

P18-2004-71

Л. И. Кравец, А. Б. Гильман\*, А. И. Драчев\*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОПРОНИЦАЕМОСТИ  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ТРЕКОВЫХ  
МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ДИМЕТИЛАНИЛИНА  
В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Направлено в журнал «Химия высоких энергий»

---

\*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н. С. Ениколопова РАН, Москва

Кравец Л. И., Гильман А. Б., Драчев А. И.

P18-2004-71

Исследование водопроницаемости полиэтилентерефталатных трековых мембран, модифицированных полимеризацией диметиланилина в разряде постоянного тока

Исследованы свойства полиэтилентерефталатных трековых мембран, модифицированных полимеризацией диметиланилина в разряде постоянного тока. Изучено влияние условий обработки мембран в плазме на их основные характеристики: размер пор, смачиваемость, поверхностный заряд, водопроницаемость. Показано, что под действием разряда на поверхности мембран образуется слой полимера, способный набухать в растворах с низкими значениями pH. Установлено, что степень набухания, обусловленная конформационным переходом макромолекул осажденного слоя полимера, зависит от величины относительного увеличения массы мембраны при ее обработке в плазме. Продемонстрировано, что полученные мембраны способны обратимо реагировать на изменение pH раствора и приложенного давления.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2004

#### Перевод авторов

Kravets L. I., Gilman A. B., Drachev A. I.

P18-2004-71

Research in Water Permeability of Poly(ethylene) Terephthalate Track Membranes Modified by Polymerization of Dimethylaniline under the Action of Direct Current Discharge

The properties of poly(ethylene) terephthalate track membranes modified by polymerization of dimethylaniline in a discharge of direct current are investigated. The influence of conditions of plasma treatment on the basic characteristics of the membranes (pore size, wettability, surface charge, water permeability) is studied. It is shown that under the action of discharge, a polymeric layer is formed on the membrane surface that can swell in solutions with low pH values. It has been found that the degree of the swelling stipulated by the conformation transfer of macromolecules of the deposited polymeric layer depends upon the size of relative magnification of the mass of the membrane during its plasma treatment. It is also shown that the obtained membranes can reversibly react to changing the pH of solution and applied pressure.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2004

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрос интерес к проблеме получения мембран с контролируемыми транспортными свойствами, проницаемость которых можно регулировать путем изменения внешних условий, например температуры [1–4], электрического [5] и магнитного [6] полей, состава [7] и pH раствора [3, 4, 8–10], давления [11]. Данные исследования имеют большое практическое и научное значение, так как позволяют не только получать мембраны с уникальными свойствами, но и открывают возможности синтеза мембран, имитирующих биологические. Одно из направлений в этой области — синтез гидрогелевых мембран [3–7, 9, 10], получаемых традиционными методами полимеризации или сополимеризации. Такие мембраны представляют собой сшитый полимер, проницаемость которого обратимо изменяется при изменении набухания материала матрицы. Причем степень набухания, обусловленная конформационными переходами макромолекул, зависит от природы сшитого полимера и его структуры (количества швов и расстояния между ними). Недостатком гидрогелевых мембран является наличие в них пор различного размера.

Другое направление в области создания мембран с контролируемыми транспортными свойствами заключается в модификации поверхности мембран, выпускаемых в промышленном масштабе. Оно, на наш взгляд, более перспективно, поскольку позволяет регулировать диаметр пор, образующихся в процессе модификации мембран. Для создания мембран с регулируемым транспортными свойствами в этом случае используют способность макромолекул поверхностного слоя к обратимым конформационным переходам. Исследования в данном направлении связаны с целенаправленным формированием химической структуры поверхностного слоя мембран. Для этого применяют различные методы: химическую [1] или радиационно-химическую прививку [2], предварительную активацию поверхности в плазме с последующей прививкой из раствора [8] и т. д. С этой же целью мембраны успешно модифицируют, осаждавая на поверхности тонкие полимерные слои, полученные с помощью полимеризации в плазме [11]. Использование плазмы дает ряд существенных преимуществ: возможность регулирования толщины слоя полимера, осажденного на поверхности мембраны, его высокую адгезию, малое время проведения процесса и возможность применения для модификации широкого круга органических и элементарноорганических соединений. При этом

свойства поверхности образующихся мембран в значительной мере зависят от типа разряда и природы соединения, использованных для модификации [12].

Наиболее подходящий материал для создания мембран с регулируемыми транспортными свойствами — трековые мембраны (ТМ), получаемые облучением полимерных пленок пучком высокоэнергетичных тяжелых ионов с последующим химическим травлением треков данных частиц, отличительной особенностью которых является высокая однородность пор по размерам. В настоящей работе изучена водопроницаемость мембран, состоящих из пористой подложки, ТМ, и слоя полимера, нанесенного путем полимеризации в плазме паров диметиланилина. Для осаждения полимера выбран разряд постоянного тока, так как предварительными исследованиями было установлено, что в этом случае на поверхности мембран достигается наиболее высокая концентрация функциональных групп, играющих определяющую роль в процессах массопереноса.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали полиэтилентерефталатные (ПЭТФ) ТМ толщиной  $(10,0 \pm 0,2)$  мкм с эффективным диаметром пор 0,215 мкм (плотность пор  $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ ), которые были получены облучением ПЭТФ-пленок ускоренными на циклотроне У-400 (Лаборатория ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ) ионами криптона (энергия  $\sim 3$  МэВ/нуклон) и последующей физико-химической обработкой по стандартной методике [13].

В качестве исходного вещества для модификации мембран методом полимеризации в плазме применяли N,N-диметиланилин (Fisher Scientific Co., США) с  $T_{\text{кип}} = 193$  °С. Дополнительную очистку препарата не производили.

Осаждение полимера из N,N-диметиланилина (ДМА) на поверхность мембран проводили в плазме тлеющего разряда постоянного тока на установке, схематически представленной на рис. 1. В реакционную камеру 1 с двумя горизонтальными плоскопараллельными электродами 3 диаметром 160 мм на анод помещали образец мембраны 2 размером  $100 \times 100$  мм. Камеру вакуумировали с помощью форвакуумного насоса 4 до остаточного давления 0,26 Па, которое измеряли вакуумметром 8, затем через кварцевый натекатель 5, регулируемый от блока управления 6, из ампулы 7 напускали пары ДМА и включали разряд, подавая напряжение от источника питания 9. Осаждение полимера осуществляли при давлении паров ДМА 26,6 Па и плотности тока разряда  $0,1 \text{ мА/см}^2$  в течение 20–180 с. Воздействию плазмы подвергали одну сторону мембран.

Введение иода в образцы модифицированной в плазме мембраны проводили путем их выдержки в эксикаторе в атмосфере насыщенных паров иода при 20 °С в течение 30 мин.

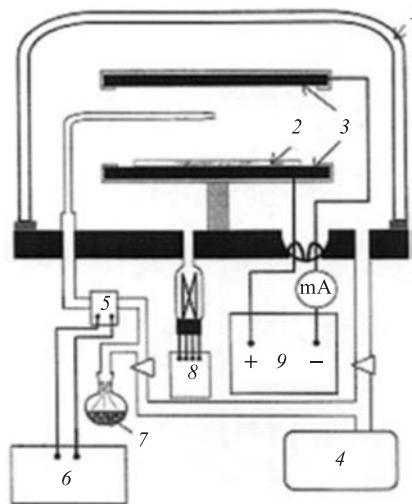


Рис. 1. Схема установки для полимеризации в плазме: 1 — реакционная вакуумная камера; 2 — образец ТМ; 3 — электроды; 4 — форвакуумный насос; 5 — пьезокварцевый натекатель; 6 — система напуска СНА-2; 7 — сосуд с жидким исходным веществом; 8 — вакуумметр; 9 — источник постоянного напряжения

Характеристики исходной и модифицированных в плазме мембран определяли при помощи ряда взаимодополняющих методик. Изменение толщины мембран регистрировали с помощью электронного измерителя толщины «Tesa Unit» (Австрия), точность измерений  $\pm 0,1$  мкм. Газопроницаемость мембран (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при заданном перепаде давления по методике [14]. На основании полученных значений по программе [15] рассчитывали эффективный диаметр пор (погрешность 3 %). Исследование микроструктуры образцов, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 (JEOL) с разрешением 10 нм. Перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота. Краевой угол смачивания определяли с помощью горизонтального микроскопа, снабженного гониометром, по методике [14]. Для измерений использовали воду (бидистиллят), точность измерений составляла  $\pm 1^\circ$ . Проницаемость водных растворов с различными значениями pH измеряли с помощью стандартной фильтрационной установки ФМО-2 [16] на образцах мембраны площадью  $254 \text{ мм}^2$ . В качестве рабочих растворов служили растворы соляной кислоты различной концентрации, которые предварительно отфильтровывали через ТМ из ПЭТФ с диаметром пор  $0,05 \text{ мкм}$ . До начала фильтрации мембраны выдерживали в соответствующем растворе в течение 20 мин. Для расчета величины потока применяли уравнение Хагена–Пуазейля [16].

Исследование структуры полимера из ДМА, осажденного на аноде, проводили методами электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) и ИК-фурье-спектроскопии. Спектры ЭСХА получали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре «Riber SIA-100» с анализатором MAC-2 ( $MgK_{\alpha}$ , 100 Вт, 15 кВ, 20 мА). Положение пиков (энергии связи) калибровали по стандартному пику  $C_{1s}$  (284,6 эВ) [17]. ИК-спектры регистрировали с помощью фурье-спектрометра «Bruker Equinox 50S» в области 400–4000  $cm^{-1}$  с 500-кратным накоплением при шаге сканирования 2  $cm^{-1}$ . Отнесение полос поглощения выполняли согласно [18]. Измерения спектров исходного жидкого ДМА проводили в тонкой кювете, прозрачной в ИК-диапазоне. Для осуществления измерений ИК-спектров полимера, полученного из ДМА в разряде, его осаждали на специальной пластине KRS размером 10 × 15 мм, которую располагали на открытой поверхности ТМ, помещенной на аноде.

Измерение электрического заряда мембран производили методом динамического конденсатора [19].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование процесса осаждения полимера, полученного полимеризацией ДМА в плазме (ППДМА), на поверхность ПЭТФ ТМ показывает, что с увеличением времени обработки наблюдается постепенный прирост массы образца, связанный с осаждением полимерного слоя на его поверхности (см. табл. 1). При этом толщина мембраны увеличивается, а эффективный диаметр пор уменьшается, что свидетельствует об осаждении полимера как на поверхности мембраны, так и на стенках ее пор. Суммарная поверхность пор исследуемой ТМ составляет ~ 85 % от общей удельной поверхности мембраны, относительное же изменение толщины мембраны при обработке в плазме больше относительного уменьшения диаметра пор. Это позволяет сделать вывод о том, что осаждение полимера на поверхности мембраны несколько превалирует над образованием его в порах. Наблюдаемые в табл. 1 расхождения значений  $\Delta M/M$  и суммы  $\Delta l/l$  и  $\Delta D/D$  связаны с погрешностью измерений.

Таблица 1. Зависимость относительного увеличения массы ( $\Delta M/M$ ), толщины ( $\Delta l/l$ ) и относительного уменьшения величины эффективного диаметра пор ( $\Delta D/D$ ) ПЭТФ ТМ от времени обработки ( $t$ ) в разряде

$t, c$	$\Delta M/M, \%$	$\Delta l/l, \%$	$\Delta D/D, \%$
20	9,5	5	4
60	11,5	6	5
180	13,5	7	7

Электронно-микроскопическое исследование образцов показывает, что полимер равномерно осаждается на поверхности мембраны, не изменяя ее рельефа. Диаметр пор на поверхности мембран при этом практически не изменяется. Значит полимер, образующийся в плазме, распределяется по поверхности пор. Осаждение ППДМА в порах при обработке мембран в плазме подтверждается следующими экспериментами. Образец мембраны помещали на металлическую пластину и плотно прижимали ее к поверхности с помощью маски. Таким образом, одна сторона мембраны, расположенной на аноде, была открыта по отношению к газоразрядному пространству (обработанная сторона), а другая — закрыта (необработанная сторона). Согласно данным ЭСХА атомы азота были обнаружены как на обработанной, так и на необработанной стороне мембраны (табл. 2). Это служит доказательством того, что осаждение полимера при обработке мембраны в плазме происходит в объеме пор, достигая обратной стороны образца.

Таблица 2. Относительное содержание атомов азота и иода на обработанной и необработанной сторонах поверхности ПЭТФ ТМ со слоем ППДМА после выдержки в парах иода

Сторона поверхности мембраны	$N/C, \%$	$I/C, \%$
Обработанная	13	0,013
Необработанная	12	0,006

Интерпретация приведенных выше данных связана с методикой получения ТМ, включающей облучение пленки ПЭТФ ускоренными на циклотроне тяжелыми ионами. Известно, что при облучении полимерного диэлектрика заряженными частицами с высокой энергией, величина которой составляет несколько МэВ, в его объеме наблюдается образование избыточного заряда [20], объясняемое тем, что высокоэнергетичные ионы, проходя через объем полимера, наряду с разрушением химических связей, производят ионизацию макромолекул. Химическая обработка области латентных треков ионов приводит к образованию заряженных пор. Исследования методом динамического конденсатора показали, что использованные в работе исходные ПЭТФ ТМ имеют избыточный положительный заряд, плотность которого составляет около  $30 \text{ нКл/см}^2$ . С учетом того, что количество пор на единицу поверхности в исследуемой мембране составляет  $n = 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ , средний заряд, приходящийся на одну пору, приблизительно равен  $1,5 \cdot 10^{-16} \text{ Кл}$ . Если предположить, что заряд распределен по поверхности стенки поры, имеющей форму цилиндра диаметром  $D = 0,215 \text{ мкм}$  и длиной  $l = 10 \text{ мкм}$  (толщина мембраны), то средняя плотность заряда в такой поре  $q_s = 2,2 \text{ нКл/см}^2$ . Величина электрического поля, создаваемого таким заряженным цилиндром на расстоянии  $R = 1 \text{ мкм}$ , сравнимым со средним расстоянием между ближайшими порами ( $0,7 \text{ мкм}$ ), составляет  $200 \text{ В/см}$ . При обработке в плазме образцы мембран

помещали на анод. В разряде постоянного тока к аноду осуществляют дрейф отрицательно заряженные частицы, в качестве которых, наряду с электронами, выступают отрицательные ионы ДМА. Между отрицательными ионами и положительно заряженными порами наблюдается электростатическое притяжение, что и приводит к осаждению полимера в порах мембраны.

Исследование поверхностных свойств ТМ показывает, что при обработке в плазме ДМА наблюдается улучшение смачиваемости поверхности. Так, если исходная мембрана характеризуется величиной краевого угла смачивания ( $\Theta$ ), равной  $65^\circ$ , то для модифицированных мембран значения  $\Theta$ , независимо от времени обработки в разряде, составляют не более  $45^\circ$ . Это означает, что во всех случаях, вне зависимости от величины относительного увеличения массы мембраны, происходит полное закрытие исходной поверхности слоем осажденного полимера. Поскольку по данным электронной микроскопии развития эрозии поверхности мембран при обработке в плазме не наблюдается, то улучшение смачиваемости можно связать с процессом образования на поверхности дополнительных гидрофильных групп.

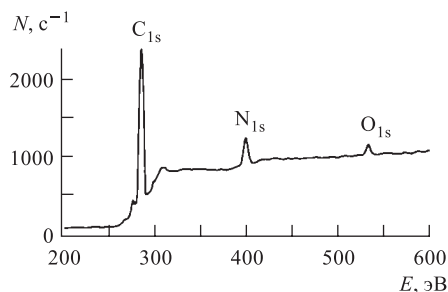


Рис. 2. ЭСХА-спектр ППДМА

Анализ спектра ЭСХА полимера, полученного в плазме ДМА (рис. 2), показывает наличие в нем пиков, связанных с присутствием в полимере атомов углерода (284,6 эВ), азота (399,2 эВ) и незначительным содержанием кислорода (532,2 эВ). При этом отношение атомов азота к углероду в полимере и исходном ДМА практически совпадает (табл. 3). Это дает основание полагать, что структурное звено в полимере идентично структуре исходного ДМА. Наличие в полимере небольшого количества кислорода может быть связано с присутствием остаточного кислорода в плазмообразующем газе, а также с последующим окислением ППДМА при выносе на воздух, характерным для полимеров, синтезированных в плазме [21].

Сравнение ИК-фурье-спектров (рис. 3) исходного ДМА (1) и ППДМА (2) позволяют сделать следующие заключения. Для полимера, синтезированного в плазме, полностью сохраняются полосы поглощения, связанные с ароматическим кольцом: плоскостные деформационные колебания скелета ( $1601$ ,  $1504$  и  $1452 \text{ см}^{-1}$ ) и внеплоскостные деформационные колебания групп СН



Таблица 3. Относительное содержание атомов в ДМА и ППДМА

Образец	N/C, %	O/C, %
ДМА (расчет)	12,5	0
ППДМА (ЭСХА)	12,3	2

ароматического кольца с пятью незамещенными атомами водорода (750 и 696  $\text{см}^{-1}$ ). Полосы поглощения 1373, 1348 и 1323  $\text{см}^{-1}$  связаны с валент-

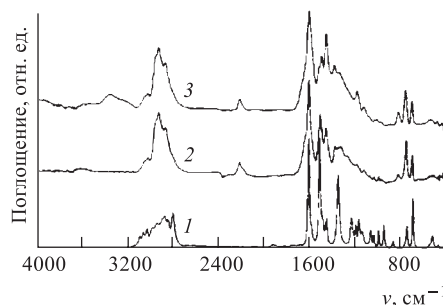


Рис. 3. ИК-фурье-спектры поглощения ДМА (1), ППДМА (2) и ППДМА, допированного иодом (3)

ными колебаниями группы CN в третичных аминах. Основные изменения в спектре ППДМА связаны с высокочастотной областью — для ДМА характерны валентные колебания групп  $\text{CH}_3$  (2985, 2940, 2877, 2846 и 2804  $\text{см}^{-1}$ ), тогда как в ИК-спектре полимера присутствуют полосы поглощения 2950, 2928 и 2870  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям групп  $\text{CH}_2$ . Полностью сохраняется поглощение, связанное с валентными колебаниями групп CN (3080, 3055 и 3024  $\text{см}^{-1}$ ). Следует отметить, что в ИК-спектре ППДМА не наблюдалось полос поглощения, характерных для кислородсодержащих групп. По-видимому, это связано с их присутствием только на поверхности пленки полимера.

На основании проведенных исследований структуры синтезированного в разряде полимера можно предположить, что рост полимерной цепи осуществляется за счет взаимодействия на поверхности мембраны анион-радикалов, возникающих путем отрыва протона метильной группы ДМА (рис. 4, а) под действием заряженных частиц и вакуумного УФ-излучения плазмы. Характерный фрагмент образующейся полимерной цепи представлен на рис. 4, б.

В работе [22] было показано, что обработка ПЭТФ ТМ в плазме воздуха приводит к изменению гидродинамических свойств мембран — водопроницаемость модифицированных мембран в большей степени зависит от рН фильтруемого раствора. Обусловлено это наличием на поверхности мем-

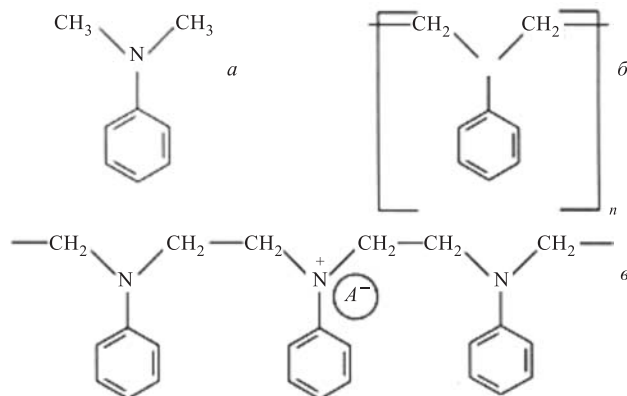


Рис. 4. Химические структуры: *a* — ДМА, *б* — ППДМА, *в* — ППДМА, допированного иодом

бран модифицированного слоя с увеличенным содержанием карбоксильных групп. В этой связи большой интерес представляло проведение исследований водопроницаемости мембран, на поверхности которых находятся иные функциональные группы, в частности содержащие азот.

Известно, что для мембран с жесткой структурой при вязкостном характере течения фильтрата (когда диаметр пор намного больше размера молекул воды) увеличение давления приводит к линейному росту их проницаемости по воде [23]. Изучение зависимости водопроницаемости ( $G$ ) исходной ПЭТФ ТМ от величины приложенного давления ( $\Delta P$ ) в исследованном диапазоне в кислой ( $\text{pH} = 1,2$ ) среде показало, что она имеет аналогичный характер (рис. 5, кривая 1). Отметим, что в кислой среде величина потока для исходной мембраны отличается от рассчитанных значений, что связано с наличием отрицательного заряда на поверхности мембраны, возникновение которого обусловлено ионизацией поверхностных карбоксильных групп [22]. Для мембран, модифицированных в плазме ДМА, зависимость проницаемости по воде от давления на исследуемом участке в кислом фильтрате ( $\text{pH} = 1,2$ ) не является линейной (рис. 5, кривые 2 и 3). Очевидно, этот эффект вызывается уменьшением диаметра пор мембран, связанным с изменением конформационного состояния макромолекул ППДМА. При низких значениях  $\text{pH}$  раствора в результате протонирования атомов азота звенья макромолекул осажденного в плазме слоя полимера приобретают положительный заряд, что приводит к его набуханию — образованию геля [24], вызывающего контракцию пор мембран. Макромолекулы ППДМА в этом случае представляют собой рыхлый «клубок». Подобное конформационное состояние макромолекул в результате электростатического взаимодействия заряженных звеньев с молекулами воды является устойчивым. Повышение давления до  $1,5 \cdot 10^5$  Па для мембраны

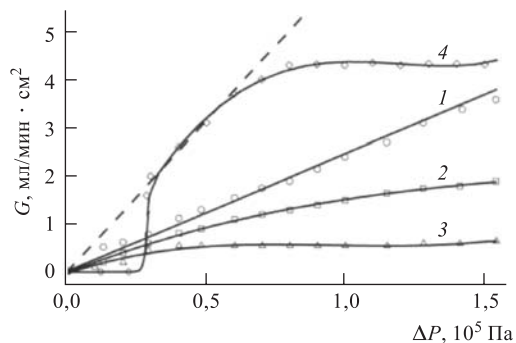


Рис. 5. Зависимость водопроницаемости ( $G$ ) от величины приложенного давления ( $\Delta P$ ) при фильтрации раствора с  $\text{pH} = 1,2$  для исходной ПЭТФ ТМ с диаметром пор  $0,215 \text{ мкм}$  (1), ПЭТФ ТМ, обработанной в плазме в течение  $20 \text{ с}$  (2), ПЭТФ ТМ, обработанной в плазме в течение  $60 \text{ с}$  (3), и ПЭТФ ТМ, обработанной в плазме в течение  $60 \text{ с}$  и допированной иодом (4). Пунктирная линия — рассчитанные значения потока для исходной ПЭТФ ТМ

с относительным увеличением массы, равным  $11,5 \%$ , не изменяет величины ее водопроницаемости (рис. 5, кривая 3). Следует заметить, что величина контракции пор существенно зависит от относительного прироста массы образца. Так, для мембраны с  $\Delta M/M = 9,5 \%$  наблюдается меньшее отклонение от линейной зависимости величины потока от приложенного давления (рис. 5, кривая 2). Обусловлено это, по-видимому, уменьшением толщины осаденного слоя ППДМА. Сохранение линейной зависимости потока от величины приложенного давления для исходной мембраны дает основание полагать, что степень набухания матрицы с жесткой структурой не столь значительна по сравнению с полимером, осаденным в плазме.

Повышение  $\text{pH}$  фильтрата (снижение концентрации ионов  $\text{H}^+$  в растворе) существенно изменяет характер зависимости  $G$  от  $\Delta P$  для исходной мембраны (рис. 6, кривая 1). При  $\text{pH} = 4,6$  возрастает диссоциация карбоксильных групп —  $\text{pK}_{\text{соон}}$  в ПЭТФ составляет  $3,6\text{--}3,7$  [22], что ведет к образованию отрицательного заряда на макромолекулах ПЭТФ, приводящего, за счет электростатического отталкивания, к изменению их конформационного состояния. Нелинейный характер зависимости указывает на уменьшение диаметра пор мембраны.

Для модифицированной ППДМА мембраны (рис. 6, кривая 2) наблюдается увеличение водопроницаемости, связанное с уменьшением концентрации протонов в фильтрате. В среде с более высоким значением  $\text{pH}$  уменьшается содержание положительно заряженных атомов азота в ППДМА, в результате чего электростатическое взаимодействие ослабевает. С уменьшением кулоновского взаимодействия увеличивается неэлектростатическое взаимодействие гидрофобных групп [24], что приводит к коллапсу геля — переходу

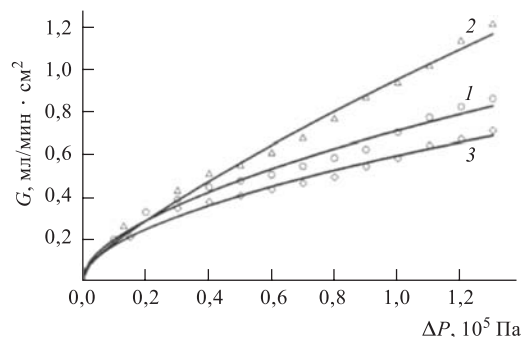


Рис. 6. Зависимость водопроницаемости ( $G$ ) от величины приложенного давления ( $\Delta P$ ) при фильтрации раствора с  $\text{pH} = 4,6$  для исходной ПЭТФ ТМ с диаметром пор  $0,215 \text{ мкм}$  (1), ПЭТФ ТМ, обработанной в плазме в течение  $60 \text{ с}$  (2), и ПЭТФ ТМ, обработанной в плазме в течение  $60 \text{ с}$  и допированной иодом (3)

макромолекул в компактное конформационное состояние «глобула». Подобное состояние макромолекул не вызывает значительного уменьшения диаметра пор, и поэтому для модифицированных мембран наблюдается вязкостный характер течения фильтрата. Следует отметить, что, несмотря на меньший эффективный диаметр, значения величины потока для модифицированной мембраны выше, чем у исходной ПЭТФ ТМ. Это связано, вероятно, с изменением структуры и химического состава поверхностного слоя мембраны.

Обработка мембран, модифицированных в плазме ДМА, в парах иода приводит к его диффузии в поверхностные слои мембран и в объем пор. Методом ЭСХА содержание иода было обнаружено и на не обработанной в плазме стороне мембраны (см. табл. 2). Наличие иода в модифицированных мембранах подтверждается данными ИК-фурье-спектроскопии. После введения молекул  $J_2$  в ППДМА в концентрации  $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , рассчитанной по данным ЭСХА, основные полосы поглощения в ИК-спектре сохраняются (рис. 3, кривая 3). В то же время наблюдаются изменения в соотношении полос плоскостных колебаний скелета ароматического кольца ( $1601, 1504$  и  $1452 \text{ см}^{-1}$ ), связанные, вероятно, с конформационными изменениями в макромолекулах синтезированного в плазме полимера, обусловленными наличием иода.

Известно, что введение в полианилин молекул иода, обладающих высоким сродством к электрону, приводит к переносу электрона от третичного атома азота макромолекулы на иод с образованием катион-радикала, характеризующегося наличием локализованной дырки и отрицательно заряженного контриона ( $A^-$ ) [25], содержащего полиионы иода различных типов  $J_3^-, J_5^-$  и т. п. [26]. Это подтверждается наличием в спектре ЭСХА ПДМА смещения полосы, отвечающей энергии связи электрона  $1s$ -уровня в азоте, в область

более высоких энергий — 410 эВ. В нашем случае легко представить подобного рода структуру в ППДМА после его допирования иодом (рис. 4, в). Введение иода в ПЭТФ ТМ со слоем ППДМА ведет, таким образом, к переносу электрона от атомов азота на молекулы иода и образованию ионных пар, каждая из которых состоит из положительно заряженного мономерного звена и контриона. Их наличие приводит к изменению гидродинамических характеристик мембраны. Из рис. 5 (кривая 4) видно, что в водной среде с низким значением  $\text{pH} = 1,2$  такая мембрана при перепаде давления до  $2,8 \cdot 10^4$  Па непроницаема, т. е. мы наблюдаем полную контракцию пор, которая вызвана существенным набуханием осажденного в плазме полимера и образованием геля, объем которого полностью закрывает поры. Обусловлено это наличием в геле контрионов иода, создающих внутреннее осмотическое давление [24], распирающее гель. По-видимому, в кислой среде слой ППДМА, содержащий иод в концентрации  $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , является полиэлектролитным гелем, который представляет собой совокупность макромолекул, связанных ковалентными связями и образующих единую пространственную сетку, набухшую в воде. Наряду с положительно заряженными мономерными звеньями образовавшийся полиэлектролитный гель содержит контрионы иода, в процессе набухания остающиеся внутри геля. Поры мембраны в данном состоянии «закрыты».

Повышение давления до  $2,8 \cdot 10^4$  Па вызывает коллапс геля, и поры мембраны скачком переходят в «открытое» состояние. Мембрана в таком состоянии характеризуется высокими значениями проницаемости по воде. Данное явление также связано с конформационным переходом макромолекул ППДМА из развернутого «клубка» в компактную «глобулу», которое характерно для полимеров, содержащих заряженные мономерные звенья [27, 28]. Повышение давления приводит к уменьшению расстояния между фрагментами макромолекул, что, в свою очередь, нарушает баланс гидрофобных и электростатических сил, преобладающими становятся силы межмолекулярного притяжения. Подобный эффект может наблюдаться не только при повышении давления и  $\text{pH}$  раствора, но и при изменении температуры раствора или качества растворителя.

Исследование водопроницаемости ТМ с осажденным слоем ППДМА и допированной иодом при  $\text{pH} = 4,6$  (рис. 6, кривая 3) показывает, что зависимость потока через мембрану от величины приложенного давления, так же как в случае модифицированной мембраны, не содержащей иода, носит вязкостный характер. По-видимому, при повышении  $\text{pH}$  фильтрата уменьшается концентрация дырочных состояний на атомах азота, в результате чего наблюдается резкое ослабление внутримолекулярного электростатического взаимодействия и образования полиэлектролитного геля не происходит. Поэтому макромолекулы осажденного полимера, имея компактную конформацию, не препятствуют проникновению молекул раствора в поры. Более низкие значе-

ния потока для модифицированной мембраны объясняются наличием иода в полимерной пленке, вызывающим конформационные изменения. При введении иода в полимер растет концентрация полярных фрагментов цепи, между которыми действуют силы взаимного притяжения. Это приводит к ориентации макромолекул ППДМА таким образом, что полярные фрагменты оказываются внутри объема «глобулы», а гидрофобные на ее поверхности. Согласно проведенным исследованиям ТМ со слоем ППДМА после допирования иодом становится более гидрофобной — величина краевого угла смачивания на поверхности составляет  $80^\circ$ .

Таблица 4. Расчетные значения среднего диаметра пор  $\bar{D}$  мембран в растворах с различными значениями pH

pH	$C_{H^+}, \text{см}^{-3}$	$\bar{D}, \text{мкм}$		
		Исходная ПЭТФ ТМ	ПЭТФ ТМ со слоем ППДМА	ПЭТФ ТМ со слоем ППДМА, допированным иодом
1,2	$3,8 \cdot 10^{19}$	0,185–0,165	0,120–0,095	0–0,205
4,6	$1,5 \cdot 10^{16}$	0,145–0,115	0,155–0,125	0,140–0,110

*Примечание.*  $C_{H^+}$  — концентрация протонов в воде.

С целью более детального изучения поведения мембран в растворах нами был проведен теоретический анализ. Для простоты вычислений принято следующее допущение: исследуемые мембраны состоят из пор в виде цилиндрических каналов с длиной  $l$ , каждый  $i$ -й из которых имеет диаметр  $D_i$ . Средний диаметр пор в этом случае равен

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n}. \quad (1)$$

Согласно уравнению Хагена–Пуазейля для стационарного течения жидкости по каналу радиусом  $R_i$  и длиной  $l$  объем жидкости, прошедшей через него под действием разности давлений  $\Delta P$  за время  $t$ , равен

$$v_i = \frac{\pi}{8\eta} \frac{\Delta P}{l} R_i^4 t, \quad (2)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость воды. Тогда объем воды, прошедшей через единицу площади мембраны, содержащую  $n$  пор, равен

$$v = \sum_{i=1}^n v_i. \quad (3)$$

Подставляя (2) в (3), получим

$$v = \frac{\pi}{128\eta} \frac{t\Delta P}{l} \sum_{i=1}^n D_i^4, \quad (4)$$

или

$$v = \frac{\pi}{128\eta} \frac{t\Delta P}{l} n\overline{D^4}. \quad (5)$$

Параметр  $D$  можно описать нормальным распределением вероятностей, так как его значения представляют собой сумму большого числа независимых случайных величин, каждая из которых имеет одинаковую плотность вероятности:

$$f(D) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(D-\bar{D})^2}{2\sigma^2}\right), \quad (6)$$

где  $\sigma^2$  — дисперсия распределения. Тогда по определению среднего значения

$$\overline{D^4} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} D^4 \exp\left(-\frac{(D-\bar{D})^2}{2\sigma^2}\right) dD. \quad (7)$$

Производя замену переменной  $D$  на  $X = D - \bar{D}$  в (7), получим

$$\overline{D^4} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (\bar{D} + X)^4 \exp\left(-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right) dX, \quad (8)$$

или

$$\begin{aligned} \overline{D^4} &= \frac{\bar{D}^4}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right) dX + \underbrace{\frac{4\bar{D}^3}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} X \exp\left(-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right) dX}_0 + \\ &+ \frac{6\bar{D}^2}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} X^2 \exp\left(-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right) dX + \underbrace{\frac{4\bar{D}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} X^3 \exp\left(-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right) dX}_0 + \\ &+ \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} X^4 \exp\left(-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right) dX. \end{aligned} \quad (9)$$

Интегралы во втором и четвертом слагаемых уравнения (9) равны нулю, так как под их знаком стоят нечетные функции. Оставшиеся интегралы являются табличными:

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right) dX = \sigma\sqrt{2\pi}, \\ \int_{-\infty}^{\infty} X^2 \exp\left(-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right) dX = \sigma^3\sqrt{2\pi}, \\ \int_{-\infty}^{\infty} X^4 \exp\left(-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right) dX = 3\sigma^5\sqrt{2\pi}. \end{array} \right. \quad (10)$$

Из (9) и (10) следует

$$\overline{D^4} = \bar{D}^4 + 6\sigma^2\bar{D}^2 + 3\sigma^4. \quad (11)$$

Подставляя (11) в (5), получим выражение для объема воды, прошедшей через единицу площади мембраны,

$$v = \frac{\pi}{128\eta} \frac{tn}{l} (\bar{D}^4 + 6\sigma^2\bar{D}^2 + 3\sigma^4) \Delta P. \quad (12)$$

По определению водопроницаемость мембраны равна

$$G = \frac{nv}{t}. \quad (13)$$

Подставляя (12) в (13), имеем

$$G = \frac{\pi n}{128\eta l} (\bar{D}^4 + 6\sigma^2\bar{D}^2 + 3\sigma^4) \Delta P. \quad (14)$$

Таким образом, величина  $G$  зависит от разности давлений  $\Delta P$  на входе и выходе мембраны и при равных внешних условиях определяется набором характеристик ТМ, таких как плотность пор, толщина и параметры распределения диаметра пор.

Расчет величины  $\sigma$  при статистической обработке данных по диаметрам пор, измеренным методом электронной микроскопии, показал, что  $\sigma \approx 0,1\bar{D}$ . С учетом этого по полученным экспериментальным зависимостям  $G$  от  $\Delta P$  и выражению (14) для исследованных образцов были рассчитаны величины среднего диаметра пор мембран в растворах с разными значениями рН (табл. 4). Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе фильтрации для исходной и модифицированной мембран происходит уменьшение диаметра пор, связанное с конформационными изменениями подвижных фрагментов полимерных цепей на поверхности пор, при их взаимодействии с водой. Уменьшение значений  $\bar{D}$  у исходной ПЭТФ ТМ, как было отмечено, связано с наличием отрицательного заряда на поверхности мембраны.



Для мембран, модифицированных ППДМА, большие изменения диаметра пор наблюдаются в растворах с низким значением рН, что обусловлено образованием положительного заряда на атоме азота в макромолекулах ППДМА. Допирование слоя ППДМА иодом приводит к дополнительному росту положительного заряда на атомах азота, в результате чего наблюдается резкое увеличение объема слоя полиэлектrolита и происходит полное закрытие пор — при низких значениях перепада давления (менее  $2,8 \cdot 10^4$  Па) диаметр пор мембраны равен нулю. Повышение давления вызывает резкий коллапс полиэлектrolитного геля; согласно проведенным расчетам это приводит к практически полному открытию пор и параметр  $\bar{D}$  меняется от 0 до 0,205 мкм (табл. 4).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование свойств ПЭТФ ТМ, модифицированных путем полимеризации ДМА в разряде постоянного тока, показало, что обработка мембран на аноде обеспечивает осаждение полимера как на поверхности, так и на стенках пор. Полимер, образующийся в плазме из ДМА, способен набухать в водных растворах, причем степень его набухания существенно зависит от величины рН раствора. Этот процесс связан с образованием положительного заряда на атомах азота. Набухание слоя ППДМА на поверхности пор вызывает уменьшение диаметра пор мембраны. Для мембран с осажденным слоем полимера в растворах с рН = 1,2 наблюдается частичная контракция пор, приводящая к уменьшению водопроницаемости. При рН = 4,6 образования заряда на атомах азота не происходит, полимер набухает в значительно меньшей степени, что вызывает увеличение водопроницаемости мембраны. Введение иода в слой полимера приводит к образованию полиэлектrolита, набухание которого в кислой среде вызывает полную контракцию пор в определенном диапазоне давления. С ростом давления наблюдается коллапс геля, связанный с переходом «клубок»–«глобула», в результате чего проницаемость мембраны скачкообразно возрастает. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ТМ из ПЭТФ, модифицированная в плазме ДМА, способна обратимо изменять свою водопроницаемость в зависимости от рН раствора и величины приложенного давления.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Liang L., Feng X., Peurrung L., Viswanathan V.* // J. Membr. Sci. 1999. V. 162, No. 1–2. P. 235.
2. *Shtanko N. I., Kabanov V. Ya., Apel P. Yu., Yoshida M.* // Nucl. Instrum. Methods. 1999. V. 151 B, No. 1–4. P. 416.

3. *Ju H.K., Kim S.Y., Kim S.J., Lee Y.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83, No.5. P. 1128.
4. *Lee S.B., Ha D.I., Cho S.K., Kim S.J., Lee Y.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 92, No.4. P. 2612.
5. *Kim S.J., Yoon S.G., Lee S.M., Lee S.H., Kim S.I.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91, No.6. P. 3613.
6. *Gang J.P., Kawakami J., Sergeyev V.G., Osada Y.* // Macromolecules. 1991. V. 24, No. 19. P.5246.
7. *Cai W., Gupta R.B.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88, No. 8. P. 2032.
8. *Huh M.W., Kang I.-K., Lee D.H. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81, No. 11. P. 2769.
9. *Park S.-E., Nho Y.-C., Lim Y.-M., Kim H.-I.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91, No. 1. P. 636.
10. *Chatterjee J., Haik Y., Chen C.-J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91, No. 5. P. 3337.
11. *Osada Y., Takase M.* // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23, No. 9. P. 2445.
12. *Гильман А. Б.* // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37, № 1. С. 20; High Energy Chemistry (Engl. transl.). 2003. V. 37, № 1. P. 20.
13. *Флеров Г. Н.* // Вестник АН СССР. 1984. №4. С. 35.
14. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию / Пер. с англ.; Под ред. Ю.П. Ямпольского, В.П. Дубяги. М.: Мир, 1999. 513 с.; *Mulder M.* Basic principles of membrane technology. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academic Publ., 1991.
15. *Овчинников В. В., Селезнев В. Д.* // Измерит. техника. 1989. №3. С. 12.
16. *Брок Т.* Мембранная фильтрация / Пер. с англ.; Под ред. Б. В. Мчедlishvili М.: Мир, 1987. 462 с.; *Brock T.D.* Membrane Filtration. Madison: Science Tech., Inc., 1983.
17. *Rabek J.F.* Experimental Methods in Polymer Chemistry. N. Y.: Wiley, 1980.
18. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд. иностр. литер., 1963; *Bellamy L.J.* The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. London: Methuen & Co., Ltd, 1960.
19. Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications / Ed. by H.S. Nalva. N.Y., 1995. P. 33.
20. Electrets / Ed. by G. M. Sessler. Morganhill: Laplacian Press, 1999. 431p.

21. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 с.; Yasuda H. Plasma Polymerization. N.Y.; London: Academic Press, 1985.
22. Dmitriev S. N., Kravets L. I., Sleptsov V. V., Elinson V. M. // Desalination. 2002. V. 146, No. 1–3. P. 279.
23. Katz M., Wydeven T. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26, No. 9. P. 2935.
24. Хохлов А. Р., Дормидонтова Е. Е. // Успехи физических наук. 1997. Т. 167, № 2. С. 113.
25. Cruz G. J., Morales J., Castillo-Ortega M. M., Olayo R. // Synthetic Metals. 1997. V. 88, No. 3. P. 213.
26. Марихин В. А., Новак И. И., Кулик В. Б., Мясникова Л. П., Радованова Е. Н., Белов Г. П. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44, № 6. С. 1137.
27. Lifshitz I. M., Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50, No. 3. P. 683.
28. Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Успехи физических наук. 1979. Т. 127, № 3. С. 353.

Получено 18 мая 2004 г.

Редактор *О. Г. Андреева*

Подписано в печать 09.07.2004.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,19. Уч.-изд. л. 1,45. Тираж 260 экз. Заказ № 54516.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@pds.jinr.ru](mailto:publish@pds.jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)