

ДИФФУЗИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЕ «НАФИОН»

Н.Ф. Бункин

nbunkin@bmstu.ru

С.Л. Тимченко

timch@bmstu.ru

Е.Н. Задорожный

Ю.Ю. Инфимовский

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

Аннотация

Методами спектromетрии в ИК-диапазоне (1...10 мкм), в ближнем УФ- и видимом диапазонах (190...900 нм) проведено исследование диффузии водных растворов различных форм метиленового синего и аскорбиновой кислоты в протонообменную полимерную мембрану «Нафион». Скорость процессов адсорбции и десорбции метиленового синего в мембрану зависит от интенсивности кулоновского взаимодействия молекул $Mс^+$ с сульфогруппами мембраны. Особенности диффузионных процессов водных растворов в мембране связаны с регулированием скорости диффузии водных растворов размером эксклюзивной зоны, которая образуется вблизи поверхности мембраны и размер которой зависит от изотопного состава воды. Проведен анализ кинетики ИК-спектров пропускания растворов. Скорость адсорбции и десорбции дистиллированной воды, окисленной формы метиленового синего и восстановленной бесцветной лейкоформы ($MсH^0$) метиленового синего на протонообменной мембране являются близкими по значениям. Скорость адсорбции в мембрану $Mс^+$ контролируется изотопным составом раствора. При содержании дейтерия 157 ppm скорость адсорбции метиленового синего меньше, чем в случае содержания дейтерия 3 ppm. Постоянная времени реакции адсорбции мембраной раствора $Mс^+$ такой концентрации примерно в 1,35 раз выше для раствора, приготовленного на легкой воде. Скорость десорбции воды с поверхности мембраны при ее

Ключевые слова

Полимерная мембрана «Нафион», диффузия, метиленовый синий, аскорбиновая кислота, спектromетрия, изотопный состав

высушивании в 7 раз ниже в случае содержания	Поступила 10.01.2024
дейтерия в растворе метиленового синего —	Принята 03.04.2024
157 ppm	© Автор(ы), 2024

Введение. Полимерная мембрана «Нафион», разработанная фирмой DuPont (США), является протонообменной. В связи с этим она интенсивно применяется в различных областях физики, химии и в водородной энергетике [1–10]. Для мембраны характерны ионнообменные свойства. По структуре мембрана представляет собой тефлоновый каркас, к которому подшиты концевые сульфогруппы [2, 4]. Свойства мембраны формируют две характерные цепи: 1) перфторуглеродная; 2) цепь, которую составляют сульфонные группы. Гидрофобные свойства мембраны определяются ее перфторуглеродными цепочками. Сульфогруппы (SO_3H) являются боковыми цепями мембраны и определяют ее гидрофильные свойства. Именно сульфогруппы мембраны способны адсорбировать молекулы воды. При длительном контакте мембраны с водой мембрана проявляет гидрофильные свойства [9]. В этом случае в объеме мембраны формируется структура типа цилиндрических мицелл, каналы которых имеют размеры 2...3 нм и заполняются водой. Границы этих каналов физически активны, так как на них происходит диссоциация концевых сульфогрупп. В связи с этим при изучении особенностей свойств мембраны, проявляющихся при замачивании в воде, необходимо учитывать диссоциацию терминальных сульфоновых групп на границе раздела полимер–вода. Схема диссоциации сульфогрупп имеет вид $R - \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow R - \text{SO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

В результате диссоциации внутренняя поверхность каналов становится отрицательно заряженной и может оказывать кулоновское действие на катионы в растворах. Вследствие этого внутрь каналов мембраны могут эффективно втягиваться катионы [7]. Протонная проводимость полимера возрастает при увеличении количества воды в его каналах [4]. В частности, в установках по водородной энергетике используют мембрану «Нафион», которая выполняет функцию пространственного разделения ионов H^+ и OH^- .

Актуальность данных исследований связана с возможностью моделирования микрофлюидики клеточных каналов за счет использования ионообменных мембран. С позиции практики важно, что полимерная мембрана «Нафион» является биосовместимой и гибкой, обладает хорошей механической и химической стабильностью. Мембрана «Нафион» за счет выраженных ионообменных свойств имеет некоторые сходства с клеточной мембраной. Водные растворы различных форм метиленово-

го синего (МС) используют при борьбе с COVID-19 [11, 12]. Метиленовый синий, или метилтионинхлорид ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) — трициклический феноксиазинный краситель глубокого синего цвета [13–17], обладающий антиоксидантными свойствами. Гидратированная форма МС содержит три молекулы воды на единицу метиленового синего. Метиленовый синий получают из N-диметиланина ($C_8H_{11}N$). Раствор МС способен блокировать рецепторы ACE2 (ангиотензин превращающий фермент), играющих одну из основных ролей в прогрессировании COVID-19.

Экспериментально доказано [18], что вблизи поверхности мембраны, погруженной в воду, возникает эксклюзивная зона, вблизи которой имеет место нелинейное изменение водородного показателя раствора. С использованием метода люминесцентного анализа в [19] наблюдали зависимость размера эксклюзивной зоны вблизи поверхности мембраны от изотопного состава воды. Таким образом, вблизи мембраны формируется область, в которой свойства жидкостей меняются нелинейно.

Система, состоящая из протоннообменной мембраны и водных растворов МС и аскорбиновой кислоты (АСК), представляет собой аналог биологически активной системы, которая способна транспортировать водные растворы, изменяя их свойства. Мембрана «Нафион» с адсорбированными на ней формами МС может рассматриваться как аналог биокатализатора, называемого дегидрогеназой. Мембрана может выполнять функцию по транспортировке водорода, поэтому с фундаментальной и прикладной позиций актуальны исследования особенностей взаимодействия полимерной мембраны с растворами МС и АСК.

Экспериментальная часть. *ИК-спектроскопия.* В экспериментах по ИК-спектроскопии исследована скорость диффузии бидистиллированной воды, водного раствора Mc^+ синего цвета (хлорид метилтионина, $C_{16}H_{18}ClN_3S$), его бесцветной лейкоформы McH^0 и водного раствора АСК в мембрану. Регистрация ИК-спектров водных растворов Mc^+ , McH^0 , АСК и мембраны «Нафион» выполнена на аналитическом ИК-фурье-спектрометре ФС-2201 в волновом диапазоне значений $10^3 \dots 10^4 \text{ см}^{-1}$. Номинальное разрешение не более 1 см^{-1} , абсолютная погрешность шкалы волновых чисел $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$. Шаг сканирования ИК-спектров растворов и мембран 4 см^{-1} . Образцы в виде прямоугольных полосок были вырезаны из листа полимера мембраны «Нафион» толщиной $L_0 = 175 \text{ мкм}$. Площадь образцов $2 \times 3 \text{ см}^2$. Эксперимент включал в себя этапы вымачивания образцов в водных растворах МС и АСК и высушивания мембраны.

Для приготовления растворов использована бидистиллированная вода. Концентрация раствора АСК 0,33 кг/л, концентрация раствора МС 0,02 г/л. При растворении порошка МС в воде получается исходная форма МС — раствор синего цвета $Мс^+$. В видимом диапазоне для раствора МС в форме $Мс^+$ характерен спектр поглощения с максимумами на длине волны 615 (димер) и 665 нм (мономер) [6, 16, 18]. Процесс адсорбции растворов в мембрану заключается в вымачивании мембраны «Нафион», помещенной в чашу Петри с испытуемыми растворами. Мембраны помещали последовательно в бидистиллированную воду, растворы АСК, $Мс^+$, $МсН^0$ и снимали спектр пропускания в ИК-диапазоне в процессе диффузии растворов в мембрану. Для получения водного раствора восстановленной формы МС ($МсН^0$) к раствору $Мс^+$ добавляли раствор АСК в соотношении 5:1. Бидистиллированная вода получена на аппарате *Milli-Q (Merck KGaA, Германия)* с помощью двойного цикла.

Водородный показатель (рН) растворов измерялся в исходном состоянии и в процессе вымачивания в нем мембраны. Измерения показателя рН проводились с использованием рН-метра *Mettler-Toledo SevenExcellence S400*. Погрешность измерений рН растворов 0,002 при разрешении прибора 0,001. Водородный показатель исходных растворов при температуре 24 °С: бидистиллят рН = 6,74; водные растворы $Мс^+$ рН = 5,41; АСК рН = 3,42.

Экспериментальный протокол включал в себя измерения ИК-спектров исходных растворов, мембраны перед вымачиванием в растворах, мембраны в процессе вымачивания в растворах, мембраны в процессе высушивания.

В экспериментах по измерению ИК-спектров пропускания растворов использована жидкостная кювета с окнами из CaF_2 . Интенсивности прошедшего и падающего ИК-излучения определяются законом Ламберта — Бугера — Бера: $I(z) = I_0 \exp(-kz)$, где I_0 — интенсивность падающего на образец ИК-излучения; k — коэффициент экстинкции, z — координата. Окна жидкостной кюветы прозрачны для ИК-излучения в широком спектральном диапазоне (длинноволновая граница прозрачности соответствует длине волны $\lambda = 3$ мкм). Если $z = L$ (L — расстояние между окнами кюветы), то $I(z = L)$ соответствует интенсивности прошедшего через вещество излучения, поэтому $I(z = L) = I_0 \exp(-kL)$ и коэффициент пропускания $K = I(z = L) / I_0 = \exp(-kL)$. Здесь расстояние между окнами кюветы было постоянным и определялось толщиной тонкой металлической пластинки $L = 0,18$ мм. Растворы введены в жидкостную кювету шприцом. Для измерения коэффициента пропускания мембраны в процессе ее вы-

мачивания и высушивания использован держатель сухих образцов. Весь экспериментальный протокол реализован при температуре 25 °С.

Для воды характерный спектр валентных колебаний регистрируется в диапазоне значений 2,7...3,3 мкм, в котором наблюдается активное поглощение ИК-излучения исследуемых водных растворов. В экспериментах по ИК-спектроскопии с водными растворами МС и АСК исследовано поведение растворов в спектральном диапазоне значений 1,8...2,2 мкм. Спектры исследуемых растворов показаны на рис. 1. Минимум пропускания приходится на длину волны $\lambda \approx 1930$ нм и соответствует характерному валентному колебательному движению молекулы. Спектральные линии практически не отличаются по значению коэффициента пропускания ИК-излучения и ширине спектральных линий. Произошло изменение интенсивности молекулярных колебаний растворов, о чем свидетельствует небольшое отклонение значения коэффициента пропускания. Коэффициент пропускания бидистиллированной воды меньше, чем водных растворов АСК, Mc^+ и McH^0 (см. рис. 1). Присутствие в дистиллированной воде МС приводит к увеличению коэффициента пропускания. Значения коэффициентов пропускания у лейкоформы МС — McH^0 — и у раствора АСК выше, чем у дистиллированной воды, но меньше, чем у Mc^+ . Положение минимума в спектре растворов не меняется.

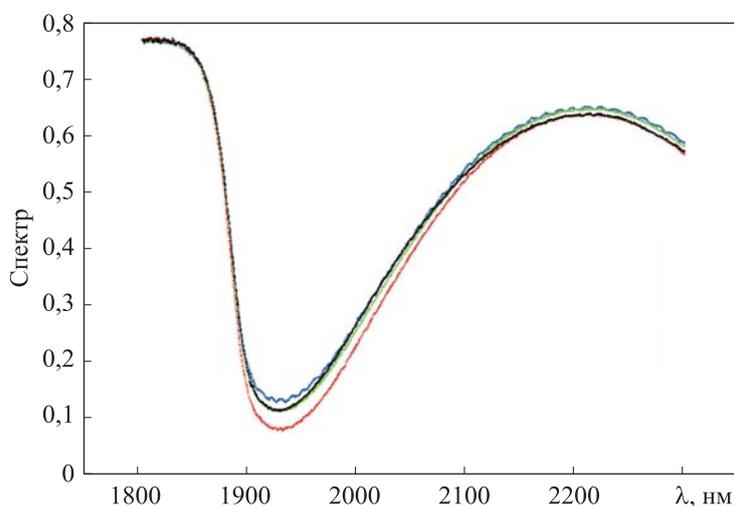


Рис. 1. ИК-спектры растворов МС (—), воды (—), АСК (—), McH^0 (—)

Проведено измерение спектров пропускания мембраны в ИК-диапазоне при ее вымачивании в растворах. Стадии процесса вымачивания мембраны в растворе Mc^+ приведены на рис. 2.

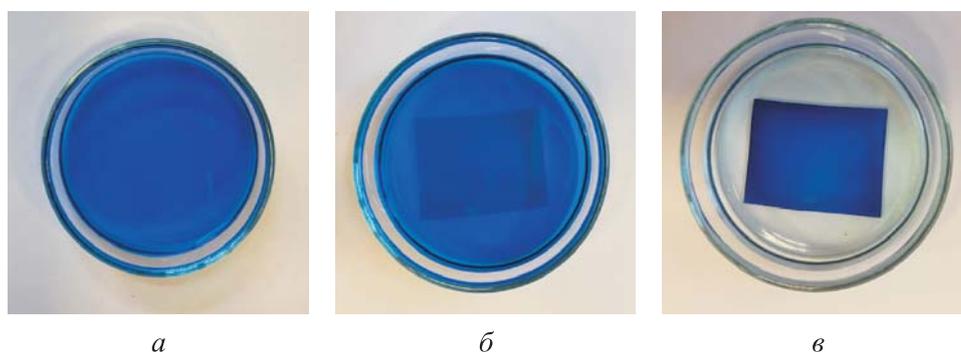


Рис. 2. Стадии процесса вымачивания мембраны в растворе Mc^+ :
a — раствор Mc^+ ; *b* — начало адсорбции; *в* — завершение адсорбции

Первоначально раствор окисленной формы МС — раствор синего цвета Mc^+ находится в чаше Петри (рис. 2, *a*). Объем раствора 12 мл. Затем в чашу Петри с раствором помещается мембрана (рис. 2, *b*), после чего начинается процесс диффузии раствора в мембрану, которая постепенно окрашивается в синий цвет. После завершения процесса адсорбции (рис. 2, *в*) мембрана становится синего цвета, а раствор — светлого. Такое состояние мембраны и раствора указывает на завершение процесса адсорбции раствора в мембрану.

Дополнительно измерена кинетика водородного показателя раствора МС в процессе диффузии красителя в мембрану. Установлено, что значение рН раствора МС при вымачивании в нем мембраны уменьшается и эта зависимость имеет экспоненциальный характер (рис. 3).

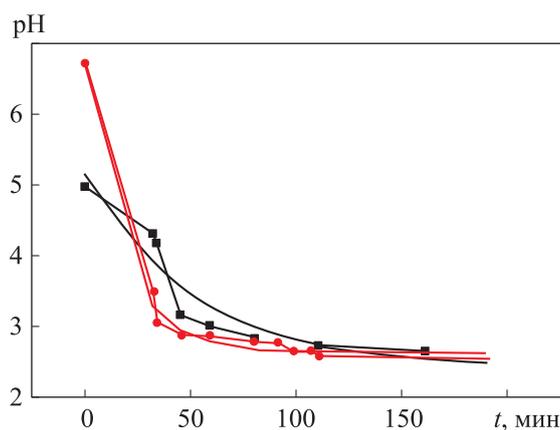


Рис. 3. Временная зависимость водородного показателя растворов при вымачивании мембраны в растворе Mc^+ на бидистиллированной (\blacksquare) и обедненной по дейтерию (\bullet) воде

Аппроксимация временных зависимостей водородного показателя для бидистиллированной воды приводит к выражению $pH(t) = 2,73 \exp(-t/51) + 2,43$, для легкой воды — $pH(t) = 4,1 \exp(-t/18) + 2,63$. Скорость уменьшения значения водородного показателя раствора $Mс^+$, приготовленного на легкой воде (1...3 ppm) составляет $53 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, для бидистиллированной воды — $226,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Скорость уменьшения pH раствора $Mс^+$, приготовленного на бидистиллированной воде (157 ppm) (см. рис. 3, кривая черного цвета), в 4 раза меньше, чем у раствора, приготовленного на легкой воде (см. рис. 3, кривая красного цвета). Следовательно, скорость процесса диффузии в мембрану для растворов на легкой воде, будет большей.

Аналогичная техническая процедура по вымачиванию мембраны осуществлена и для других растворов. Сигналом для завершения процесса адсорбции раствора в мембрану было постоянство коэффициента пропускания мембраны, измеренного в ИК-диапазоне.

Для анализа кинетики процессов адсорбции и десорбции исследуемых растворов в мембране проведена обработка регистрируемых ИК-спектров мембраны в волновом диапазоне значений $370...7800 \text{ см}^{-1}$.

Результаты измерения ИК-спектра мембраны «Нафион» (относительный коэффициент ИК-пропускания на длине волны $\lambda \approx 1930 \text{ нм}$) при ее вымачивании и высушивании в бидистиллированной воде, водных растворах $Mс^+$, АСК, $MсН^0$ приведены на рис. 4–7. По вертикальной оси отложен относительный коэффициент пропускания мембраны при ее вымачивании и высушивании, который рассчитан как $I_{отн} = (I(0) - I(t)) / I(0)$.

Измерения ИК-спектра указанных растворов и мембраны, выдержанной в исследуемых растворах, позволили установить особенности процесса адсорбции мембраной «Нафион» воды, МС, его лейкоформы и АСК.

В процессе вымачивания мембраны относительный коэффициент пропускания ИК-излучения мембраны на длине волны 1930 нм (рис. 4, а) аппроксимируется выражением $I_{отн 1}(t) = -0,8 \exp(-t/11,2) + 0,78$. В этом случае скорость процесса диффузии (адсорбции) дистиллированной воды в мембрану составляет $0,07 \text{ мин}^{-1}$. При высушивании относительный коэффициент пропускания ИК-излучения мембраны на длине волны 1930 нм аппроксимируется выражением $I_{отн 2}(t) = 25,7 \exp(-t/8,2) + 0,003$. Скорость процесса десорбции дистиллированной воды из мембраны

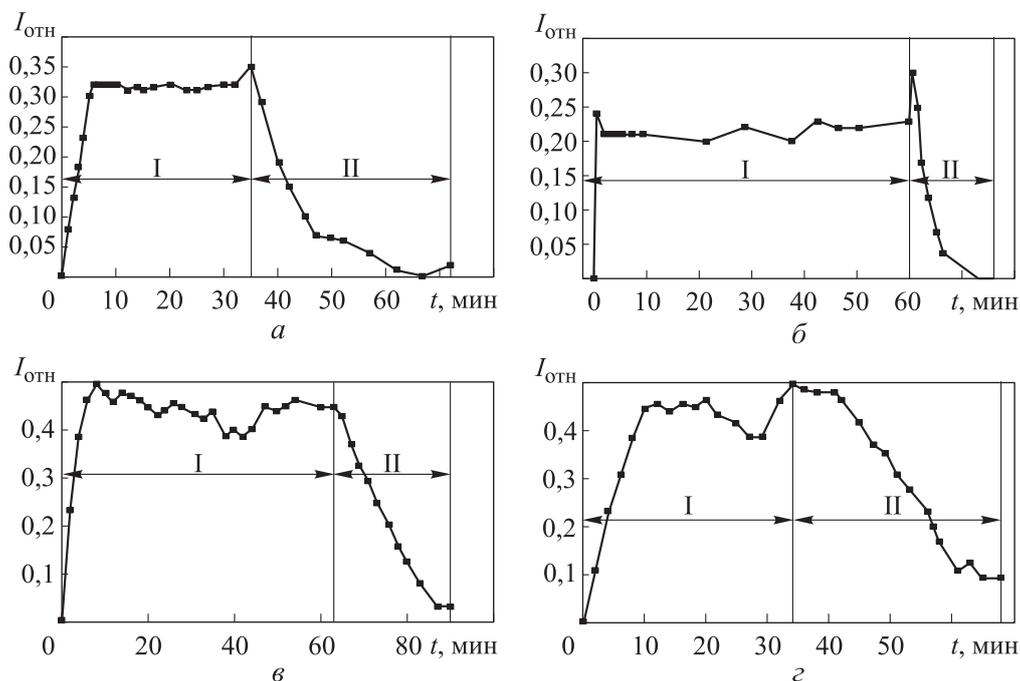


Рис. 4. Зависимости относительного коэффициента пропускания мембраны от времени при ее вымачивании (I) в бидистиллированной воде (а), в водном растворе АСК (б), в водном растворе Mc^+ (в), в водном растворе McH^0 (г) и последующем высушивании (II) на воздухе

$3,13 \text{ мин}^{-1}$. Таким образом, скорость десорбции бидистиллированной воды из мембраны почти в 45 раз превышает скорость адсорбции.

При вымачивании мембраны ее коэффициент пропускания активно уменьшается в течение 6 мин. Затем наблюдаются флуктуации значения коэффициента пропускания, и при максимальной глубине проникания молекул воды в полимер за счет длительного вымачивания значение коэффициента пропускания составляет примерно 0,36. При высушивании полимера коэффициент пропускания ИК-излучения стал больше, чем у исходного образца полимера. Это отличие составляет 6 %. Следует полагать, что в результате диффузии бидистиллированной воды в мембрану, она деформируется за счет проникания воды в ее каналы, затем при десорбции воды из мембраны появляются остаточные напряжения. Это указывает на увеличение коэффициента пропускания мембраны. Таким образом, протекание процесса диффузии воды в мембрану приводит к увеличению ее прозрачности в ИК-диапазоне.

Зависимость относительного коэффициента пропускания мембраны при ее вымачивании и высушивании в водном растворе АСК показана

на рис. 4, б. Скорость адсорбции раствора АСК в мембрану достаточно велика, так как в течение 1 мин коэффициент пропускания уменьшается. Затем значения коэффициента пропускания флуктуируют. Среднее значение коэффициента пропускания мембраны с адсорбированным раствором АСК, соответствующее максимальному прониканию раствора АСК в мембрану, составляет примерно 0,44, что больше, чем у воды. Это указывает на то, что более активно проникает в мембрану вода, а не АСК. Мембрана полимера является в случае АСК более прозрачной для ИК-излучения, чем при адсорбции воды. Коэффициент пропускания первоначальной сухой мембраны «Нафион» составляет 0,65, а после вымачивания в растворе АСК и высушивания — 0,72. При высушивании полимера значение коэффициента пропускания ИК-излучения больше, чем у исходного образца полимера. Это отличие составляет 10 %.

В процессе экспериментов обнаружено уникальное проявление кулоновской активности сульфонных групп мембраны «Нафион». Установлено, что в результате взаимодействия полимерной мембраны с водным раствором АСК (0,33 кг/л) при медленном и длительном испарении воды из раствора АСК образуется «желе» АСК (рис. 5, а). Такое состояние не является характерным для АСК, так как обычно в растворе вырастают кристаллы. При этом мембрана приобретает темный цвет (см. рис. 5, а). Чаша Петри, в которой находились водный раствор АСК и пленка мембраны «Нафион», была закрыта стеклянной крышкой, следовательно, испарение происходило достаточно медленно. Чаша Петри с раствором находилась под действием рассеянного света, который мог активировать процессы взаимодействия мембраны с раствором АСК и испарения воды. Вероятно, происходили следующие процессы: мембрана могла насыщаться водой из водного раствора и одновременно взаимодействовать с АСК, отдавая протоны. Изменение цвета полимерной мембраны в водном растворе АСК может быть связано с реакциями окисления, происходящими при участии сульфонных групп мембраны «Нафион». Аскорбиновая кислота адсорбировалась частично на поверхности мембраны в процессе набухания полимера, а при высушивании приобретала коллоидное состояние. В то же время у полимера изменились цвет и структура поверхности. В результате в водном растворе АСК, содержащем полимерную мембрану «Нафион», не происходит образования кристаллов АСК (см. рис. 5, а). Для пересыщенного раствора АСК кристаллообразование является характерным процессом (рис. 5, б). Эти экспериментальные результаты требуют дополнительного, более детального исследования.

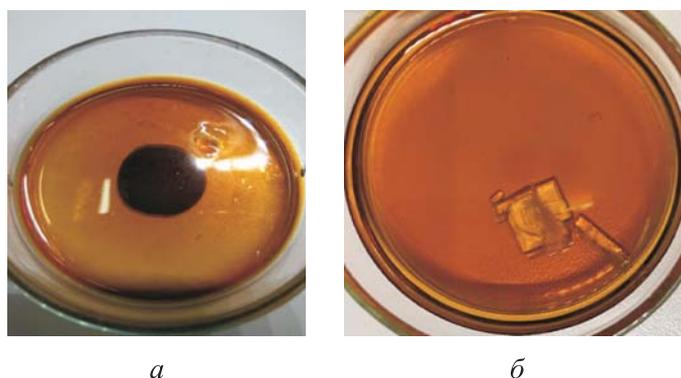


Рис. 5. Мембрана «Нафион» в «желе» АСК (а) и кристаллы АСК (б)

Зависимость относительного коэффициента пропускания мембраны при ее вымачивании в водном растворе $Mс^+$ приведена на рис. 4, в. Отличие значения коэффициента пропускания ИК-излучения высушенной мембраны составляет 3 %, при этом коэффициент пропускания снизился. В процессе вымачивания мембраны относительный коэффициент пропускания ИК-излучения мембраны на длине волны 1930 нм аппроксимируется выражением $I_{отн\ 1}(t) = -0,36 \exp(-t / 3,5) + 0,36$. В этом случае скорость процесса диффузии (адсорбции) окисленной формы МС ($Mс^+$) в мембрану составляет $0,1 \text{ мин}^{-1}$. При высушивании относительный коэффициент пропускания ИК-излучения мембраны на длине волны 1930 нм аппроксимируется выражением $I_{отн\ 2}(t) = 4,45 \exp(-t / 28,3) + 0,18$. Скорость процесса десорбции $Mс^+$ из мембраны составляет примерно $0,16 \text{ мин}^{-1}$. Таким образом, скорость десорбции $Mс^+$ из мембраны в 1,6 раза больше скорости адсорбции.

Зависимость относительного коэффициента пропускания мембраны в водном растворе $MсH^0$ и десорбции при ее последующем высушивании приведена на рис. 4, г. Отличие коэффициента пропускания ИК-излучения высушенной мембраны с диффундирующим внутрь мембраны $MсH^0$ составляет 9 %, при этом коэффициент пропускания снизился (см. рис. 4, г). В процессе вымачивания мембраны относительный коэффициент пропускания ИК-излучения мембраны на длине волны 1930 нм аппроксимируется выражением $I_{отн\ 1}(t) = -0,41 \exp(-t / 8,6) + 0,41$. Скорость процесса диффузии (адсорбции) восстановленной формы МС ($MсH^0$) в мембрану составляет примерно $0,05 \text{ мин}^{-1}$. При высушивании относительный коэффициент пропускания ИК-излучения мембраны на длине волны 1930 нм аппроксими-

мируется выражением $I_{\text{отн } 2}(t) = 1,54 \exp(-t / 42,84) - 0,27$. Скорость процесса десорбции MсН^0 из мембраны примерно $0,04 \text{ мин}^{-1}$. Отношение скоростей адсорбции и десорбции раствора MсН^0 в мембрану 1,25.

Результаты анализа ИК-спектров показали, что скорости вымачивания мембраны «Нафион» в бидистиллированной воде и водном растворе Mс^+ являются максимальными по сравнению с раствором АСК и MсН^0 . Высушивание мембраны на воздухе из растворов Mс^+ и MсН^0 происходит быстрее для раствора Mс^+ . Скорость десорбции из мембраны бидистиллированной воды больше, чем других тестируемых растворов. Полученные экспериментальные результаты являются следствием проявления полимерной мембраной «Нафион» гидрофильных свойств по отношению к бидистиллированной воде и растворам Mс^+ и MсН^0 .

Эксперименты по спектрометрии в УФ- и видимом диапазоне. Эксперименты по регистрации спектров поглощения растворов и мембраны в спектральном диапазоне 190...900 нм выполнены на спектрометре *GBC Cintra 4040 (UVISON Technologies Ltd, Великобритания)*. Спектрометр оснащен двойным монохроматором и позволяет измерять спектры поглощения и пропускания жидкостей, тонкослойных оптически прозрачных пластинок и мембран. Спектрометр характеризуется высокой чувствительностью, низким уровнем паразитного света, фона и дрейфа базовой линии за счет наличия в оптической линии двойного монохроматора Литтроу в конфигурации Черни — Тернера. Преимущество спектрометра — наличие функции регулировки ширины щели в диапазоне значений 0,1...2,0 мм. В экспериментах ширина щели составляла 0,25 мм. Для регистрации спектров поглощения водных растворов МС в качестве базовой линии использован спектр воды (MQ и DDW), спектра поглощения мембраны «Нафион» — спектр необработанной мембраны.

Растворы Mс^+ приготовлены на дистиллированной (MQ, 157 ppm) и легкой (DDW, 1...3 ppm) воде. Концентрация растворов 0,02 г/л. Смещений положений максимумов и минимумов в спектре поглощения растворов МС в зависимости от вида водной основы растворов не наблюдалось. Положение максимумов и минимумов в спектре растворов МС для различных концентрации и водной основы является одинаковым.

Эксперименты по диффузии Mс^+ в полимерную мембрану «Нафион» проведены в соответствии с двумя протоколами. Согласно первому протоколу, пластина мембраны «Нафион» замочена на определенное время в чаше Петри, содержащей 12 мл водного раствора МС (см. рис. 2, а).

За это время раствор МС адсорбировался на поверхности мембраны, которая постепенно окрашивалась в синий цвет исходного раствора МС (см. рис. 2, б). Процесс окрашивания мембраны сопровождался обесцвечиванием раствора МС (см. рис. 2, в). Водородный показатель растворов уменьшался (см. рис. 3). В целях контроля процесса диффузии раствора МС в мембрану «Нафион» проведена спектрометрия растворов МС. Для проведения спектрометрических измерений раствора, в котором находилась мембрана и происходила диффузия (адсорбция) раствора МС в мембрану, из чаши Петри через определенные промежутки времени выполнен забор раствора МС объемом 2 мл. Следующий этап экспериментальной процедуры состоял в записи спектра поглощения раствора МС в спектральном диапазоне 190...800 нм. Затем раствор объемом 2 мл снова переливали в чашу Петри и продолжали вымачивать в нем мембрану «Нафион». Продолжительность эксперимента по вымачиванию мембраны в растворе МС составила порядка 80 мин. Испарением жидкости в процессе эксперимента можно пренебречь, так как чаша Петри была герметично закрыта. Поддерживались следующие лабораторные условия: температура 25 °С, относительная влажность воздуха 50 %.

Реализация второго протокола включала в себя выдержку образца в растворе МС в течение 80 мин, регистрацию спектров поглощения мембраны в процессе ее высушивания без изменения лабораторных условий. Для этого образец — мембрану «Нафион» — вынимали из раствора МС и помещали в измерительный объем спектрометра. Фиксацию мембраны в процессе снятия ее спектра поглощения осуществляли с применением держателя твердых образцов. В качестве базовой линии использован спектр исходной мембраны. Далее осуществляли регистрацию спектра поглощения мембраны с определенным интервалом времени до окончания процесса высушивания образца. Поскольку содержание воды за счет ее испарения в приповерхностном слое мембраны при сушке уменьшается, эффективная плотность МС, содержащегося в этом слое, увеличивается. Это приводит к более насыщенному синему цвету поверхности мембраны. Коэффициент поглощения высушенной мембраны возрастает.

Спектры поглощения раствора $Mс^+$, приготовленного на дистиллированной воде MQ, в диапазоне значений 200...800 нм показаны на рис. 6. Спектры раствора сняты в процессе вымачивания мембраны. В определенные моменты времени брали 2 мл раствора МС, в котором находилась мембрана. В процессе диффузии раствора $Mс^+$ в мембрану все характерные для водного раствора $Mс^+$ спектральные линии, соответствующие поглощению

излучения, уменьшались по интенсивности. Уменьшение интенсивности спектральных линий раствора Mc^+ связано с диффузией Mc^+ на поверхность мембраны. Для раствора Mc^+ , приготовленного на легкой воде DDW, спектральные линии, которые соответствуют максимумам поглощения излучения, имеют вид, аналогичный виду, представленному на рис. 6.

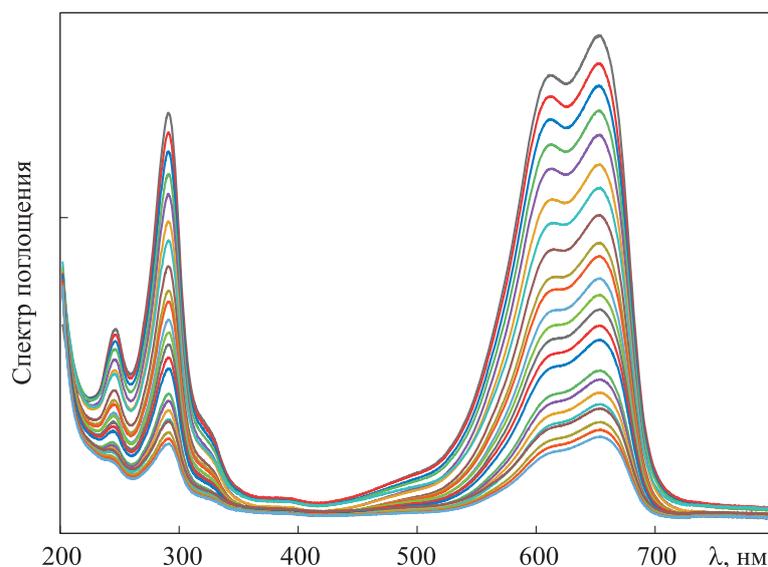


Рис. 6. Спектр поглощения раствора Mc^+ на дистиллированной воде в процессе адсорбции в диапазоне значений 200...800 нм при времени измерения спектра раствора МС, в котором находилась мембрана, 0 (—), 1 (—), 5 (—), 9 (—), 13 (—), 17 (—), 20 (—), 23 (—), 27 (—), 31 (—), 35 (—), 38 (—), 42 (—), 46 (—), 49 (—), 57 (—), 61 (—), 66 (—), 69 (—), 73 (—), 78 (—), 81 (—), 86 мин (—)

Для анализа динамики диффузии раствора Mc^+ в мембрану и расчета его скорости выбраны спектральные максимумы на длине волны 662 нм. Относительный коэффициент поглощения рассчитывался по формуле: $k_{отн} = (k(0) - k(t)) / k(0)$, $k(0)$ — относительная интенсивность поглощения раствора Mc^+ в начальный момент времени (начало адсорбции); $k(t)$ — относительная интенсивность раствора МС в процессе диффузии раствора в мембрану.

Зависимость относительного коэффициента поглощения раствора Mc^+ , приготовленного с использованием дистиллированной воды, которая получена в результате обработки спектров на длине волны 662 нм, от времени (см. рис. 6) приведена на рис. 7, а. Зависимость отражает динамику процесса осветления раствора МС при адсорбции МС в мембрану

и позволяет определить скорость процесса адсорбции раствора Mс^+ мембраной. Показатель экспоненты, который определяет скорость адсорбции мембраной «Нафион» водного раствора МС на дистиллированной воде MQ, составляет примерно 57,1 мин, а постоянная скорости реакции — $0,028 \text{ мин}^{-1}$.

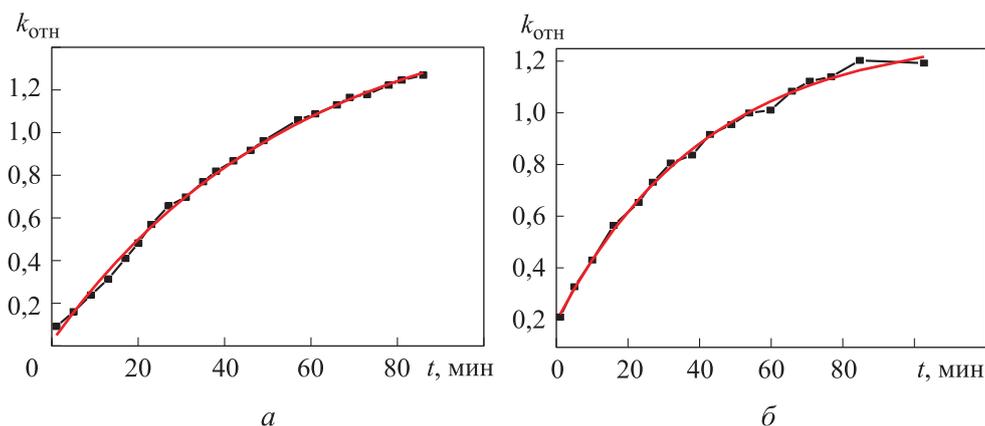


Рис. 7. Зависимость коэффициента поглощения раствора Mс^+ , приготовленного на дистиллированной (а) и легкой (б) воде, полученная в процессе адсорбции мембраной раствора Mс^+ , от времени для длины волны 662 нм

Зависимость коэффициента поглощения раствора Mс^+ , приготовленного с использованием DDW, полученная в процессе адсорбции мембраной раствора Mс^+ , для длины волны 662 нм приведена на рис. 7, б. Показатель экспоненты, который определяет скорость адсорбции мембраной «Нафион» водного раствора Mс^+ на DDW, составляет примерно 42,3 мин, а постоянная скорости реакции — $0,026 \text{ мин}^{-1}$. Постоянная времени реакции адсорбции мембраной раствора Mс^+ этой концентрации примерно в 1,35 раз больше для раствора, приготовленного на дистиллированной воде.

При высушивании мембраны установлено, что процесс десорбции Mс^+ и молекул воды происходит более активно для легкой воды. В процессе высушивания мембран на 12-й минуте сушки мембраны, пропитанной раствором МС на основе дистиллированной воды, первоначально дублетная полоса превращается в триплетную (рис. 8, а). При высушивании мембраны, которая вымочена в растворе МС, приготовленном на легкой воде, преобразование триплета в дублет происходит на 4-й минуте высушивания мембраны (рис. 8, б).

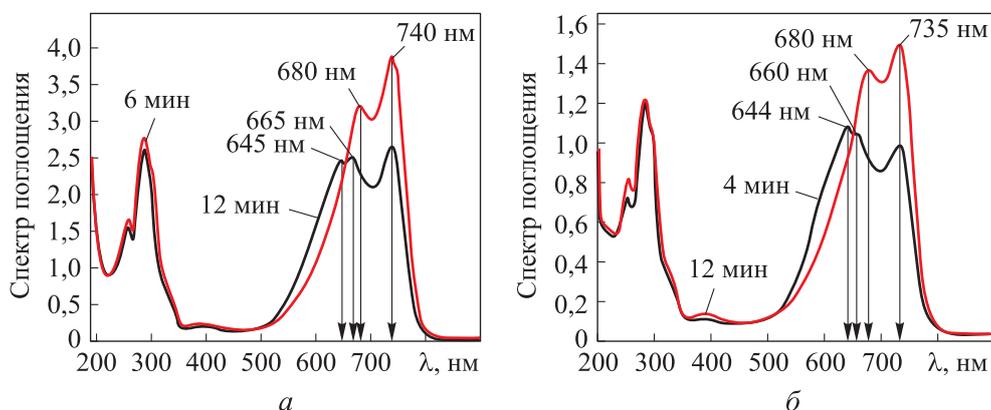


Рис. 8. Спектры поглощения мембран при их высушивании:

а — раствор МС на основе дистиллированной воды при $t = 12$ мин; *б* — раствор МС на основе легкой воды при $t = 4$ мин

При высушивании мембраны, пропитанной растворами МС на основе дистиллированной и легкой воды, дублетная полоса Mc^+ превращается в триплетную (рис. 8). После окончания процесса высушивания остается дублетная структура спектральных линий поглощения. Однако высокочастотная спектральная линия в этом дублете сдвигается вправо, т. е. смещается в «красную сторону» длин волн.

Время начала перестройки спектра поглощения мембраны при ее высушивании, которая предварительно вымочена в растворе МС на основе легкой воды, меньше (см. рис. 8, б) аналогичного времени для раствора на основе дистиллированной воды (см. рис. 8, а). Переход от трехкомпонентного комплекса спектральных линий к двухкомпонентному начинает активно проявляться через 4 мин и продолжается до 6-й минуты. Затем положение спектральных линий не изменяется, но увеличивается их интенсивность. Для мембраны, высушиваемой из раствора на основе дистиллированной воды, момент перестройки спектральных линий (выражается в появлении трехкомпонентного комплекса) начинается на 6-й минуте от начала сушки мембраны и продолжается в течение 2 мин (см. рис. 8, а). За счет снижения порога десорбции при испарении с поверхности мембраны воды происходит «красное смещение» линии максимума поглощения на длине волны $\lambda = 644\dots 645$ нм до линии на длине волны $\lambda = 680$ нм (см. рис. 8). В результате получают спектральные линии поглощения в виде дублета на длинах волн 680 и 740 нм. В растворе эти линии наблюдались на длинах волн 610 и 650 нм. Линии $\lambda = 645$ и 740 нм соответствуют двухкомпонентному молекулярному комплексу,

состоящему из молекул МС и мембраны «Нафион». Число молекул воды в потенциальной яме существенно уменьшается за счет десорбции, и получается переход от трехкомпонентного молекулярного комплекса к условному двухкомпонентному. Согласно оценке, скорость десорбции воды из раствора МС на основе дистиллированной воды составляет $(v_d)_1 = A_1 / t_1 \approx 0,013 \text{ мин}^{-1}$, а на основе легкой воды — $(v_d)_2 = A_2 / t_2 \approx 0,099 \text{ мин}^{-1}$. Отношение скоростей десорбции составляет $(v_d)_2 / (v_d)_1 \approx 7,6$, отношение скоростей адсорбции воды из мембраны — $(v_{ad})_2 / (v_{ad})_1 \approx 1,35$.

Результаты анализа эксперимента. Экспериментальные зависимости коэффициента поглощения мембран (см. рис. 4, а, б, г, рис. 8, а) позволяют оценить скорость активных фаз процесса диффузии растворов в мембрану и скорость их десорбции из мембраны. Скорость процесса сорбции рассчитывалась по формуле $v = dI_{\text{отн}}(t) / dt$.

На основе результатов эксперимента по ИК-спектromетрии мембран проведен расчет, результаты которого приведены на рис. 4, а, б, г, рис. 8, а. В силу активной диссоциации сульфонных групп мембраны в бидистилляте мембрана проявляет гидрофильные свойства. Получилось, что в бидистиллированной воде скорость вымачивания мембраны меньше, чем скорость ее последующего высушивания. Коэффициент пропускания мембраны увеличивается после ее высушивания. Получается, проникание молекул воды в полимер приводит к его деформированию и в результате на длине волны 1930 нм значение коэффициента пропускания мембраны возрастает, т. е. полимер становится более прозрачным, чем он был до взаимодействия с водой (см. рис. 4, а). Кинетика процесса адсорбции АСК в мембрану происходит примерно 1,5 раза медленнее, чем для бидистиллированной воды. Протонообменная мембрана способна принимать протоны от АСК. При этом адсорбция отрицательно заряженных ионов кислоты в полимер затруднена.

Катионный характер проводимости сульфонируемого политетрафторэтилена играет важную роль в процессах адсорбции. Согласно рис. 4, б, скорость адсорбции АСК в мембрану примерно в 2,5 раза больше, чем скорость последующей десорбции. В процессах диффузии растворов МС и АСК, а также бидистиллированной воды размер молекулы играет неключевую роль. Молекула воды (или ион H_3O^+) и молекула M_s^+ имеют разные размеры, но примерно одинаковую скорость процессов диффузии этих растворов в мембрану. Отрицательный заряд, который

приобретает АСК, отдавая катион водорода, затрудняет ее адсорбцию в полимере. Значение коэффициента пропускания мембраны на длине волны 1930 нм после высушивания мембраны из раствора АСК больше значения коэффициента пропускания исходной мембраны (см. рис. 4, б).

Физически важен факт резкого отличия скорости адсорбции от скорости последующей десорбции дистиллированной воды, Mс^+ , MсН^0 , АСК при высушивании мембраны. Можно предположить, что частицы $\text{MС} + \text{вода}$ образуют полярные комплексы с дипольным моментом. Если за счет диссоциации сульфонных групп возникает электрическое поле, то энергия дипольного взаимодействия с заряженной мембраной может быть представлена в виде скалярного произведения дипольного момента частицы и напряженности электрического поля вблизи поверхности мембраны «Нафион». Кроме того, на комплексы $\text{MС} + \text{вода}$ из полимерной мембраны влияют короткодействующие дисперсионные силы. Потенциал дисперсионных сил равен A/x^6 , где A — размерная константа, радиус дисперсионных сил составляет примерно 1 нм [20]. Потенциал обменного отталкивания B/x^{12} действует с поверхности мембраны. Таким образом, комплексы $\text{MС} + \text{вода}$ располагаются в потенциальной яме. Присутствие комплексов $\text{MС} + \text{вода}$, АСК + вода в мембране будет изменять высоту потенциального барьера для десорбции воды из мембраны. Скорость десорбции дистиллированной воды почти в 25 выше, чем адсорбции. Для раствора Mс^+ скорость десорбции в 1,5 раза больше, чем скорость адсорбции. Для формы красителя Mс^+ значение коэффициента пропускания ИК-излучения мембраны на длине волны 1930 нм лишь немного меньше, чем у исходного образца (см. рис. 4, г). Это указывает на остатки раствора Mс^+ в порах мембраны, о чем свидетельствует ее синий цвет.

Процесс проникания в поверхность мембраны «Нафион» раствора восстановленной бесцветной формы MсН^0 происходит почти в 1,33 раза быстрее по сравнению с процессом высушивания. Скорость адсорбции MсН^0 в мембране, выдержанной в растворе, более чем в 2 раза меньше, чем аналогичная скорость у воды и исходной формы Mс^+ . Скорость десорбции Mс^+ из мембраны «Нафион» в 4 раза больше, чем аналогичная скорость для раствора MсН^0 . Однако коэффициент пропускания ИК-излучения мембраны, вымоченной в растворе MсН^0 , заметно ниже (см. рис. 4, г), чем аналогичное значение для раствора Mс^+ (см. рис. 4, в). Наблюдается отличие ширины спектральной линии на длине волны 1930 нм: для раствора MсН^0

на 1,5 % меньше, чем у растворов $Mс^+$ и АСК. Возможно, это связано с наличием свободных радикалов, образующихся на промежуточных этапах окислительно-восстановительного процесса взаимодействия исходной формы $Mс^+$ с АСК. Радикалы обнаружены в [21]. Авторы работы [21] связывают их возникновение с воздействием инфразвука на раствор.

Обсуждение. Особенности кинетики диффузии исследуемых растворов в мембрану «Нафион» связаны с тем, что она является протоннообменной мембраной. При адсорбции растворов МС, АСК и бидистиллированной воды в мембране происходит не только физическое изменение размеров мембраны за счет ее набухания, но и химические процессы. Диффузия воды, водных растворов МС и АСК в первую очередь определяется присутствием сульфонных групп, которые участвуют в диссоциации в растворах и называются функциональными. Сульфонные группы собираются внутри сферических полостей диаметром порядка 40 Å [22]. Гидрофильная фаза представляет собой систему полостей, связанных узкими каналами диаметром 10 Å, которые содержат гидратированные катионы. Если смочить водой образец мембраны, то сначала проявляются его гидрофобные свойства: мембрана сопротивляется прониканию воды внутрь и остается практически сухой. Спустя некоторое время (≈ 190 мин [10]) начинает проявляться наличие гидрофильной фазы, и вода впитывается в мембрану.

Мембрана «Нафион» после высушивания из раствора АСК приобретает светло-желтый цвет. Изменение цвета мембраны происходит в результате сорбции АСК на поверхности мембраны. За счет диффузии молекул $Mс^+$ из раствора в мембрану полимер приобретает цвет раствора и становится синим. При этом раствор становится светлым. Однако рН раствора станет меньше в 2,5 раза (см. рис. 3). При выдержке мембраны «Нафион» в растворе $MС-MсH^0$ полимер в процессе вымачивания приобретает цвет раствора и становится бесцветным (рис. 9, а).

Сразу после высушивания пленка не меняет цвета. Однако при длительном нахождении мембраны с адсорбированной формой $MсH^0$ на воздухе цвет мембраны изменяется и мембрана приобретает синий цвет (рис. 9, б). Свойство, выражаемое в изменении цвета красителя при адсорбции, проявляется достаточно редко, оно связано с протонной активностью мембраны. Возможно, в мембране протекает обратная окислительная реакция МС и поэтому происходит изменение ее цвета. Впоследствии в мембране, которая вымочена в растворе лейкоформы $MсH^0$, происходит химическая реакция, о чем свидетельствует изменение ее цвета.



Рис. 9. Мембрана с адсорбированным McH^0 (а), окисленная форма МС в мембране (б)

Последующее изменение цвета мембраны указывает на то, что наблюдаемый процесс диффузии компонентов раствора в мембрану имеет физико-химическую природу.

ИК-спектры для водных растворов исходной — окисленной формы МС, положительно заряженной формы метиленового синего Mc^+ и его восстановленной бесцветной формы McH^0 (см. рис. 1) совпадают по положению минимума поглощения. Линии имеют примерно одинаковое значение минимального коэффициента пропускания мембраны в процессе вымачивания. Стационарный режим соответствует значению коэффициента пропускания 0,36. Оба адсорбента оставляют полимер после высушивания менее прозрачным в ИК-диапазоне. После десорбции раствора Mc^+ из мембраны значение коэффициента пропускания составляет 0,63, а после десорбции лейкоформы McH^0 — 0,59. В процессе десорбции мембрана приобретает цвет раствора, в котором она вымочена. Отсюда следует, что десорбируется из полимера вода.

Согласно результатам экспериментов по диффузии водных растворов МС, скорость адсорбции МС на поверхности мембраны «Нафион» зависит от изотопного состава водного раствора МС. Значение скорости адсорбции МС в поверхность полимера ограничивается размером эксклюзивной зоны, которая формируется вблизи поверхности мембраны при ее погружении в воду и водные растворы. В свою очередь адсорбция контролируется диффузией. Диффузионные процессы замедляются в области эксклюзивной зоны, в которой водородный показатель снижается в 1,2–2 раза [18] на расстоянии 1 мм от мембраны, а размер эксклюзивной зоны контролируется изотопным составом жидкости.

Некоторые линии спектра поглощения МС, адсорбированного на поверхности мембраны «Нафион», имеют сдвиг в сторону волн большей длины по сравнению с аналогичными линиями, которые регистрируются

в водном растворе МС (см. рис. 8). Этот эффект сдвига положения спектральных максимумов связан с образованием нового молекулярного комплекса, состоящего из молекул МС и мембраны, в процессе десорбции молекул воды с поверхности мембраны. Эти комплексы образуются за счет короткодействующих дисперсионных сил и дальнедействующих кулоновских сил. Кулоновские силы возникают за счет наличия отрицательного заряда на поверхности мембраны при диссоциации терминальных сульфонных групп и переноса протонов в основную массу жидкости. Когда мембрану «Нафион» удаляют из жидкости, заряд на поверхности мембраны восстанавливается до исходного нулевого значения. Кулоновская сила исчезает и уменьшается потенциальный барьер десорбции для молекул воды. Это и проявляется во временной динамике спектра поглощения мембраны при ее высушивании. Уменьшение заряда на поверхности мембраны контролируется кинетикой процесса диффузии. Возможно, за счет увеличения размера эксклюзивной зоны уменьшение заряда происходит медленнее.

Выводы. Присутствие мембраны в растворе АСК регулирует скорость диффузии, в результате происходит образование аморфного состояния АСК. Кристаллизации АСК из водного раствора не происходит.

В процессе длительного высушивания мембраны зафиксировано изменение цвета мембраны с адсорбированной мембраной лейкоформой МС МсН⁰. За счет протонообменных свойств мембраны при ее длительном высушивании в мембране произошла обратная реакция — реакция окисления. Лейкоформа МС МсН⁰ окислилась до исходного состояния Мс⁺. Изменение цвета мембраны с адсорбированной формой МС свидетельствует об образовании устойчивого молекулярного комплекса «Нафион»–МС, который представляет собой физико-химическое соединение.

Восстановленная форма МС способна активизировать процесс усвоения кислорода в организме, что важно при борьбе с COVID-19, который сопровождается снижением содержания кислорода в крови. Поскольку мембрана «Нафион» имеет высокую катионную проводимость, ее присутствие в растворах способствует передаче протонов и будет влиять на скорость окислительно-восстановительных реакций, например, с участием МС. Для регулирования скорости реакции восстановления МС следует использовать водную основу растворов с различным изотопным составом.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] 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)
- [2] Mauritz K.A., Moore R.B. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, iss. 10, 4535–4585. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr0207123>
- [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] 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>
- [5] Aoki K.J., Liu L., Marken F., et al. Rectification effects of Nafion-backed micropore-voltammograms by difference in migrational modes. *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 358, art. 136839. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136839>
- [6] Vishnyakov A.M., Neimark A.V. Self-assembly in Nafion membranes upon hydration: water mobility and adsorption isotherms. *J. Phys. Chem. B*, 2014, vol. 118, iss. 38, pp. 11353–11364. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp504975u>
- [7] Sharma P., Kim D. A facile and sustainable enhancement of anti-oxidation stability of Nafion membrane. *Membr. Sci.*, 2022, vol. 12, no. 5, art. 521. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes12050521>
- [8] Dura J.A., Murthi V.S., Hartman M., et al. Multilamellar interface structures in Nafion. *Macromolecules*, 2009, vol. 42, iss. 13, pp. 4769–4774. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma802823j>
- [9] Dumortier L., Mossa S. From ionic surfactants to Nafion through convolutional neural networks. *J. Phys. Chem. B*, 2020, vol. 124, iss. 40, pp. 8918–8927. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06172>
- [10] Ninham B.W., Bolotskova P.N., Gudkov S.V., et al. Formation of water-free cavity in the process of Nafion swelling in a cell of limited volume; effect of polymer fibers unwinding. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 12, art. 2888. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12122888>
- [11] Henry M., Summa M., Patrick L., et al. A cohort of cancer patients with no reported cases of SARS-CoV-2 infection: the possible preventive role of Methylene Blue. *Substantia*, 2020, vol. 4, no. 1, suppl. 1, art. 888. DOI: <https://doi.org/10.13128/Substantia-888>
- [12] Bojadzic D., Alcazar O., Buchwald P. Methylene blue inhibits the SARS-CoV-2 spike-ACE2 protein-protein interaction — a mechanism that can contribute to its antiviral activity against COVID-19. *Front. Pharmacol.*, 2020, vol. 11, art. 600372. DOI: <https://doi.org/10.3389/fphar.2020.600372>
- [13] Lee S.-K., Mills A. Novel photochemistry of leuco-methylene blue. *Chem. Commun.*, 2003, iss. 18, pp. 2366–2067. DOI: <https://doi.org/10.1039/B307228B>

- [14] Wen Y., Li W., Poteet E.C., et al. Alternative mitochondrial electron transfer as a novel strategy for neuroprotection. *J. Biol. Chem.*, 2011, vol. 286, iss. 18, pp. 16504–16515. DOI: <https://doi.org/10.1074/jbc.M110.208447>
- [15] Li Z., Wang C.-J., Jiang W.-T. Intercalation of methylene blue in a high-charge calcium montmorillonite — an indication of surface charge determination. *Adsorp. Sci. Technol.*, 2010, vol. 28, no. 4, pp. 297–312. DOI: <https://doi.org/10.1260/0263-6174.28.4.297>
- [16] Lee S.K., Mills A. Luminescence of leuco-thiazine dyes. *J. Fluoresc.*, 2003, vol. 13, no. 5, pp. 375–377. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1026341420942>
- [17] Snehalatha T., Rajanna K.C., Saiprakash P.K. Methylene blue — ascorbic acid: an undergraduate experiment in kinetics. *J. Chem. Educ.*, 1997, vol. 74, iss. 2, pp. 228–233. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed074p228>
- [18] Chai B., Yoo H., Pollack G.H. Effect of radiant energy on near-surface water. *J. Phys. Chem. B*, 2009, no. 42, vol. 113, pp. 13953–13958. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp908163w>
- [19] Ninham B.W., Battye M.J., Bolotskova P.N., et al. Nafion: new and old insights into structure and function. *Polymers*, 2023, vol. 15, iss. 9, art. 2214. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15092214>
- [20] Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces. Academic Press, 2010.
- [21] Морозов А.Н., Фадеев Г.Н., Богатов Н.А. и др. Влияние низкочастотных колебаний на процесс восстановления метиленового синего. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2022, № 1 (100), с. 141–156. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-1-141-156>
- [22] Тимонов А.М. Твердые полимерные электролиты: структура, свойства, применение. *Соросовский образовательный журнал*, 2000, т. 6, № 8, с. 69–75.

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).

Тимченко Светлана Леонидовна — д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Задорожный Евгений Николаевич — аспирант кафедры «Педагогика и цифровые образовательные технологии» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Инфимовский Юрий Юрьевич — канд. техн. наук, доцент, 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., Тимченко С.Л., Задорожный Е.Н., и др. Диффузия водных растворов метиленового синего и аскорбиновой кислоты на полимерной мембране «Нафийон». *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2024, № 5 (116), с. 71–96. EDN: KXUXQC

**METHYLENE BLUE AND ASCORBIC ACID AQUEOUS SOLUTIONS
DIFFUSION ON THE NAFION POLYMER MEMBRANE**

N.F. Bunkin

nbunkin@bmstu.ru

S.L. Timchenko

timch@bmstu.ru

E.N. Zadorozhnyi

Yu.Yu. Infimovsky

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

The paper presents results of studying the aqueous solution diffusion in various forms of the methylene blue and ascorbic acid onto the Nafion proton exchange polymer membrane using spectrometry in the IR 1–10 μm , near UV and visible 190–900 nm ranges. Methylene blue adsorption and desorption rate onto the membrane depends on intensity of the Coulomb interaction between the Mc^+ molecules and the membrane sulfo-groups. Specifics in the diffusion processes of the membrane aqueous solutions are associated with regulation of the aqueous solution diffusion rate by the size of an exclusive zone appearing near the membrane surface, while its size depends on the water isotopic composition. Kinetics of the solution IR transmission is analyzed. The distilled water adsorption and desorption rates, the methylene blue oxidized form and the reduced colorless *leuco*-form of the methylene blue (McH^0) on the proton exchange membrane are close in values. Mc^+ absorption rate into the Mc^+ membrane is controlled by the solution isotopic composition. With a deuterium content of 157 ppm, the methylene blue adsorption rate is lower than in the case of deuterium content of 3 ppm. Reaction time constant of membrane adsorption of the Mc^+ solution in this concentration is approximately

Keywords

Nafion polymer membrane, diffusion, methylene blue, ascorbic acid, spectrometry, isotopic composition

1.35 times higher for a solution prepared with the light water. Water desorption rate from the membrane surface during its drying is by 7 times lower in the case of deuterium content of 157 ppm in the methylene blue solution

Received 10.01.2024

Accepted 03.04.2024

© Author(s), 2024

REFERENCES

- [1] 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)
- [2] Mauritz K.A., Moore R.B. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, iss. 10, 4535–4585. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr0207123>
- [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] 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>
- [5] Aoki K.J., Liu L., Marken F., et al. Rectification effects of Nafion-backed micropore-voltammograms by difference in migrational modes. *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 358, art. 136839. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136839>
- [6] Vishnyakov A.M., Neimark A.V. Self-assembly in Nafion membranes upon hydration: water mobility and adsorption isotherms. *J. Phys. Chem. B*, 2014, vol. 118, iss. 38, pp. 11353–11364. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp504975u>
- [7] Sharma P., Kim D. A facile and sustainable enhancement of anti-oxidation stability of Nafion membrane. *Membr. Sci.*, 2022, vol. 12, no. 5, art. 521. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes12050521>
- [8] Dura J.A., Murthi V.S., Hartman M., et al. Multilamellar interface structures in Nafion. *Macromolecules*, 2009, vol. 42, iss. 13, pp. 4769–4774. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma802823j>
- [9] Dumortier L., Mossa S. From ionic surfactants to Nafion through convolutional neural networks. *J. Phys. Chem. B*, 2020, vol. 124, iss. 40, pp. 8918–8927. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06172>
- [10] Ninham B.W., Bolotskova P.N., Gudkov S.V., et al. Formation of water-free cavity in the process of Nafion swelling in a cell of limited volume; effect of polymer fibers unwinding. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 12, art. 2888. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12122888>
- [11] Henry M., Summa M., Patrick L., et al. A cohort of cancer patients with no reported cases of SARS-CoV-2 infection: the possible preventive role of Methylene Blue. *Substantia*, 2020, vol. 4, no. 1, suppl. 1, art. 888. DOI: <https://doi.org/10.13128/Substantia-888>

- [12] Bojadzic D., Alcazar O., Buchwald P. Methylene blue inhibits the SARS-CoV-2 spike-ACE2 protein-protein interaction — a mechanism that can contribute to its antiviral activity against COVID-19. *Front. Pharmacol.*, 2020, vol. 11, art. 600372. DOI: <https://doi.org/10.3389/fphar.2020.600372>
- [13] Lee S.-K., Mills A. Novel photochemistry of leuco-methylene blue. *Chem. Commun.*, 2003, iss. 18, pp. 2366–2067. DOI: <https://doi.org/10.1039/B307228B>
- [14] Wen Y., Li W., Poteet E.C., et al. Alternative mitochondrial electron transfer as a novel strategy for neuroprotection. *J. Biol. Chem.*, 2011, vol. 286, iss. 18, pp. 16504–16515. DOI: <https://doi.org/10.1074/jbc.M110.208447>
- [15] Li Z., Wang C.-J., Jiang W.-T. Intercalation of methylene blue in a high-charge calcium montmorillonite — an indication of surface charge determination. *Adsorp. Sci. Technol.*, 2010, vol. 28, no. 4, pp. 297–312. DOI: <https://doi.org/10.1260/0263-6174.28.4.297>
- [16] Lee S.K., Mills A. Luminescence of leuco-thiazine dyes. *J. Fluoresc.*, 2003, vol. 13, no. 5, pp. 375–377. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1026341420942>
- [17] Snehalatha T., Rajanna K.C., Saiprakash P.K. Methylene blue — ascorbic acid: an undergraduate experiment in kinetics. *J. Chem. Educ.*, 1997, vol. 74, iss. 2, pp. 228–233. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed074p228>
- [18] Chai B., Yoo H., Pollack G.H. Effect of radiant energy on near-surface water. *J. Phys. Chem. B*, 2009, no. 42, vol. 113, pp. 13953–13958. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp908163w>
- [19] Ninham B.W., Battye M.J., Bolotskova P.N., et al. Nafion: new and old insights into structure and function. *Polymers*, 2023, vol. 15, iss. 9, art. 2214. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15092214>
- [20] Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces. Academic Press, 2010.
- [21] Morozov A.N., Fadeev G.N., Bogatov N.A., et al. Influence of low-frequency vibrations on methylene blue reduction process. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2022, no. 1 (100), pp. 141–156 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-1-141-156>
- [22] Timonov A.M. Solid polymer electrolytes: structure, properties and applications. *Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal*, 2000, vol. 6, no. 8, pp. 69–75 (in Russ.).

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).

Timchenko S.L. — Dr. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Professor, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Zadorozhnyi E.N. — Post-Graduate Student, Department of Pedagogy and Digital Educational Technologies, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Infimovsky Yu.Yu. — Cand. Sc. (Eng.), 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., Timchenko S.L., Zadorozhnyi E.N., et al. Methylene blue and ascorbic acid aqueous solutions diffusion on the Nafion polymer membrane. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2024, no. 5 (116), pp. 71–96 (in Russ.). EDN: KXUXQC