


Рис. 3. Спектральные линии излучения накачки для возбуждения люминесценции мембраны «Нафион» на длине волны $\lambda = 266$ нм (а) и $\lambda = 369$ нм (б)

Согласно зависимостям, приведенным на рис. 4, спектральный максимум люминесценции для указанных длин волн накачки соответствует длине волны $\lambda = 508$ нм; очевидно, что этой же длине волны соответствует спектральный максимум сечения люминесценции σ_{lum} . Далее изучим сигнал люминесценции на длине волны $\lambda = 508$ нм, который можно представить как

$$P = A + kI_{pump}\sigma_{lum}n_{Naf}V, \quad (1)$$

где $A = 20 \dots 270$ произв. ед. — величина, соответствующая спектральной плотности шума мини-спектрометра; k — передаточный коэффициент установки; I_{pump} — интенсивность накачки; n_{Naf} — объемная плотность центров люминесценции;

V — объем люминесценции. Произведение $I_{pump}\sigma_{lum}n_{Naf}V \equiv W$ имеет смысл мощности люминесценции, выделенной на длине волны $\lambda = 508$ нм. 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 (1) константы преобразования учитываются множителем k , для которого выполнено условие

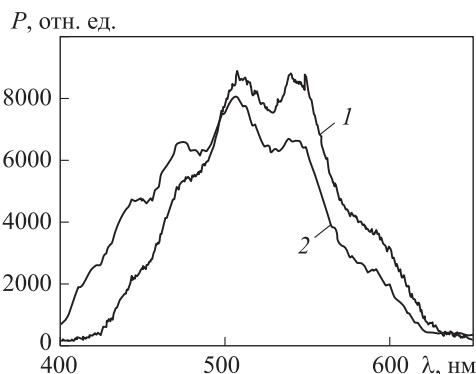


Рис. 4. Спектры люминесценции сухой мембраны «Нафион», облученной на длине волны $\lambda = 266$ нм (1) и 369 нм (2)

$$k = \begin{cases} k_0 = \text{const}, & W > W_{thr}; \\ 0, & W \leq W_{thr}, \end{cases}$$

где W_{thr} — пороговая (по обнаружению) мощность люминесценции. При этом $W_{thr} \sim (n_{Naf})_{thr}$, $(n_{Naf})_{thr}$ — пороговое значение плотности центров люминесценции.

Проведены эксперименты, в которых исследована люминесценция водных растворов гепарина $C_{12}H_{19}NO_{20}S_3$ и хондроитинсульфата $C_{14}H_{21}NO_{15}S$, а также раствора мембраны «Нафион» в изопропанол. Необходимость экспериментов с водными растворами гепарина и хондроитинсульфата обусловлена тем, что эти вещества, как и «Нафион», содержат сульфогруппу SO_3H . В случае мембраны «Нафион» концевая сульфогруппа связана с перфторвиниловой эфирной группой, которая является основой политетрафторэтилена (ПТФЭ). При облучении ПТФЭ на длине волны $\lambda = 369$ нм люминесценция отсутствовала, т. е. естественно связать люминесценцию с сульфогруппой. В экспериментах пластинка мембраны «Нафион» площадью 6 см^2 и толщиной 175 мкм вымачивалась в изопропанол в течение 22 ч, что привело к частичному растворению мембраны. Затем остатки пластинки удалялись из жидкости, и изучалась люминесценция однородного раствора (рис. 5). На этом рисунке также приведены спектры люминесценции водно-

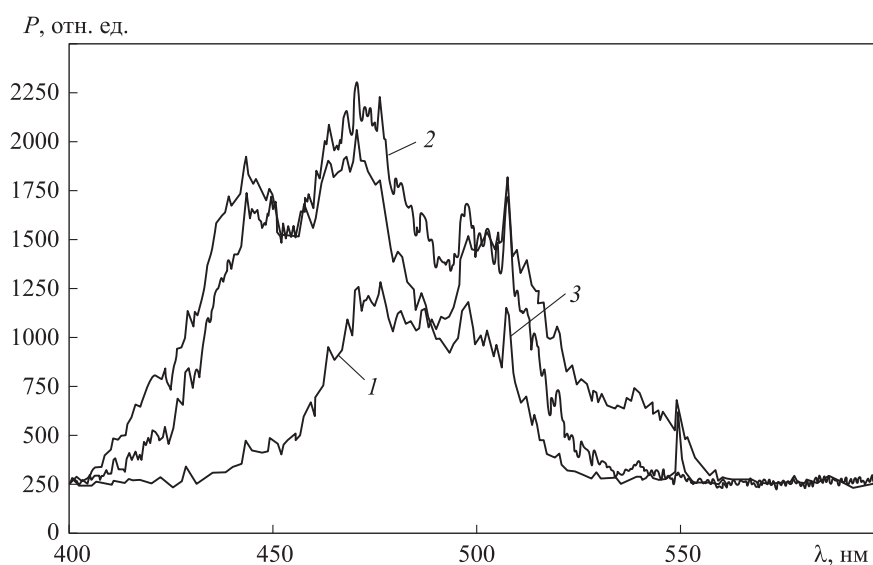


Рис. 5. Спектральные интенсивности люминесценции раствора мембраны «Нафион» в изопропанол (1), водного раствора гепарина (2) и водного раствора хондроитинсульфата (3) при облучении на длине волны $\lambda = 369$ нм

го раствора гепарина и хондроитинсульфата. Следует отметить, что люминесценция воды и изопропанола при облучении на длине волны $\lambda = 369$ нм отсутствует.

Согласно зависимостям, приведенным на рис. 5, спектральные плотности растворов мембраны «Нафион», гепарина и хондроитинсульфата полностью идентичны, но спектр раствора мембраны «Нафион» сдвинут в красную область; выяснение природы этого сдвига выходит за рамки настоящей работы. Качественное сходство спектров можно полагать доказательством того факта, что во всех трех образцах центрами люминесценции служит сульфогруппа SO_3H .

Зависимость сигнала люминесценции P от объемной плотности центров люминесценции мембраны «Нафион» в растворе изопропанола представлена на рис. 6. Измерения проведены по методике 2. В этом случае

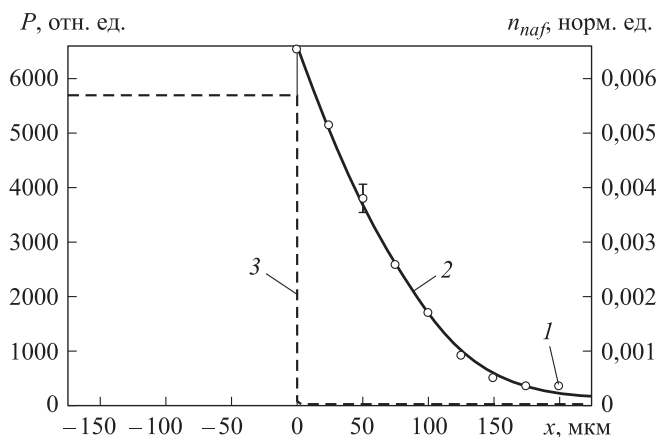


Рис. 6. Зависимость сигнала люминесценции $P(x)$ для сухой мембраны «Нафион»:

1 — экспериментальная зависимость $P(x)$; 2 — теоретическая аппроксимация экспериментальной зависимости $P(x)$; 3 — нормированное распределение объемной плотности центров люминесценции $n_{Naf}(x)$

необходимо учитывать пространственные профили интенсивности накачки $I_{pump}(x)$ и пространственного распределения объемной плотности частиц мембраны «Нафион» $n_{Naf}(x)$, т. е. уравнение (1) должно быть переписано в виде

$$P(x) = A + \int_{-\infty}^{\infty} G(x - x_1) n_{Naf}(x_1) dx_1, \quad (2)$$

где симметричное ядро этого интегрального уравнения $G(x - x_1)$ является аппаратной функцией [21] экспериментальной установки по этой мето-

дике; все размерные постоянные множители в (1) входят в ядро $G(x - x_1)$. Тогда требуется получить явное выражение для $G(x - x_1)$, затем найти распределения $n_{Naf}(x)$ при вымачивании мембраны «Нафион» в воде с разным содержанием дейтерия.

Пример решения уравнения (2) для сухой мембраны «Нафион» приведен на рис. 6; значение $x = 0$ соответствует границе для сухой мембраны «Нафион». В этом случае распределение $n_{Naf}(x)$ можно аппроксимировать двумя функциями Хевисайда $\theta(x)$ в виде

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

где n_0 — размерная константа; $d = 175$ мкм — толщина пластинки мембраны «Нафион». Полагая, что излучение накачки на выходе из волокна обладает расходимостью и профиль $I_{pump}(x)$ описывается функцией Гаусса, будем искать функцию $G(x)$ в виде

$$G(x) = G_0 \exp\left[-\frac{x^2}{2a^2}\right].$$

Здесь G_0 — размерная константа; a — искомая ширина гауссова профиля.

Левая часть уравнения (2) может быть представлена в виде

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

где второе слагаемое представляет собой интегральную свертку функций Гаусса и Хевисайда. Минимизируя функционал невязки между теоретической кривой $P(x)$ и экспериментальными точками (см. рис. 6), получаем $a = 84$ мкм, что очень близко к диаметру сердцевины оптоволокна (100 мкм); $G_0 V a = G_0 B a = 7,56 \cdot 10^3$ произв. ед. и $A = 124$ произв. ед. Отметим, что величина $n_{Naf}(x)$ измеряется в нормированных единицах (норм. ед.), а полученные в произвольных единицах значения нормированы на площадь под кривой $n_{Naf}(x)$. Величина $A = 124$ произв. ед. примерно соответствует спектральной плотности шума измерительной установки в диапазоне значений 380...620 нм.

При погружении пластинки мембраны «Нафион» в воду расходимость пучка накачки уменьшается по сравнению с расходимостью в воздухе в соответствии с формулой

$$NA = m \sin \alpha,$$

где $NA = 0,3$ — числовая апертура используемого оптического волокна; m — коэффициент преломления среды, в которую попадает выходящее из волокна излучение; α — угол расходимости. Поскольку коэффициент преломления воздуха меньше, чем воды, ширина a_w функции Гаусса в воде связана с шириной $a = 84$ мкм этой функции в атмосферном воздухе формулой

$$a_w = a \left(\frac{\operatorname{tg} \alpha_w}{\operatorname{tg} \alpha} \right).$$

Здесь $\alpha = \arcsin(NA)$; $\alpha_w = \arcsin(NA/m_w)$, $m_w = 1,33$ — коэффициент преломления воды, т. е. $a_w = 62$ мкм.

Сигнал люминесценции P должен уменьшаться по мере вымачивания мембраны в воде с различным содержанием дейтерия. Это может происходить вследствие изотопического тушения люминесценции, т. е. уменьшения σ_{lum} , а также за счет снижения объемной плотности центров сульфогрупп n_{Naf} . Чтобы оценить вклад возможного тушения люминесценции атомами дейтерия, проведен следующий эксперимент. Раствор мембраны «Нафион» в изопропанолу разбавлялся по объему обедненной дейтерием водой (содержание дейтерия $C = 3$ ppm), а также природной ($C = 157$ ppm) и тяжелой водой ($C = 10^6$ ppm). Соответствующие зависимости приведены на рис. 7; по оси абсцисс отложено объемное содержание изопропанола, а нулевая абсцисса соответствует очищенной воде. С высокой точностью сигналы люминесценции P одинаковы для всех жидкостей, т. е. изотопические эффекты тушения люминесценции можно не учитывать.

Основные результаты и выводы. Создана экспериментальная установка и отработана методика исследования фотолюминесценции мембраны «Нафион» в процессе ее набухания.

На основе исследований спектров поглощения мембраны «Нафион» выбрана оптимальная полоса возбуждения люминесценции на длине волны $\lambda = 369$ нм. Установлено, что коэффициент поглощения уменьшается

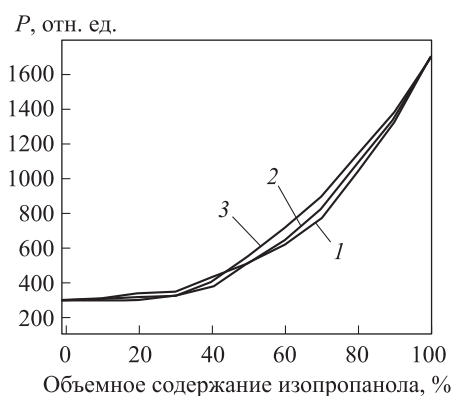


Рис. 7. Сигнал люминесценции P при разведении раствора мембраны «Нафион» в изопропанолу обесеченной водой DDW (1), природной водой H_2O (2) и тяжелой водой D_2O (3)

по мере набухания полимера. Такое уменьшение связано с формированием пористой структуры при набухании и снижением объемной плотности поглощающих полимерных частиц.

В результате исследований фотолюминесценции раствора мембраны «Нафион» в изопропанол, разбавляемого водой с различным содержанием дейтерия, установлено, что изотопические эффекты тушения люминесценции отсутствуют.

Сравнением спектров люминесценции нескольких подобных по структуре веществ установлено, что центрами люминесценции в полимерной мембране «Нафион» являются сульфогруппы.

Полученные результаты и разработанные методики могут быть использованы для проведения дальнейших исследований по кинетике набухания мембраны «Нафион» в воде с различным содержанием дейтерия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Иванчев С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства. *Успехи химии*, 2010, т. 79, № 2, с. 117–134.
- [2] Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J. Membrane Sc.*, 2001, vol. 185, iss. 1, pp. 29–39. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00632-3
- [3] 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. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1981, vol. 19, iss. 11, pp. 1687–1704. DOI: 10.1002/pol.1981.180191103
- [4] Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, 2000, vol. 41, iss. 5, pp. 5829–5838. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00770-3
- [5] Bass M., Berman A., Singh A., et al. Surface-induced orientation of micelles in films of Nafion. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 8, pp. 2893–2899. DOI: 10.1021/ma102361f
- [6] Chai B., Pollack G.H. Solute-free interfacial zones in polar liquids. *J. Phys. Chem. B*, 2010, vol. 114, no. 16, pp. 5371–5375. DOI: 10.1021/jp100200y
- [7] Pollack G.H. *The fourth phase of water*. Ebner and Sons Publ., 2013.
- [8] Yip J., Duhamel J., Qiu X.P., et al. Fluorescence studies of a series of monodisperse telechelic α , ω -dipyrenyl poly(*N*-isopropylacrylamide)s in ethanol. *Can. J. Chem.*, 2011, vol. 89, no. 2, pp. 163–172. DOI: 10.1139/V10-117
- [9] Yip J., Duhamel J., Qiu X.P., et al. Long-range polymer chain dynamics of pyrenelabelled poly(*N*-isopropylacrylamide)s studied by fluorescence. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 13, pp. 5363–5372. DOI: 10.1021/ma2007865

- [10] Holappa S., Kantonen L., Anderson T., et al. Overcharging of polyelectrolyte complexes by the guest polyelectrolyte studied by fluorescence spectroscopy. *Langmuir*, 2005, vol. 21, no. 24, pp. 11431–11438. DOI: 10.1021/la051866r
- [11] Gudkov S.V., Astashev M.E., Bruskov V.I., et al. Self-oscillating water chemiluminescence modes and reactive oxygen species generation induced by laser irradiation; effect of the exclusion zone created by Nafion. *Entropy*, 2014, vol. 16, no. 11, pp. 6166–6185. DOI: 10.3390/e16116166
- [12] Бункин Н.Ф., Горелик В.С., Козлов В.А. и др. Исследование фазовых состояний воды вблизи поверхности полимерной мембраны. Эксперименты по фазовой микроскопии и люминесцентной спектроскопии. *ЖЭТФ*, 2014, т. 146, № 2, с. 1051–1061.
- [13] Pope J.C., Sue H., Bremner T., et al. High-temperature steam-treatment of PBI, PEEK, and PEKK polymers with H₂O and D₂O: a solid-state NMR study. *Polymer*, 2014, vol. 55, iss. 18, pp. 4577–4585. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.07.027
- [14] Виноградова Л.В., Торок В., Лебедев В.Т. Амфифильный звездообразный полимер с фуллерен(C₆₀)-центром ветвления и его мицеллообразующие свойства в растворах в дейтериевой воде. *Журн. прикл. химии*, 2012, т. 85, № 10, с. 1662–1667.
- [15] Starovoytova L., Spěváček J. Effect of time on the hydration and temperature-induced phase separation in aqueous polymer solutions. ¹H NMR study. *Polymer*, 2006, vol. 47, iss. 21, pp. 7329–7334. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.08.002
- [16] Velychkivska N., Bogomolova A., Filippov S.K., et al. Thermodynamic and kinetic analysis of phase separation of temperature-sensitive poly(vinyl methyl ether) in the presence of hydrophobic *tert*-butyl alcohol. *Colloid Polym. Sci.*, 2017, vol. 295, iss. 8, pp. 1419–1428. DOI: 10.1007/s00396-017-4100-2
- [17] Морозов А.Н., Кочиков И.В., Новгородская А.В. и др. Статистическая оценка вероятности правильного обнаружения веществ в ИК фурье-спектрометрии. *Компьютерная оптика*, 2015, т. 39, № 4, с. 614–621. DOI: 10.18287/0134-2452-2015-39-4-614-621
- [18] Luinge H.J. Automated interpretation of vibrational spectra. *Vib. Spectrosc.*, 1990, vol. 1, iss. 1, pp. 3–18. DOI: 10.1016/0924-2031(90)80002-L

Бункин Николай Федорович — д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Голяк Игорь Семенович — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Голяк Илья Семенович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник АО «ЦПФ МГТУ им. Н.Э. Баумана» (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Козлов Валерий Александрович — ассистент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Применко Алексей Эдуардович — канд. техн. наук, доцент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Фуфурин Игорь Леонидович — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Бункин Н.Ф., Голяк Иг.С., Голяк Ил.С. и др. Лазерная фотолюминесцентная спектроскопия приповерхностной микроструктуры полимерной мембраны «Нафийон» в дейтерированной воде. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2019, № 1, с. 48–65. DOI: 10.18698/1812-3368-2019-1-48-65

**LASER PHOTOLUMINESCENCE SPECTROSCOPY
OF THE SUBSURFACE MICROSTRUCTURE IN A NAFION
POLYMER MEMBRANE IN DEUTERATED WATER**

N.F. Bunkin¹

Ig.S. Golyak^{1,2}

I.I.S. Golyak^{1,2}

V.A. Kozlov¹

A.E. Primenko¹

I.L. Fufurin^{1,2}

nbunkin@kapella.gpi.ru

golyakis@bmstu.ru

iliyagol@bmstu.ru

vkozlov@bmstu.ru

primenko@bmstu.ru

igfil@bmstu.ru

¹ **Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation**

² **Applied Physics Centre JSC, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation**

Abstract

The paper describes experiments in exposing the surface of a water-swollen Nafion polymer membrane to near ultraviolet radiation at grazing incidence. Ultraviolet radiation caused the surface of the Nafion polymer membrane to photoluminesce in a specific spectral range. This luminescence appears due to the presence of sulphonic acid groups at the ends of perfluorovinyl ether groups that form the polytetrafluoroethylen base of the Nafion mem-

Keywords

Photoluminescence, optical pumping, optical fibre waveguides, polymer membrane, deuterium, polymer swelling

brane. We show that the photoluminescence signal is an important parameter for describing the process of polymer swelling in water

Received 17.01.2018

© Author(s), 2019

The study was supported by RFBR (grants no. 15-02-07586, no. 16-52-540001 and no. 1702-02-00214)

REFERENCES

- [1] Ivanchev S.S., Myakin S.B. Polymer membranes for fuel cells: manufacture, structure, modification, properties. *Russ. Chem. Rev.*, 2010, vol. 79, no. 2, pp. 101–117. DOI: 10.1070/RC2010v079n02ABEH004070
- [2] Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J. Membrane Sci.*, 2001, vol. 185, iss. 1, pp. 29–39. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00632-3
- [3] 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. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1981, vol. 19, iss. 11, pp. 1687–1704. DOI: 10.1002/pol.1981.180191103
- [4] Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, 2000, vol. 41, iss. 5, pp. 5829–5838. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00770-3
- [5] Bass M., Berman A., Singh A., et al. Surface-induced orientation of micelles in films of Nafion. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 8, pp. 2893–2899. DOI: 10.1021/ma102361f
- [6] Chai B., Pollack G.H. Solute-free interfacial zones in polar liquids. *J. Phys. Chem. B*, 2010, vol. 114, no. 16, pp. 5371–5375. DOI: 10.1021/jp100200y
- [7] Pollack G.H. The fourth phase of water. Ebner and Sons Publ., 2013.
- [8] Yip J., Duhamel J., Qiu X.P., et al. Fluorescence studies of a series of monodisperse telechelic α , ω -dipyrenyl poly(*N*-isopropylacrylamide)s in ethanol. *Can. J. Chem.*, 2011, vol. 89, no. 2, pp. 163–172. DOI: 10.1139/V10-117
- [9] Yip J., Duhamel J., Qiu X.P., et al. Long-range polymer chain dynamics of pyrenelabelled poly(*N*-isopropylacrylamide)s studied by fluorescence. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 13, pp. 5363–5372. DOI: 10.1021/ma2007865
- [10] Holappa S., Kantonen L., Anderson T., et al. Overcharging of polyelectrolyte complexes by the guest polyelectrolyte studied by fluorescence spectroscopy. *Langmuir*, 2005, vol. 21, no. 24, pp. 11431–11438. DOI: 10.1021/la051866r
- [11] Gudkov S.V., Astashev M.E., Bruskov V.I., et al. Self-oscillating water chemiluminescence modes and reactive oxygen species generation induced by laser irradiation; effect of the exclusion zone created by Nafion. *Entropy*, 2014, vol. 16, no. 11, pp. 6166–6185. DOI: 10.3390/e16116166
- [12] Bunkin N.F., Gorelik V.S., Kozlov V.A., et al. Phase states of water near the surface of a polymer membrane. Phase microscopy and luminescence spectroscopy experiments. *J. Exp. Theor. Phys.*, 2014, vol. 119, iss. 5, pp. 3372–3377. DOI: 10.1134/S106377611411003X

- [13] Pope J.C., Sue H., Bremner T., et al. High-temperature steam-treatment of PBI, PEEK, and PEKK polymers with H₂O and D₂O: a solid-state NMR study. *Polymer*, 2014, vol. 55, iss. 18, pp. 4577–4585. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.07.027
- [14] Vinogradova L.V., Török Gy., Lebedev V.T. Amphiphilic star-shaped polymer with fullerene (C₆₀) branching center and its micelle-forming properties in D₂O solutions. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2012, vol. 85, iss. 10, pp. 1594–1599. DOI: 10.1134/S1070427212100217
- [15] Starovoytova L., Spěváček J. Effect of time on the hydration and temperature-induced phase separation in aqueous polymer solutions. ¹H NMR study. *Polymer*, 2006, vol. 47, iss. 21, pp. 7329–7334. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.08.002
- [16] Velychkivska N., Bogomolova A., Filippov S.K., et al. Thermodynamic and kinetic analysis of phase separation of temperature-sensitive poly(vinyl methyl ether) in the presence of hydrophobic *tert*-butyl alcohol. *Colloid Polym. Sci.*, 2017, vol. 295, iss. 8, pp. 1419–1428. DOI: 10.1007/s00396-017-4100-2
- [17] Morozov A.N., Kochikov I.V., Novgorodskaya A.V., et al. Statistical estimation of the probability of the correct substance detection in FTIR spectroscopy. *Komp'yuternaya optika* [Computer Optics], 2015, vol. 39, no. 4, pp. 614–621 (in Russ.). DOI: 10.18287/0134-2452-2015-39-4-614-621
- [18] Luinge H.J. Automated interpretation of vibrational spectra. *Vib. Spectrosc.*, 1990, vol. 1, iss. 1, pp. 3–18. DOI: 10.1016/0924-2031(90)80002-L

Bunkin N.F. — Dr. Sc. (Phys.-Math.), Professor, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Golyak Ig.S. — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Assoc. Professor, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Golyak Il.S. — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Senior Research Fellow, Applied Physics Center JSC, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Kozlov V.A. — Assistant Lecturer, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Primenko A.E. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Fufurin I.L. — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Assoc. Professor, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Bunkin N.F., Golyak Ig.S., Golyak Il.S., et al. Laser Photoluminescence Spectroscopy of the Subsurface Microstructure in a Nafion Polymer Membrane in Deuterated Water. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 1, pp. 48–65 (in Russ.). DOI: 10.18698/1812-3368-2019-1-48-65



В Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана
вышло в свет учебное пособие автора

И.Н. Алиева

**«Термодинамика и электродинамика
сплошных сред»**

Рассмотрены различные аспекты механики поляризованных и проводящих сплошных тел и сред с учетом магнитных, электрических и тепловых эффектов. Изложение ведется в рамках общего подхода, базирующегося на термо- и электромеханическом вариационных принципах, которые позволяют находить условия равновесия, что невозможно с помощью принципов Гиббса и Планка. Полученные результаты применены к теории неравновесных процессов при выводе определяющих соотношений, необходимых для замыкания систем термоэлектромагнитодинамических уравнений. Пособие снабжено большим числом задач, часть из них дополняет соответствующие главы, а часть является кратким изложением проведенных научных исследований.

Содержание учебного пособия соответствует курсу лекций, которые автор читает в МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Для студентов и аспирантов технических университетов и вузов, преподавателей высшей школы, научных сотрудников, занимающихся техникой и физикой сплошных сред.

По вопросам приобретения обращайтесь:

105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1

+7 (499) 263-60-45

press@bmstu.ru

<http://baumanpress.ru>