Адрес этой статьи в интернете: www.biophys.ru/archive/congress2012/proc-p7-d.pdf

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ НАФИОН-ВОДА

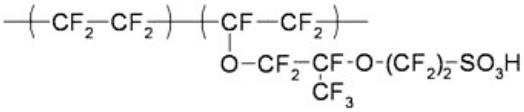
Н.Ф. Бункин[1a], С.Д. Захаров[2], А.А. Зинченко[1], П.С. Игнатьев[3], В.А. Козлов[1], А.В. Шкирин[1]

[1]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, ул. Вавилова, 38, Москва, Россия*

[2]*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Ленинский проспект, 53, Москва, Россия*

[3]*ООО Лаборатории «АМФОРА», 123557, 5-я Магистральная,11, Москва, Россия*

В настоящей работе исследовано новое фазовое состояние, которое формируется при контакте Нафиона и глубоко очищенной воды. Нафион представляет собой сополимер тетрафторэтилена и сомономера, имеющего боковые цепи перфторированного винилового эфира C_2F_4, оканчивающиеся сульфогруппами:



(1)

здесь m - число боковых цепей [1]. В последнее время наблюдается резкий рост числа публикаций, посвященных свойствам Нафиона. Основная мотивация этих публикаций: Нафион используется в низкотемпературных водородных топливных элементах [2]. Наш интерес к исследованиям Нафиона был стимулирован работами Проф. Дж. Поллака из университета Штата Вашингтон, Сиэтл. В этих экспериментах было установлено, что если пластинка из Нафиона находится в контакте с водной суспензией коллоидных микросфер, эти сферы эффективно выталкиваются из объема воды размером порядка 150 микрон, примыкающей к поверхности Нафиона [3-5]. При этом граница между коллоидной суспензией и жидкостью, свободной от коллоидных частиц, очень резкая. Это позволило авторам назвать эту область исключенной зоной. Кроме того, внутри этой области был получен эффект двулучепреломления [6]. Дж. Поллак высказал предположение, что вблизи границы с Нафионом вода проявляет квазикристаллические свойства. Известно, однако, что вода на границе гидрофильных подложек может проявлять такие свойства только на масштабах порядка 1 – 2 молекулярных монослоев, т.е. в области порядка 10 нм, см., например, [7]. Наконец, вода в контакте с Нафионом проявляет ярко выраженные кислотные свойства [8]. Эти эксперименты делались с помощью растворения в воде красителя, цвет которого меняется в зависимости от pH. Отметим, что внутри самой исключенной зоны величину pH определить не удалось, поскольку частицы красителя, подобно коллоидным микросферам, также выталкивались из исключенной зоны.

Мы в наших экспериментах измерили величину pH и электростатический потенциал на границе с Нафионом. Эксперимент делался следующим образом. Сначала измерялась величина pH чистой воды, затем в эту воду помещалась пластинка Нафиона площадью 2×3 $см^2$, и к ее поверхности прижимался pH-метр или точечный электрод для измерения электростатического потенциала. Характерные времена установления потенциала и величины pH составляют несколько десятков секунд. Головка pH-метра порядка 1 см, т.е. pH-метр меряет некоторое интегральное значение pH. При этом величина pH падает от 7 до 3, т.е. вблизи Нафиона действительно нарабатывается какая-то кислота, а потенциал меняется от нуля до -350 милливольт. Поскольку потенциал на поверхности Нафиона – отрицателен, можно предположить, что он в воде заряжается отрицательно за счет ухода в воду протонов. Действительно, известно, что при набухании Нафиона в воде в нем образуются пористые каналы, заполненные водой [9, 10]. Эти каналы богаты протонами (точнее – ионами H_3O^+, $H_5O_2^+$ и т.д., поскольку, как хорошо известно, протонов в свободном виде в воде не существует). Вдоль границ этих каналов расположены ионизованные окончания сульфогрупп SO_3^-. При рассмотрении задачи о распределении плотности электрического заряда внутри таких каналов неизбежно возникает вопрос о сохранении квазинейтральности в объеме жидкого ионного раствора. По-видимому, можно считать, что если мы рассматриваем воду внутри каналов, поперечный размер которых

[a] Автор для переписки: nbunkin@kapella.gpi.ru

порядка 10 – 100 нм, вопрос о сохранении квазинейтральности в объеме такой жидкости не столь критичен. Действительно, можно считать, что избыток положительного заряда в объеме жидкости скомпенсирован избытком отрицательного заряда на границах каналов, что обусловлено наличием ионов SO_3^-. Однако, в объеме жидкой воды на расстоянии ~ 100 микрон от поверхности Нафиона (масштаб исключенной зоны) также наблюдается избыток протонов, который должен быть скомпенсирован отрицательными ионами – кислотными остатками соответствующей кислоты. Возникает вопрос, что это за кислота или что является кислотным остатком? По-видимому, здесь должны играть какую-то роль концевые поверхностные сульфогруппы, которые способны диссоциировать в воде с образованием поверхностных ионов SO_3^-. Предположим, что происходит ступенчатая диссоциация поверхностных сульфогрупп:

$$[OCF_2CFOCF_2CF_2]—HSO_3 + H_2O \Leftrightarrow [\ldots] + H^+ + SO_3^- + H_2O,$$

в результате которой в воду переходят сначала протоны, а затем – ионизованные сульфогруппы. Последнее (переход в воду ионов SO_3^-) может быть обусловлено избытком на поверхности Нафиона отрицательно заряженных сульфогрупп, т.е. эти ионы переходят в воду просто за счет Кулоновского отталкивания от поверхности. Мы отдаем себе отчет в том, что это фактически означает разрыв ковалентной связи $[OCF_2CFOCF_2CF_2]—SO_3^-$. Может ли такое произойти?

Чтобы ответить на этот вопрос, мы провели измерения pH вблизи поверхности Нафиона в кислых и щелочных водных растворах: оказалось, что в щелочных растворах величина pH вблизи Нафиона меняется особенно сильно в сторону уменьшения (т.е. кислотности), в то время как в кислых растворах величина pH вблизи Нафиона практически неизменна. Действительно, хорошо известно, что Нафион практически не растворим в кислотах, но хорошо растворим в щелочах. В щелочных растворах положительный ион щелочного металла может отобрать электрон, образующий ковалентную связь, и такая связь будет разорвана; в кислотах подобный эффект, очевидно, невозможен. Таким образом, кислая среда должна как-то стабилизировать Нафион по отношению к растворению. Следующий вопрос: какие свойства (кислые или щелочные) проявляет вода в контакте с Нафионом? Хорошо известно, что Нафион в целом не растворим в воде, но в течение первых нескольких часов набухания в воде его масса уменьшается на 1 – 2 %. На наш взгляд, это уменьшение массы Нафиона обусловлено именно формированием кислой среды: в дальнейшем масса Нафиона и величина pH не уменьшается, что было проверено в прямых экспериментах. В то же время, если вытащить пластинку Нафиона из воды, превратившейся в слабую кислоту, и вновь погрузить в нейтральную (pH = 7) воду, эффект повторится: величина pH этой воды в течение первых нескольких минут уменьшится, и затем выйдет на стационарный уровень. Таким образом, вода в контакте с Нафионом проявляет, по-видимому, щелочные свойства. Далее мы сформулируем два основных предположения, первое из которых: *для своей стабилизации в воде Нафиону надо создать кислую среду; по нашему мнению, этой средой может быть сернистая кислота.* Второе предположение: *если за счет ионизации концевых сульфогрупп поверхность Нафиона в воде отрицательно заряжена, можно представить себе, что свернутые в клубки полимерные цепочки также будут отрицательно заряжены. Поэтому будут возникать Кулоновские силы, отталкивающие эти полимерные цепочки от поверхности в объем воды. Таким образом, в объеме воды вблизи полимера должен образовываться гидрогель – переходная фаза между жидкой водой и твердым полимером*. Предполагая, что поперечный масштаб гидрогеля ~ 100 микрон, а характерный размер одного звена полимерной цепи $—[(CFCF_2)(CF_2CF_2)]—$ порядка нанометра, получаем, что число таких звеньев (число m в формуле (1)) должно быть порядка 10^5. При этом кислотные свойства внутри гидрогеля вблизи поверхности Нафиона должны быть выше, чем за пределами гидрогеля (глубоко в объеме жидкости), поскольку процесс диссоциации концевых сульфогрупп внутри гидрогеля происходит более активно вследствие развитой поверхности «полимер – жидкость» внутри гидрогеля.

Представленная ниже работа посвящена экспериментальному подтверждению этих двух гипотез. Проверка первой гипотезы основано на проведении качественных химических реакций, которые подтверждают наличие сульфит-анионов SO_3^{2-} в воде вблизи Нафиона, и использовании ион-селективного электрода, который одновременно может измерять плотность сульфит- и сульфатов-анионов. Отметим сразу, что все

качественные реакции на серную кислоту у нас не прошли, т.е. сульфат-анионы в обычных условиях эксперимента не возникают. В то же время, качественные реакции с перманганатом калия показали, что в воде вблизи поверхности Нафиона действительно могут возникать сульфит-анионы. Все качественные реакции проводись в 100 мл воды, в которой в течение 5 часов вымачивалась пластинка Нафиона 3×2 см^2; при проведении реакции пластинка из жидкости изымалась. Кроме того, мы сделали электрохимическую ячейку с медными электродами и помещали между электродами пластинку из Нафиона. Если напряжение на электроды не подавалось, то никаких изменений в ячейке не происходило. В то же время, когда на электроды подавалось напряжение порядка 10 В на 2 см, анод покрывался слоем синего цвета, а сама жидкость приобретала голубоватый оттенок. После пропускания тока в жидкости прошли качественные реакции на наличие серной кислоты, откуда следует, что на аноде выделялся медный купорос, т.е. при наличии тока серная кислота в растворе нарабатывается. Известно, что серную кислоту можно получить в результате окисления сернистой кислоты; такое окисление происходит более интенсивно при пропускании тока. Отметим наконец, что ион-селективный электрод также подтвердил наличие в жидкости вблизи Нафиона либо сульфит- либо сульфат-анионов. Но поскольку в обычных условиях (в отсутствие тока) сульфаты отсутствуют, ион-селективный электрод может реагировать только ионы SO_3^{2-}.

Этот электрод работает в температурном диапазоне от 5 до 45 С и снабжен термопарой, т.е. при обработке данных, полученных с его помощью, учитывается поправка на температуру. Преимущество такого электрода по сравнению с pH-метром в том, что он – точечный (размер измерительной головки порядка нескольких микрон), т.е. мы могли измерять локальное содержание ионов SO_3^{2-} внутри и за пределами исключенной зоны. Эксперимент ставился следующим образом. Термостабилизированная кювета с водой (высота жидкости составляла 10 см) помещалась на столик с вертикальной микрометрической подачей; полный оборот микрометрического винта с высокой точностью соответствует 10 микронам. К поверхности Нафиона прижимался либо ион-селективный электрод, либо электрод для измерения электрического потенциала, и это положение электродов было фиксированным. Далее столик с помощью микрометрического винта опускался, и обе величины измерялись в функции расстояния между измерительной головкой и поверхностью Нафиона. Оказалось, что содержание сульфит-анионов и величина потенциала меняются скачкообразно: на расстоянии примерно 150 микрон эти величины резко выходят на нулевой уровень (эксперимент был поставлен при комнатной температуре). При этом на поверхности Нафиона потенциал отрицателен (-350 мВ), а объемная плотность сульфит анионов составляет несколько десятков мМ. В проверочных экспериментах, проведенных в отсутствие пластинки Нафиона в водных растворах Na_2SO_3 с различными концентрациями, никаких особенностей обнаружено не было. Напомним, что 150 микрон – это как раз масштаб исключенной зоны (согласно данным Дж. Поллака). Таким образом, размер исключенной зоны можно измерить по координате скачка концентрации сульфит-анионов и потенциала, т.е. по этой методике можно измерять масштаб исключенной зоны с достаточно высокой точностью. Отсюда также следует, что, измеряя эти величины, можно изучить размер исключенной зоны в функции температуры (во всяком случае, в диапазоне от 5 до 45 С).

Мы вначале проводили измерения плотности ионов SO_3^{2-} и потенциала в воде на поверхности Нафиона. Сам Нафион хранился при комнатной температуре: примерно 22 С. Эксперимент ставился следующим образом: термостатированная кювета с водой охлаждалась до 5 С, затем в эту воду погружалась пластинка с Нафионом, которая набухала в течение 15 минут либо в течение 2 часов в пятиградусной воде, затем к пластинке прижимался ион-селективный электрод, и плотность сульфит-анионов измерялась в функции температуры при нагреве до 45 С, а потом эта же величина измерялась при охлаждении до 5 С. Оказалось, что динамика плотности сульфит-анионов зависит, от времени набухания, и от того, охлаждается жидкость или нагревается. Кроме того, при нагреве и охлаждении электростатический потенциал на поверхности Нафиона меняется подобным образом. Полученные в параллельных экспериментах одинаковые результаты убеждают нас в достоверности результатов.

Поскольку изначально Нафион хранится при комнатной температуре, возникает вопрос, «запомнил» ли Нафион эту температуру? Был проведен следующий эксперимент: пластинка Нафиона вымачивалась в воде при комнатной температуре, а затем температура повышалась до 45 С. В этом случае температурная зависимость плотности

SO_3^{2-} характеризуется своего рода петлей гистерезиса: при нагреве температурная зависимость плотности SO_3^{2-} на границе с Нафионом немонотонна, в то время как при охлаждении каких-либо особенностей не наблюдается. Возникает вопрос, как ведет себя система в функции времени в точках, где наблюдается температурный гистерезис? Мы выбрали температуру внутри петли гистерезиса, для определенности взяли 28 С, и измерили зависимость плотности SO_3^{2-} от времени при этой температуре. Оказалось, что плотность SO_3^{2-} испытывает автоколебания с характерным периодом порядка 500 секунд. Можно (условно) считать, что эти автоколебания происходят между значениями концентрации SO_3^{2-}, которые реализуются для данной температуре при охлаждении от 22 до 45 С и при охлаждении от 45 до 22 С. Можно, таким образом, предположить, что поведение концентрации внутри петли гистерезиса демонстрируют бистабильность, и спонтанные переходы из одного квазистабильного состояния в другое происходят в режиме, подобном автоколебаниям. При этом колебания плотности ионов должны сопровождаться низкочастотным электромагнитным излучением. Вопрос, откуда берется энергия для такого излучения? Возможно, при таких температурах реализуется какой-то специфический режим гидролиза Нафиона, и энергия высвобождается в результате протекания химической реакции (аналогично, например, реакции Белоусова – Жаботинского).

Вопрос, с чем может быть связано такое температурное поведение плотности сульфит-анионов в исключенной зоне? Хорошо известно, что для полимеров (так называемых термопластов), и, в частности, для Нафиона существует эффект shape-memory (см., например, [11]), который заключается в термической «закалке» полимера. Именно, если при определенной температуре к полоске полимера приложить растягивающее напряжение, пластинка, естественно, растянется. Если затем эту полоску начать охлаждать и при этом снять растягивающее давление, полоска может остаться в растянутом состоянии. Но если затем восстановить исходную высокую температуру, т.е. вернуться в состояние с более высокой энтропией, полимерные цепочки начинают вновь запутываться, что приводит к уменьшению длины, и полоска полимера примет свою исходную длину - растяжение исчезнет. Это и называется эффектом памяти формы полимеров, который для Нафиона наблюдается в диапазоне температур от 20 до 140 С. Этот эффект описывается в терминах комплексного модуля Юнга для Нафиона. Мы видим, что Нафион очень чувствителен к температурным изменениям. Но мы в наших экспериментах не изучаем свойства самого полимера: мы изучаем только свойства исключенной зоны вблизи его поверхности. Мы видим, что характеристики полимера фактически воспроизводятся в слое воды, прилегающем к полимеру. Наконец, необходимо сказать, что все эти результаты были получены с Нафионом толщиной 170 микрон. Те же эксперименты проводились с Нафионом толщиной 25 микрон, но в этих экспериментах практически не было замечено изменение плотности ионов SO_3^{2-} в исключенной зоне. Таким образом, мы видим, что свойства жидкости в исключенной зоне обусловлены объемом Нафиона и площадью его контакта с водой, т.е. свойствами самого Нафиона. Это и позволяет нам говорить о том, что исключенная зона представляет собой своего рода переходное состояние (фазу) между собственно водой и твердым полимером: такой промежуточной фазой может быть гидрогель.

Описанные эксперименты убеждают нас, что исключенная зона представляет собой слабый водный раствор сернистой кислоты. Возникает вопрос, можно ли объяснить особые свойства жидкости в исключенной зоне (например, способность выталкивать коллоидные микросферы) исключительно наличием ионов SO_3^{2-} и повышенным (по сравнению с обычной водой при комнатной температуре) содержанием протонов? Для того чтобы это выяснить, мы решили измерить коэффициент преломления n жидкости в исключенной зоне: эта величина, очевидно, должна зависеть от плотности ионов SO_3^{2-}. Именно, мы знаем, что содержание ионов SO_3^{2-} в исключенной зоне на границе с Нафионом порядка нескольких десятков мМ. Если величина n в исключенной зоне действительно меняется и эти изменения связаны с выделением сернистой кислоты, то это будет понятно из калибровочной зависимости для n водного раствора H_2SO_3 от концентрации. Мы не смогли достать сернистую кислоту, поэтому с помощью рефрактометра Аббе мы построили концентрационную зависимость n водного раствора Na_2SO_3. Оказалось, что величина n в присутствии ионов SO_3^{2-} должен слегка возрастать: при концентрации 0.03 М (это примерно соответствует плотности этих ионов в исключенной зоне) n = 1.334, т.е. изменения происходят в третьем знаке после запятой. В

то же время, измерения величины *n* в слое воды вблизи Нафиона, выполненные в схеме модуляционного интерференционного микроскопа (эта методика была подробно описана в нашей работе [12]), показали, что на лине волны λ = 532 нм величина *n* на границе с Нафионом равна 1.46; отметим, что этот результат зависит от температуры и величины pH. Размер области, внутри которой величина *n* имеет повышенное значение, порядка 50 микрон, что – меньше размера исключенной зоны. На наш взгляд, это связано с размерными эффектами, которые проявляются при набухании Нафиона в воде.

Из эксперимента по рефрактометрии следует, что рост величины *n* не может быть объяснен повышением плотности ионов SO_3^{2-}. Для того, чтобы при комнатной температуре столь существенно изменился коэффициент преломления воды (напомним, что на этой длине волны *n* = 1.33), необходимо сжать воду давлением в несколько десятков тысяч атмосфер, поскольку вода практически несжимаема, см. [13]. Рост величины *n* также не может быть связан с растворением Нафиона, поскольку коэффициент преломления «сухого» Нафиона составляет 1.36, см. [14]. Наконец, мы сделали эксперимент по пропусканию лазерного излучения сквозь кювету с водой в скрещенных поляризаторах (также в схеме микроскопа). Оказалось, что вблизи границы с Нафионом образец с водой пропускает излучение, т.е. вода действительно обладает свойством двулучепреломления. Таким образом, Нафион, взаимодействуя с водой, формирует в своей окрестности особую область (исключенную зону) обладающую фазовыми свойствами, отличными от свойств сухого Нафиона и воды. Отметим, что этой новой фазой может быть гидрогель, поскольку в гидрогелях наблюдается сдвиговая вязкость, т.е. такие среды могут обладать двулучепреломлением.

Выводы

В экспериментах по измерению объемной плотности сульфит-анионов и электростатического потенциала вблизи поверхности Нафиона подтвердилось наличие исключенной зоны: ее размер ~ 150 микрон. Плотность сульфит-анионов является параметром, который легко может быть измерен экспериментально, что переводит измерения размера исключенной зоны на качественно новый уровень. В то же время, вопрос о происхождении исключенной зоны остается невыясненным. В экспериментах по измерению температурной зависимости плотности ионов SO_3^{2-} в исключенной зоне было получено, что эта величина при данной температуре определяется тем, как эта температура достигнута: в результате нагрева или охлаждения. При измерении температурных зависимостей плотности ионов SO_3^{2-} на границе с Нафионом при нагреве и охлаждении были обнаружены температурные гистерезисы, которые свидетельствуют о наличии мультистабильности. Полученные результаты могут быть связаны с известными в физике полимеров эффектами памяти формы. Если это так, то следует признать, что термомеханические свойства полимеров передаются прилегающему слою воды. На границе Нафиона в воде существенно возрастает коэффициент преломления. Этот эффект не может быть связан ни с растворением Нафиона, ни с повышением концентрации ионов SO_3^{2-}. Было установлено, что жидкость в этой области обладает двулучепреломлением. Это подтверждает, что вода вблизи Нафиона обладает квазикристаллическими свойствами. Полученные результаты позволяют нам сформулировать гипотезу, что исключенная зона – это слой гидрогеля.

Литература

1. K.A. Mauritz, R.B. Moore, Chem. Rev., **104**, 4535 (2004).
2. C. Heitner-Wirguin, Journal of Membrane Science, **120**, 21 (1996).
3. B. Chai, J. Zheng, Q. Zhao, G.H. Pollack, J. Phys. Chem. A **112**, 2242 (2008).
4. B. Chai, G.H. Pollack, J. Phys. Chem. B, 114, 5371-5375 (2010).
5. J. Zheng, W.C. Chin, E. Khijniak, E. Khijniak Jr., G.H. Pollack, Advances in Colloid and Interface Science, **127**, 19 (2006).
6. H. Yoo, D.R. Baker, C.M. Pirie, B. Hovakeemian, G.H. Pollack, Characteristics of water adjacent to hydrophilic interfaces, Ch. 7, In: Water: The Forgotten Biological Molecule, Edited by D. Le Bihan and H. Fukuyama, Copyright © 2011 by Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.
7. B.W. Ninham, P. Lo Nostro, *Intermolecular Forces and Self Assembly in Colloid, Nano Sciences and Biology;* Cambridge University Press, New York, 2010.

8. B.Chai, H.Yoo, G.H. Pollack, J.Phys.Chem. B **113**, 13953 (2009).
9. K. D. Kreuer, J. Membr. Sci., **185,** 29 (2001)
10. J.A. Elliott, S.J. Paddison, Phys. Chem. Chem. Phys., **9**, 2602 (2007)
11. T. Xie, Nature Letters, 464, March 2010, doi:10.1038/nature08863
12. N.F. Bunkin, N.V. Suyazov, A.V. Shkirin, P.S. Ignatiev, K.V. Indukaev, J. Chem. Phys., **130**, 134308 (2009).
13. K. Vedam, P. Limsuwan, Phys. Rev. Lett., **35**, 1014 (1975).
14. N. Pantelic, C.M. Wansapura, W.R. Heineman, C.J. Seliskar, J. Phys. Chem. B **109**, 13971 (2005).