

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ НАБУХАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН В ВОДЕ

Н.Ф. Бункин^{1,2}

nbunkin@bmstu.ru

С.В. Башкин¹

bashkinsv@bmstu.ru

Й.Т. Жураев³

gorayev-1989@inbox.ru

Р.С. Сафроненков¹

roma-safronenkov@mail.ru

В.А. Козлов¹

vkozlov@bmstu.ru

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

² ИОФ РАН, Москва, Российская Федерация

³ СамГУ, Самарканд, Республика Узбекистан

Аннотация

Обнаружены реологические эффекты, проявляющиеся при набухании протонообменной мембраны «Нафион» в кюветах разной толщины, которые объясняются возникновением так называемой исключенной зоны вблизи поверхности мембраны. Исключенная зона представляет собой полимерные волокна мембраны «Нафион», развернутые в сторону объемной воды. Глубина прорастания волокон в объем или размер исключенной зоны зависят от содержания дейтерия в воде. Следует отметить, что в процессе набухания пластинки из мембраны «Нафион» в воде в ней происходит структурное перестроение, которое приводит к переходу из гидрофобного состояния в гидрофильное. С использованием экспериментальных методов, основанных на инфракрасной фурье-спектроскопии, показано, что набухание первоначально гидрофобной пластины из мембраны «Нафион» в обычной воде (содержание дейтерия 157 ppm) и в обедненной дейтерием воде (содержание дейтерия 1 ppm) в кювете ограниченного объема происходит по-разному. Оказалось, что небольшие изменения содержания дейтерия в воде приводят к значительным различиям динамики набухания полимерной мембраны. Для пластинки из мембраны «Нафион» толщиной 175 мкм этот эффект наиболее выражен, когда расстояние между окнами кюветы составляет 200 мкм

Ключевые слова

*Инфракрасная
фурье-спектроскопия,
полимерные мембраны,
реологические эффекты,
изотопический эффект,
набухание, полимеры*

Поступила 11.03.2020

Принята 13.04.2020

© Автор(ы), 2020

Введение. Интерес к исследованию полимерных мембран «Нафион» (Nafion™) усиливается, что в первую очередь связано с их применением в водородной энергетике [1–3]. Экспериментально получено, что при погружении мембраны «Нафион» в водную суспензию коллоидных микросфер происходит их эффективное выталкивание из области размером несколько сотен микрон вблизи мембраны, так называемой исключенной зоны [4]. В то же время твердотельная подложка может изменять свойства приповерхностной воды только на масштабах несколько нанометров [5]. Измерение коэффициента поглощения на длине волны $\lambda = 270$ нм при просвечивании исключенной зоны параллельно поверхности мембраны [6] показало увеличение коэффициента поглощения с приближением зондирующего луча к поверхности мембраны. Вода не поглощает на длине волны 270 нм [7], тогда как мембрана «Нафион» имеет полосу поглощения на длине волны 270 нм [8]. Следовательно, в объеме воды вблизи поверхности мембраны должны присутствовать частицы мембраны «Нафион». Это подтверждено результатами экспериментов по фотолюминесцентной спектроскопии в ближнем УФ-диапазоне [9, 10].

При погружении мембраны «Нафион» в воду происходит «разматывание» («прораствание») ее волокон в объем жидкости, причем эти волокна зафиксированы на поверхности мембраны, т. е. их отрыва не происходит, и градиент плотности частиц мембраны «Нафион» в объеме воды носит стационарный характер [9, 10]. Такой эффект изучен в воде с различным изотопным составом: для этого исследованы смеси тяжелой воды (содержание дейтерия 106 ppm), обедненной дейтерием воды (*deuterium depleted water*, содержание дейтерия 1...3 ppm) и обычной природной воды (содержание дейтерия 157 ± 1 ppm). Для обычной воды размер области, занятой проросшими волокнами мембраны «Нафион», составляет примерно 300 мкм, что совпадает с размером исключенной зоны, приведенным в [4, 7]. Таким образом, эффект выталкивания коллоидных микросфер связан не с особой формой воды, а с эффектом прораствания волокон мембраны «Нафион».

Материалы и методы. Измерялся коэффициент пропускания в спектральном минимуме методом инфракрасной фурье-спектроскопии:

$$K_{\min} = \frac{I}{I_0}. \quad (1)$$

Здесь I , I_0 — соответствующие спектральному минимуму пропускания интенсивности прошедшего и падающего излучений, которые связаны соотношением

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\kappa \int_0^L C_w(t, x) dx\right), \quad (2)$$

где κ — коэффициент экстинкции; L — толщина кюветы (расстояние между флюоритовыми окнами); $C_w(t, x)$ — концентрация молекул воды в кювете, включая молекулы воды внутри мембраны «Нафион» толщиной 175 мкм. Отметим, что в экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии прорастание волокон мембраны «Нафион» происходило в неограниченный объем, т. е. нагрузки и связанных с этим микрореологических эффектов не возникало (микрореологические свойства мягкой материи рассмотрены в [15]). Далее приведены результаты наблюдения микрореологических эффектов, обусловленных прорастанием полимерных волокон в объем жидкости, с использованием инфракрасной фурье-спектроскопии.

Эксперименты проводились на аналитическом фурье-спектрометре ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек», Российская Федерация). Коэффициент пропускания исследован в диапазоне значений длин волн 1,8...2,2 мкм; выбор указанного диапазона обоснован в [12]. Экспериментальный протокол заключался в следующем. Пластинка сухой мембраны «Нафион» N117 (*SigmaAldrich*, США) толщиной 175 мкм и площадью $4 \times 4 \text{ мм}^2$ помещалась в герметичную кювету, снабженную окнами из CaF_2 ; этот материал прозрачен для ИК-излучения во всем исследуемом спектральном диапазоне (длинноволновая граница прозрачности соответствует $\lambda = 3 \text{ мкм}$). Толщина L кюветы (расстояние между окнами) варьировалась с шагом 10 мкм в диапазоне значений 180...1000 мкм. Кювета заполнялась водой (*Milli-Q*; удельное сопротивление, измеренное после отстаивания в течение 1 ч, составляло 10 МОм · см, содержание дейтерия $157 \pm 1 \text{ ppm}$, см. [16]); в экспериментах также изучено набухание пластинки из мембраны «Нафион» в обедненной дейтерием воде (*Aldrich*, США, содержание дейтерия 1 ppm). Момент заливки воды соответствовал началу отсчета времени. В экспериментах измерялся коэффициент пропускания кюветы с водой, содержащей пластинку из мембраны «Нафион». Каждое измерение включало в себя 15 последовательных записей коэффициента пропускания с последующим усреднением продолжительностью 40 с (с учетом вычитания фонового поглощения, обусловленного влажностью воздуха). Временной интервал между отдельными измерениями составлял 5 мин, т. е. в течение этого интервала можно было провести измерения для пяти аналогичных образцов в кюветах одинаковой толщины. Таким образом, представленные ниже экспериментальные зависимости являются результатом усреднения по пяти последовательным измерениям.

Экспериментальные результаты. Типичный пример спектра коэффициента пропускания K (см. (1)) воды, залитой в кювету толщиной $L = 180$ мкм в диапазоне $\lambda = 1,8 \dots 2,2$ мкм, приведен на рис. 1, а; спектральный минимум K_{\min} реализуется при $\lambda = 1,93$ мкм. Следует отметить, что значения $K \approx 0,7$ ($\lambda = 1,8$ мкм) примерно одинаковы для большинства полученных результатов. В связи с этим при расчетах $|\ln K_{\min}|$ использована формула

$$K_{\min} = 0,7 - K(\lambda = 1,8 \text{ мкм}) + K(\lambda = 1,93 \text{ мкм}) \approx K(\lambda = 1,93 \text{ мкм}),$$

т. е. величина K_{\min} отсчитывалась от одного общего уровня. Это было выполнено для того, чтобы избежать ошибки при расчете $|\ln K_{\min}|$. Действительно, при $K_{\min} < 1$ логарифм является быстро убывающей функцией и неточности определения K_{\min} могут приводить к существенным ошибкам $|\ln K_{\min}|$.

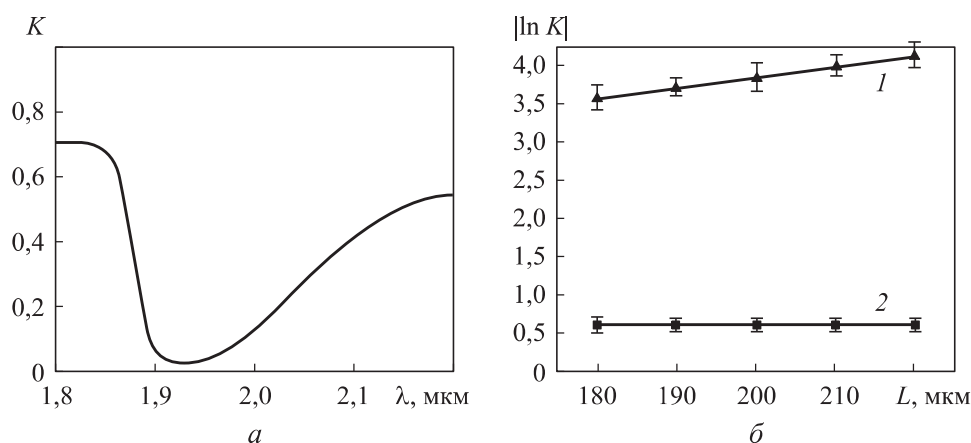


Рис. 1. Спектр коэффициента пропускания воды, залитой в кювету толщиной $L = 180$ мкм (а) и зависимость $|\ln K_{\min}|$ от толщины L кюветы для воды (1) и сухой мембраны «Нафийон» (2) (вода в кювету не заливалась) (б)

Зависимость $|\ln K_{\min}|$ от толщины кюветы $L = 180, 190, 200, 210$ и 220 мкм для воды (кривая 1) приведена на рис. 1, б. Очевидно, что при отсутствии мембраны «Нафийон» в кювете формула (2) имеет вид

$$I = I_0 \exp(-kC_w L).$$

В рассматриваемом случае концентрация молекул воды $C_w = 1$, т. е. $|\ln K_{\min}| = kL$. Выбор минимального значения $L = 180$ мкм обусловлен тем, что толщина пластинки из мембраны «Нафийон» N117 равна 175 мкм; выбор

максимального значения $L = 220$ мкм — тем, что интенсивность I фактически выходила на нулевой уровень, т. е. результаты измерений не могли полагаться корректными. Зависимость (1) аппроксимируется функцией $Y = 0,027 + 0,01897X$. С учетом $C_w = 1$ для коэффициента экстинкции воды на длине волны $\lambda = 1,93$ мкм получаем $\kappa = 0,01897 \text{ мкм}^{-1} = 189,7 \approx 190 \text{ см}^{-1}$.

Зависимость $|\ln K_{\min}|$ от толщины L для сухой (безводной) мембраны «Нафион» (кривая 2) приведена на рис. 1, б. Пластика из сухой мембраны «Нафион» помещалась в кювету соответствующей толщины L , но вода в кювету не заливалась. В этом случае поглощение на длине волны $\lambda = 1,93$ мкм обусловлено водой, инкапсулированной внутри нанометровых замкнутых полостей сухой мембраны [14], т. е. $|\ln K_{\min}| = 0,65 = \kappa(C_w)_0 L_0$, где $L_0 = 175$ мкм; $(C_w)_0$ — концентрация воды внутри сухой мембраны «Нафион».

Примеры спектров коэффициента пропускания K для пластинки из мембраны «Нафион» толщиной 175 мкм, погруженной в кювету разной толщины L , приведены на рис. 2; параметром этих зависимостей является

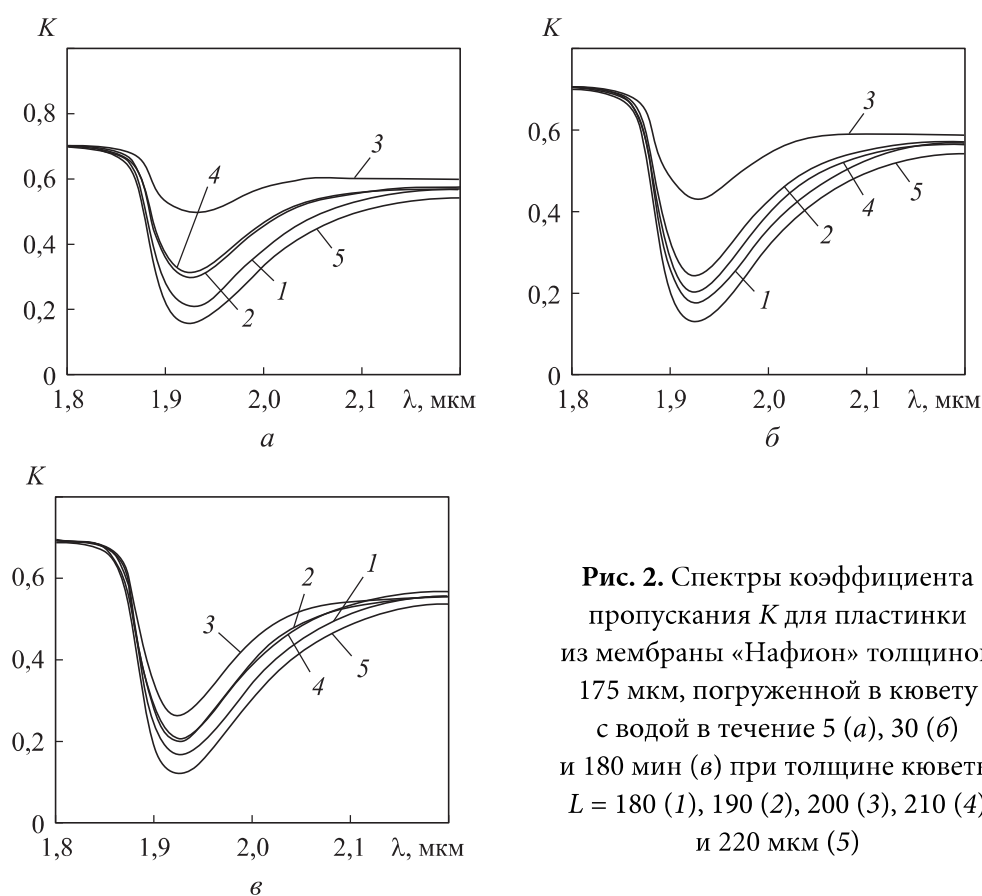
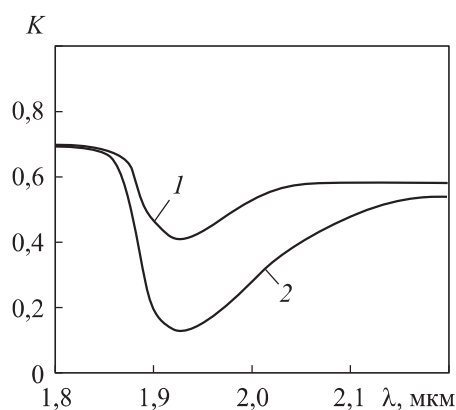


Рис. 2. Спектры коэффициента пропускания K для пластинки из мембраны «Нафион» толщиной 175 мкм, погруженной в кювету с водой в течение 5 (а), 30 (б) и 180 мин (в) при толщине кюветы $L = 180$ (1), 190 (2), 200 (3), 210 (4) и 220 мкм (5)

время вымачивания мембраны. Согласно приведенным зависимостям, функция $K_{\min}(L)$ является немонотонной: $K_{\min}(L = 190 \text{ мкм}) < K_{\min}(L = 200 \text{ мкм}) > K_{\min}(L = 210 \text{ мкм})$.

Полученные результаты соответствуют вымачиванию в обычной природной воде с содержанием дейтерия $157 \pm 1 \text{ ppm}$. Установлено, что спектр коэффициента пропускания зависит от содержания дейтерия. Так, на рис. 3 приведены спектры пропускания K для мембраны «Нафилон», которая в течение 40 мин вымачивалась в обычной воде и обедненной дейтерием воде (содержание дейтерия 1 ppm) в кювете толщиной $L = 200 \text{ мкм}$. Значение K_{\min} для обычной воды примерно в 4 раза меньше соответствующего значения для обедненной дейтерием воды.

Рис. 3. Спектры коэффициента пропускания K для пластинки из мембраны «Нафилон» толщиной 175 мкм, вымачиваемой в обычной воде (1) и обедненной дейтерием воде (2) в течение 40 мин в кювете толщиной $L = 200 \text{ мкм}$



На основании полученных спектров можно оценить усредненную по толщине кюветы L концентрацию воды $\langle C_w \rangle$, определяемую из (2) в виде:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\kappa \int_0^L C_w(t, x) dx\right) \approx I_0 \exp(-\kappa \langle C_w(t) \rangle L); \quad (3)$$

в (3) учтена зависимость $\langle C_w \rangle$ от времени вымачивания t (см. ниже). С учетом (1) получаем

$$\langle C_w \rangle = \frac{|\ln K_{\min}|}{\kappa L}.$$

На основании того, что $\kappa = 0,019 \text{ мкм}^{-1}$, получены зависимости $\langle C_w \rangle(L)$ для времени вымачивания $t = 30 \dots 180 \text{ мин}$ (рис. 4, а). Штриховой линией показана концентрация C_{w0} для сухой мембраны «Нафилон», которая определяется как

$$C_{w0} = \frac{|\ln K_{\min}|}{\kappa L_0},$$

где $|\ln K_{\min}| = 0,65$ (см. рис. 1, б), $L_0 = 175$ мкм, т. е. $C_{w0} = 0,186$. Эти зависимости имеют минимум при толщине кюветы $L = 200$ мкм для всех значений времени вымачивания за исключением $t = 30$ с, т. е. значение $L = 200$ мкм является выделенным. Зависимость $\langle C_w \rangle$ от времени вымачивания t при $L = 200$ мкм для обычной воды и обедненной дейтерием воды приведена на рис. 4, б; первая точка на кривой соответствует $t = 30$ с.

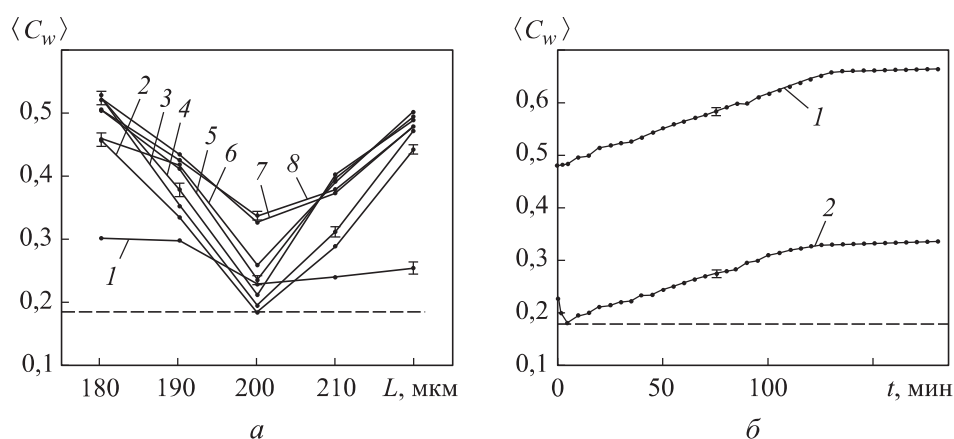


Рис. 4. Зависимость средней концентрации $\langle C_w \rangle$:

a — от толщины кюветы L для времени вымачивания $t = 30$ с (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 40 (5), 60 (6), 120 (7) и 180 мин (8) в обычной воде; *б* — от времени вымачивания при толщине кюветы $L = 200$ мкм для обычной воды (1) и обедненной дейтерием воды (2) (штриховая линия соответствует концентрации воды $C_{w0} = 0,186$ для сухой мембраны «Нафион» в пустой кювете)

Закключение. Показано, что набухание изначально гидрофобной пластинки из мембраны «Нафион» в обычной воде (содержание дейтерия 157 ppm) и обедненной дейтерием воде (содержание дейтерия 1 ppm) в кювете ограниченного объема происходит по-разному. В первом случае возникают реологические эффекты, которые проявляются в вытеснении воды из области между мембраной и окнами кюветы. Для пластинки из мембраны «Нафион» толщиной 175 мкм этот эффект проявляется наиболее четко при толщине кюветы $L = 200$ мкм. Указанный эффект обусловлен прорастанием полимерных волокон в объем воды; как было показано в [10], он зависит от содержания дейтерия и при обеднении воды дейтерием гидрофильные свойства мембраны улучшаются. Таким образом, по изменению свойств мембраны можно судить о наличии сверхмалых добавок в водных растворах; они могут оказывать существенное влияние на свойства более сложных структур. Дальнейшие эксперименты

будут направлены на изучение временной динамики вымачивания мембраны «Нафцион» в водных растворах различных солей в кювете толщиной $L = 200$ мкм.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mauritz K.A., Moore R.B. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, iss. 10, pp. 4535–4586. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr0207123>
- [2] Liu L., Chen W., Li Y. An overview of the proton conductivity of Nafion membranes through a statistical analysis. *J. Membr. Sci.*, 2016, vol. 504, pp. 1–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.065>
- [3] Wang Y., Chen K.S., Mishler J., et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research. *Appl. Energy*, 2011, vol. 88, iss. 4, pp. 981–1007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030>
- [4] Pollack G.H. The fourth phase of water. Ebner and Sons, 2013.
- [5] Ninham B.W., Lo Nostro P. Molecular forces and self assembly: in colloid, nano sciences and biology. *Cambridge Molecular Science*. Cambridge Univ. Press, 2010.
- [6] Chai B.-H., Zheng J.-M., Zhao Q., et al. Spectroscopic studies of solutes in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A*, 2008, vol. 112, iss. 11, pp. 2242–2247. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp710105n>
- [7] Kitadai N., Sawai T., Tonoue R., et al. Effects of ions on the OH stretching band of water as revealed by ATR-IR spectroscopy. *J. Solution Chem.*, 2014, vol. 43, no. 6, pp. 1055–1077. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-014-0193-0>
- [8] De Almeida S.H., Kawano Y. Ultraviolet-visible spectra of Nafion membrane. *Eur. Polym. J.*, 1997, vol. 33, iss. 8, pp. 1307–1311. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00217-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00217-0)
- [9] Bunkin N.F., Lyakhov G.A., Kozlov V.A., et al. Time dependence of the luminescence from a polymer membrane swollen in water: concentration and isotopic effects. *Phys. Wave Phen.*, 2017, vol. 25, no. 4, pp. 259–251. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1541308X18010107>
- [10] Bunkin N.F., Shkirin A.V., Kozlov V.A., et al. Near-surface structure of Nafion in deuterated water. *J. Chem. Phys.*, 2018, vol. 149, iss. 16, art. 164901. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5042065>
- [11] Bunkin N.F., Balashov A.A., Shkirin A.V., et al. Investigation of deuterium substitution effects in a polymer membrane using IR Fourier spectrometry. *Opt. Spectrosc.*, 2018, vol. 125, no. 3, pp. 337–342. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0030400X18090072>
- [12] Bunkin N.F., Kozlov V.A., Shkirin A.V., et al. Dynamics of Nafion membrane swelling in H₂O/D₂O mixtures as studied using FTIR technique. *J. Chem. Phys.*, 2018, vol. 148, iss. 12, art. 124901. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5022264>
- [13] Workman Jr. J., Weyer L. Practical guide and spectral atlas for interpretive near-infrared spectroscopy. CRC Press, 2012.

[14] Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, 2000, vol. 41, iss. 15, pp. 5829–5838.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00770-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00770-3)

[15] Furst E.M., Squires T.M. *Microrheology*. Oxford Univ. Press, 2017.

[16] Craig H. Standard reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural water. *Science*, 1961, vol. 133, iss. 3467, pp. 1833–1834.

DOI: <https://doi.org/10.1126/science.133.3467.1833>

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); ведущий научный сотрудник ИОФ РАН (Российская Федерация, 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д. 38).

Башкин Сергей Владимирович — старший преподаватель кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Жураев Йулчи Тошмамадович — аспирант кафедры «Теоретическая физика и квантовая электроника» СамГУ (Республика Узбекистан, 140104, Самарканд, Университетский бульвар, д. 15).

Сафроненков Роман Сергеевич — студент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Козлов Валерий Анатольевич — 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., Башкин С.В., Жураев Й.Т. и др. Реологические эффекты при набухании полимерных мембран в воде. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2020, № 6 (93), с. 36–47.

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-6-36-47>

RHEOLOGICAL EFFECTS OF SWELLING OF POLYMER MEMBRANES IN WATER

N.F. Bunkin^{1,2}

nbunkin@bmstu.ru

S.V. Bashkin¹

bashkinsv@bmstu.ru

Y.T. Juraev³

jorayev-1989@inbox.ru

R.S. Safronenkov¹

roma-safronenkov@mail.ru

V.A. Kozlov¹

vkozlov@bmstu.ru

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

² **Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation**

³ **Samarkand State University, Samarkand, Republic of Uzbekistan**

Abstract

The study focuses on rheological effects which appear during swelling of the Nafion proton-exchange membrane in cuvettes of different thicknesses, and explains the effects by the appearance of the so-called excluded zone near the membrane surface. The excluded zone is the polymer fibers of the Nafion membrane, deployed towards bulk water. The depth of fiber penetration into the volume or the size of the excluded zone depends on the deuterium content in the water. It should be noted that in the process of swelling of the Nafion membrane plate in water it is structurally rearranged, which leads to a transition from a hydrophobic state to a hydrophilic one. By means of experimental methods based on Fourier transform infrared spectrophotometry, the study shows that the swelling of the Nafion membrane plate, which is initially hydrophobic, in ordinary water (deuterium content is 157 ppm) and in deuterium-depleted water (deuterium content is 1 ppm) in a cuvette of limited volume occurs differently. Small changes in the deuterium content in water turned out to lead to significant differences in the dynamics of swelling of the polymer membrane. For a 175-micron-thick Nafion membrane plate, this effect is most evident when the distance between the cuvette windows is $L = 200$ microns

Keywords

Fourier transform infrared spectrophotometry, polymer membranes, rheological effects, isotopic effect, swelling, polymers

Received 11.03.2020

Accepted 13.04.2020

© Author(s), 2020

REFERENCES

- [1] Mauritz K.A., Moore R.B. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, iss. 10, pp. 4535–4586. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr0207123>
- [2] Liu L., Chen W., Li Y. An overview of the proton conductivity of Nafion membranes through a statistical analysis. *J. Membr. Sci.*, 2016, vol. 504, pp. 1–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.065>
- [3] Wang Y., Chen K.S., Mishler J., et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research. *Appl. Energy*, 2011, vol. 88, iss. 4, pp. 981–1007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030>
- [4] Pollack G.H. *The fourth phase of water*. Ebner and Sons, 2013.
- [5] Ninham B.W., Lo Nostro P. *Molecular forces and self assembly: in colloid, nano sciences and biology*. *Cambridge Molecular Science*. Cambridge Univ. Press, 2010.
- [6] Chai B.-H., Zheng J.-M., Zhao Q., et al. Spectroscopic studies of solutes in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A*, 2008, vol. 112, iss. 11, pp. 2242–2247. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp710105n>

- [7] Kitadai N., Sawai T., Tonoue R., et al. Effects of ions on the OH stretching band of water as revealed by ATR-IR spectroscopy. *J. Solution Chem.*, 2014, vol. 43, no. 6, pp. 1055–1077. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-014-0193-0>
- [8] De Almeida S.H., Kawano Y. Ultraviolet-visible spectra of Nafion membrane. *Eur. Polym. J.*, 1997, vol. 33, iss. 8, pp. 1307–1311. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00217-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00217-0)
- [9] Bunkin N.F., Lyakhov G.A., Kozlov V.A., et al. Time dependence of the luminescence from a polymer membrane swollen in water: concentration and isotopic effects. *Phys. Wave Phen.*, 2017, vol. 25, no. 4, pp. 259–251. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1541308X18010107>
- [10] Bunkin N.F., Shkirin A.V., Kozlov V.A., et al. Near-surface structure of Nafion in deuterated water. *J. Chem. Phys.*, 2018, vol. 149, iss. 16, art. 164901. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5042065>
- [11] Bunkin N.F., Balashov A.A., Shkirin A.V., et al. Investigation of deuterium substitution effects in a polymer membrane using IR Fourier spectrometry. *Opt. Spectrosc.*, 2018, vol. 125, no. 3, pp. 337–342. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0030400X18090072>
- [12] Bunkin N.F., Kozlov V.A., Shkirin A.V., et al. Dynamics of Nafion membrane swelling in H₂O/D₂O mixtures as studied using FTIR technique. *J. Chem. Phys.*, 2018, vol. 148, iss. 12, art. 124901. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5022264>
- [13] Workman Jr. J., Weyer L. Practical guide and spectral atlas for interpretive near-infrared spectroscopy. CRC Press, 2012.
- [14] Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, 2000, vol. 41, iss. 15, pp. 5829–5838. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00770-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00770-3)
- [15] Furst E.M., Squires T.M. Microrheology. Oxford Univ. Press, 2017.
- [16] Craig H. Standard reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural water. *Science*, 1961, vol. 133, iss. 3467, pp. 1833–1834. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.133.3467.1833>

Bunkin N.F. — Dr. Sc. (Phys.-Math.), Professor, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation); Lead Research Fellow, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences (Vavilova ul. 38, GSP-1, Moscow, 119991 Russian Federation).

Bashkin S.V. — Assist. Professor, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Juraev Y.T. — Post-Graduate Student, Department of Theoretical Physics and Quantum Electronics, Samarkand State University (Universitetskiy bulvar 15, Samarkand, 140104 Republic of Uzbekistan).

Safronenkov R.S. — Student, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Kozlov V.A. — 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., Bashkin S.V., Juraev Y.T., et al. Rheological effects on swelling of polymer membranes in water. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2020, no. 6 (93), pp. 36–47 (in Russ.).

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-6-36-47>



В Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана
вышла в свет монография авторов
И.В. Фомина, С.В. Червона, А.Н. Морозова

**«Гравитационные волны
ранней Вселенной»**

Рассмотрены применение скалярных полей в космологии и методы построения моделей ранней Вселенной на основе их динамики. Выполнен анализ динамики Вселенной на различных стадиях ее эволюции. Проведен расчет параметров космологических возмущений. Представлены методы верификации инфляционных моделей и новые методы детектирования гравитационных волн.

По вопросам приобретения обращайтесь:
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
+7 (499) 263-60-45
press@bmstu.ru
<https://bmstu.press>