

P18-2008-35

Л. И. Кравец, В. Сатулу<sup>1</sup>, Г. Динеску<sup>1</sup>, А. Б. Гильман<sup>2</sup>,  
Н. Е. Лизунов

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН  
С ПОМОЩЬЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТИОФЕНА  
В ПЛАЗМЕ

Направлено в журнал «Химия высоких энергий»

---

<sup>1</sup>Национальный институт ядерной, плазменной и радиационной физики,  
Бухарест, Румыния

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова  
Российской академии наук, Москва

Кравец Л. И. и др.

P18-2008-35

Получение композитных мембран с помощью полимеризации тиофена в плазме

Исследованы структура и электротранспортные свойства полиэтилентерефталатных трековых мембран, модифицированных в плазме тиофена. Изучено влияние степени окисления йодом и УФ-излучением образованного в плазме слоя полимера на характеристики мембран. Установлено, что осаждение полимера на поверхности трековой мембраны в плазме с помощью полимеризации тиофена в высокочастотном разряде в случае образования полупроницаемого слоя приводит к созданию композитных мембран, обладающих в растворах электролитов асимметрией проводимости — выпрямляющим эффектом. Это обусловлено наличием в мембранах двух слоев с различными по природе функциональными группами, а также изменением геометрии пор. Показано, что химическое допирование йодом или фотоокисление образовавшегося в плазме слоя полимера вызывает возрастание плотности положительного заряда на его макромолекулах, что приводит к изменению электрохимических свойств обработанных в плазме мембран. Это дает возможность получать большой ассортимент полимерных композитных мембран с асимметрией проводимости. Мембраны подобного типа могут быть использованы при создании химических и биохимических сенсоров.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2008

Kravets L. I. et al.

P18-2008-35

Preparation of Composite Membranes by Plasma Polymerization of Thiophene

The structure and electrotransport properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes modified by thiophene plasma have been investigated. We studied the influence of a degree of oxidation by iodine and UV-irradiation of a polymer layer obtained by plasma on the membrane characteristics. It is shown that the deposition of the polymer on the surface of the track membrane by plasma polymerization of thiophene in radio-frequency discharge in case of forming a semipermeable layer results in creation of composite membranes having in a solution of electrolytes asymmetry of conductivity — a rectification effect. It is caused by presence in the membranes of two layers with functional groups various in nature, and also by changing of the pore geometry. It is shown that doping of this polymer layer by iodine or photo-oxidation causes increase in the density of a positive charge on its macromolecules, which results in changing the electrochemical properties of the membranes treated by plasma. This allows one to obtain a wide spectrum of polymeric composite membranes with the asymmetry of conductivity. Such type membranes can be used for creation of chemical and biochemical sensors.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2008

## ВВЕДЕНИЕ

Изучению свойств композитных мембран, в частности, биполярных, особенностью строения которых является наличие двух слоев с различными по химической структуре и свойствам функциональными группами, в последнее время уделяется значительное внимание. Это связано с рядом их уникальных свойств. Так, при определенной ориентации в электрическом поле биполярные мембраны (БМ) генерируют ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , что позволяет их использовать для получения кислот и щелочей, а также для осуществления других химических превращений с участием ионов водорода и гидроксила. Наличие у БМ выпрямляющих свойств приводит к созданию на их основе полупроводниковых устройств. Способность селективно пропускать ионы в зависимости от знака и величины заряда делает возможным их использование при создании различного рода химических сенсоров. Поэтому несомненный интерес представляет разработка новых методов получения БМ и усовершенствование уже известных. Так, если первоначально БМ получали прессованием или сшивкой катионообменной и анионообменной мембран [1, 2], то в последние несколько лет БМ получают модификацией промышленно производимых мембран. Для этого используют различные физико-химические методы: химическую [3] или радиационно-химическую прививку полимеров [4], предварительную активацию поверхности в плазме с последующей прививкой полимера из раствора [5] и т.п. Исследования в данном направлении связаны с формированием на одной из сторон мембраны слоя полимера, содержащего противоположно заряженные функциональные группы. Для этой же цели можно использовать метод плазмохимического осаждения, в этом случае полимерные слои на поверхности мембраны получают с помощью полимеризации паров мономеров в разряде [6]. Использование плазмы дает ряд существенных преимуществ: возможность регулирования толщины слоя полимера, осажденного на поверхности мембраны, его высокую адгезию, малое время проведения процесса и возможность применять для модификации широкий круг органических и элементарорганических соединений.

В данной работе биполярные мембраны получены нанесением слоя полимера, образующегося в плазме тиофена, на пористую подложку, в качестве которой использована полиэтилентерефталатная трековая мембрана (ПЭТФ

ТМ). Эта мембрана была выбрана благодаря наличию на поверхности катионообменных карбоксильных групп [7] и цилиндрической форме пор. Последнее позволяет использовать ПЭТФ ТМ в качестве модельной системы при теоретическом описании процессов массопереноса через мембраны. Тиофен был выбран в качестве мономера в связи с возможностью получения полимерного покрытия с анионоактивными серосодержащими звеньями. Кроме того, известно, что политиофен является органическим полупроводником [8, 9], проводимость которого можно изменять в широком интервале путем допирования (окисления) [10]. В этой связи в работе рассмотрены процессы фотохимического и химического окисления йодом полимерного покрытия, полученного полимеризацией тиофена в плазме (ППТф), и изучены электрохимические свойства образующихся мембран.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали полиэтилентерефталатную трековую мембрану толщиной  $(9,5 \pm 0,1)$  мкм с эффективным диаметром пор 215 нм (плотность пор  $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ ), которая была получена облучением ПЭТФ-пленки ускоренными на циклотроне У-400 ионами криптона (энергия  $\sim 3$  МэВ/нуклон) и последующей физико-химической обработкой по стандартной методике [11].

В качестве исходного вещества для модификации мембран методом полимеризации в плазме использовали тиофен (Fisher Scientific Co., США) с  $T_{\text{кип}} = 84^\circ\text{C}$ . Дополнительную очистку препарата не производили.

Осаждение полимера из тиофена на поверхность мембраны проводили в плазме ВЧ-разряда (13,56 МГц) при давлении паров мономера 73,5 Па и мощности разряда 20 Вт. Длительность воздействия плазмы варьировали от 1 до 15 мин, в качестве газа-носителя использовали аргон. Образцы мембран диаметром 85 мм размещали на плоском электроде. Камеру предварительно вакуумировали до остаточного давления 1,3 Па. Воздействию плазмы подвергали одну сторону мембраны. Схема плазмохимической установки и методика обработки подробно описаны в работе [12]. Количество полимера, осажденного на мембране, определяли по формуле

$$Q_g = (m_g - m_0) \cdot 100/m_0,$$

где  $m_0$  — масса исходной мембраны и  $m_g$  — масса мембраны после обработки в плазме.

Введение йода в образцы модифицированной в плазме мембраны осуществляли путем их выдержки в эксикаторе в атмосфере насыщенных паров йода при  $20^\circ\text{C}$ . Обработку мембран со слоем ППТф УФ-излучением проводили с помощью эритемных ламп ЛЭ-30, максимум спектра испускания

которых находится в области 310–320 нм. Время обработки в парах йода и воздействия УФ-излучения варьировали.

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 с помощью поплавкового расходомера по методике [13]. На основании полученных значений по программе [14] 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 [13]. Для измерений использовали воду (бидистиллят), точность измерений составляла  $\pm 1^\circ$ . Измерение вольт-амперных характеристик мембран проводили на постоянном токе в двухкамерной ячейке с Ag/AgCl-электродами, содержащей водный раствор хлористого калия одинаковой концентрации, справа и слева от мембраны по методике [15]. Объем каждой камеры составлял 2,5 мл, рабочая площадь мембраны —  $0,5 \text{ см}^2$ . Вольт-амперные характеристики измеряли в диапазоне напряжения от  $-1$  до  $+1$  В с помощью программируемого автоматического RCL-измерителя Fluke PM 6304, каждая точка измерения соответствовала усредненному значению тока за первые 5–10 с. До начала измерений образцы выдерживали в растворе электролита в течение 1 ч.

Исследование структуры полимера, полученного полимеризацией тиофена в плазме, проводили методами электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) и фурье-ИК-спектроскопии. Спектры ЭСХА получали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре Riber SIA-100 с анализатором MAC-2 ( $\text{MgK}_\alpha$ , 100 Вт, 15 кВ, 20 мА). Положение пиков (энергии связи) калибровали по стандартному пику  $\text{C}_{1s}$  (284,6 эВ) [16]. ИК-спектры регистрировали с помощью фурье-спектрометра Bruker Equinox 50S в области  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  с 500-кратным накоплением при шаге сканирования  $2 \text{ см}^{-1}$ . Отнесение полос поглощения проводили согласно [17]. Измерения спектров тиофена проводили в тонкой кювете, прозрачной в ИК-диапазоне.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов измерения вольт-амперных характеристик мембран в исследованном диапазоне концентраций хлористого калия, представленных на рис. 1, следует, что электрическая проводимость исходной ПЭТФ ТМ не зави-

сит от направления тока вследствие симметрии структуры. Напротив, анализ вольт-амперных характеристик модифицированных в плазме мембран показывает, что их проводимость зависит от направления тока. Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом. При обработке мембраны в плазме по мере увеличения времени наблюдается постепенный прирост массы образца, связанный с осаждением полимера, полученного полимеризацией тиофена (табл. 1). При этом толщина мембраны увеличивается, а величина газопроницаемости и, следовательно, диаметр пор уменьшаются. Это свидетельствует об осаждении полимера как на поверхности мембраны, так и на стенках ее пор.

**Таблица 1. Изменение характеристик мембраны в процессе обработки в плазме**

Время обработки в плазме, мин	Относительное увеличение массы образца, %	Толщина, мкм	Поток воздуха при $\Delta P=10^4$ Па, мл/мин·см <sup>2</sup>	Краевой угол смачивания, град
—	—	9,5	200	65
1	1,8	9,6	160	88
5	4,5	9,9	10,0	88
10	10,8	10,3	1,0	86
15	14,6	10,8	0	85

Электронно-микроскопическое исследование модифицированных мембран (рис. 2) показывает, что осаждение полимера в разряде при выбранных параметрах происходит преимущественно на поверхности образцов. При этом с увеличением длительности воздействия поры мембран на обработанной в плазме стороне перекрываются слоем ППТф, структура которого имеет глобулярный характер. Так, для мембраны, обработанной в течение 1 мин, наблюдается лишь незначительное уменьшение диаметра пор (рис. 2, б). Поры мембраны в этом случае открыты, толщина осажденного слоя полимера на поверхности составляет всего 100 нм. Для мембраны, обработанной в течение 5 мин, уменьшение диаметра пор на поверхности существенно (рис. 2, в), толщина осажденного слоя полимера составляет 400 нм. Исследование поперечного скола такой мембраны (рис. 3, б) показывает, что на ее поверхности образуется тонкий полупроницаемый слой ППТф, который практически полностью перекрывает поры. Увеличение длительности воздействия плазмы (время обработки 10 мин) приводит к возрастанию толщины осажденного слоя полимера до 800 нм. Это вызывает полное закрытие пор на поверхности мембраны (рис. 2, г), газопроницаемость ее при этом уменьшается в 200 раз. Дальнейшее увеличение осажденного слоя полимера до 1,3 мкм (рис. 3, в) при обработке мембраны в течение 15 мин приводит к образованию на ее поверхности сплошного слоя ППТф — газопроницаемость мембраны со слоем

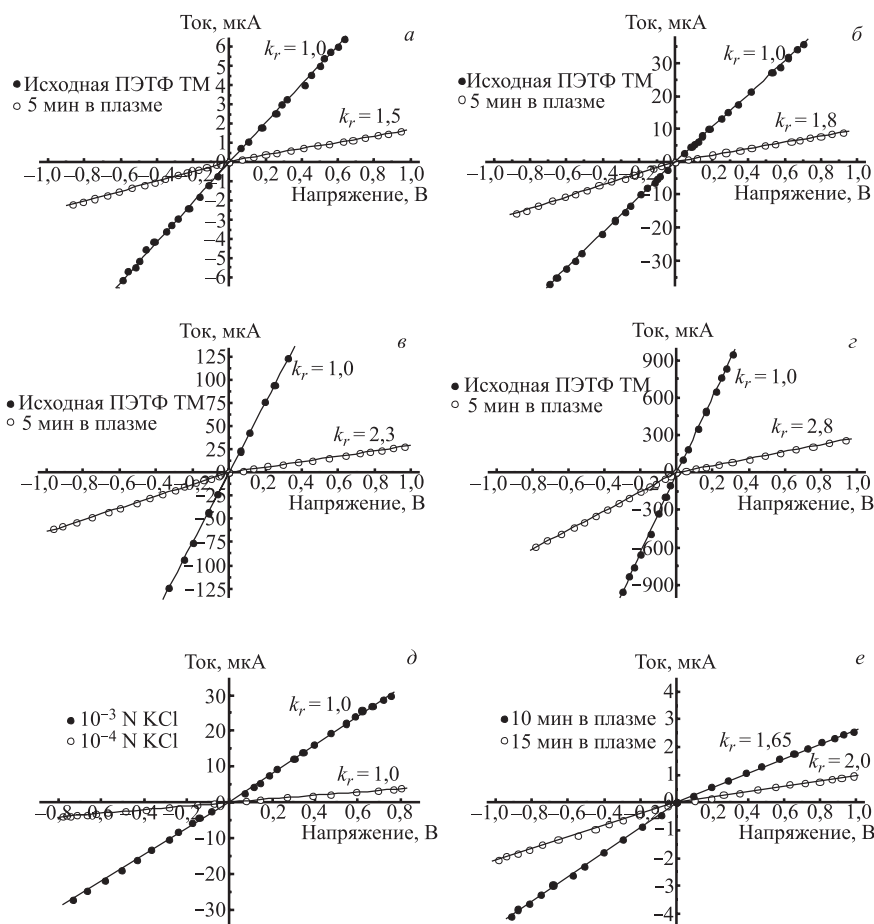


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики исходной ПЭТФ ТМ и мембраны, обработанной в плазме в течение 5 мин, в растворах КСl с концентрацией  $10^{-4}$  N (а),  $10^{-3}$  N (б),  $10^{-2}$  N (в) и  $10^{-1}$  N (г); мембраны, обработанной в плазме в течение 1 мин, в растворах КСl с концентрацией  $10^{-4}$  N и  $10^{-3}$  N (д); мембран, обработанных в плазме в течение 10 и 15 мин, в растворе КСl с концентрацией  $10^{-2}$  N (е)

полимера уменьшается до нуля. Электронно-микроскопические исследования показывают также, что для всех модифицированных мембран диаметр пор на стороне, не подвергнутой обработке в плазме, остается на исходном уровне.

Анализ спектра ЭСХА ППТф показывает присутствие пиков, связанных с атомами углерода, серы и кислорода; появление последнего возможно как в связи с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере,

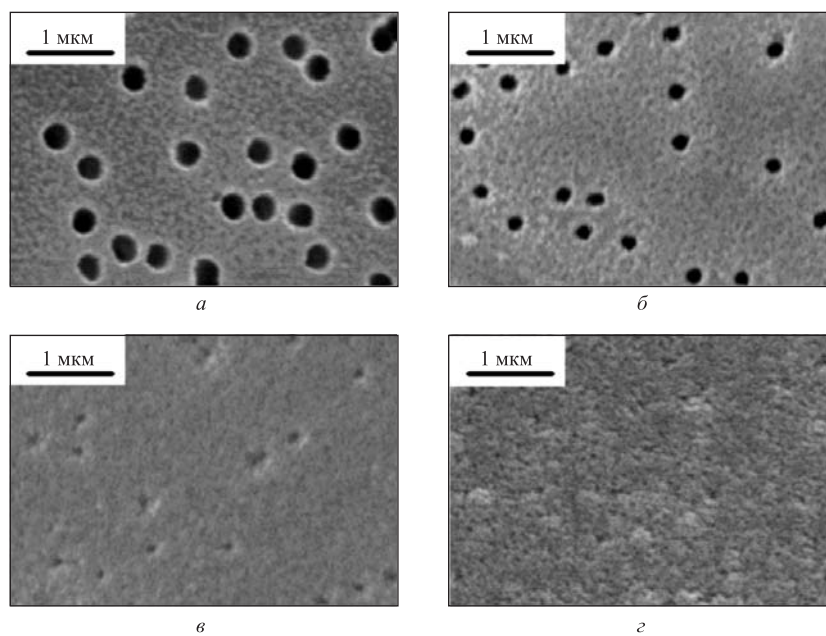


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и образцов мембран, обработанных в плазме в течение 1 (б), 5 (в) и 10 мин (г)

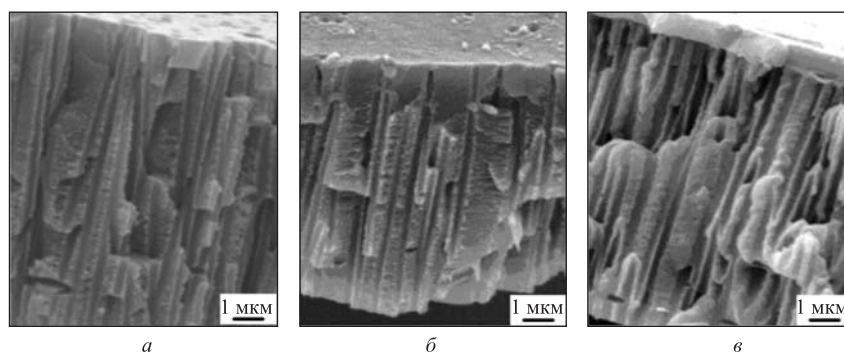


Рис. 3. Электронные микрофотографии поперечных сколов исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран, обработанных в плазме в течение 5 (б) и 15 мин (в)

так и с последующим окислением ППТф при выносе на воздух, характерным для полимеров, синтезированных в плазме [18]. В полимерах, синтезированных в плазме из тиофена, присутствует также незначительное количество



**Таблица 2. Относительное содержание атомов в образцах ППТф**

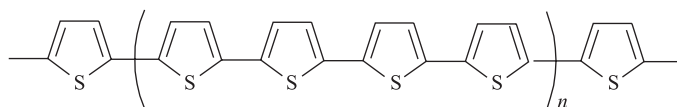
Время обработки в плазме, мин	C, %	S, %	O, %	N, %	Формула
1	67,7	8,9	20,6	2,8	$C_4S_{0,5}O_{1,2}N_{0,2}$
5	61,4	11,1	23,0	4,5	$C_4S_{0,7}O_{1,5}N_{0,3}$
10	58,9	12,1	24,7	4,3	$C_4S_{0,8}O_{1,7}N_{0,3}$
15	55,6	14,1	25,4	4,9	$C_4S_{1,0}O_{1,8}N_{0,4}$

азота, наличие которого может быть также связано с присутствием остаточного воздуха в реакционной камере. Следовало ожидать, что отношение атомов углерода и серы в полимере, полученном полимеризацией в плазме тиофена, будет равно 4. Однако это соотношение сохраняется лишь для полимера, синтезированного в течение 15 мин (табл. 2). Для полимеров, полученных в течение 1–10 мин, это отношение несколько выше, что свидетельствует об удалении серы. При большей продолжительности процесса полимеризации исключения атомов серы из образующегося полимера не происходит. Предпочтительное удаление атомов серы на первоначальном этапе полимеризации связано с меньшей энергией связи S–C (272 кДж/моль) по сравнению с энергией связей C–C и C–H (348 и 415 кДж /моль соответственно) [19]. Увеличение времени обработки мембран в плазме ведет, кроме того, к повышению содержания кислорода в полимерном слое, что может быть связано с возрастанием числа кислородсодержащих групп, образование которых происходит в результате разрыва химических связей под воздействием активных частиц и вакуумного УФ-излучения плазмы, и последующим окислением на воздухе.

Детальный анализ  $S_{2p}$  спектров образцов ППТф показывает, что они имеют сложный характер, связанный с присутствием в полимере связей S–C (163,8 эВ) и S–O (168,7 эВ). Наличие связей S–O указывает на то, что часть атомов серы соединена с кислородом. Анализ  $C_{1s}$  спектров образцов ППТф показывает наличие связей C–C (285,0 эВ), C=C (284,7 эВ), а также связей C–S (285,4 эВ), C=O (288,0 эВ) и O–C=O (289,0 эВ). Это означает, что часть атомов углерода связана с кислородом.

Были проведены также исследования структуры образующихся слоев методом ИК-спектроскопии (рис. 4), из которых следует, что основным структурным элементом полученного полимера являются тиофеновые кольца. Это подтверждается наличием ряда полос поглощения, которые характерны для мономера [20]. Так, в спектрах полимера присутствует полоса поглощения  $3070\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям связи C–H в поло-

жении 3 и 4 по отношению к атому серы; полоса при  $875\text{ см}^{-1}$ , характерная для внеплоскостных деформационных колебаний связи C–H в тиофеновом кольце; полоса  $1420\text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям связи C=C тиофенового кольца; полоса при  $630\text{ см}^{-1}$ , характерная для внеплоскостных колебаний тиофенового кольца, а также слабая полоса при  $675\text{ см}^{-1}$ , указывающая на наличие в полимере связей C–S–C. Отсутствие в спектре ППТФ полосы поглощения при  $3100\text{ см}^{-1}$ , которая является характерной для мономера [20] и соответствует валентным колебаниям связи C–H в положении 2 и 5 по отношению к атому серы, указывает на замещение данных атомов водорода в полимере. В спектрах наблюдаются также полосы поглощения при  $1200$  и  $1050\text{ см}^{-1}$ , связанные с валентными колебаниями групп C–O и S–O соответственно, и поглощение при  $1720\text{ см}^{-1}$ , соответствующее валентным колебаниям связи C=O. Это указывает на то, что часть атомов серы и углерода находится в окисленном состоянии. По-видимому, они будут существовать в виде концевых функциональных групп. Иными словами, исследование структуры полимера, синтезированного в ВЧ-разряде тиофена, дает основание для предположения, что рост полимерной цепи осуществляется за счет взаимодействия анион-радикалов, возникающих путем отрыва протонов в положениях 2 и 5 под действием заряженных частиц и вакуумного УФ-излучения плазмы. Характерный фрагмент образующейся полимерной цепи при этом может быть представлен следующим образом:



Осаждение полимера на поверхности ПЭТФ ТМ путем полимеризации тиофена в разряде приводит, таким образом, к образованию композитных мембран, состоящих из двух слоев, один из которых характеризуется наличием на поверхности концевых карбоксильных групп, — это исходная полимерная матрица. Поверхность этого слоя имеет средний уровень гидрофильности: краевой угол смачивания ПЭТФ ТМ составляет  $65^\circ$ . рК для полиэтилентерефталата составляет 3,6–3,7 [21], т. е. в растворах KCl с  $\text{pH} = 6,0$  происходит диссоциация поверхностных COOH-групп, приводящая к появлению анионных звеньев на макромолекулах полимера. Наличие отрицательного заряда на сегментах макромолекул вызывает набухание поверхностного слоя мембраны и образование полиэлектролитного геля. Второй слой, синтезированный полимеризацией тиофена в плазме, как показывают проведенные исследования, имеет гидрофобный характер — для всех мембран со слоем ППТФ значения краевого угла смачивания примерно одинаковы и составляют в среднем  $86^\circ$ . Набухание этого слоя практически отсутствует. Контакт данных слоев, по-видимому, и вызывает появление асимметрии про-

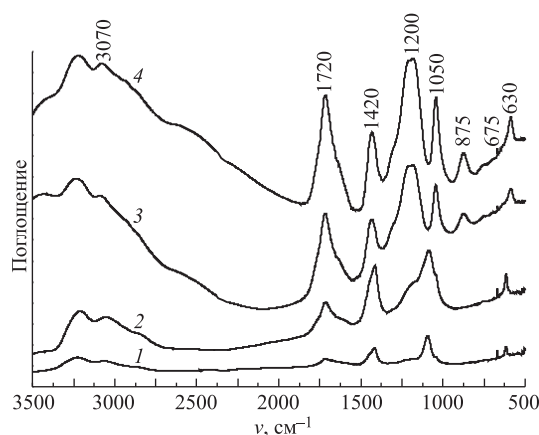


Рис. 4. ИК-спектры образцов полимеров, полученных полимеризацией тиафена в плазме в течение 1 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 мин (4)

водимости композитной мембраны в растворе электролита при протекании постоянного электрического тока. Следует, однако, отметить, что появление асимметрии проводимости у композитных мембран со слоем ППТф наблюдается лишь в том случае, когда на поверхности исходной ТМ происходит образование полупроницаемого слоя полимера, перекрывающего поры. Так, при обработке мембраны в плазме в течение 1 мин толщина осажденного слоя ППТф мала (всего 100 нм) и закрытия пор не происходит (рис. 2, б) и, как следствие этого, асимметрии проводимости в растворе электролитов не возникает. Напротив, при обработке мембраны в плазме в течение 5–15 мин на ее поверхности образуется полупроницаемый слой полимера, который закрывает поры. Для мембран этого типа наблюдается асимметрия проводимости. Величина тока при этом существенно зависит от толщины осажденного слоя полимера (рис. 1), что можно объяснить значительным снижением эффективного диаметра пор при более длительной обработке в плазме.

Появление асимметрии проводимости у модифицированных мембран с полупроницаемым слоем ППТф на поверхности может быть обусловлено в первую очередь различием сопротивления системы при изменении направления тока. Так, при наложении обратного смещающего напряжения, когда слой ППТф мембраны обращен к аноду (рис. 5, а), наблюдается значительное снижение ее сопротивления. Этот эффект связан с уменьшением рН раствора у поверхности данного слоя вследствие возникновения градиента концентрации ионов  $H^+$  и протонированием атомов серы. Образование положительного заряда на сегментах макромолекул ППТф приводит к существенному набуханию этого слоя, способствующему переносу тока. При наложении прямого

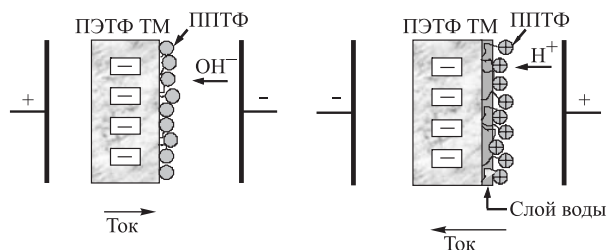


Рис. 5. ПЭТФ ТМ со слоем ППТф при наложении постоянного тока при наложении прямого (а) и обратного (б) тока

смещающего напряжения у поверхности слоя ППТф композитной мембраны происходит повышение концентрации гидроксильных ионов (рис. 5, б). Протонирования атомов серы в этом случае не происходит, и отсутствие заряда на сегментах макромолекул полимера ведет к дегидратации слоя и, как следствие, к его коллапсу. Это обуславливает возрастание сопротивления системы и, соответственно, снижение тока. Нельзя также исключать того факта, что в процессе обработки в плазме исходной ПЭТФ ТМ, имеющей цилиндрические поры, по мере осаждения слоя ППТф на ее поверхности происходит изменение геометрии пор. Проведенные исследования показывают, что поры приобретают асимметричную (коническую) форму, при этом диаметр пор на необработанной стороне мембраны не изменяется. На стороне, подвергнутой воздействию плазмы, происходит его существенное уменьшение, величина которого зависит от длительности обработки. Для ПЭТФ ТМ с конической формой пор эффект асимметрии проводимости известен и достаточно подробно описан в ряде публикаций [22–24]. Согласно результатам этих исследований асимметрия проводимости обусловлена не только геометрией пор, но и наличием гелевой фазы в узкой части пор, образующейся в результате набухания поверхностного слоя мембраны.

В нашем случае нельзя также исключать влияния изменения геометрии пор мембран на их электрохимические свойства. Другими словами, возникающий эффект асимметрии проводимости ПЭТФ ТМ с полупроницаемым слоем ППТф на ее поверхности может быть обусловлен как контактом двух слоев с различными по природе функциональными группами, так и изменением геометрии пор. Модификация ПЭТФ ТМ в плазме тиофена, таким образом, приводит к созданию композитных мембран, состоящих из двух слоев и обладающих асимметрией проводимости — выпрямляющим эффектом. Величина этого эффекта может быть охарактеризована коэффициентом выпрямления ( $k_r$ ), который рассчитывается как отношение величин токов в двух взаимно противоположных направлениях при потенциале 1 В. Проведенные исследования показывают, что  $k_r$  для мембран со слоем ППТф зависит от concentra-

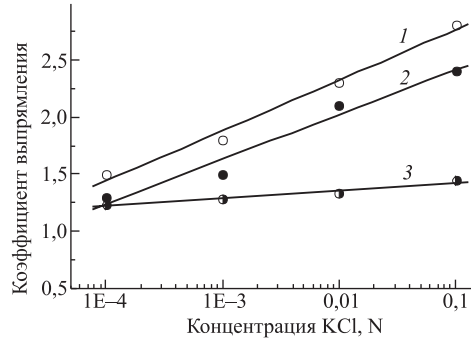
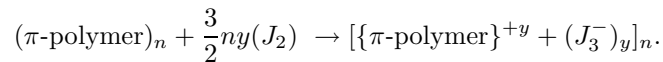


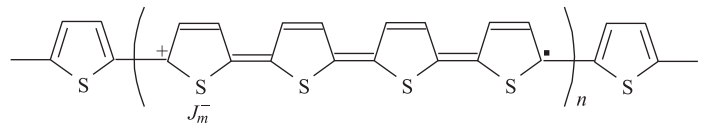
Рис. 6. Зависимость коэффициента выпрямления от концентрации раствора KCl для мембраны, обработанной в плазме тиофена в течение 5 мин (1) и выдержанной после обработки в парах йода в течение 10 (2) и 30 мин (3)

ции электролита, и эта зависимость носит линейный характер от логарифма концентрации электролита (рис. 6, кривая 1).

Выдержка модифицированных в плазме тиофена ПЭТФ ТМ в парах йода приводит к его диффузии в поверхностные слои мембраны. Методом ЭСХА было обнаружено присутствие атомов йода на поверхности мембран, их концентрация изменялась в зависимости от времени выдержки. Известно, что введение в политиофен (ПТФ) молекул йода, обладающих высоким сродством к электрону, приводит к переносу электрона от атома серы макромолекулы на йод с образованием катион-радикала, характеризующегося наличием локализованной дырки, и отрицательно заряженного контриона, содержащего полиионы йода различных типов  $J_3^-$ ,  $J_5^-$  и т.п. [25]. Механизм процесса окисления может быть представлен следующей схемой [10]:

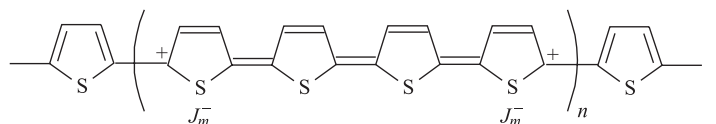


В результате делокализации заряда катион-радикала по фрагменту полимерной цепи возникает сопряженная система  $\pi$ -связей, которая называется поляроном [26]. ПТФ в таком состоянии находится в частично окисленной форме:



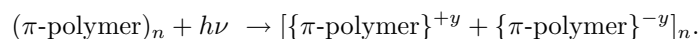
Противоионы йода, поддерживающие общую электронейтральность такой системы, равномерно распределены по структуре полимерного фраг-

мента. Степень окисления ПТф при этом будет зависеть от концентрации йода. При увеличении степени окисления возможно образование биполяронов [26]. В этом состоянии ПТф будет находиться в полностью окисленной форме:



По-видимому, в нашем случае при введении йода в ПЭТФ ТМ со слоем ППТф на макромолекулах последнего происходит образование положительно заряженных звеньев, концентрация которых будет зависеть от времени обработки мембран парами йода. Поверхность этого слоя в результате становится гидрофильной. Наличие положительно заряженных звеньев на макромолекулах слоя ППТф ведет к созданию типичной биполярной мембраны, состоящей из двух слоев с антиполярной проводимостью и имеющей высокое сопротивление при наложении обратного смещающего напряжения. Действительно, если исходная полимерная матрица характеризуется наличием на поверхности катионообменных (карбоксильных) групп, то в слое ППТф после окисления иодом будут присутствовать анионоактивные (серосодержащие) группы. Однако экспериментальные данные показывают, что образование БМ происходит лишь при значительной концентрации положительно заряженных звеньев. Так, при слабых концентрациях йода (обработка в течение 10 мин) тип асимметрии проводимости мембраны не изменяется. В этом случае наблюдается повышение тока при наложении прямого смещающего напряжения, но оно невелико, а коэффициент выпрямления при этом понижается (рис. 6). При увеличении длительности выдержки в парах йода до 20 мин повышение тока при наложении прямого смещающего напряжения более существенно и, как результат, асимметрия проводимости исчезает. При высоких уровнях окисления (обработка в течение 30 мин) происходит дальнейший рост тока при наложении прямого смещающего напряжения, что и приводит к созданию биполярной мембраны. Тип асимметрии проводимости мембраны при этом изменяется. Во всех случаях величина коэффициента выпрямления, так же как и для ПЭТФ ТМ со слоем ППТф без допирования, линейно зависит от логарифма концентрации электролита (рис. 6, кривые 2 и 3).

Воздействие УФ-излучения на электропроводящие полимеры, в частности политиофен, приводит к созданию электронно-дырочной пары — катион-радикала (дырки) и анион-радикала, характеризующегося наличием избыточного электрона, которые расположены по соседству [10]:



Часть сегментов макромолекул политиофена при этом будет находиться в окисленном состоянии, а часть в восстановленном. В таком состоянии протонирования атомов серы в растворе не происходит, и, как следствие этого, проводимость мембраны со слоем ППТф в результате УФ-облучения при наложении обратного смещающего напряжения понижается и асимметрия проводимости исчезает. Варьирование степени окисления ППТф, таким образом, приводит к изменению электрохимических свойств модифицированных в плазме мембран.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя полученные результаты, можно заключить, что если проводимость исходной ПЭТФ ТМ в растворах электролита не зависит от направления тока, то осаждение полимера на ее поверхности с помощью полимеризации тиофена в ВЧ-разряде в случае образования полупроницаемого слоя приводит к созданию композитных мембран, обладающих в растворах электролитов асимметрией проводимости — выпрямляющим эффектом. Это обусловлено наличием в мембранах двух слоев с различными по природе функциональными группами, а также изменением геометрии пор. Химическое допирование йодом или фотоокисление образовавшегося в плазме слоя полимера вызывает возрастание плотности положительного заряда на макромолекулах ППТф, что приводит к изменению электрохимических свойств обработанных в плазме мембран. Это дает возможность получать большой ассортимент полимерных композитных мембран с асимметрией проводимости. Мембраны подобного типа могут быть использованы при создании химических и биохимических сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-90878).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ковальчук В. И. // Химия и технология воды. 1993. Т. 15. № 7–8. С. 483.
2. Tanioka A., Shimizu K., Miyasaka K., Zimmer H. J., Minoura N. // Polymer. 1996. V. 37, № 10. P. 1883.
3. Zhili X., Haifeng G., Mengping Q., Ye Y., Guoxiong W., Baokang C. // Radiat. Phys. Chem. 1993. V. 42, № 4–6. P. 963.
4. Fu R., Xu T., Yang W., Pan Z. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. P. 572.
5. Yokoyama Y., Tanioka A. Miyasaka K. // J. Membr. Sci. 1989. V. 43. P. 165.
6. Hsueh Ch.-L., Peng Yu-J., Wang Ch.-Ch., Chen Ch.-Y. // J. Membr. Sci. 2003. V. 219. P. 1.

7. *Апель П. Ю., Кравец Л. И.* // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 2. С. 138.
8. *Feast W. J., Tsibouklis J., Pouwer K. L., Groenendaal L., Weijer E. W.* // Polymer. 1996. V. 37, № 22. P. 5017.
9. *Криничный В. И.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 2. С. 205.
10. *Heeger A. J.* // Rev. Mod. Phys. 2001. V. 73, № 3. P. 681.
11. *Флеров Г. Н.* // Вестник АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
12. *Lazea A., Kravets L. I., Dmitriev S. N., Dinescu G.* // Romanian Reports in Physics. 2005. V. 57, № 3. P. 396.
13. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. Пер. с англ. под ред. Ямпольского Ю.П., Дубяги В.П. М.: Мир, 1999. 513 с.
14. *Овчинников В. В., Селезнев В. Д.* // Измерит. техника. 1989. № 3. С. 12.
15. *Безуглый В. Д., Алексеева Т. А.* Электрохимия полимеров. Харьков: Изд. «Основа», 1990. 184 с.
16. *Rabek J. F.* Experimental Methods in Polymer Chemistry. New York: Wiley, 1980. 888 p.
17. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд. иностр. литер., 1963. 590 с.
18. *Ясуда Х.* Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 с.
19. *Streitwieser A., Clayton H.* Introduction to organic chemistry. New York: Macmillan, 1985. 1197 p.
20. *Silverstein M. S., Visoly-Fisher I.* // Polymer. 2002. V. 43. P. 11.
21. *Borner P. Ju., Jacobasch H. J.* // Proc. of Symp. Elektrokinetische Erscheinungen. Dresden, 1985. S. 227.
22. *Apel P. Yu., Korchev Yu. E., Siwy Z., Spohr R., Yoshida M.* // Nucl. Instr. Meth. 2001. V. 184B. P. 337.
23. *Woermann D.* // Nucl. Instr. Meth. 2002. V. 194B. P. 458.
24. *Siwy Z., Apel P., Baur D., Dobrev D., Korchev Yu., Neumann R., Spohr R., Trautmann C., Voss K.* // Surface Science. 2003. V. 532. P. 1061.
25. *Марихин В. А., Новак И. И., Кулик В. Б., Мясникова Л. П., Радованова Е. И., Белов Г. П.* // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 6. С. 1137.
26. *Malinauskas A.* // Polymer. 2001. V. 42. P. 3957.

Получено 6 марта 2008 г.



Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 23.05.2008.

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

Усл. печ. л. 1,06. Уч.-изд. л. 1,28. Тираж 260 экз. Заказ № 56178.

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

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

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