

P18-2001-46

С.Н.Дмитриев, Л.И.Кравец, В.В.Слепцов\*,  
В.М.Елинсон\*, В.В.Потрясай\*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОПРОНИЦАЕМОСТИ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ПЛАЗМЕ  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ТРЕКОВЫХ  
МЕМБРАН

Направлено в «Коллоидный журнал»

---

\*МАТИ — Российский государственный технологический  
университет им. К.Э.Циолковского, 121552 Москва,  
ул. Оршанская, 3

## **Введение**

В большинстве случаев для придания полимерным материалам большей полярности проводят процесс гидрофилизации их поверхности. Гидрофилизация поверхности означает устойчивое значительное повышение полярности, которое достигается радикальным вмешательством в природу поверхностного слоя полимера [1]. Химический состав поверхностных макромолекул при этом существенно изменяется [2]. Гидрофилизация поверхности полимеров осуществляется с помощью химических реакций на их поверхности, и прежде всего таких, как гидролиз, сульфирование, окисление, прививка [1, 2]. Наибольшее распространение для гидрофилизации получили реакции окисления, проводимые с помощью физических и химических воздействий. В первом случае обработку поверхности полимеров проводят пламенем газовой горелки, ускоренными электронами или электрическим разрядом высокого напряжения [3, 4]. Во втором случае используют растворы окислителей в минеральных кислотах [5]. Указанные реакции приводят к образованию в поверхностном слое полимеров различных по своей природе функциональных групп, прочно связанных с макромолекулами полимера химическими связями. С помощью данных методов удается изменить весь комплекс поверхностных свойств полимеров и, в частности, повысить степень их гидрофильности.

Из физических методов воздействия для гидрофилизации поверхности полимеров наиболее широкое применение получил метод плазменной обработки [6, 7], преимуществом которого является возможность изменения лишь 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 этой связи в ряде работ, опубликованных в последнее время, с целью модификации свойств проведено исследование влияния плазменного разряда на полимерные мембраны [8-11], в том числе и трековые [12-17]. Результаты исследований показывают, что воздействие низкотемпературной плазмы как непонижающихся, так и полимеризующихся в условиях разряда газов на различные по своей природе полимерные мембраны за счет модификации поверхностного слоя мембран

приводит к изменению целого ряда их свойств, а именно: адсорбционных, селективных, а также транспортных. Изучение данных процессов в зависимости от параметров плазменного разряда и состава плазмообразующего газа с целью улучшения свойств исходных мембран диктуется практическими и научными задачами.

Цель настоящего исследования – изучение поверхностных свойств и транспортных характеристик полиэтилентерефталатных трековых мембран (ПЭТФ ТМ), подвергнутых обработке в плазме непוליмеризующегося газа.

### **Методика эксперимента**

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ толщиной 10.0 мкм с эффективным диаметром пор 0.180 мкм (плотность пор  $2.35 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ ), полученные облучением ПЭТФ-пленок ускоренными на циклотроне У-400 (Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, ОИЯИ) ионами криптона с энергией  $\sim 3 \text{ МэВ/нуклон}$  и последующей физико-химической обработкой облученных пленок по стандартной методике [18]. Измерение ИК-спектров образцов мембран [19] показало, что степень кристалличности полимера соответствует 40 %. Обработку мембран в плазме производили на плазмохимической установке (МАТИ – Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского), осуществляющей ВЧ-разряд на частоте 13.56 МГц. Процесс проводили в динамическом режиме. Перед подачей паров плазмообразующего газа камеру предварительно вакуумировали до остаточного давления  $10^{-2} \text{ Па}$ . Образцы мембран размерами  $10 \times 10 \text{ см}$ , закрепленные на плоском держателе, размещали в вакуумной камере установки в зоне действия плазмы. Воздействию плазмы подвергали одну сторону мембран. В качестве плазмообразующего газа использовали воздух. Параметры разряда: давление плазмообразующего газа ( $P_{\text{газ}}$ ), мощность разряда ( $W$ ) и длительность его воздействия ( $\tau$ ) – варьировали. Методика обработки и схема плазмохимической установки подробно описаны в работе [15].

Характеристики исходной и модифицированных в плазме мембран определяли при помощи ряда взаимодополняющих методик. Изменение толщины мембран регистрировали с помощью электронного измерителя толщины "Теза Модуль" (Австрия), точность измерений  $\pm 0.1 \text{ мкм}$ . Газопроницаемость мембран (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при заданном перепаде давления, из величины которой затем по соответствующей программе [20] рассчитывали эффективный диаметр пор. Погрешность при определении эффективного диаметра пор не превышала 3 %. Распределение пор по размерам и средний размер пор оценивали на приборе "Coulter Porometer II" (Coulter Electronics Ltd). В последнем случае получали информацию о диаметре в наиболее узком сечении каналов пор [21], в качестве смачивающей жидкости применяли "Porofil." Погрешность при измерении среднего диаметра пор составляла не более 2 %.

Краевой угол смачивания определяли гониометрическим методом [22], для измерений использовали свежеперегнанную дистиллированную воду (точность измерений  $\pm 5^\circ$ ). Диаметр пор на поверхности мембран определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа *JSM-840 (JEOL)*, перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота. При изучении структуры пор делали сколы мембран, для чего мембраны предварительно охлаждали до температуры жидкого азота. Проницаемость для водных растворов измеряли на стандартной фильтрационной установке *ФМО-2* [23] при перепаде давления 0.07 МПа на образцах площадью 254 мм<sup>2</sup>. Использовали предварительно очищенные фильтрацией через ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.05 мкм водные растворы соляной кислоты и гидроксида натрия различной концентрации. Изменения в поверхностном слое мембран изучали с помощью метода МНПВО (многократного нарушенного полного внутреннего отражения) ИК-спектроскопии [24]. В качестве элемента МНПВО использовали призмы из Ge и стекла *KRS-5* с углами 45 и 55° и числом отражений 24 и 14 соответственно. Использовали спектрофотометр "*Specord M-80 (Carl Zeiss Jena)*". Заряд поверхности пор мембран определяли методом потенциала течения [25] при фильтрации  $10^{-3}$  М раствора хлорида калия под действием созданного на мембране перепада давления.

Результаты измерений обрабатывали, используя методы математической статистики [26]; доверительный интервал соответствует значению надежности 0.95.

## **Результаты и их обсуждение**

Результаты измерений характеристик исходной и обработанной в течение 2 мин в плазме мембран при давлении воздуха 13.5 Па и мощности разряда 300 Вт сведены в табл. 1, где каждое приведенное экспериментально найденное значение представляет собой результат усреднения по крайней мере трех измерений. Из представленных в таблице данных очевидно следует, что каналы пор исходной мембраны имеют некоторую конусность. На это указывает различие значений эффективного ( $D_{эф}$ ) и среднего ( $D_{МФР}$ ) диаметров пор. Заметим, что подобной конусности не наблюдается у мембран, полученных химическим травлением треков ионов ксенона, поры которых представляют собой цилиндрические каналы. Причиной этого является более низкая избирательность травления треков ионов криптона, которые имеют меньшие удельные потери энергии в данном полимере по сравнению с ионами ксенона. Результаты электронно-микроскопического исследования исходного образца показывают, что поры мембраны имеют симметричную, несколько суживающуюся к середине, форму (рис. 1а). При этом диаметр пор на поверхности мембраны равен  $D_{эм} = 0.215$  мкм, а диаметр пор в середине слоя, определяемый с помощью поромера, составляет 0.140 мкм. При обработке данной мембраны в плазме исследуемого газа происходит уменьшение ее толщины и увеличе-

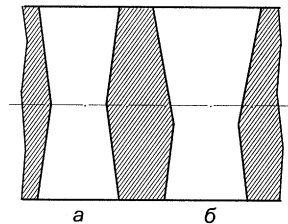
**Таблица 1**

Изменение характеристик исходной мембраны в процессе обработки в плазме воздуха; параметры разряда:  $P_{газ} = 13.5$  Па,  $W = 300$  Вт,  $\tau = 2$  мин

Параметр	Исходная мембрана	Обработанная в плазме мембрана
Толщина, мкм	10.0	9.8
Эффективный диаметр пор, мкм	0.180	0.195
Средний диаметр пор (MFP), мкм	0.140	0.155
Диаметр пор на поверхности, мкм	0.215	0.285*
Пористость, %	6.0	7.0
Глубина травления пор в плазме, мкм	–	6.0
Краевой угол смачивания, град	65	35
Водопроницаемость** (начальное значение), мл/мин·см <sup>2</sup>	1.65	2.35

\*На обработанной в плазме стороне мембраны.

\*\*Измерение проведено при pH = 6.0.



**Рис. 1.** Схема структуры пор исходной (а) и обработанной в плазме воздуха (б) мембран

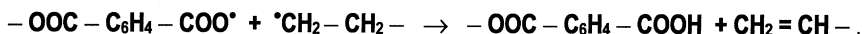
ние эффективного диаметра пор (см. табл. 1), что свидетельствует о протекании процесса газоразрядного травления [27, 28]. Структура мембраны, как показано в работах [14, 15], при этом изменяется – поры приобретают асимметричную форму. При выбранных параметрах разряда травление происходит лишь в части канала пор, так как средний диаметр пор образующейся мембраны меньше диаметра пор на поверхности исходной мембраны. Следует отметить, что травление в ВЧ-плазменном разряде имеет равномерный характер: очертания пор на поверхности модифицированной мембраны сохраняют свою форму. Измерение распределения пор по размерам подтверждает этот вывод: исходная мембрана и мембрана, обработанная в плазме, характеризуются идентичными порограммами.

Сравнение средних диаметров пор для исходной и модифицированной мембран ( $D_{MFP}$  обработанной в плазме мембраны выше  $D_{MFP}$  исходной мембраны) позволяет заключить, что травление в данном случае произошло на глубине, превышающей половину

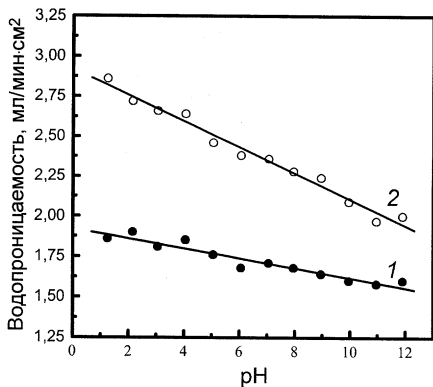
длины канала пор. Точная оценка глубины травления пор по предложенной нами в [16] методике дает величину, равную 6.0 мкм, то есть часть слоя мембраны, составляющая 4.0 мкм, остается не затронутой в процессе травления. В подвергнутом плазменному травлению слое мембраны, как показывают результаты электронно-микроскопического исследования сколов мембран, формируются конусообразные углубления (рис. 1б), увеличивающие объемную пористость модифицированной мембраны. Увеличение пористости мембраны вызывает повышение ее удельной производительности: начальная скорость фильтрации ( $G_0$ ) асимметричной мембраны значительно выше, чем исходной (см. табл. 1).

Подробное исследование гидродинамических характеристик модифицированной в плазме мембраны показывает, что ее проницаемость в большей степени зависит от pH фильтруемого раствора в сравнении с исходной мембраной (рис. 2). Это свидетельствует о том, что при воздействии ВЧ-плазменного разряда в воздухе на ПЭТФ ТМ происходит изменение свойств ее поверхностного слоя. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод. При анализе МНПВО ИК-спектров обработанных в плазме образцов мембран, записанных с использованием призмы из германия, глубина проникновения ИК-излучения в образце которой составляет 0.69 мкм, было обнаружено увеличение интенсивности полосы поглощения  $1720\text{ см}^{-1}$ , связанной с валентными колебаниями карбонила ( $\text{C}=\text{O}$ ) карбоксильных групп [24]. При варьировании параметров плазменного разряда наблюдается изменение концентрации поверхностных групп: повышение мощности разряда и давления плазмообразующего газа вызывает образование большего числа функциональных групп (табл. 2).

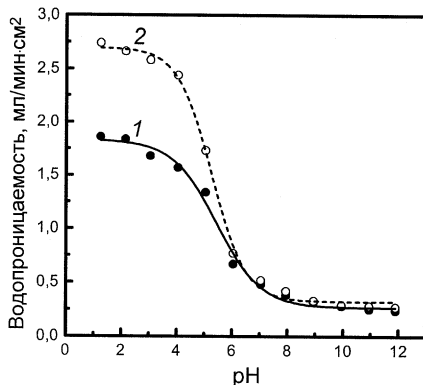
Обработка в плазме воздуха, таким образом, приводит к повышению содержания в поверхностном слое мембран карбоксильных групп, образование которых может быть объяснено следующим. При воздействии активных частиц плазмы происходит деструкция полимерных цепей на поверхности, причем преимущественно в аморфной фазе, обладающей меньшей плотностью и потому более подверженной окислению [29]. Энергетически наиболее вероятен разрыв связей  $\text{C}-\text{O}$  (энергия связи равна  $376\text{ кДж/моль}$ ) и  $\text{C}-\text{C}$  (энергия связи равна  $335\text{ кДж/моль}$ ). Образованные при этом радикалы нестабильны, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в обработанных мембранах не удается зарегистрировать свободные радикалы. В результате вторичных реакций образуются концевые карбоксильные группы:



Радикалы, образованные при разрыве связей  $\text{C}-\text{C}$ , по-видимому, рекомбинируют, возможно с образованием межмолекулярных связей. Известно, например, что воздействие



а



б

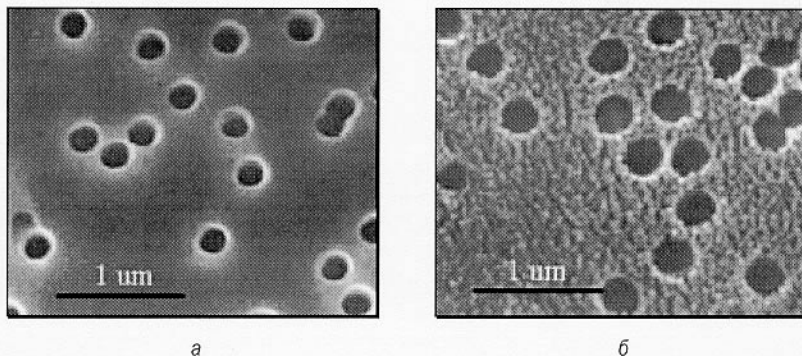
**Рис. 2.** Зависимость начального  $G_0$  (а) и предельного  $G_\infty$  (б) значений водопроницаемости от рН раствора для исходной ПЭТФ ТМ (1) и обработанной в плазме воздуха мембраны (2); параметры разряда:  $P_{ГАЗ} = 13.5$  Па,  $W = 300$  Вт,  $\tau = 2$  мин

**Таблица 2**  
Результаты ИК-спектрофотометрического исследования модифицированных в плазме воздуха ПЭТФ ТМ

Режим обработки в плазме	Увеличение числа карбоксильных групп, %	Соотношение интенсивностей полос			Изменения в структуре поверхности
		$I_{1473} / I_{1455}$	$I_{1343} / I_{1370}$	$I_{973} / I_{1043}$	
Контрольный образец	—	4.0	5.15	2.10	—
$P_{ГАЗ} = 0.15$ Па, $W = 70$ Вт, $\tau = 10$ мин	4	3.85	4.95	2.00	Аморфизация
$P_{ГАЗ} = 0.25$ Па, $W = 70$ Вт, $\tau = 10$ мин	7	3.75	4.75	1.95	Аморфизация
$P_{ГАЗ} = 4.0$ Па, $W = 70$ Вт, $\tau = 10$ мин	19	3.55	4.5	1.80	Аморфизация
$P_{ГАЗ} = 10.5$ Па, $W = 100$ Вт, $\tau = 10$ мин	38	4.35	5.65	2.45	Кристаллизация

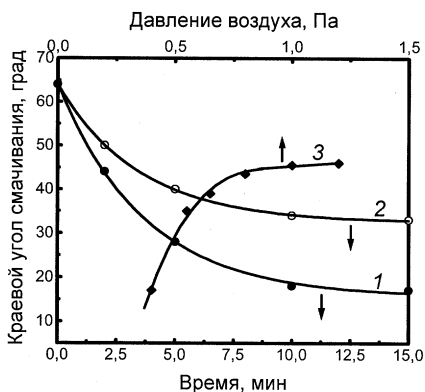
плазмы ВЧ-разряда на ПЭТФ за счет сшивающего эффекта приводит к потере его растворимости [30] и повышению механической прочности [31].

Для характеристики структурных изменений, возникающих в мембранах при их обработке в плазме, были рассчитаны соотношения интенсивностей полос поглощения 1473 и 1455, 1343 и 1370, 973 и 1043  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения 1473 и 1343  $\text{см}^{-1}$  характеризуют деформационные колебания  $\text{CH}_2$ -групп в транс-конформации, а 1455 и 1370  $\text{см}^{-1}$  – деформационные колебания в гаш-конформации. Полосы поглощения 973 и 1043  $\text{см}^{-1}$  относят к колебаниям всей цепи кристаллической и аморфной фазы соответственно. Проведенные измерения показывают (табл. 2), что в результате обработки в плазме воздуха при малых значениях параметров разряда происходит аморфизация вследствие деструкции полимерных цепей. При увеличении давления в газовой фазе и мощности разряда наблюдается ориентация на поверхности полимера. Последнее объясняется вытравливанием аморфной фазы при повышении интенсивности разряда. При сравнении ИК-спектров модифицированных мембран и исходной, записанных обычным способом и с использованием призмы KRS-5 (глубина проникновения ИК-излучения в образце которой составляет около 1.5 мкм), не обнаруживается каких-либо изменений – сигнал от объемного слоя образца в этом случае перекрывает слабый сигнал от поверхностного слоя. Это указывает на то, что изменения при обработке ПЭТФ-мембран в плазме исследуемого газа происходят лишь в тонком поверхностном слое, не затрагивая объема полимерной матрицы. Данный вывод согласуется с результатами авторов работы [32], по оценке которых величина подобного слоя для ПЭТФ составляет примерно 0.5 мкм.



**Рис. 3.** Электронные микрофотографии поверхностей исходной ПЭТФ ТМ (а) и обработанной в плазме воздуха мембраны (б); параметры разряда:  $P_{\text{газ}} = 0.26$  Па,  $W = 100$  Вт,  $\tau = 10$  мин





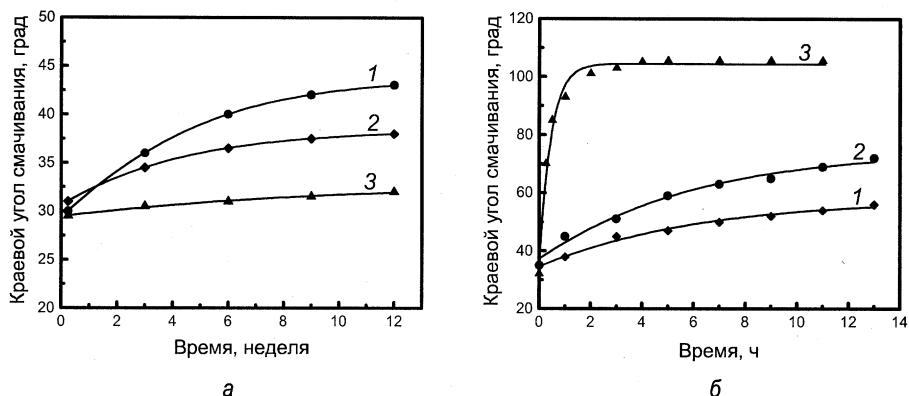
**Рис. 4.** Зависимость краевого угла смачивания водой ПЭТФ ТМ от времени экспозиции в плазме воздуха при  $P_{газ} = 0,15$  Па (1),  $P_{газ} = 4,0$  Па (2) и давления воздуха (3); время обработки мембран в плазме 10 мин; мощность разряда 70 Вт

На основании вышеизложенного можно заключить, что обработка ПЭТФ ТМ в плазме воздуха приводит к образованию на их поверхности тонкого модифицированного слоя с нарушенной структурой, содержащего деструктурированные макромолекулы с окисленными группами в местах разрыва химических связей. Воздействие плазмы вызывает, кроме того, значительные морфологические изменения поверхности. На первоначально гладкой полимерной поверхности появляются многочисленные кратеры – окисленно-деструктурированные области, возникновение которых объясняется различием скоростей травления аморфных и кристаллических областей полимера [29, 33]. Поверхность мембран становится шероховатой (рис. 3б). Размеры кратеров при варьировании условий обработки и длительности воздействия разряда изменяются. Развитие эрозии поверхности мембран и их гидрофилизация обуславливают повышение смачиваемости – величина краевого угла смачивания мембран ( $\Theta$ ) существенно уменьшается (табл. 1).

Исследование смачиваемости модифицированных ПЭТФ ТМ в зависимости от длительности воздействия плазмы показывает, что увеличение времени обработки приводит к первоначальному резкому уменьшению  $\Theta$  и последующему плавному спаду с выходом на плато (рис. 4). Подобный характер зависимости типичен для процессов плазмохимической модификации полимеров различной природы [7]. Насыщение как раз указывает на то, что процесс модификации является поверхностным, так как только в этом случае возможность образования активных центров на поверхности ограничена и полностью исчезает после обработки определенной длительности. Изменение параметров разряда влияет на величину предельного значения краевого угла смачивания – уменьшение давления плазмообразующего газа способствует достижению меньшего значения  $\Theta$  (рис. 4, кривые 1, 2). Уменьшение давления воздуха при определенном зна-

чении времени обработки также способствует достижению меньшей величины угла смачивания (рис. 4, кривая 3), что может быть связано с распылением поверхностного слоя полимера при большей концентрации активных частиц плазмы и появлением на поверхности нового слоя из объема, для модификации которого не хватает энергии. Проведенные аналогичные исследования позволили установить, что увеличение мощности разряда способствует достижению предельного значения  $\Theta$  за более короткое время воздействия.

Для практических целей, однако, важно не только то, чтобы величины  $\Theta$ , характеризующие мембрану непосредственно после обработки в плазме, были минимальными, но и то, чтобы эти величины мало изменялись в зависимости от времени хранения. Экспериментальные же данные показывают, что смачиваемость ПЭТФ ТМ, достигнутая газоразрядной обработкой, несколько уменьшается при хранении образцов на воздухе – значения  $\Theta$  для всех образцов, модифицированных при различных параметрах разряда, с течением времени возрастают (рис. 5а), что обусловлено протеканием релаксационных процессов, вызывающих переориентацию функциональных поверхностных групп в объем полимерной матрицы [2]. Тем не менее во всех случаях даже через три месяца после обработки в плазме поверхность мембран остается гидрофильной: краевой угол смачивания меньше  $45^\circ$ , что на 30 % ниже, чем у исходной мембраны. Скорость переориентации функциональных групп зависит от температуры: при повышении температуры данный процесс значительно ускоряется (рис. 5б). Можно видеть: после обработки



**Рис. 5.** Изменение во времени краевого угла смачивания поверхности модифицированных в плазме воздуха в течение 10 мин ПЭТФ ТМ при  $P_{ГАЗ} = 10.5$  Па и  $W = 150$  Вт (1),  $P_{ГАЗ} = 10.5$  Па и  $W = 70$  Вт (2),  $P_{ГАЗ} = 4.0$  Па и  $W = 70$  Вт (3) при комнатной температуре (а) и при повышенной температуре (б): при  $60^\circ\text{C}$  (1),  $100^\circ\text{C}$  (2) и  $140^\circ\text{C}$  (3) для мембраны, модифицированной при  $P_{ГАЗ} = 0.15$  Па и  $W = 70$  Вт

модифицированной ПЭТФ ТМ при температуре 140 °С в течение 2 ч поверхность мембраны приобретает ярко выраженные гидрофобные свойства (величина краевого угла смачивания составляет около 100°). Поверхностный слой мембраны при этом, по-видимому, содержит углеводородные сегменты, которые и обуславливают низкую смачиваемость. Из сказанного можно заключить: обработка ПЭТФ ТМ в плазме неполимеризирующегося газа вызывает увеличение конформационной подвижности сегментов макромолекул поверхностного слоя на воздухе, что, скорее всего, связано с изменением его структуры. Для снижения конформационной подвижности поверхностных макромолекул модифицированных в плазме ПЭТФ ТМ (в случае необходимости использования гидрофильных мембран с низкими значениями краевого угла смачивания) можно рекомендовать применение обработки в растворах полимеров, в частности в 2 % водном растворе поливинилпирролида (ПВП). В результате образования межмолекулярных связей между сорбированными молекулами ПВП и макромолекулами поверхностного слоя мембран [34] их поверхность остается гидрофильной в течение длительного срока, повышение температуры не вызывает процесса гидрофобизации.

Увеличение конформационной подвижности сегментов макромолекул поверхностного слоя модифицированной мембраны наблюдается и в водных растворах. Так, согласно рис. 2а скорость фильтрации  $G_0$  равна

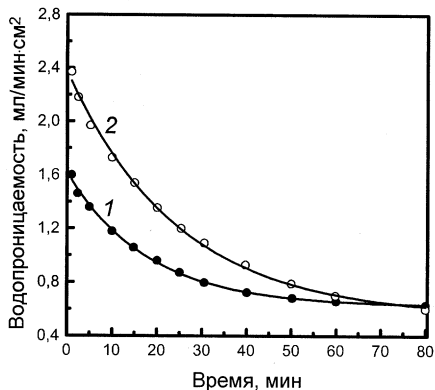
$$G_0 = A - B \cdot pH,$$

где  $A$  и  $B$  – константы, определяемые природой и структурой поверхностного слоя мембраны [35]. Параметр  $A$  соответствует проницаемости мембраны при  $[H^+] = 1$  моль/л,  $B$  характеризует конформационную подвижность макромолекулярных цепей поверхностного слоя мембраны. Рассчитанные значения параметра  $B$  для исследуемых мембран равны:

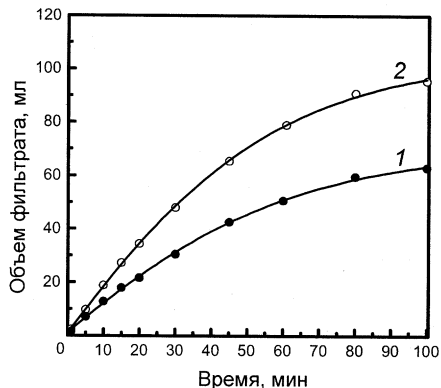
исходной –  $3.0 \cdot 10^{-2}$ ,

модифицированной –  $8.2 \cdot 10^{-2}$ .

Большее значение величины  $B$  для обработанной в плазме мембраны как раз указывает на большую конформационную подвижность сегментов макромолекул полимера. Это обуславливает более легкую переориентацию поверхностных карбоксильных групп в водный раствор. С другой стороны, известно, что основной вклад в задержку ионов мембранами вносит электрохимический механизм, связанный с присутствием на поверхности пор ионизированных функциональных групп [25]. Взаимодействием данных групп полимерных цепей матрицы мембраны с потоком молекул подвижной фазы и изменением локальных состояний сегментов этих цепей, приводящих к различным конформационным и структурным перестройкам, объясняется изменение транспортных характеристик мембраны, и в первую очередь ее проницаемости. Очевидно, эти изменения



а



б

**Рис. 6.** Изменение водопроницаемости (а) и объема фильтрата (б) исходной ПЭТФ ТМ (1) и модифицированной в плазме воздуха мембраны (2) в процессе фильтрации дистиллированной воды; параметры разряда в плазме:  $P_{ГАЗ} = 13.5$  Па,  $W = 300$  Вт,  $\tau = 2$  мин

**Таблица 3**

Изменение плотности поверхностного заряда и параметров процесса фильтрации при обработке мембраны в плазме воздуха; параметры разряда:  $P_{ГАЗ} = 13.5$  Па,  $W = 300$  Вт,  $\tau = 2$  мин

Параметр	Исходная мембрана	Обработанная в плазме мембрана
Плотность поверхностного заряда, $10^{-2}$ Кл/м <sup>2</sup>	$1.17 \pm 0.05$	$1.62 \pm 0.05$
Константа скорости фильтрации, мин <sup>-1</sup>	$0.055 \pm 0.005$	$0.040 \pm 0.005$
Начальное значение водопроницаемости*, мл/мин·см <sup>2</sup>	$1.64 \pm 0.3$	$2.37 \pm 0.03$
Предельное значение водопроницаемости*, мл/мин·см <sup>2</sup>	$0.624 \pm 0.014$	$0.552 \pm 0.035$
Разность между начальным и предельным значениями водопроницаемости, мл/мин·см <sup>2</sup>	1.016	1.818

\*Измерение проведено при pH = 6.0.

будут проявляться тем в большей степени, чем более существенны изменения в величине поверхностного заряда пор и конформационной подвижности макромолекул их поверхностного слоя.

Воздействие плазменного разряда в воздухе на ПЭТФ ТМ, как мы видели выше, приводит к образованию на их поверхности тонкого модифицированного слоя, в результате чего смачиваемость мембран повышается. Непосредственно измерить угол смачивания внутри пор мембран технически невозможно, но идентичные физико-химические свойства поверхности мембраны и пор (в процессе изготовления трековых мембран поверхности 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 ПЭТФ ТМ в плазме воздуха в процессе газоразрядного травления на поверхности пор также образуется модифицированный слой с повышенной концентрацией поверхностных карбоксильных групп, конформационная подвижность которого более значительна по сравнению с исходной мембраной. Правильность данного предположения подтверждается экспериментальными данными.

Измерение заряда поверхности пор показывает, что при обработке мембраны в плазме воздуха происходит повышение плотности отрицательного заряда на стенках ее пор (табл. 3). Изменение поверхностного слоя отражается на поведении мембраны в процессе фильтрации: водопроницаемость модифицированной мембраны, как можно видеть (рис. 6а, кривая 2), быстро уменьшается во времени. Использование для количественного описания изменения водопроницаемости мембран в процессе фильтрации примененного нами в [17] уравнения

$$G_t = G_\infty + (G_0 - G_\infty) \cdot e^{-k \cdot t},$$

где  $G_0$  и  $G_\infty$  – начальное и аппроксимированное значения водопроницаемости соответственно,  $k$  – константа скорости фильтрации, и расчеты параметров процесса фильтрации (табл. 3) приводят к следующим результатам: обработка в плазме неполимеризующегося газа вызывает уменьшение константы скорости фильтрации  $k$  и предельного значения водопроницаемости. Это обуславливает незначительное повышение объема фильтрата по сравнению с исходной мембраной (рис. 6б, кривая 2), что несколько ухудшает эксплуатационные характеристики модифицированных в плазме ПЭТФ ТМ. Полученный нами результат свидетельствует о том, что гидрофилизация поверхности исследуемых мембран и увеличение конформационной подвижности макромолекул их поверхностного слоя не позволяют значительно повысить эффективность работы мембран в процессах фильтрации. Для получения мембран, водопроницаемость которых сох-

ранялась бы на высоком уровне в течение достаточно длительного срока, по-видимому, необходимо обеспечить им средний уровень гидрофильности и добиться снижения конформационной подвижности макромолекул их поверхностного слоя.

Следует заметить, конформационная устойчивость полимерных макромолекул поверхностного слоя мембран определяется величиной pH фильтруемого раствора, что связано со степенью ионизации карбоксильных групп. Так, например, в кислой среде диссоциация COOH-групп подавляется и мембрана переходит в нейтральную, устойчивую форму. И, как следствие этого, проницаемость мембраны сохраняется на высоком уровне: предельное значение водопроницаемости  $G_{\infty}$  незначительно отличается от начального значения (рис. 2а, б). При повышении pH раствора происходит диссоциация COOH-групп, и тем большая, чем выше значение pH. В результате этого на поверхности мембраны образуется отрицательный заряд. Наличие поверхностного заряда обуславливает снижение не только начальной скорости фильтрации, но и предельной ее величины. Причем величина  $G_{\infty}$  уменьшается скачкообразно при pH в области от 4 до 6 (рис. 2б), где происходит возрастание степени диссоциации COOH-групп (величина  $pK_{COOH}$  в ПЭТФ составляет 3.6-3.7 [36]). Аналогичная зависимость наблюдается и для исходной мембраны, но выражена в меньшей степени. Большой скачок в изменении величины  $G_{\infty}$  для модифицированной в плазме мембраны объясняется большей концентрацией поверхностных функциональных COOH-групп.

## **Заключение**

Суммируя полученные результаты, можно заключить следующее. Воздействие плазмы ВЧ-разряда в воздухе на полиэтилентерефталатные трековые мембраны приводит к образованию асимметричных трековых мембран с повышенной производительностью, структура и химический состав поверхностного слоя которых изменены. Наличие модифицированного слоя на поверхности мембран вызывает изменение целого ряда свойств ПЭТФ ТМ:

- увеличение содержания карбоксильных групп в поверхностном слое мембран приводит к повышению степени их гидрофильности;
- развитие эрозии поверхности мембран и их гидрофилизация обуславливают повышение смачиваемости ПЭТФ ТМ, величина которой зависит от интенсивности разряда и длительности его воздействия;
- повышение плотности отрицательного заряда поверхности пор вызывает более значительное изменение величины водопроницаемости во времени, что приводит к снижению скорости роста объема фильтрата;
- увеличение конформационной подвижности макромолекул поверхностного слоя приводит к изменению гидродинамических характеристик мембран – водопроницаемость мо-

дифицированных мембран в сравнении с исходной в большей степени зависит от pH фильтруемого раствора;

- конформационная подвижность макромолекул поверхностного слоя мембран зависит от величины pH фильтруемого раствора: наибольшая устойчивость наблюдается в растворах с низкими значениями pH.

*Авторы благодарят А.И. Виленского, И.В. Блонскую и О.Л. Ореловича за оказанную помощь в проведении ряда экспериментов.*

## **Список литературы**

1. Поверхностная обработка пластмасс / Пер. с чешского; Под ред. И.Л. Лельчука. Л.: Химия, 1984. 184 с.
2. Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. Структура и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. 190 с.
3. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 220 с.
4. Garbassi F., Morra M., Ochiello E. Polymer surface from physics to technology. New York, USA, 1994. 594 p.
5. Mijovic J.S., Koutsky J. A. // Polym. Plast. Technol. Eng. 1977. V. 9. № 2. P. 139.
6. Осада И. // Высокомолек. соед. 1988. Т. 30А. № 9. С. 1815.
7. Гильман А.Б., Потанов В.К. // Прикладная физика. 1995. № 3-4. С. 14.
8. Hollahan J.R., Wydeven T. // Science. 1973. V. 179. P. 500.
9. Osada Y., Takase M. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. P. 2425.
10. Wang J.J., Chen C.H., Yeh M.L., Hsine G.H., Yu B.C. // J. Membr. Sci. 1990. V. 53. P. 275.
11. Гильман А.Б., Драчев А.И., Елкина И.Б., Волков В.В., Шибряева Л.С. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 2. С. 152.
12. Дытнерский Ю.И., Дмитриев А.А., Мчедlishvili Б.В., Потокин И.Л. // Коллоидн. журн. 1982. Т. 44. № 6. С. 1166.
13. Виленский А.И., Березкин В.В., Мчедlishvili Б.В. // Коллоидн. журн. 1991. Т. 53. № 1. С. 117.
14. Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Слепцов В.В., Симакина Н.В., Орелович О.Л. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 4. С. 286.
15. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V. // Nucl. Instrum. and Meth. 1998. V. 142B. P. 43.
16. Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Слепцов В.В., Елинсон В.М., Потрясай В.В.: Сообщ. ОИЯИ 18-97-236. Дубна, 1997. 16 с.
17. Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Левкович Н.В., Слепцов В.В., Елинсон В.М., Потрясай В.В. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 4. С. 310.

18. Флеров Г.Н. // Вестн. АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
19. Simak P. // Makromol. Chem.: Makromol. Symp. 1986. № 5. P. 61.
20. Овчинников В.В., Селезнев В.Д. // Измерит. техника. 1989. № 3. С. 12.
21. Брок Т. Мембранная фильтрация / Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 462 с.
22. Путилова И.Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М.: Мир, 1958. 280 с.
23. Григоров О.Н., Козьмина З.П., Маркович А.В., Фридрихсберг Д.А. Электрокинетические свойства капиллярных систем. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1956. 246 с.
24. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. ИК-спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 300 с.
25. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974. 352 с.
26. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. 168 с.
27. Wrobel A.M., Krszewski M., Rakowski W., Okoniewski M., Kubacki Z. // Polymer. 1978. V. 19. № 8. P. 908.
28. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Терехина Е.А., Тутов В.А. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 4. С. 359.
29. Иванов С.И. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 3. С. 253.
30. Simionescu C.J., Macoveanu M.M., Olaru N. // Acta Polymer. 1979. V. 30. № 5. S. 241.
31. Friedrich J., Loeschcke I., Frommelt H., Reiner H., Zimmermann H., Lutgen P. // Polymer Degradation and Stability. 1991. V. 31. № 1. P. 97.
32. Стефанович Н.Н., Владыкина Т.Н., Баблюк Е.Б., Перепелкин А.Н. // Коллоидн. журн. 1983. Т. 45. № 1. С. 169.
33. Чалых А.Е., Петрова И.И., Василенко Ж.Г., Герасимов В.И., Брусенцова В.Г. // Высокомолек. соед. 1974. Т. 16А. № 6. С. 1289.
34. Джайлс Ч., Инграм Б., Ключи Дж. Адсорбция из растворов на поверхность твердых тел / Пер. с англ.; Под ред. В.И. Лыгина. М.: Мир, 1986.
35. Osada Y., Honda K., Ohta M. // J. Polym. Sci. 1986. V. 27. P. 327.
36. Borner P. Ju., Jacobasch H.J. // Proc. Symp. Elektrokinetische Erscheinungen. Dresden, 1985. S. 227.

---

Рукопись поступила в издательский отдел  
20 марта 2001 года.



Дмитриев С.Н. и др.

P18-2001-46

Исследование водопроницаемости модифицированных  
в плазме полиэтилентерефталатных трековых мембран

Проведено исследование свойств полиэтилентерефталатных трековых мембран, подвергнутых воздействию плазмы ВЧ-разряда в воздухе. Изучено влияние условий обработки в плазме на структуру и свойства образующихся в процессе газоразрядного травления мембран. Установлено, что воздействие плазмы воздуха на исследуемые мембраны приводит к образованию асимметричных трековых мембран с повышенной производительностью, структура и химический состав поверхностного слоя которых изменены. Показано, что наличие модифицированного слоя на поверхности мембран вызывает изменение их гидродинамических характеристик — водопроницаемость обработанных в плазме мембран в большей степени зависит от  $pH$  фильтруемого раствора.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2001

Перевод авторов

Dmitriev S.N. et al.

P18-2001-46

Research on Permeability of Poly(ethylene) Terephthalate Track  
Membranes Modified in Plasma

The properties of poly(ethylene) terephthalate track membranes subjected to the plasma RF-discharge treatment in air have been investigated. The effect of the treatment conditions in plasma on the structure and the properties of the membranes formed in the gas-discharge etching has been studied. It has been figured out that the influence of the air plasma on the membranes under study leads to a formation of asymmetric membranes with a higher flow rate, the structure and chemical composition of their superficial layer are changed. It is shown that the presence of the modified layer on the surface of the membranes causes changing their hydrodynamic characteristics — water permeability of the membranes treated in plasma in a greater degree depends upon  $pH$  of the filtered solution.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2001

Редактор А.Н.Шабашова. Макет Н.А.Киселевой

Подписано в печать 06.04.2001  
Формат 60 × 90/16. Офсетная печать. Уч.-изд. листов 1,71  
Тираж 270. Заказ 52581. Цена 2 р. 6 к.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
Дубна Московской области