

УДК 542.06

## МОДИФИКАЦИЯ МЕМБРАН НАФИОН ПОЛИКАТИОНОМ В ПРИСУТСТВИИ НИЗШИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ И СОЛИ

© 2023 г. Ю. А. Захарова<sup>а</sup>, \*, В. Г. Сергеев<sup>а</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119899 Россия

\*e-mail: zakh@belozersky.msu.ru

\*\*e-mail: sergeyevvg@belozersky.msu.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 24.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Значительное повышение ионной селективности было показано для мембран Нафион, модифицированных подиаллилдиметиламмоний хлоридом (ПДАДМАХ) в присутствии низших алифатических спиртов и NaCl. Установлено, что введение соли в спирт-содержащие модифицирующие растворы приводит не только к снижению диффузионной проницаемости мембран в отношении ионов ванадила,  $P$ , но и к одновременному росту протонной проводимости,  $\sigma$ , примерно в два–три раза по сравнению с мембранами, модифицированными в водно-спиртовых растворах в отсутствие соли. В результате ионная селективность модифицированных мембран, рассчитанная как отношение  $\sigma/P$ , возрастает примерно на 4 порядка по сравнению с исходной мембраной Нафион 112. Обсуждается возможный механизм повышения ионной селективности мембран, модифицированных ПДАДМАХ в водно-спиртовых растворах в присутствии соли.

**Ключевые слова:** Нафион, мембрана, изопропиловый спирт, ПДАДМАХ, диффузионная проницаемость, протонная проводимость, ионная селективность

**DOI:** 10.31857/S2218117223030094, **EDN:** ETRQJI

### ВВЕДЕНИЕ

Протон-проводящие мембраны на основе перфторсульфоновых кислот (ПФСК), такие как Nafion<sup>®</sup>, широко используются в самых разных областях — от очистки воды и создания сенсоров до топливных элементов и проточных редокс батарей — благодаря их высокой протонной проводимости, хорошим механическим свойствам и химической стойкости [1–3]. Однако, помимо высокой стоимости, мембраны на основе ПФСК обладают одним существенным недостатком, ограничивающим их широкое применение, а именно достаточно низкой ионной селективностью, притом что ионная селективность является фактором, в значительной степени определяющим эффективность их практического использования. Крайне важным при этом является не только рост ионной селективности сам по себе, но и одновременное сохранение или увеличение протонной проводимости мембран [2].

Несмотря на то, что существует несколько моделей строения мембраны Нафион [4–6], в настоящее время можно считать общепризнанным, что перфторированные основные цепи сегрегируют и образуют кристаллические области мембран, а транспортные свойства мембран обеспечивают гидрофильные каналы, в которых сконцентрированы сульфо-группы. Принимая во внимание, что трансмембранный транспорт всех ионов осуществ-

ляется через одни и те же гидрофильные каналы, повышение ионной селективности мембран при максимальном сохранении протонной проводимости представляет собой серьезную дилемму [7–9].

Различные подходы для повышения ионной селективности протон-проводящих мембран подробно проанализированы в ряде обзорных статей, сконцентрированных на разработке новых композитных материалов, дизайне полимерных матриц, создании композитных, гибридных и смешанных мембран [2, 10, 11], поверхностной модификации [11, 12], способах получения мембран [2, 12, 13], изучении и максимальном использовании взаимосвязей структуры и свойств [3].

Большинство исследований, направленных на одновременное повышение ионной селективности и сохранение протонной проводимости, базируются на двух основных принципах:

а) высокая протонная проводимость может быть достигнута за счет высокой плотности переносчиков протонов, таких как анионные группы, например, сульфо- и сульфоновые группы [13, 14], и группы, способные к протонированию и образованию водородных связей [3, 15, 16];

б) подавление транспорта катионов, отличных от протонов, может быть достигнуто либо за счет создания электростатического барьера на пути катионов, либо за счет разделения по размерам, в частности, за счет уменьшения размера транс-

портных каналов, либо за счет применения обоих этих подходов [3, 16]. Введение катионных фрагментов любой химической природы в мембрану или на ее поверхность приводит к снижению трансмембранного переноса катионов и повышению ионной селективности мембран за счет электростатического отталкивания (эффекта Доннана) [3, 13]. Уменьшение размеров пор (каналов) эффективно предотвращает транспорт катионов через мембрану [2, 7, 11, 17].

Среди различных методов модификации мембран полиэлектролитами самым изученным является метод послойного нанесения, так называемый LbL (layer-by-layer) метод, который позволяет контролировать состав, толщину и структуру слоя, наносимого на поверхность мембраны [11, 13, 16]. Согласно одному из вариантов этого метода мембрану, на которую наносят покрытие, поочередно выдерживают в растворах противоположно заряженных полиэлектролитов [11]. ПДАДМАХ является одним из распространенных поликатионов, используемых для нанесения покрытий методом LbL благодаря своей доступности, высокой химической стойкости и возможности использовать эффект Доннана для уменьшения транспорта катионов. Обычно ПДАДМАХ используют в комбинации с полианионами, такими как полистиролсульфонат [18–20]. Как правило, полиэлектролитные мультислои, нанесенные методом LbL, незначительно, в 2–10 раз, повышают ионную селективность мембран [18].

Хорошо известно, что в водных растворах низших алифатических спиртов мембраны Нафион набухают вследствие проникновения спиртов в ионные и неионные области перфорированных мембран [6, 21, 22], при этом максимум набухания наблюдается при ~70 мас. % этанола [21] и 40–50 мас. % изопропилового спирта (ИПС) [6, 22]. Известно также, что набухание мембран в водном ИПС способствует проникновению модифицирующих агентов в гидрофильные каналы мембраны [22, 23].

В данной работе мы продолжили изучение мембран Нафион, модифицированных ПДАДМАХ в

условиях, способствующих набуханию мембраны, а именно, в присутствии низших алифатических спиртов. Особое внимание уделено изучению влияния NaCl в составе модифицирующих растворов на ионную селективность мембран, которую характеризовали по отношению протонной проводимости к проницаемости мембран для ионов ванадила, выбранных в качестве удобной модели для изучения ионной селективности мембран.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембрану Нафион 112 (Sigma-Aldrich, США, эквивалентная масса 1100 г моль<sup>-1</sup>, толщина 51 мкм) предварительно кондиционировали последовательным кипячением мембраны в дистиллированной воде (1 ч), водном растворе 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.5 ч), дистиллированной воде (1 ч), 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1.5 ч) и дистиллированной воде (1 ч). Кондиционированную мембрану хранили в дистиллированной воде до использования.

Ванадил сульфат (VOSO<sub>4</sub> · 4.5H<sub>2</sub>O, абсг, Германия), сульфат магния (MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, ХимМед, Россия, х. ч.), концентрированную серную кислоту (ХимМед, Россия, х. ч.), концентрированную фосфорную кислоту (ХимМед, Россия, х. ч.), хлорид натрия (РеаХим, Россия, ос. ч.), динатриевую соль 4-(2-пиридилазорезорцинола) (ПАР, ДИА-М, Россия), кумасси бриллиантовый голубой G250 (СВВ, Fluka), полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония), поставляемый в виде 46–50% водного раствора, M<sub>w</sub> = 157000 по данным лазерного светорассеяния, и додецилсульфат натрия (ДДС, Serva) использовали без дополнительной очистки. Изопропиловый спирт (ИПС, ХимМед, Россия, х. ч.), метанол (ХимМед, Россия, х. ч.) и этанол (Феррейн, Россия) перед использованием перегоняли. Во всех экспериментах использовали дистиллированную воду. Структурные формулы ПДАДМАХ, ПАР и СВВ приведены на Схеме 1.

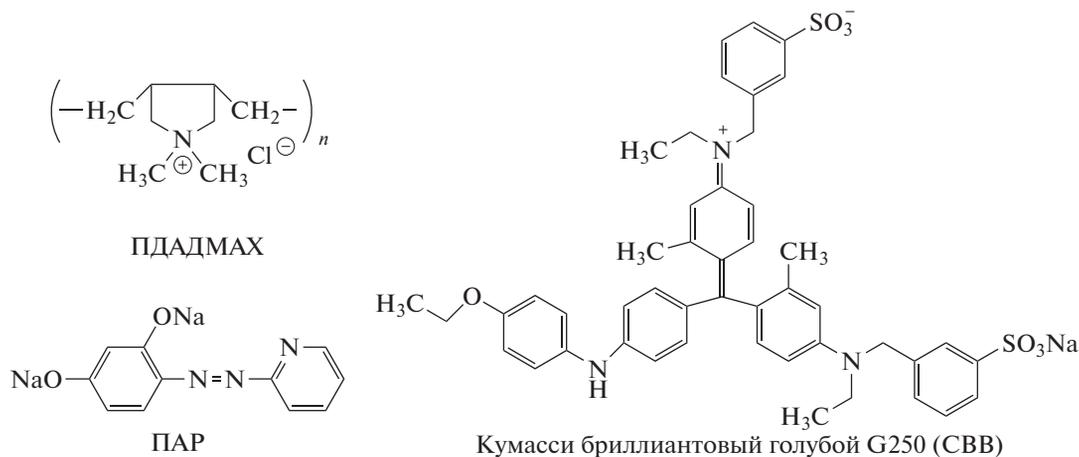


Схема 1. Структурные формулы ПДАДМАХ, ПАР и СВВ.

### Модификация мембраны Нафион

Предварительно взвешенные образцы сухой или набухшей в воде мембраны Нафион помещали в растворы, содержащие ПДАДМАХ (от  $8 \times 10^{-5}$  до  $1.5 \times 10^{-2}$  М, как правило, [ПДАДМАХ] = 15 мМ), ИПС (0–35 мас. %), или метанол (90 мас. %), или этанол (60 мас. %), воду и хлорид натрия (от 0 до 2.5%). Далее растворы, использованные для модификации мембран Нафион 112, будем называть модифицирующими растворами.

Мембраны инкубировали в модифицирующих растворах в течение от 1 ч до 8 дней (как правило, 24 ч), после чего тщательно отмывали от спирта, соли и полимера дистиллированной водой и хранили в 2.5 М  $H_2SO_4$  до исследований.

Конечную концентрацию ИПС (мас. %) в растворе, использованном для модификации мембран, рассчитывали по формуле:

$$c_{\text{ИПС}} = \frac{m_{\text{ИПС}}}{m_{H_2O} + m_{\text{ИПС}} + m_{\text{ПДАДМАХ}}} \times 100\%,$$

где  $m_{\text{ИПС}}$  – масса введенного ИПС,  $m_{H_2O}$  – масса воды,  $m_{\text{ПДАДМАХ}}$  – масса раствора ПДАДМАХ известной концентрации. Концентрации других спиртов рассчитывали аналогично.

Заметим, что при максимальной степени набухания мембраны, наблюдающейся в 40–50 мас. % ИПС, мембрана теряет свои механические свойства. Поэтому наши исследования были ограничены 35% раствором ИПС. Концентрации метанола и этанола в модифицирующих растворах выбирали таким образом, чтобы степень набухания мембраны была сравнима со степенью набухания Нафион 112 в растворах ИПС (20 и 25 мас. %).

Концентрацию ПДАДМАХ в растворе определяли с помощью турбидиметрического титрования додецилсульфатом натрия (ДДС), фиксируя мутность растворов. Метод основан на формировании нерастворимых эквимольных комплексов ПДАДМАХ-ДДС [24, 25]. Проведенные нами контрольные эксперименты, показали что метод позволяет определять концентрацию ПДАДМАХ 1 мМ с точностью до 5% не только в водных, но и водно-спиртовых растворах (10% ИПС, 0.6% NaCl), что позволило использовать данный подход для определения концентрации ПДАДМАХ в модифицирующих растворах до и после проведения модификации. Концентрацию ПДАДМАХ выражали в осново-молях на литр (М), для расчетов использовали плотности водных растворов ИПС, рассчитанные из данных, приведенных в работе [26]. Соотношение компонентов при модификации,  $Z$ , рассчитывали в виде мольного отношения количества звеньев ПДАДМАХ,  $N_{\text{ПДАДМАХ}}$ , к об-

щему количеству сульфогрупп в образце мембраны,  $N_{SO_3}$ :  $Z = \frac{N_{\text{ПДАДМАХ}}}{N_{SO_3}}$ , где  $N_{SO_3}$  рассчитывали исходя из массы сухой мембраны и эквивалентной массы Нафион 112 (1100 г моль<sup>-1</sup>).

### Исследование мембран

#### Определение степени набухания

Степень набухания мембран определяли гравиметрическим методом [11]. Для этого мембрану высушивали до постоянной массы в вакуумном шкафу при температуре 40°C, взвешивали и выдерживали в соответствующем растворителе, содержащем определенные количества спирта и соли, в течение 24 ч, растворитель аккуратно удаляли с поверхности мембраны салфеткой и мембрану тут же снова взвешивали. Измерения проводили, как минимум, трижды, результаты усредняли. Степень набухания ( $\alpha$ ) выражали в виде массы растворителя в набухшей мембране, приходящуюся на грамм сухой мембраны.

#### Определение ионообменной емкости мембраны

Мембрану тщательно промывали водой, высушивали до постоянной массы, взвешивали и погружали в водный раствор 2 М NaCl на 5 дней. Концентрацию протонов в растворе определяли потенциометрическим титрованием 0.05 М NaOH. Ионообменную емкость выражали в виде количества высвободившихся протонов на 1 грамм сухой мембраны.

#### Измерение диффузионной проницаемости мембран по отношению к ионам ванадила ( $VO^{2+}$ )

Проницаемость мембран по отношению к ионам ванадила ( $VO^{2+}$ ) использовали в качестве доступного и хорошо известного способа оценки ионной селективности мембран [11]. Для измерений использовали ячейку, состоящую из двух полу-ячеек, разделенных исследуемой мембраной [18], с рабочей площадью 0.785 см<sup>2</sup>. Полуячейки заполняли 1 М  $VOSO_4$  в 2.5 М  $H_2SO_4$  и 1 М  $MgSO_4$  в 2.5 М  $H_2SO_4$ , соответственно. Концентрацию ионов ванадила в полуячейке, первоначально содержащей только раствор сульфата магния, определяли в форме эквимольного комплекса с ПАР, т.к. его высокий коэффициент экстинкции ( $\epsilon_M = 35700$  л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> при 540 нм и pH 6.2–6.5) позволяет измерить достаточно низкие концентрации ионов ванадила вплоть до  $3 \times 10^{-6}$  М [27].

Диффузионную проницаемость мембран по отношению к ионам  $VO^{2+}$  ( $P$ , см<sup>2</sup> мин<sup>-1</sup>) рассчитывали, используя уравнение диффузии [11], упрощенное для псевдо-стационарных условий,

когда  $c(t) \ll c_0$  и  $c_0$  остается практически неизменным [28]:

$$P = \frac{VLc(t)}{Stc_0},$$

где  $V$  – объем растворов в полуячейках (0.8 мл);  $c_0$  – исходная концентрация  $\text{VO}_2^+$  (1 М);  $c(t)$  – концентрация  $\text{VO}_2^+$  в полуячейке с сульфатом магния в момент времени ( $t$ );  $L$  и  $S$  – толщина и площадь рабочей поверхности мембраны соответственно. Ошибка измерения диффузионной проницаемости не превышала 10% от измеряемой величины.

#### *Измерение протонной проводимости и ионной селективности*

Протонную проводимость в поперечном направлении мембраны измеряли 4-х точечным методом с помощью импедансной спектроскопии, используя тefлоновую ячейку, снабженную четырьмя платиновыми электродами [28]. Измерения импеданса проводили в потенциостатическом режиме в диапазоне частот от 10 kHz до 10 Hz на приборе Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT 302 (Нидерланды). Амплитуда напряжения составляла 10 мВ. Обе полуячейки заполняли 2.5 М водным раствором серной кислоты. Сопротивление мембраны определяли по разности сопротивлений ячейки с мембраной и без нее. Протонную проводимость ( $\sigma$ , См см<sup>-1</sup>) рассчитывали по уравнению:

$$\sigma = \frac{L}{RS},$$

где  $R$  – сопротивление мембраны, определенное из кривой импеданса (Ом),  $L$  – толщина мембраны (см),  $S$  – площадь рабочей поверхности мембраны (см<sup>2</sup>). Ошибка измерения протонной проводимости не превышала 5% от измеряемой величин.

Ионную селективность определяли как отношение протонной проводимости к диффузионной проницаемости по отношению к ионам ванадила, т.е. как отношение  $\sigma/P$ , См мин см<sup>-3</sup> [11].

#### *Окрашивание мембран реагентом Бредфорд*

Реагент Бредфорд готовили по стандартной методике: 5 мг красителя кумасси бриллиантового голубого G250 (СВВ) растворяли в 2.5 мл 95% этанола, добавляли 5 мл концентрированной фосфорной кислоты и доводили полученный раствор до 50 мл дистиллированной водой [29].

Мембраны инкубировали в растворе реагента Бредфорд в течение 1.5, 30 мин и 24 ч. Фотографии и спектры поглощения мембран регистрировали немедленно после окрашивания.

#### *Приборы*

Регистрацию спектров в УФ и видимом диапазоне проводили на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda EZ 201 UV/VIS (США).

Потенциометрические измерения проводили с помощью рН-метра Mettler Delta 350 pH-meter (Швейцария), снабженного микро рН комбинированным электродом (Sigma-Aldrich).

ИК-спектры регистрировали с помощью спектрометра Nicolet iS59 FR-IR spectrometer (Thermo Scientific Intertech).

Все исследования проводили при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Влияние состава модифицирующего раствора на свойства полученных мембран*

В работе [23] мы впервые показали, что модификация мембраны Нафион поликатионом ПДАДМАХ в водно-спиртовых растворах, содержащих до 35% ИПС, позволяет повысить ионную селективность мембран более чем на 2 порядка. Тот факт, что снижение проницаемости по отношению к ионам ванадила наблюдалось с ростом содержания ИПС в модифицирующем растворе и коррелировало с ростом степени набухания мембраны,  $\alpha$  (см. табл. 1) дало основание предположить, что основным фактором, влияющим на свойства модифицированных мембран, является именно степень набухания мембраны в процессе ее модификации [23].

В табл. 1 приведены данные по транспортным свойствам мембран Нафион, модифицированных поликатионом в одних и тех же условиях (15 мМ ПДАДМАХ, 24 ч инкубации), но в присутствии разных спиртов – метанола, этанола и ИПС. Очевидно, что свойства мембран, модифицированных при одном и том же значении  $\alpha$ , существенно различаются. Например, при  $\alpha = 1$  проницаемость для ионов ванадила для мембран, модифицированных в водных растворах метанола и ИПС, различается на порядок. Возникает естественный вопрос: насколько важной для свойств модифицированных мембран является именно степень их набухания в процессе модификации. Сделать однозначный вывод на основании данных, приведенных в табл. 1, невозможно, так как введение разных спиртов в водные растворы приводит к различным изменениям диэлектрической проницаемости (табл. 1), влияющей на электростатическое взаимодействие противоположно заряженных компонентов и размер полимерного клубка ПДАДМАХ. Кроме того, спирты с различной длиной алкильного фрагмента по-разному сорбируются мембраной Нафион [21, 30, 31], что при одинаковой макроскопической степени на-

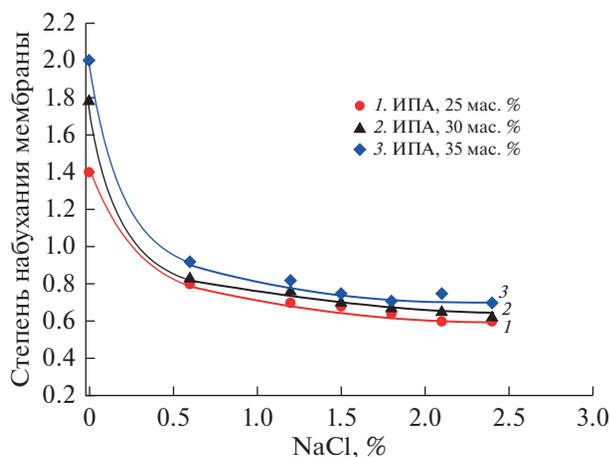
**Таблица 1.** Влияние состава растворителя на степень набухания ( $\alpha$ ) исходной мембраны Нафион 112, диэлектрическую проницаемость растворителя ( $\epsilon$ ) и свойства ПДАДМАХ-модифицированных мембран

Условия модификации*			Свойства модифицированных мембран		
растворитель (содержание спирта в модифицирующем растворе)	$\alpha$	$\epsilon$	$P$ , см <sup>2</sup> мин <sup>-1</sup>	$\sigma$ , См см <sup>-1</sup>	$\sigma/P$ , См мин см <sup>-3</sup>
Метанол, 90 мас. %	1.0	38 [32]	$1 \times 10^{-7}$	0.015	$1.5 \times 10^5$
Этанол, 60 мас. %	1.4	42.5 [32]; 44.6 [33]	$2 \times 10^{-9}$	0.010	$5 \times 10^6$
ИПС, 10 мас. %	0.48	69.5 [32];	$2 \times 10^{-6}$	0.05	$2.1 \times 10^4$
ИПС, 15 мас. %	0.72	64.5 [32]; 68 [34].	$4 \times 10^{-7}$	0.04	$1 \times 10^5$
ИПС, 20 мас. %	1.0	61 [32]; $\approx 62$ [34]	$1 \times 10^{-8}$	0.030	$3 \times 10^6$
ИПС, 25 мас. %	1.5	57 [32]; $\approx 60$ [34];	$6 \times 10^{-9}$	0.025	$4 \times 10^6$

\* Модификацию проводили в течение 24 ч, [ПДАДМАХ] = 15 мМ.

бухания мембраны может по-разному влиять на размер транспортных каналов.

Известно, что степень набухания мембраны можно менять и без изменения длины алифатического фрагмента спирта. Например, было показано, что введение низкомолекулярной соли, NaCl, в водные растворы метанола приводит к снижению степени набухания мембран Нафион [35]. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, введение NaCl в водные растворы ИПС также приводит к существенному снижению  $\alpha$ . В работе [23] мы показали, что чем больше концентрация ИПС в модифицирующем растворе, тем выше степень набухания мембраны в процессе ее модификации и тем ниже диффузионная проницаемость и выше ионная селективность, (см. табл. 1). Следовательно, если свойства модифицированных мембран определяются только степенью их



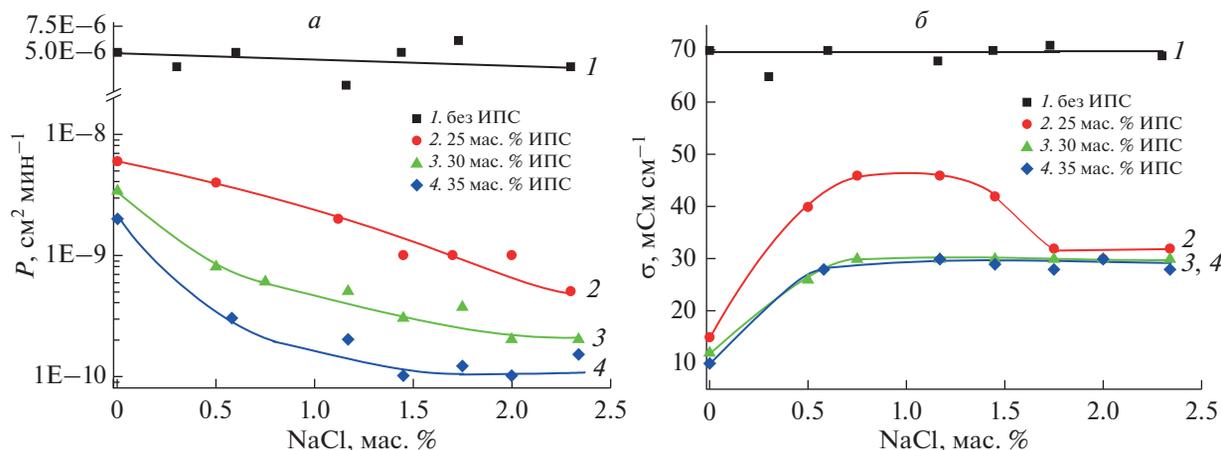
**Рис. 1.** Влияние концентрации NaCl в водных растворах ИПС на степень набухания мембран Нафион 112 (г растворителя/г сухой мембраны): 25 мас. % ИПС (1); 30 мас. % ИПС (2); 35 мас. % ИПС (3).

бухания в процессе модификации, то проведение модификации в водном растворе одного и того же спирта, ИПС, но при меньших степенях набухания (т.е. в присутствии NaCl) должно привести к повышению диффузионной проницаемости и снижению ионной селективности модифицированных мембран.

Однако, вопреки ожиданиям, эффект оказался обратным. На рис. 2а, 2б приведены зависимости диффузионной проницаемости по отношению к ионам ванадила и протонной проводимости ПДАДМАХ-модифицированных мембран от концентрации соли в ИПС-содержащих модифицирующих растворах. Видно, что введение NaCl не только способствует дальнейшему уменьшению проницаемости мембран (рис. 2а), но и одновременно (!) вызывает двух- трехкратный рост протонной проводимости модифицированных мембран (рис. 2б). Как видно из рис. 2б, при концентрации NaCl выше 1.5% протонная проводимость модифицированных мембран достигает постоянного значения  $\sim 30$  мСм см<sup>-1</sup> независимо от исходной концентрации ИПС в модифицирующих растворах.

Таким образом, введение низкомолекулярной соли в ИПС-содержащие модифицирующие растворы позволяет дополнительно повысить ионную селективность модифицированных мембран Нафион еще на порядок по сравнению с мембранами, модифицированными в водно-спиртовых растворах в отсутствие NaCl (рис. 3).

Для сравнения на рис. 2а, 2б кривые 1 приведены также соответствующие зависимости для мембран, модифицированных в водных растворах в отсутствие ИПС. Очевидно, что введение соли в водные растворы на стадии модификации оказывает несущественное влияние на проницаемость и протонную проводимость модифицированных мембран.



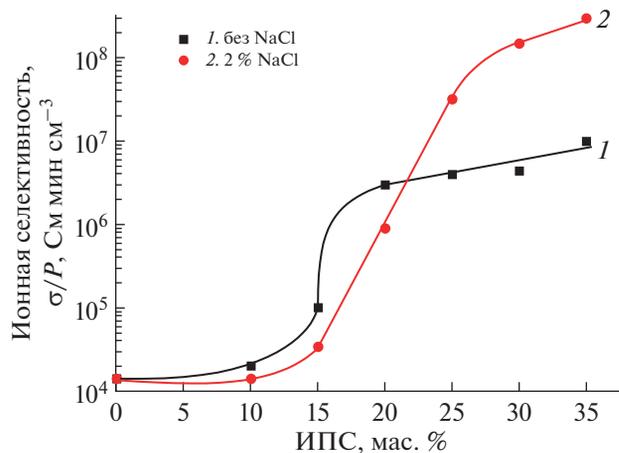
**Рис. 2.** Влияние концентрации соли в модифицирующих водно-спиртовых растворах: (а) на диффузионную проницаемость по отношению к ионам ванадила,  $P$ ; и (б) протонную проводимость,  $\sigma$ , ПДАДМАХ-модифицированных мембран Нафион; концентрация ИПС в модифицирующих растворах составляла 0% (1); 25 мас. % (2); 30 мас. % (3); 35 мас. % (4);  $[ПДАДМАХ]_0 = 15$  мМ, время инкубации 24 ч.

Полученные данные означают, что набухание мембран в процессе модификации, вызванное введением ИПС, является важным, но не единственным фактором, влияющим на свойства полученных модифицированных мембран и вызывающим заметное увеличение их ионной селективности.

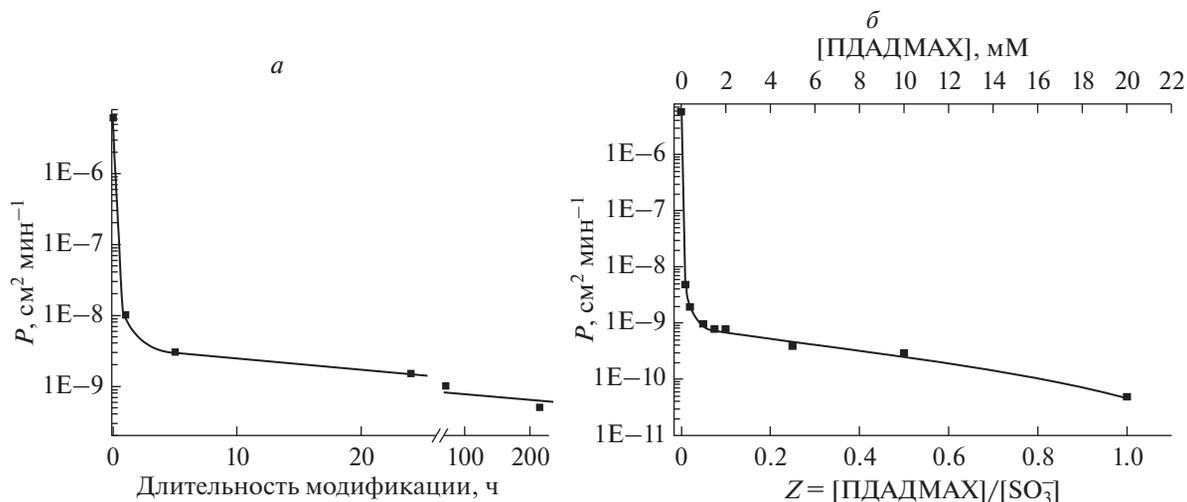
В то же время достаточно предсказуемые результаты получены при изучении влияния длительности модификации, а также соотношения компонентов и концентрации ПДАДМАХ в модифицирующих растворах на свойства модифицированных мембран. Типичные зависимости приведены на рис. 4а и 4б соответственно. Заметим, что протонная проводимость полученных мембран во всех случаях составляла  $\sim 20\text{--}30$  мСм см<sup>-1</sup>. Обращает на себя внимание тот факт, что снижение проницаемости по отношению к ионам ванадила на три порядка с  $6 \times 10^{-6}$  до  $5 \times 10^{-9}$  см<sup>2</sup> мин<sup>-1</sup> наблюдается при низких концентрациях ПДАДМАХ в модифицирующих растворах, соответствующих соотношению компонентов  $[ПДАДМАХ]/[SO_3^-] = 0.01$  (рис. 4б). Это означает, что даже при количественном связывании поликатиона с мембраной максимально лишь одна сотая всех сульфогрупп Нафион связана с ПДАДМАХ, и этого оказывается достаточно для уменьшения диффузионной проницаемости по отношению к ионам ванадила на 3 порядка. Полученные данные являются косвенным свидетельством низких степеней модификации мембраны Нафион поликатионом и, в то же время, указывают на высокую эффективность такой модификации.

К сожалению, традиционные физико-химические методы, обычно используемые для определения степени модификации мембран или, по

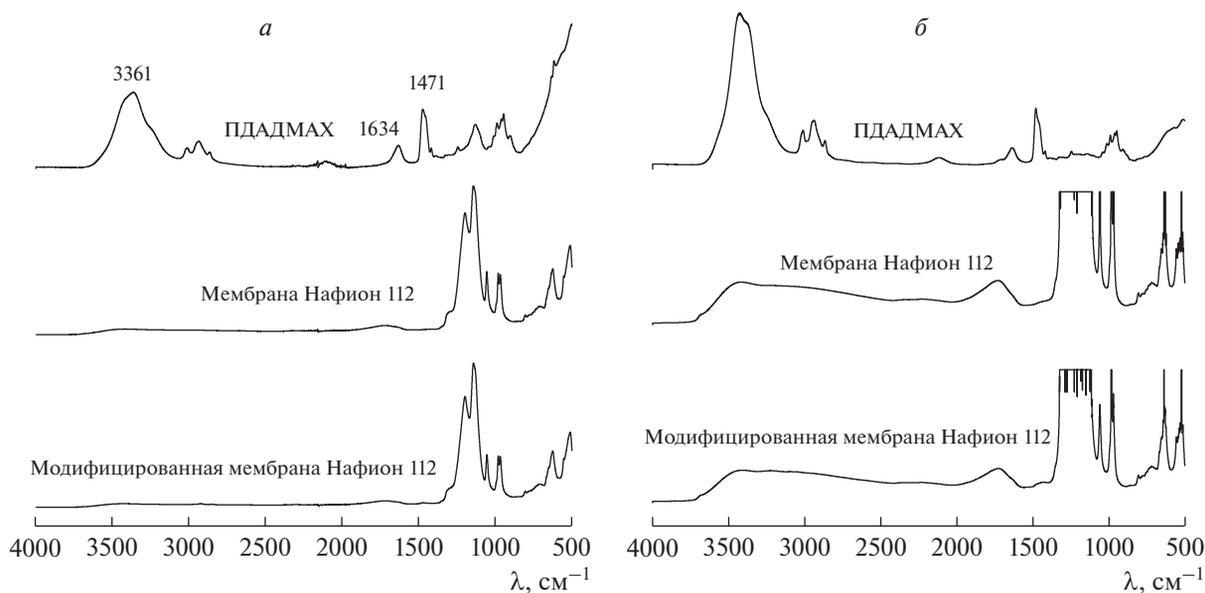
крайней мере, для подтверждения модификации, в нашем случае не дали результатов. Так, ИК-спектры мембран до и после модификации оказались идентичными, независимо от их свойств, т.е. значений  $P$  и  $\sigma$ . Как видно из рис. 5, на спектрах модифицированных мембран отсутствуют полосы, характерные для ПДАДМАХ ( $\sim 3340\text{--}3360$ ,  $1635$ ,  $1474$  см<sup>-1</sup> [36]), а все полосы, характерные для мембран Нафион ( $1204$ ,  $1148$ ,  $1058$ ,  $983$  и  $978$  см<sup>-1</sup> [37]) регистрируются без сдвигов. Ионообменная емкость мембран также не изменилась и находилась в диапазоне  $0.86\text{--}0.94$  мМ г<sup>-1</sup>, как до, так и после модификации, независимо от условий модификации и свойств полученных мембран, т.е. в пределах ошибки эксперимента. Титрование мо-



**Рис. 3.** Зависимость ионной селективности ПДАДМАХ-модифицированных мембран от концентрации ИПС в модифицирующих растворах: без NaCl (1), 2% NaCl (2).



**Рис. 4.** Влияние условий модификации на проницаемость модифицированных мембран для ионов ванадата. Условия модификации: 25% ИПС, 2 мас. % NaCl,  $[\text{ПДАДМАХ}]_0 = 5 \text{ мМ}$  (а) и 30 мас. % ИПС, 2% NaCl, 8 дней (б).

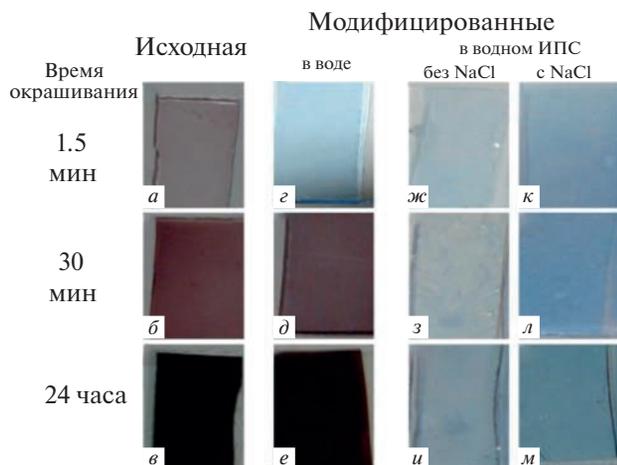


**Рис. 5.** ИК-Фурье спектры ПДАДМАХ (пленка получена из раствора в метаноле), исходной мембраны Нафийон 112 и модифицированной ПДАДМАХ мембраны Нафийон, зарегистрированные в режиме отражения (а) и на просвет (б).

дифицирующих растворов додецилсульфатом натрия также показало, что изменение концентрации полимера в растворе после модификации находится ниже пределов обнаружения данным методом.

Очень важным представляется также тот факт, что в отличие от нестабильных мембран, модифицированных по поверхности с использованием послойного нанесения противоположно заряженных полиэлектролитов [38], мембраны, модифицированные в присутствии спиртов, устойчи-

вы в растворах концентрированных солей и кислоты. Так, мембраны не теряли своих свойств при хранении в растворе  $1 \text{ М } \text{VO}_2\text{SO}_4$  в  $2.5 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$  в течение месяца или в  $2.5 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$  в течение года. Заметим также, что предварительное выдерживание мембран в воде, водном растворе ИПС, а также предварительное высушивание мембран не оказывало сколь-нибудь заметного влияния на свойства мембран, модифицированных ПДАДМАХ в водных растворах ИПС в течение 24 ч.

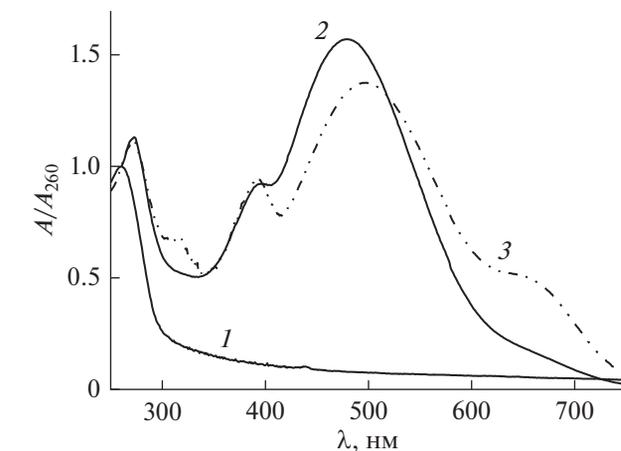


**Рис. 6.** Типичные фотографии исходной мембраны Нафион (а–в), а также мембран, модифицированных в водных растворах (г–е), в водно-спиртовых растворах без соли (ж–и) и в присутствии NaCl (к–м), инкубированных в растворе реагента Брэдфорд в течение 1.5, 30 мин и 24 ч.

#### Окрашивание мембран реактивом Брэдфорд

Окрашивание мембран реактивом Брэдфорд может быть использовано для качественного подтверждения связывания ПДАДМАХ с мембраной Нафион [23]. Реактив Брэдфорд содержит краситель кумасси бриллиантовый голубой G250, который меняет цвет с красно-коричневого ( $\lambda_{\max} \approx 480$  нм) на голубой при связывании с катионными аминогруппами [29, 39] (при связывании с белками  $\lambda_{\max} = 595$  нм [29]).

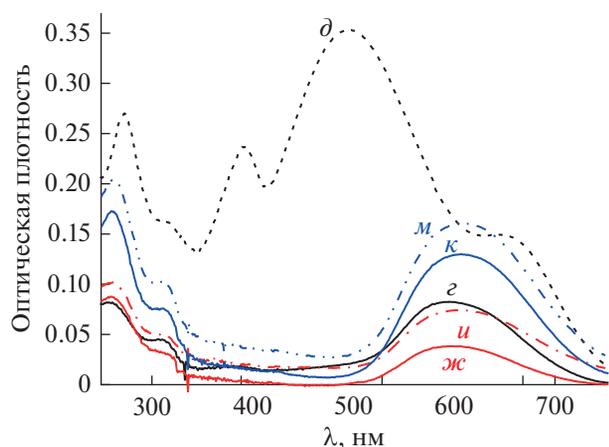
Инкубация исходной мембраны Нафион в реагенте Брэдфорд приводит к появлению коричневой окраски мембран, причем интенсивность окрашивания возрастает со временем, и через сутки мембрана приобретает практически черный цвет. На рис. 6 в качестве примера приведены типичные фотографии исходной мембраны Нафион, а также мембран, модифицированных ПДАДАМАХ в водных и водно-спиртовых растворах, как без соли, так и в присутствии NaCl, и окрашенных реагентом Брэдфорд. Соответствующие спектры поглощения мембран приведены на рис. 7, 8. Для исходной, мембраны, окрашенной реагентом Брэдфорд, максимум поглощения в видимой области не меняется со временем и составляет  $\sim 500$  нм, что незначительно отличается от максимума поглощения исходного раствора Брэдфорд (480 нм, рис. 7). Максимум поглощения при 470 нм зарегистрирован для катионной формы красителя кумасси бриллиантового голубого G250 в сильно кислых средах [40]. Поэтому можно полагать, что при инкубации в растворе Брэдфорд краситель проникает в транспортные каналы мембраны, где сконцентрированы сульфогруппы, создающие локальную сильно кислую среду. Принимая во внимание, что положение максимума поглощения красителя очень сильно зависит от pH среды, а также от возможных гидрофобных, электростатических и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий [40], сдвиг максимума поглощения красителя, сорбированного мембраной, может быть обусловлен связыванием катионных групп СВВ с сульфогруппами Нафион, взаимодействием красителя с перфторированной матрицей, агрегацией молекул красителя внутри каналов, локальным изменением pH и диэлектрической проницаемости и пр.



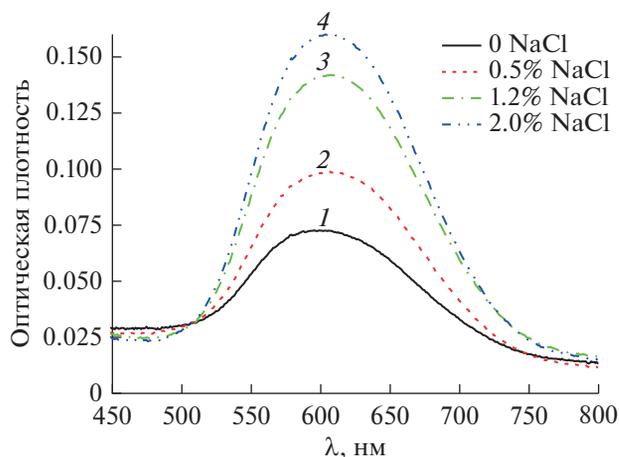
**Рис. 7.** Нормированные электронные спектры поглощения: модифицированной мембраны до окрашивания реагентом Брэдфорд (1), реагента Брэдфорд (2) и немодифицированной мембраны, окрашенной реагентом Брэдфорд в течение 30 мин (3). Спектры нормировали для сравнения положения максимумов поглощения.

Инкубация модифицированных мембран в растворе Брэдфорд в течение 1.5 мин приводит к появлению голубого окрашивания мембран (рис. 6) с максимумом поглощения в области 595–610 нм (рис. 8), что указывает на связывание красителя с четвертичными атомами азота ПДАДМАХ [29, 39] и напрямую свидетельствует о наличии поликатиона на поверхности мембраны.

Принципиальные различия мембран, модифицированных в присутствии и в отсутствие ИПС, проявляется при более длительном окрашивании: уже через 30 мин мембраны, выдержанные в водных растворах ПДАДМАХ, приобретают коричневую окраску (рис. 6), а максимум поглощения соответствующего спектра сдвигается до 500 нм, что совпадает с максимумом поглощения окрашенной немодифицированной мембраны (рис. 7, 8). Следовательно, мембраны, инкубированные в водных растворах ПДАДМАХ в отсутствие ИПС, содержат слой поликатиона, адсорбированного на поверхности, однако этот полимерный



**Рис. 8.** Типичные спектры поглощения мембран, модифицированных ПДАДМАХ в водно-солевом растворе ( $\varepsilon$ ,  $\delta$ ); в водном растворе ИПС ( $\ж$ ,  $и$ ); и в водно-спиртовых смесях, содержащих NaCl ( $\kappa$ ,  $м$ ). Длительность окрашивания реагентом Брэдфорд составляла 1.5 мин ( $\varepsilon$ ,  $\ж$ ,  $\kappa$ ), 15 мин ( $\delta$ ) и 24 ч ( $и$ ,  $м$ ).



**Рис. 9.** Типичные спектры поглощения мембран Нафион, модифицированных в присутствии различных концентраций NaCl и окрашенных реагентом Брэдфорд в течение 24 ч. Условия модификации: 25 мас. % ИПС,  $[ПДАДМАХ]_0 = 15$  мМ, время модификации 24 ч.

слой не влияет на проницаемость мембраны для ионов красителя, который практически свободно проникает внутрь мембраны. Этот вывод полностью соответствует данным о незначительном влиянии модификации, проведенной в водных растворах, на проницаемость мембран для ионов ванадия и протонов.

Совершенно иная картина наблюдается при длительном окрашивании мембран, модифицированных в присутствии ИПС: мембраны сохраняют голубой цвет (рис. 6ж–6м) и, соответственно, максимум поглощения при  $\sim 610$  нм независимо от длительности окрашивания (рис. 8). Это означает, что модификация в присутствии спирта, независимо от наличия соли в модифицирующем растворе, приводит к полному блокированию гидрофильных транспортных каналов для ионов красителя, что коррелирует со значительным снижением проницаемости мембран по отношению к ионам ванадила. При этом введение NaCl в ИПС-содержащие модифицирующие растворы и увеличение ее концентрации приводит к росту оптической плотности окрашенных мембран при 600 нм (рис. 9), что свидетельствует об увеличении количества свободных аммониевых групп ПДАДМАХ, находящихся на поверхности мембраны и доступных для связывания с красителем.

*О возможных причинах повышения ионной селективности мембран, модифицированных ПДАДМАХ в присутствии низших алифатических спиртов и соли*

Таким образом, вся совокупность данных, полученных в работе, позволяет предположить, что

причины значительного повышения ионной селективности мембран, модифицированных в водно-спиртовых средах, как в присутствии, так и в отсутствие низкомолекулярной соли, заключаются в следующем.

В отличие от модификации в водных растворах, приводящей к формированию на поверхности мембраны слоя поликатиона, толщину которого можно контролировать добавлением низкомолекулярной соли, но который, тем не менее, слабо влияет на транспортные свойства мембраны и легко удаляется при добавлении соли [38, 41], набухание мембраны Нафион в присутствии низших алифатических спиртов кардинально меняет картину: поликатион не просто адсорбируется на поверхности, но проникает внутрь мембраны, блокируя проникновение красителя и ограничивая транспорт ионов ванадила. О проникновении ПДАДМАХ внутрь мембраны свидетельствует, на наш взгляд, устойчивость модифицированных мембран в средах с высокой ионной силой. Мы полагаем, что существенную роль в стабилизации мембран играет дополнительная фиксация полимера внутри каналов в результате коллапса мембран при переносе из водно-спиртовых смесей в водные растворы. При этом низкие степени модификации, находящиеся ниже предела обнаружения традиционных методов, неизменность ионообменной емкости и незначительное снижение протонной проводимости свидетельствуют о том, что полимер располагается в приповерхностном слое мембраны, т.к. тотальное связывание сульфо-групп Нафион по всей толщине мембраны с противоположно заряженными ионами ПАВ приводило к снижению протонной проводимости на несколько порядков [27].

Прямая корреляция между количеством свободных сульфо-групп в мембране и ее протонной проводимостью неоднократно отмечалась в литературе [13, 14]

Введение соли в ИПС-содержащие модифицирующие растворы оказывает существенное влияние, как на мембрану, так и на конформацию ПДАДМАХ в растворе. Можно полагать, что уменьшение степени набухания мембраны при введении соли ограничивает проникновение полимера внутрь мембраны, что должно привести к росту протонной проводимости, так как в связывании с ПДАДМАХ оказывается задействовано меньшее количество сульфо-групп нафiona. Одновременно можно ожидать, что введение соли приведет к конденсации противоионов на молекуле ПДАДМАХ, что вызовет уменьшение размеров полимерного клубка и увеличение плотности звеньев внутри клубка, проникающего в мембрану. В результате при последующем коллапсе мембраны, вызванном сменой растворителя, в устье каналов образуется более плотная, чем в отсутствие соли, “пробка” ПДАДМАХ, которая служит лучшим барьером для ионов ванадила. Кроме того, рост интенсивности окрашивания реагентом Брэдфорд, наблюдаемый для модифицированных мембран с ростом концентрации NaCl в модифицирующих растворах (рис. 9), однозначно свидетельствует о росте количества ПДАДМАХ, находящегося на поверхности мембраны. Подчеркнем, что рост интенсивности окрашивания свидетельствует не о росте количества связанного ПДАДМАХ, но об увеличении именно той части поликатиона, который доступен для связывания с красителем, удерживается на поверхности за счет электростатического взаимодействия и дополнительной фиксации в каналах, и который создает дополнительное препятствие для трансмембранного переноса ионов ванадия вследствие электростатического отталкивания (эффекта Доннана). Для прямого доказательства предложенного механизма влияния ПДАДМАХ на свойства мембран Нафион, модифицированных в присутствии спиртов и соли, несомненно, требуются дополнительные исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый одностадийный и простой подход к модификации мембран Нафион полидиаллилдиметиламмоний хлоридом, принципиально отличающийся тем, что модификацию проводят в условиях, способствующих набуханию мембраны, а именно в присутствии низших алифатических спиртов. Показано, что дополнительное введение низкомолекулярной соли, NaCl, в ИПС-содержащие модифицирующие растворы приводит к дальнейшему снижению проницаемости для ионов ванадия и одновременно к росту про-

тонной проводимости по сравнению с мембранами, модифицированными в водно-спиртовых растворах в отсутствие соли. В результате, ионная селективность мембран по сравнению с исходной мембраной Нафион возрастает в ~20000 раз: отношение  $\sigma/P$  возрастает с  $1.4 \times 10^4$  до  $3 \times 10^8$  См мин см<sup>-3</sup>. Количество ПДАДМАХ, связавшегося с мембраной, и количество сульфо-групп Нафион, блокированных поликатионом, во всех случаях оказались ниже пределов обнаружения традиционных физико-химических методов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках проекта “Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений” (госбюджет, номер АААА-А21-121011990022-4).

Авторы выражают благодарность Т.С. Куркину (ИСПМ им. Н.Е. Ениколопова РАН) за помощь при регистрации ИК-спектров, Н.С. Мелик-Нубарову (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за неоценимую помощь при работе с реагентом Брэдфорд и Н.А. Гвоздик (Институт науки и технологий, Сколково) за помощь при измерениях протонной проводимости.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alent'ev A.Yu., Volkov A.V., Vorotyntsev I.V., Maksimov A.L., Yaroslavtsev A.B. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. P. 255.
2. Wu J., Dai Q., Zhang H., Li X. // ChemSusChem. 2020. V. 13. P. 3805.
3. Machado C.A., Brown G.O., Yang R., Hopkins T.E., Pribyl J.G., Epps T.H. // ACS Energy Lett. 2021. V. 6. P. 158.
4. Mauritz K.A., Moore R.B. // Chem. Rev. // 2004. V. 104. P. 4535.
5. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J Polym. Sci. Polym. Phys. 1981, V. 19. P. 1687.
6. Shi C., Liu T., Chen W., Cui F., Liu L., Cai Y., Li Y. // Polymer. 2021. V. 213. P. 123224.
7. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. // Membranes 2021. V. 11. P. 198.
8. Анель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии, 2019. Т. 9. С. 59.
9. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 423.
10. Xiong P., Zhang L., Chen Y., Peng S., Yu G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 2.
11. Thiam B.G., Vaudreuil S.J. // Electrochem Soc. 2021. V. 168. P. 070553.
12. Khoiruddin, Ariono D., Subagjo, Wenten I.G. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. P. 45540.
13. Amiri H., Khosravi M., Ejeian M., Razmjou A. // Adv. Mater. Technol. 2021. V. 6. P. 2001308.

14. Прихно И.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Юрова П.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 273.
15. Yang X.-B., Zhao L., Goh K., Sui X.-L., Meng L.-H., Wang Z.-B. // J. Energy Chem. 2020. V. 41. P. 177.
16. Hu L., Gao L., Yan X., Zheng W., Dai Y., Hao C., He G. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 15137.
17. Jeon C., Choi C., Kim H.-T., Seo M. // ACS Appl. Energy Mat. 2020. V. 3. P. 5874.
18. Xi J., Wu Z., Teng X., Zhao Y., Chen L., Qiu X. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 1232.
19. Deligoz H., Yilmazturk S., Karaca T., Ozdemir H., Naci Koc S., Oksuzomer F., Durmus A., Gurkaynak M.A. // J. Membr. Sci. 2009. V. 326. P. 643.
20. Jiang S. P., Liu Z., Tian Z. Q. // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 1068.
21. Elliotta J.A., Hannaa S., Elliott A.M.S., Cooley G.E. // Polymer. 2001 V. 42. P. 2251.
22. Pyshkina O.A., Novoscoltseva O.A., Zakharova J.A. // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. P. 423.
23. Zakharova J.A., Zansokhova M.F., Karpushkin E.A., Sergeyev V.G. // Mend. Commun. 2021. V. 31. P. 839.
24. Kasaikin V.A., Litmanovich E.A., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1999. V. 367. P. 359.
25. Campbell R.A., Arteta M.Y., Angus-Smyth A., Nylander T., Varga I. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 15202.
26. Pang F.-M., Seng C.-E., Teng T.-T., Ibrahim M.H. // J. Mol. Liq. 2007. V. 136. P. 71.
27. Zakharova J.A., Novoskoltseva O.A., Pyshkina O.A., Karpushkin E.A., Sergeyev V.G. // Coll. Polym. Sci. 2018. V. 296. P. 835.
28. Kondratenko M.S., Karpushkin E.A., Gvozdik N.A., Galilyatov M.O., Stevenson K.J., Sergeyev V.G. // J. Power Sources. 2017. V. 340. P. 32.
29. Bradford M.M. // Anal. Biochem. 1976. V. 72. P. 248.
30. Katzenberg A., Angulo A., Kusoglu A., Modestino M.A. // Macromolecules. 2021. V. 54. P. 5187.
31. Saito M., Tsuzuki S., Hayamizu K., Okada T. // J. Phys. Chem. B, V. 110. P. 24410.
32. Megriche A., Belhadj A., Mgaidi A. // Mediterr. J. Chem. 2012. V. 1. P. 200.
33. Rabinovich V.A., Chavin Z.Ya. // Short chemical guide, Leningrad, 1978 (in Russian).
34. Park J.-G., Lee S.-H., Hong Ju-K., Kim T.-G., Busnaina A.A. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. G811.
35. Randova A., Hovorka S., Izark P., Bartovska L. // J. Electroanal. Chem. 2008. V. 616. P. 117.
36. Pham T.D., Bui T.T., Nguen V.T., Bui T.K.V., Tran T.T., Pham Q.C., Hoang T.H. // Polymers. 2018. V. 10. P. 220.
37. Luo Q., Zhang H., Chen J., Qian P., Zhai Y. // J. Memb. Sci. 2008. V. 311. P. 98.
38. Claesson P. M., Poptoshev E., Blomberg E., Dedinaite A. // Adv. Coll. Interface Sci. 2005. V. 114–115. P. 173.
39. Shyichuk A., Ziolkowska D., Lamkiewich J. // Spectrosc. Spectr. Anal. 2016. V. 36. P. 583.
40. Compton S.J., Jones C.G. // Anal. Biochem. 1985. V. 151. P. 369.
41. Clark S.L., Montague M.F., Hammond P.T. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 7237.

## Modification of Nafion Membrane by Polycation in the Presence of Lower Aliphatic Alcohols and Salt

Ju. A. Zakharova<sup>1,\*</sup> and V. G. Sergeyev<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Chemical department, Moscow, 119899 Russia

\*e-mail: zakh@belozersky.msu.ru

\*\*e-mail: sergeyevvg@belozersky.msu.ru

Significant increase of ion selectivity was observed for Nafion membranes modified by poly(diallyldimethylammonium chloride), PDADMAC, in the presence of lower aliphatic alcohols and NaCl. It was found that addition of the salt into the alcohol-containing modification solutions resulted not only in decrease of diffusional permeability towards vanadyl ions,  $P$ , but also in simultaneous two- to threefold growth of proton conductivity,  $\sigma$ , in comparison with the membranes modified in the alcohol-water solutions in the absence of a salt. As a result, ion selectivity of the membranes calculated as  $\sigma/P$  ratio was increased in  $\sim 4$  orders of magnitude as compared with pristine Nafion 112 membrane. Conceivable mechanism of the ion selectivity increasing is proposed for the membranes modified by PDADMAC in the presence of lower aliphatic alcohols and NaCl.

**Keywords:** Nafion, membrane, isopropyl alcohol, PDADMAC, permeability, proton conductivity, ion selectivity, Bradford reagent