

P18-2012-59

Л. И. Кравец *, А. Б. Гильман¹, М. Ю. Яблоков¹,
В. М. Елинсон², Б. Миту³, Г. Динеску³

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ,
МОДИФИЦИРОВАННОЙ В ПЛАЗМЕ
НЕПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ГАЗОВ

Направлено в журнал «Электрохимия»

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук, Москва

² «МАТИ» — Российский государственный технологический университет им. К. Э. Циолковского, Москва

³ Национальный институт лазерной, плазменной и радиационной физики, Магуреле, Бухарест

* E-mail: kravets@lnr.jinr.ru

Кравец Л. И. и др.

P18-2012-59

Исследование поверхностных и электрохимических свойств полипропиленовой трековой мембраны, модифицированной в плазме неполимеризующихся газов

Исследованы поверхностные и электрохимические свойства полипропиленовой трековой мембраны, обработанной в плазме азота, воздуха и кислорода. Изучено влияние состава плазмообразующего газа на морфологию ее поверхности. Установлено, что микрорельеф поверхности мембран, образующихся в процессе газоразрядного травления, изменяется. Кроме того, воздействие плазмы неполимеризующихся газов, вызывая окисление поверхностного слоя мембраны, приводит к образованию кислородсодержащих функциональных, в основном карбонильных и карбоксильных, групп. Показано, что увеличение шероховатости поверхности мембраны и ее гидрофилизация обуславливают улучшение смачиваемости. Наличие полярных групп в поверхностном слое мембран также вызывает изменение их гидродинамических и электрохимических свойств — водопроницаемость и электрическая проводимость модифицированных мембран повышаются.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2012

Kravets L. I. et al.

P18-2012-59

Research on the Surface and Electrochemical Properties of Polypropylene Track Membrane Modified by Non-Polymerizing Gas Plasma

Surface and electrochemical properties of polypropylene track membrane treated by plasma of nitrogen, air as well as oxygen have been investigated. The influence of the plasma-forming gas composition on the morphology of its surface is studied. It has been found that the micro-relief of the surface of the membranes formed during the gas-discharge etching changes. The effect of the non-polymerizing gas plasma, besides causing oxidation of the membrane surface layer, leads to formation of oxygen-containing functional, basically carbonyl and carboxyl, groups. It is shown that increase in the roughness of the membrane surface and its hydrophilization cause improvement of wettability. In addition, the presence of polar groups in the surface layer of the membranes causes change of their hydrodynamic and electrochemical properties — the water permeability and electric conductivity of the modified membranes raise.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2012

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве случаев для придания полимерным материалам большей полярности проводят процесс гидрофилизации поверхности. Гидрофилизация означает устойчивое значительное повышение полярности, которое достигается радикальным вмешательством в природу поверхностного слоя полимера. Химический состав поверхностных макромолекул при этом существенно изменяется. Существуют различные методы гидрофилизации полимерных материалов на основе физических и химических воздействий [1, 2]. К наиболее часто используемым методам относят обработку полимеров травящими растворами или парами реагентов, тепловую (в частности, лазерохимическую) обработку, обработку в плазме или пламенем. Одним из наиболее простых и часто используемых методов гидрофилизации поверхности является обработка химическими реагентами. Травление полимеров обычно приводит к образованию тонкого поверхностного модифицированного слоя с большим числом функциональных групп [1]. При проведении процесса гидрофилизации для каждого полимера подбирают соответствующий травящий раствор и оптимальные условия травления. Для травления полипропилена, например, используют различные растворы смесей хромовой и серной кислот [3], а также концентрированную азотную кислоту или растворы, содержащие персульфаты [4]. Обработка полимерных материалов с помощью повышенных температур используется как для гидрофилизации поверхности изделий, так и для модификации их объема. При гидрофилизации поверхности полимеров путем воздействия высоких температур одновременно используют и воздействие других факторов: химически активных растворов, различных частиц, облучения [2].

Одним из методов модификации поверхности полимерных материалов является метод радиационной прививочной полимеризации (РПП), который основан на генерировании активных центров радикальной и ионной природы под действием ионизирующего излучения с последующей прививкой разнообразных полимеров из газовой фазы или из растворов мономеров [5]. РПП в основном осуществляется двумя методами. Один из них заключается в облучении полимеров в присутствии мономера — это метод прямой прививки. В другом способе прививка полимера происходит путем контакта предварительно облученного полимера с мономером. Наиболее распространенным

способом получения полимеров с модифицированной поверхностью является РПП по методу предоблучения с использованием низкоэнергетических ускорителей электронов. Этот метод применяют для модифицирования широкого круга промышленных полимеров: полиолефинов, фторсодержащих полимеров, полиамидов и др. Недостатком РПП является необходимость использования дорогостоящих источников ионизирующих излучений.

Из физических методов воздействия для гидрофилизации поверхности полимеров наиболее широкое применение получил метод обработки в плазме [6], преимуществом которого является изменение незначительного по величине поверхностного слоя материала благодаря малой глубине проникновения активных частиц плазмы в его объем. Основная масса полимера при этом не изменяется, что чрезвычайно важно с точки зрения сохранения механических и физико-химических свойств модифицируемых материалов. В связи с этим в ряде работ, опубликованных в последнее время, с целью модификации свойств проведено исследование влияния плазмы на полимерные мембраны [7–9], в том числе трековые [10–13]. Результаты исследований показывают, что воздействие низкотемпературной плазмы как неполимеризующихся, так и полимеризующихся в условиях разряда газов на различные по своей природе мембраны приводит к изменению целого ряда свойств: адсорбционных, селективных, а также транспортных [14, 15]. Изучение данных процессов в зависимости от параметров разряда и состава плазмообразующего газа с целью улучшения поверхностных свойств мембран диктуется практическими и научными задачами. В связи с этим представляет большой интерес исследование процесса гидрофилизации поверхности полипропиленовых трековых мембран (ПП ТМ), имеющих гидрофобные свойства, что сдерживает их использование в процессах микрофльтрации водных растворов.

Цель настоящего исследования состояла в изучении поверхностных и электрохимических свойств ПП ТМ, модифицированной в плазме неполимеризующихся газов, а также в попытке определения количественной зависимости между концентрацией полярных функциональных групп в поверхностном слое мембран и их электрохимическими свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали полипропиленовую трековую мембрану с эффективным диаметром пор 0,25 мкм, изготовленную на основе ПП-пленки Torayfan T2372 производства фирмы «Тогау» (Япония) с номинальной толщиной 10,0 мкм. По данным изготовителя, пленка имеет двухосную ориентацию и состоит из изотактического полимера. Плотность материала пленки составляет 0,92 г/см³, что соответствует степени кристалличности 80 %. Для получения мембраны ПП-пленку облучали ускоренными на циклотроне ионами

ксенона (с энергией ~ 1 МэВ/нуклон). Флюенс ионов составлял 10^8 см $^{-2}$. Химическое травление облученной пленки для получения сквозных пор проводили при температуре 80 °С в водном растворе хромного ангидрида с концентрацией 1000 г/л, методика травления подробно описана в [16].

Обработку мембраны в плазме осуществляли на плазмохимической установке в ВЧ-разряде (13,56 МГц) при давлении газа 22,5 Па и мощности разряда 400 Вт в динамическом режиме. Перед подачей плазмообразующего газа камеру предварительно вакуумировали до остаточного давления 10^{-2} Па. Образцы мембраны размерами 10 × 10 см, закрепленные на плоском держателе, размещали в вакуумной камере установки в зоне плазмы. Воздействию плазмы попеременно подвергали обе стороны мембраны. Общая длительность воздействия плазмы составляла 3 мин. В качестве плазмообразующего газа использовали азот, воздух и кислород. Схема плазмохимической установки и методика обработки подробно описаны в работе [10].

Характеристики исходной и модифицированных в плазме мембран определяли при помощи ряда взаимодополняющих методик. Изменение толщины мембран регистрировали с помощью электронного измерителя толщины «Tesa Uni» (Австрия); точность измерений составляла $\pm 0,1$ мкм. Газопроницаемость мембран (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при заданном перепаде давления с помощью поплавкового расходомера. На основании полученных значений, используя формулу Хагена–Пуазейля [17], рассчитывали эффективный диаметр пор. Проницаемость для воды измеряли при заданном перепаде давления на образцах площадью 254 мм 2 (использовали предварительно очищенную фильтрацией дистиллированную воду). Топографию поверхности мембран изучали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Park System, XE100 model. Измерения выполняли в динамическом режиме в трехмерном изображении. Поле сканирования для каждого образца составляло 10 × 10 мкм. Основным определяемым параметром являлась шероховатость поверхности (среднеквадратичное отклонение профиля поверхности R_q , рассчитываемое по всем точкам скана). Для каждого образца были получены сканы поверхности в пяти различных точках, после чего значение величины R_q усреднялось. Величину краевого угла смачивания определяли с помощью горизонтального микроскопа, снабженного гониометром, по методике [17]. Для измерений использовали бидистиллированную воду, точность измерений составляла $\pm 1^\circ$. Исследование химической структуры поверхности мембран проводили методами рентгенофотоэлектронной (РФЭС) и фурье-ИК-спектроскопии. Спектры РФЭС получали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре «Riber SIA-100» с анализатором MAC-2 (MgK α , 100 Вт). Положение пиков (энергии связи) калибровали по стандартному пику C $_{1s}$ (284,6 эВ) [18]. ИК-спектры регистрировали с помощью фурье-ИК-спектрометра «Bruker Equinox 50S» с приставкой MIRacle $^{\text{TM}}$ (Single Reflection Horizontal ATR) с кристаллом ZnSe в области 400–4000 см $^{-1}$ со

100-кратным накоплением при шаге сканирования 2 см^{-1} . Отнесение полос поглощения проводили согласно [19].

Исследование электрохимических свойств мембран проводили методами вольтамперометрии [20] и импедансной спектроскопии [21]. Измерение вольтамперных характеристик проводили на постоянном токе в диапазоне от -1 до $+1$ В при помощи потенциостата «Elins P-8S» (ООО «Элинс», Россия), управляемого компьютером. Скорость сканирования составляла 50 мВ/с . Измерение проводимости мембран осуществляли с помощью импедансметра Z-3000X (ООО «Элинс», Россия) в диапазоне частот $10 \text{ Гц} - 3 \text{ МГц}$ с амплитудой сигнала 20 мВ при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Для обработки результатов измерения импеданса использовали программу ZView2. Для измерений вольтамперных характеристик и спектров импеданса применяли двухкамерную ячейку с хлорсеребряными электродами, содержащую водный раствор хлористого калия одинаковой концентрации (10^{-2} моль/л) справа и слева от мембраны. Объем каждой камеры составлял $2,5 \text{ мл}$, рабочая площадь мембраны — $0,5 \text{ см}^2$, электроды были погружены в раствор электролита каждой из камер на расстоянии 7 мм от поверхности мембраны. Для подавления электродной поляризации использовали электроды с большой поверхностью ($\sim 3 \text{ см}^2$), для чего серебряная проволока длиной $12,5 \text{ см}$ с диаметром $0,7 \text{ мм}$ была смотана в спираль. До начала измерений мембраны выдерживали в растворе электролита в течение 30 мин .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики мембран после воздействия плазмы исследуемых газов приведены в табл. 1. Анализ экспериментальных данных показывает, что при обработке ПП ТМ в плазме неполимеризующихся газов происходит травление поверхностного слоя мембраны, сопровождающееся уменьшением ее толщины и увеличением эффективного диаметра пор. Результат газоразрядного травления пор мембраны иллюстрирует рис. 1, на котором пред-

Таблица 1. Изменение характеристик ПП ТМ, модифицированной в плазме

Плазмо-образующий газ	Толщина, мкм	Газопроницаемость при $\Delta P = 10^4 \text{ Па}$, мл/мин · см ²	Эффективный диаметр пор, нм	Пористость, %	Краевой угол смачивания, °	Поток воды при $\Delta P = 4,5 \cdot 10^4 \text{ Па}$, мл/мин · см ²	
						Эксперимент	Расчет
—	10,0	130	250	4,9	120	0	2,6
Азот	9,9	185	265	5,5	75	2,2	3,3
Воздух	9,8	270	300	7,1	65	3,6	5,4
Кислород	9,7	600	375	11,0	60	9,1	13,4

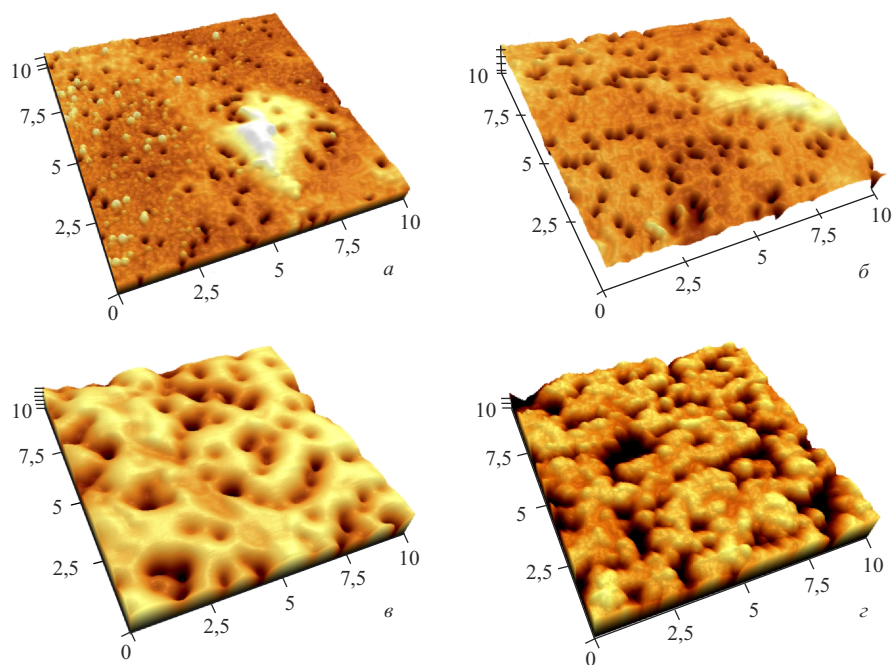


Рис. 1. Трехмерное АСМ-изображение поверхности исходной ПП ТМ (а) и мембран, модифицированных в плазме азота (б), воздуха (в) и кислорода (г). Площадь сканирования 10×10 мкм

ставлены микрофотографии трехмерного изображения поверхностей исходной ПП ТМ (а) и обработанных в плазме мембран (б–г), полученных с помощью АСМ. Видно, что диаметр пор на поверхности модифицированных мембран выше в сравнении с контрольным образцом. Как показывают проведенные эксперименты, скорость травления поверхностного слоя пор зависит от состава плазмообразующего газа. Травление в плазме в атмосфере воздуха и кислорода приводит к увеличению эффективного диаметра пор по сравнению с травлением в атмосфере азота на 13 и 42 % соответственно. Подобный эффект мы наблюдали ранее при воздействии плазмы воздуха на полиэтилентерефталатные трековые мембраны (ПЭТФ ТМ) [10, 11]. Следствием воздействия плазмы является, кроме того, изменение рельефа поверхности. Так, для исходной мембраны величина среднеквадратичного отклонения профиля поверхности равна $50,7 \pm 3,3$ нм. Обработка в плазме азота, вызывая незначительные морфологические изменения, приводит к снижению значения R_q до $42,7 \pm 2,3$ нм, т. е. в этом случае мы наблюдаем сглаживание структурных неоднородностей поверхности. Воздействие же плазмы воздуха и кисло-

рода вызывает значительные морфологические изменения поверхности мембраны. На полимерной поверхности появляются многочисленные кратеры — окисленно-деструктурированные области, возникновение которых объясняется различием скоростей травления аморфных и кристаллических областей полимера [6]. Поверхность мембран становится шероховатой. Оценка среднеквадратичного отклонения профиля поверхности в этом случае приводит к следующим результатам. Для модифицированной в плазме воздуха мембраны значение $R_q = 78,6 \pm 5,2$ нм после обработки в плазме кислорода R_q повышается до 196 ± 12 нм. Сравнение экспериментальных данных с результатами, полученными нами ранее при исследовании воздействия плазмы воздуха на ПЭТФ ТМ [22], показывает, что влияние плазмы на структурирование поверхностного слоя мембран из полипропилена менее выражено по сравнению с мембранами из ПЭТФ. Это связано, по-видимому, с большей степенью кристалличности данного полимера.

Исследование поверхностных свойств модифицированных мембран показывает, что при обработке в плазме наблюдается улучшение смачиваемости поверхности. Так, исходная мембрана характеризуется величиной краевого угла смачивания (Θ), равной 120° , для модифицированной в плазме азота мембраны значение $\Theta = 75^\circ$, в плазме воздуха — 65° , в плазме кислорода — 60° . Поскольку, по данным АСМ, при воздействии плазмы происходит увеличение шероховатости поверхности мембраны, то улучшение смачиваемости, по-видимому, связано с образованием на поверхности полярных функциональных групп. В противном случае мы наблюдали бы ухудшение смачиваемости для модифицированных мембран, так как развитие шероховатости гидрофобных полимеров способствует гидрофобизации поверхности [23]. Для выявления изменений химической структуры поверхностного слоя мембран, происходящих под воздействием плазмы, были проведены измерения спектров методом фурье-ИК-спектроскопии. ИК-спектры исходной ПП ТМ и обработанных в плазме мембран представлены на рис. 2. В ИК-спектре исходной мембраны наблюдаются четыре интенсивные полосы поглощения в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$: при 2950 и 2868 см^{-1} — относящиеся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи С–Н в группе CH_3 и при 2918 и 2839 см^{-1} — отвечающие асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи С–Н в группе CH_2 . В спектре также присутствуют две интенсивные полосы при 1456 и 1375 см^{-1} , которые относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям алифатических групп CH_3 и CH_2 и плоскостным деформационным колебаниям групп CH_3 соответственно. В спектре исходной мембраны присутствуют также слабые полосы поглощения в области $1200\text{--}750\text{ см}^{-1}$: полоса при 1167 см^{-1} , которая может быть отнесена к асимметричным валентным колебаниям связи С–С и плоскостным деформационным колебаниям групп CH_3 ; полоса поглощения при 997 см^{-1} , соответствующая плоскостным деформационным колебаниям групп CH_3 ; по-

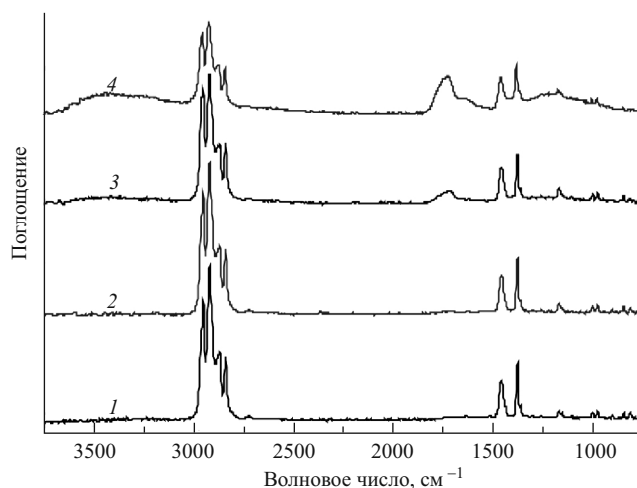


Рис. 2. Фурье-ИК-спектры исходной ПП ТМ (1) и мембран, модифицированных в плазме азота (2), воздуха (3) и кислорода (4)

лоса при 974 см^{-1} , относящаяся к асимметричным валентным колебаниям связи С–С и плоскостным деформационным колебаниям метильных групп; полоса поглощения при 901 см^{-1} , отвечающая симметричным валентным колебаниям связи С–С и плоскостным деформационным колебаниям алифатических групп CH_3 ; полосы при 844 и 810 см^{-1} , относящиеся к плоскостным деформационным колебаниям алифатических групп CH_2 . В спектре исходной мембраны присутствуют также слабые полосы поглощения при 1647 и 2745 см^{-1} , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям О–Н в спиртах и карбоновых кислотах соответственно. Наличие данных полос указывает на то, что часть макромолекул на поверхности полимера находится в окисленном состоянии.

Из рис. 2 видно, что заметных различий между спектрами исходной мембраны (1) и мембраны, обработанной в плазме азота (2), практически нет. В спектре мембраны, модифицированной в плазме азота, наблюдается лишь незначительно повышенное поглощение при 1720 см^{-1} , отвечающее валентным колебаниям карбонильной группы. Это свидетельствует об увеличении содержания кислорода в поверхностном слое мембраны. В то же время различия в спектрах исходной мембраны и мембран, обработанных в плазме воздуха (3) и кислорода (4), более существенны. Так, интенсивность полос поглощения при 1647 и 1720 см^{-1} возрастает, что указывает на значительное повышение содержания кислорода в поверхностном слое мембран. Кроме того, в спектрах мембран после обработки в плазме воздуха и особенно ки-

слорода появляется широкая полоса поглощения в области 3650–3300 см⁻¹, характерная для адсорбированной воды [19], что указывает на значительную гидрофилизацию поверхности. Следует заметить, что в этой же области находится полоса поглощения, связанная с валентными колебаниями связи N–H в первичных амидах. Полоса поглощения при 1647 см⁻¹ может быть также отнесена к валентным колебаниям связи C=C, что свидетельствует об увеличении ненасыщенности в поверхностном слое мембран. В спектре мембраны, модифицированной в плазме кислорода, присутствует также широкая полоса поглощения в области 1300–1100 см⁻¹, появляющаяся вследствие образования кислородсодержащих групп, таких как C–O–C (1250 и 1160 см⁻¹) и CH₃C(O)–OR (1240 и 1020 см⁻¹). Исследование химической структуры модифицированных в плазме ПП ТМ методом фурье-ИК-спектроскопии, таким образом, показывает, что воздействие плазмы неполимеризующихся газов вызывает окисление поверхностного слоя мембраны и образование кислородсодержащих функциональных групп.

Для получения более детальной информации о составе функциональных групп на поверхности модифицированных мембран были проведены измерения спектров РФЭС. Известно, что ПП представляет собой высокомолекулярный предельный углеводород. Однако анализ спектров поверхностного слоя как модифицированных ПП ТМ, так и исходной мембраны показывает присутствие пиков, связанных с атомами углерода, кислорода и незначительным содержанием азота. На поверхности исходной мембраны регистрируются также атомы хрома (табл. 2). Наличие атомов кислорода в составе исходной мембраны обусловлено, по-видимому, химическим окислением поверхностного слоя полимера, связанного с использованием в процессе ее изготовления в качестве травителя сильного окислителя — растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома [16]. Присутствие атомов хрома также связано с химическим травлением, приводящим к хемосорбции соединений хрома на поверхности мембраны [3, 4]. Наличие атомов азота на поверхности исходной мембраны обусловлено, по-видимому, наполнителями, входящими в состав полимерной пленки. Незначительное увеличение относительного содержания азота на поверхности мембран, модифицированных в плазме азота и воздуха, указывает на его связывание с поверхностными макромолекулами,

Таблица 2. Данные РФЭС для исходной и модифицированных в плазме мембран

Плазмообразующий газ	Содержание атомов, ат.%				Соотношение атомов, %	
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	Cr _{2p}	O/C	N/C
—	93,2	5,7	0,8	0,3	6,1	0,85
Азот	87,0	12,1	0,9	—	13,9	1,00
Воздух	75,5	23,8	0,7	—	31,5	0,90
Кислород	71,3	28,1	0,6	—	39,4	0,85

происходящее в процессе обработки мембраны в плазме. Сравнительный анализ данных РФЭС также показывает, что модификация ПП ТМ в плазме неполимеризующихся газов ведет к увеличению содержания кислорода в составе поверхностного слоя мембран, особенно значительному при воздействии плазмы воздуха и кислорода (табл. 2). В то же время количество азота после обработки в плазме при замене плазмообразующего газа изменяется незначительно. Из этого можно заключить, что уменьшение краевого угла смачивания, наблюдаемое при воздействии плазмы неполимеризующихся газов, происходит главным образом вследствие образования кислородсодержащих функциональных групп на поверхности полимера. На поверхности модифицированных мембран, кроме того, не было найдено хрома, что может быть объяснено удалением его в процессе травления в плазме поверхностного слоя мембран.

Для установления природы функциональных групп на поверхности мембраны, образующихся при воздействии плазмы, были подробно исследованы спектры C_{1s} (рис. 3). Детальный анализ спектра исходной мембраны показы-

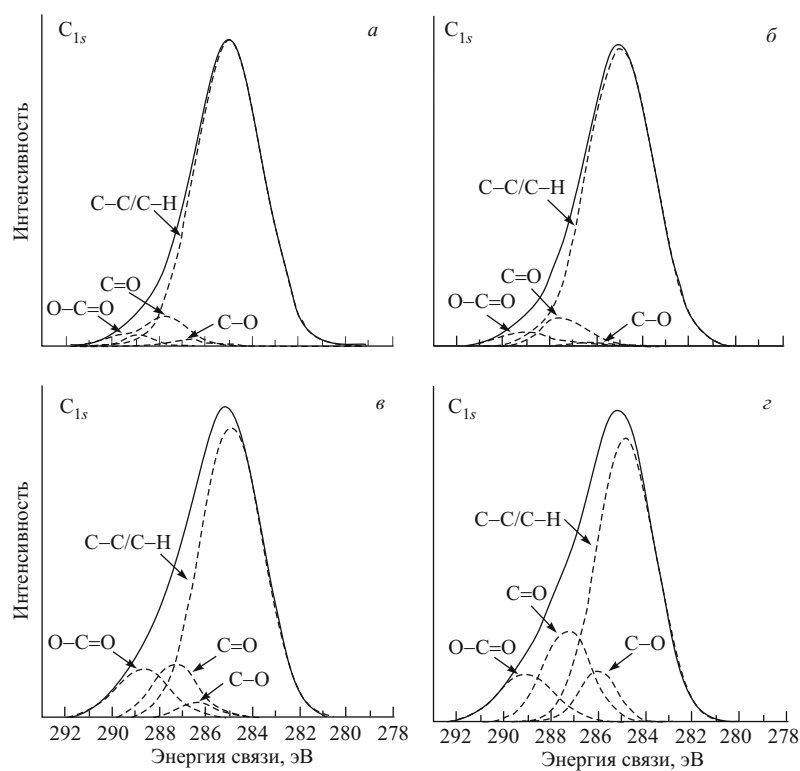


Рис. 3. Разложение пиков C_{1s} спектров РФЭС исходной ПП ТМ (а) и мембран, модифицированных в плазме азота (б), воздуха (в) и кислорода (г)

Таблица 3. Вид химических связей в поверхностном слое ПП ТМ

Плазмообразующий газ	Химические связи в поверхностном слое мембран, %			
	C–H/C–C 285,0 эВ	C–O 286,5 эВ	C=O 287,7 эВ	O–C=O 289,3 эВ
—	91,0	0,8	5,9	2,3
Азот	88,8	0,8	6,7	3,7
Воздух	76,9	2,3	9,9	10,9
Кислород	65,8	7,3	16,8	10,1

вайт, что он имеет сложный характер, связанный с присутствием в поверхностном слое связей C–C и C–N, концентрация которых составляет 91,0 % (285,0 эВ), и 9,0 % кислородсодержащих функциональных групп, из которых 0,8 % составляют группы C–O (286,5 эВ), 5,9 % карбонильные группы C=O (287,7 эВ) и 2,3 % карбоксильные группы O–C=O (289,3 эВ). Обработка в плазме азота приводит к незначительному окислению поверхностного слоя мембран, концентрация карбонильных и карбоксильных групп при этом возрастает до 6,7 и 3,7 % соответственно. В то же время концентрация групп C–O остается на прежнем уровне, а концентрация групп C–C и C–N уменьшается до 88,8 %. Воздействие плазмы воздуха и кислорода приводит к дополнительному окислению поверхностного слоя мембран. Концентрация кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое возрастает до 23,1 % при обработке в плазме воздуха и до 34,2 % — в плазме кислорода. Наиболее значительно при этом возрастает содержание карбонильных и карбоксильных групп (табл. 3). Вместе с тем воздействие плазмы воздуха и кислорода приводит к уменьшению концентрации групп C–C и C–N до 76,9 и 65,8 % соответственно. Следует отметить, что пики, отвечающие энергии связи 286,5 и 287,7 эВ, в спектрах C_{1s} мембран могут быть также связаны с наличием в поверхностном слое азотсодержащих групп C–N и –CONH– соответственно.

Исследование химической структуры поверхностного слоя модифицированных в плазме неполимеризующихся газов ПП ТМ методами РФЭС и фурье-ИК-спектроскопии приводит, таким образом, к следующему заключению. Воздействие плазмы исследуемых газов на полипропиленовую трековую мембрану вызывает окисление ее поверхностного слоя, что приводит к образованию кислородсодержащих функциональных групп, в основном карбонильных и карбоксильных. Подобные изменения в химической структуре поверхностного слоя мембран, толщина которого, по разным оценкам, составляет от 10 до 100 нм, особенно значительны при воздействии плазмы кислорода и связаны с процессами деструкции макромолекул на поверхности полимерной матрицы, которые происходят за счет сравнительно легкого отрыва атомов водорода от третичного атома углерода и последующего оки-

сления образовавшихся свободных углеводородных радикалов при взаимодействии с кислородом [24, 25]. При этом взаимодействие с кислородом может происходить как в процессе обработки в разряде, так и после вынесения модифицированных мембран на воздух [6]. Наиболее вероятным механизмом окисления поверхностного слоя мембран при обработке в плазме азота, по-видимому, следует считать именно постпроцесс.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что повышение смачиваемости модифицированных мембран происходит в результате увеличения шероховатости их поверхности и образования полярных функциональных групп. Для практических целей, однако, важно не только, чтобы величины Θ , характеризующие мембрану непосредственно после обработки в плазме, были минимальными, но и чтобы они мало изменялись в зависимости от времени хранения. Экспериментальные данные показывают, что смачиваемость ПП ТМ, достигнутая обработкой в плазме, несколько ухудшается при хранении образцов на воздухе (рис. 4). Это обусловлено релаксационными процессами, вызывающими переориентацию функциональных поверхностных групп в объем полимерной матрицы [26]. Тем не менее даже через пять месяцев после обработки в плазме поверхность мембран характеризуется величиной Θ , равной 75° , что на 30 % ниже, чем у исходной мембраны. Скорость переориентации функциональных поверхностных групп зависит от температуры. При повышении температуры данный процесс значительно ускоряется. Так, после термообработки при температуре 100°C в течение двух часов поверхность мембран вновь приобретает ярко выражен-

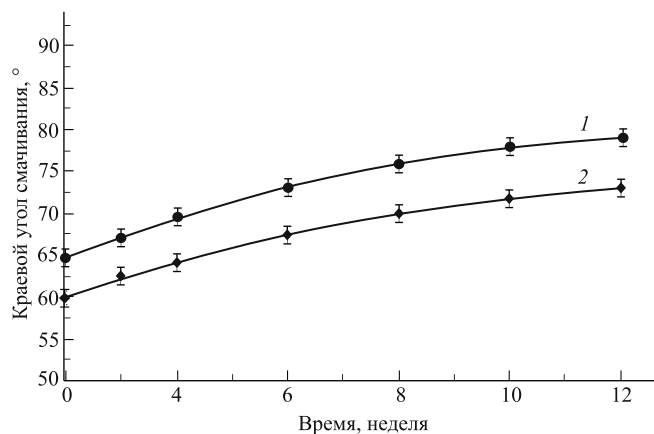


Рис. 4. Изменение краевого угла смачивания (по воде) в зависимости от времени хранения при комнатных условиях модифицированных в плазме воздуха (1) и азота (2) ПП ТМ

ные гидрофобные свойства — величина Θ составляет 120° . Поверхностный слой при этом, по-видимому, вновь содержит углеводородные сегменты, которые и обуславливают низкую смачиваемость. На основании полученных данных можно заключить, что обработка ПП ТМ в плазме неполимеризующихся газов вызывает увеличение конформационной подвижности сегментов макромолекул поверхностного слоя, что связано, вероятно, с изменением его надмолекулярной структуры за счет процессов деструкции.

Непосредственно измерить угол смачивания внутри пор мембран технически невозможно, но идентичные физико-химические свойства поверхности мембраны и пор (в процессе изготовления трековых мембран поверхность мембраны и пор подвергаются химическому травлению в одинаковых условиях, что обуславливает их одинаковую структуру и химические свойства) дают основание полагать, что поверхность пор в результате обработки в плазме приобретает те же свойства, что и поверхность мембраны. Другими словами, при обработке ПП ТМ в плазме неполимеризующихся газов на поверхности пор также образуется модифицированный слой с повышенной концентрацией карбонильных и карбоксильных групп. Изменение химической структуры поверхностного слоя пор модифицированных в плазме мембран влияет на их поведение в процессе фильтрации. Повышение смачиваемости поверхности способствует переносу молекул воды. Так, было найдено: исходная ПП ТМ не проницаема для воды при перепаде давления до 10^5 Па. Подобное поведение объясняется характерным для гидрофобных материалов отсутствием взаимодействий мембрана–вода, что приводит к более сильному межфазному поверхностному натяжению. Молекулы воды в этом случае образуют кластеры друг с другом [27], а не смачивают поверхность мембраны. Движение по каналам больших кластеров молекул воды более затруднено, чем движение отдельных молекул, поэтому проницаемость по воде гидрофобных мембран снижается, в данном случае до нуля. Повышение гидрофильности введением в поверхностный слой мембраны полярных групп, противодействуя тенденции молекул воды к связыванию, способствует переносу воды через мембрану. Экспериментальные данные показывают, что обработанные в плазме мембраны становятся водопроницаемыми (табл. 1). Следует отметить, что экспериментально найденные значения водопроницаемости для модифицированных мембран несколько отличаются от расчетных величин. Это, по-видимому, связано с тем, что гидрофилизация в порах проходит не на всю толщину мембраны. Несовпадение значений водопроницаемости для модифицированных мембран при этом обусловлено, главным образом, различием в эффективном диаметре их пор. Из приведенных данных видно, что использование в качестве плазмообразующего газа кислорода, который вызывает большее изменение пористости мембраны, существенно увеличивает ее производительность в процессе фильтрации.

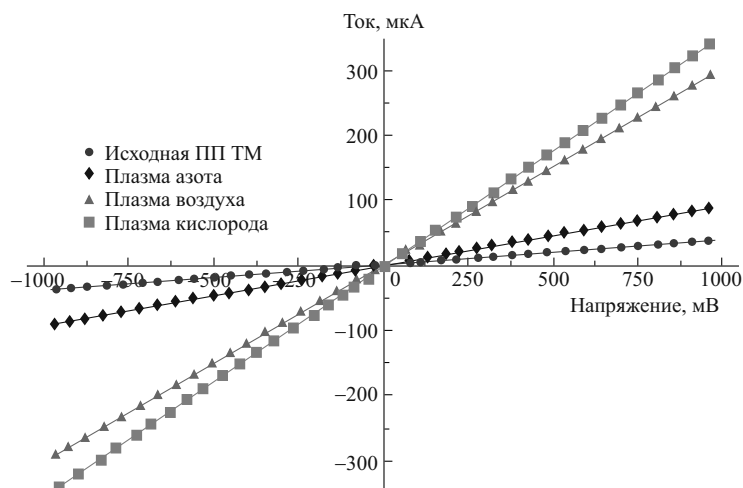


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики исходной и обработанных в плазме ПП ТМ в растворе KCl с концентрацией 10^{-2} моль/л

Хорошо известно, что электротранспортные свойства ионообменных мембран в первую очередь определяются свойствами полимерной матрицы: типом функциональных групп, концентрацией и однородностью их распределения [28]. Измерение вольт-амперных характеристик исследуемых мембран (рис. 5) показывает, что модифицированные мембраны обладают лучшей электропроводностью. Величина трансмембранного тока I_t при потенциале +1 В для исходной ПП ТМ составляет 40 мкА, тогда как для модифицированной в плазме азота мембраны эта величина вдвое выше. Для обработанной в плазме воздуха мембраны значение трансмембранного тока при потенциале +1 В равно 300 мкА, что более чем в 7 раз превышает I_t через исходную ПП ТМ. Модификация мембраны в плазме кислорода приводит к еще большему повышению трансмембранного тока: I_t при потенциале +1 В в этом случае равно 355 мкА, что в 9 раз превышает значение тока в исходной ПП ТМ. Повышение степени гидрофильности мембран, таким образом, приводит к увеличению их электропроводности, причем с ростом концентрации кислородсодержащих групп на поверхности модифицированных мембран, образующихся при окислении в плазме, их электропроводность возрастает (рис. 6). Лучшая корреляция линейной зависимости величины I_t от концентрации поверхностных функциональных групп наблюдается при учете лишь полярных групп (сумма карбонильных и карбоксильных групп). Это свидетельствует о том, что в процессах массопереноса через мембраны более значительную роль играют полярные группы, присутствующие на их поверхности.

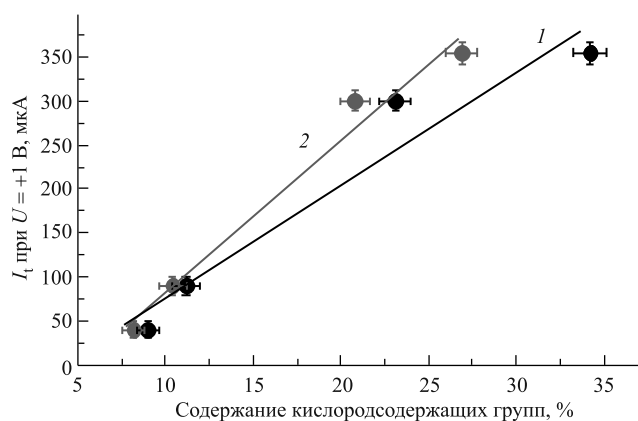


Рис. 6. Зависимость величины трансмембранного тока (I_t) от концентрации общего содержания кислородсодержащих функциональных групп (1) и суммы карбонильных и карбоксильных групп (2) в поверхностном слое мембран

Исследование процесса переноса ионов в мембранах, происходящего под действием электрического тока, было проведено методом электрохимической импедансной спектроскопии. Экспериментальные данные измерения частотных спектров для исследуемых мембран в растворе KCl с концентрацией 10^{-2} моль/л представлены в виде диаграмм Найквиста — зависимости мнимой составляющей импеданса от действительной (рис. 7). Можно видеть, что для модифицированных мембран наблюдается уменьшение сопротивления, особенно существенное при обработке в плазме воздуха и кислорода (рис. 7, б). Обработку полученных экспериментальных данных проводили с помощью модели, предложенной в работах [12, 13], согласно которой в процессе переноса ионов через мембрану (как исходную, так и модифицированную) можно выделить три составляющие. Во-первых, транспорт ионов в порах; во-вторых, перенос ионов через поверхность раздела мембрана/электролит и, в-третьих, перенос ионов через диффузионные слои, существующие вблизи поверхности мембраны. Перенос ионов через мембрану, происходящий под действием тока, таким образом, является смешанно-диффузионным, и результирующая скорость определяется транспортом ионов как через мембрану, так и через поверхность раздела мембрана/электролит, а также через диффузионные слои раствора вблизи поверхности мембраны. Эквивалентная схема замещения (рис. 7, в), моделирующая данный процесс, состоит из следующих элементов: R_s — омическое сопротивление электролита, R_p — сопротивление переноса ионов в порах, R_b — сопротивление переноса ионов через межфазную границу мембрана/электролит, C_{dl} — ем-

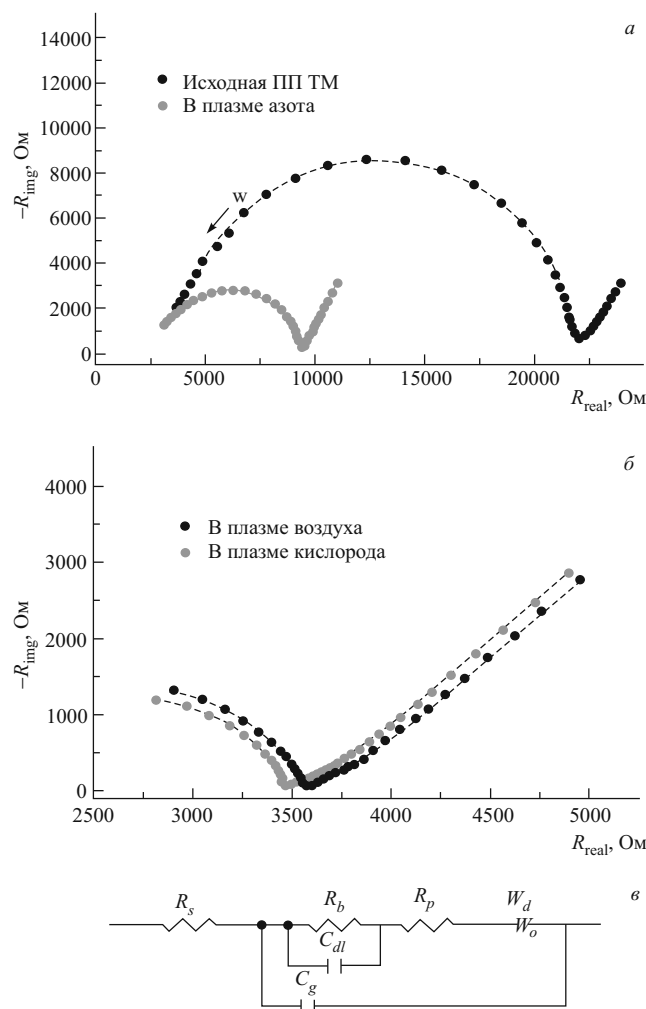


Рис. 7. Зависимость мнимой части импеданса от действительной для исходной и обработанной в плазме азота ПП ТМ (а) и мембран, обработанных в плазме воздуха и кислорода (б), в растворе КСl с концентрацией 10^{-2} моль/л; эквивалентная схема замещения (в). На рис. а и б символы соответствуют экспериментально найденным значениям сопротивлений, штриховая линия — величины, рассчитанные согласно эквивалентной схеме замещения

кость двойного слоя, возникающего на границе раздела мембрана/электролит, C_g — геометрическая емкость мембраны, W_d — элемент Варбурга конечной длины диффузии, импеданс которого описывается уравнением $R_{W_o} =$

Таблица 4. Изменение численных значений параметров эквивалентной схемы мембраны в процессе обработки в плазме

Элемент схемы	Исходная ПП ТМ	Плазмообразующий газ		
		Азот	Воздух	Кислород
R_s , Ом	1897	1824	1826	1883
R_p , Ом	2127	2051	1643	1485
R_b Ом	17914	5355	112,7	79,9
C_{dl} , нФ	0,14	0,37	1,09	1,38
$W_d - R$, Ом	177,4	185,8	199,6	192,3
$W_d - T$, 10^3 с	0,11	0,13	0,17	0,23
$W_d - P$	0,33	0,34	0,35	0,38
C_g , пФ	46,6	38,0	19,2	20,1

$Rc_{th} (jT\omega)^p / (jT\omega)^p$, где R — сопротивление массопереноса, T — характеристическое время диффузии, ω — частота, p — показатель степени, определяющий характер частотной зависимости, j — мнимая единица. Результаты расчета годографов мембран с помощью программы ZView2 приведены на рис. 7, а, б штриховой линией. Можно видеть, что полученные в экспериментах и построенные с использованием эквивалентной схемы годографы мембран хорошо совпадают, ошибка аппроксимации составила менее 3%. Следует заметить, что, поскольку левый полукруг зависимости годографа полностью не укладывается в исследуемый диапазон частот, величина омического сопротивления электролита определялась аппроксимацией годографа на бесконечную частоту. Расчетные параметры элементов электрической схемы для каждой из мембран приведены в табл. 4. Анализ данных показывает, что для модифицированных мембран наблюдается значительное уменьшение сопротивления переноса ионов через межфазную границу мембрана/электролит (R_b), особенно существенное при обработке мембраны в плазме воздуха и кислорода. То есть гидрофилизация поверхности исходной трековой мембраны из ПП, обусловленная образованием в поверхностном слое кислородсодержащих функциональных групп, способствует повышению ее проводимости. Причем с ростом концентрации функциональных групп на поверхности модифицированных мембран, наблюдаемым при замене плазмообразующего газа, их проводимость возрастает (рис. 8, а). Лучшая корреляция линейной зависимости проводимости через межфазную границу мембрана/электролит от концентрации поверхностных функциональных групп наблюдается при учете лишь полярных, в частности карбонильных и карбоксильных, групп. Повышение емкости двойного слоя C_{dl} на границе раздела мембрана/электролит объясняется увеличением концентрации карбоксильных групп на поверхности модифицированных мембран, приводящих к появлению в водном растворе в результате процесса диссоциации на макромолекулах полимерной матрицы

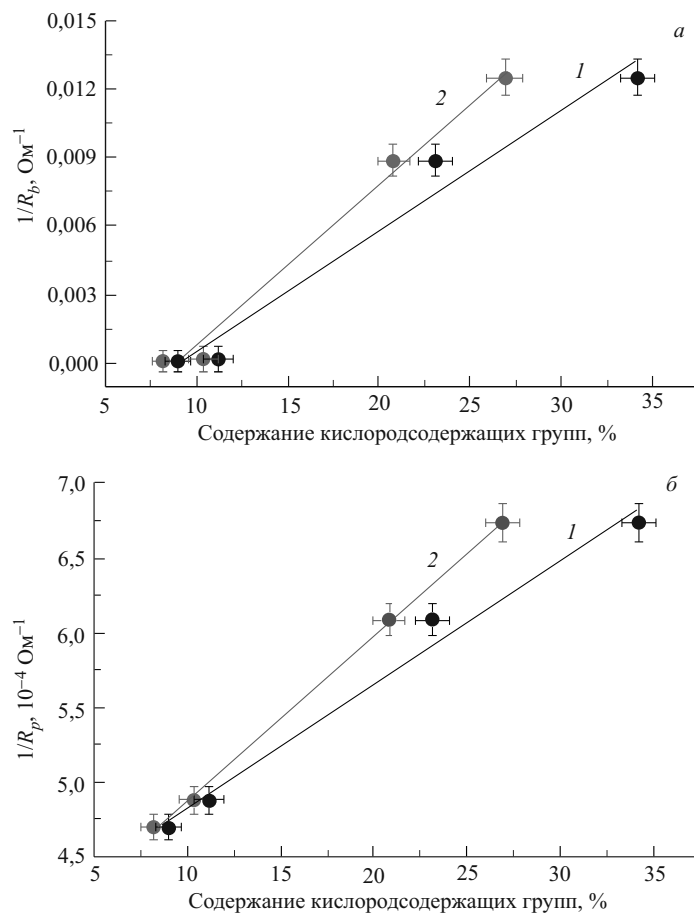


Рис. 8. Зависимость проводимости через межфазную границу мембрана/электролит $1/R_b$ (а) и проводимости пор $1/R_p$ (б) от концентрации общего содержания кислородсодержащих функциональных групп (1) и суммы карбонильных и карбоксильных групп (2) в поверхностном слое мембран

отрицательно заряженных сегментов. Очевидно, что эта величина находится в прямой зависимости от концентрации карбоксильных групп на поверхности мембран. Для модифицированных ПП ТМ также наблюдается уменьшение сопротивления переноса ионов в порах R_p , что, вероятно, связано с увеличением эффективного диаметра пор мембран и уменьшением их толщины. На величину проводимости пор также оказывает влияние степень их гидрофильности. Об этом свидетельствует возрастание величины $1/R_p$ при повышении концентрации поверхностных кислородсодержащих групп (рис. 8, б). Для мо-

дифицированных мембран наблюдается, кроме того, уменьшение геометрической емкости C_g . Таким образом, полученная с помощью импедансной спектроскопии информация указывает на существенное влияние поверхностных функциональных групп на процесс переноса ионов в мембранах. С ростом концентрации полярных групп на поверхности ПП ТМ, образующихся при модификации в плазме, их проводимость повышается.

ВЫВОДЫ

Суммируя полученные результаты, можно заключить следующее. При воздействии плазмы ВЧ-разряда в среде неполимеризующихся газов (азот, воздух и кислород) на ПП ТМ наблюдается травление поверхностного слоя мембраны, сопровождающееся уменьшением ее толщины и увеличением эффективного диаметра пор. В процессе газоразрядного травления происходят существенные изменения в структуре и химическом составе ее поверхностного слоя. Так, следствием воздействия плазмы является изменение рельефа поверхности — шероховатость поверхности мембран, образующихся в процессе газоразрядного травления в среде воздуха и кислорода, повышается. Кроме того, воздействие плазмы неполимеризующихся газов, вызывая окисление поверхностного слоя мембраны, приводит к образованию кислородсодержащих функциональных, в основном карбонильных и карбоксильных, групп. Подобные изменения в химической структуре поверхностного слоя мембраны, особенно значительные при воздействии плазмы кислорода, связаны с процессами деструкции макромолекул на поверхности полимера и последующего окисления образовавшихся свободных радикалов. Увеличение шероховатости поверхности мембраны и ее гидрофилизация обуславливают улучшение смачиваемости. Это способствует проникновению молекул воды в поры, в результате чего водопроницаемость обработанных в плазме мембран увеличивается. Повышение степени гидрофильности пор модифицированных мембран, связанное также с ростом концентрации полярных групп на их поверхности, приводит к увеличению электропроводности. Информация, полученная с помощью метода импедансной спектроскопии, указывает на существенное влияние поверхностных функциональных групп на процессы переноса ионов в мембранах. С ростом концентрации полярных групп на поверхности модифицированных в плазме ПП ТМ их электрическая проводимость возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назаров В. Г. Поверхностная модификация полимеров. М.: МГУП, 2008. 474 с.
2. Garbassi F., Morra M., Ochiello E. Polymer Surface: from Physics to Technology. N. Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1994. 594 p.

3. *Brewis D. M., Briggs D.* // *Polymer*. 1981. V. 22, No. 1. P. 7.
4. *Briggs D.* *Surface Analysis and Pretreatment of Plastic and Metals*. London and New Jersey, 1982. 268 p.
5. *Кабанов В. Я.* // *Успехи химии*. 1998. Т. 7, №9. С. 861.
6. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV / Под ред. В. Е. Фортова М.: Наука, 2000. 386 с.
7. *Yu H.-Y., He X.-Ch., Liu L.-Q., Gu J.-Sh., Wei X.-W.* // *Plasma Process. & Polym.* 2008. V. 5, No. 1. P. 84.
8. *Zhou J., Li W., Gu J.-Sh., Yu H.-Y.* // *Membr. Water Treat.* 2010. V. 1, No. 1. P. 83.
9. *Slepicka P., Vasina A., Kolska Z., Luxbacher T., Malinsky P., Mackova A., Svorcik V.* // *Nucl. Instrum. and Meth. B*. 2010. V. 268, No. 11–12. P. 2111.
10. *Dmitriev S. N., Kravets L. I., Sleptsov V. V.* // *Nucl. Instrum. and Meth. B*. 1998. V. 142, No. 1–2. P. 43.
11. *Kravets L. I., Dmitriev S. N., Sleptsov V. V., Elinson V. M.* // *Surf. Coat. Technol.* 2003. V. 174–175. P. 821.
12. *Кравец Л. И., Дмитриев С. Н., Алтынов В. А., Сатуду В., Миту Б., Динеску Г.* // *Электрохимия*. 2011. Т. 47, №4. С. 499.
13. *Кравец Л. И., Дмитриев С. Н., Горячева Т. А., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.* // *Мембраны и мембранные технологии*. 2011. Т. 1, №2. С. 126.
14. *Кравец Л. И., Дмитриев С. Н., Гильман А. Б.* // *Химия высоких энергий*. 2009. Т. 43, №3. С. 227.
15. *Bryjak M., Gancarz I., Smolinska K.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 161, No. 1–2. P. 2.
16. *Кравец Л. И., Дмитриев С. Н., Анель П. Ю.* // *Химия высоких энергий*. 1997. Т. 31, №2. С. 108.
17. *Мулдер М.* *Введение в мембранную технологию / Пер. с англ. под ред. Ямпольского Ю. П., Дубяги В. П.* М.: Мир, 1999. 513 с.
18. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov>.
19. *Купцов А. Х., Жижин Г. Н.* *Фурье-КР и фурье-ИК спектры полимеров*. М.: Физматлит, 2001. 582 с.
20. *Лукомский Ю. Я., Гамбург Ю. Д.* *Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Интеллект*, 2008. 423 с.
21. *Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б. С., Елкин В. В.* *Электрохимический импеданс*. М.: Наука, 1991. 336 с.
22. *Lazea A., Kravets L. I., Albu B., Ghica C., Dinescu G.* // *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200, No. 1–4. P. 529.
23. *Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М.* // *Успехи химии*. 2008. Т. 77, №7. С. 619.
24. *Bhat N. V., Uradhuay D. J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86, No. 4. P. 925.
25. *Шутов Д. А., Рыбкин В. В., Тутов В. А., Кувадина Е. В., Шикова Т. Г.* // *Химия высоких энергий*. 2004. Т. 38, №6. С. 461.

26. *Повстугар В. И., Кодолов В. И., Михайлова С. С.* Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. 190 с.
27. Вода в полимерах / Под ред. С. М. Роуланда. М.: Мир, 1984. 555 с.
28. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.

Получено 24 мая 2012 г.

Редактор *Е. В. Калининкова*

Подписано в печать 14.08.2012.

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

Усл. печ. л. 1,44. Уч.-изд. л. 1,73. Тираж 225 экз. Заказ № 57734.

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

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/