

P18-2010-117

Л. И. Кравец*, С. Н. Дмитриев, Т. А. Горячева¹, В. Сатулу²,
Б. Миту², Г. Динеску²

СТРУКТУРА
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ
В ПЛАЗМЕ ТЕТРАФТОРЭТАНА

Направлено в журнал «Мембраны. Серия: Критические технологии»

¹Международный университет природы, общества и человека «Дубна»

²Национальный институт лазеров, плазмы и радиационной физики, Магуре, Бухарест

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

Кравец Л. И. и др.

P18-2010-117

Структура и электрохимические свойства трековых мембран, модифицированных в плазме тетрафторэтана

Исследованы структура и электрохимические свойства полиэтилентерефталатной трековой мембраны, модифицированной в плазме 1,1,1,2-тетрафторэтана. Установлено, что осаждение полимера на поверхности трековой мембраны с помощью полимеризации 1,1,1,2-тетрафторэтана в плазме приводит к созданию двухслойных композитных мембран, обладающих в растворах электролитов асимметрией проводимости — выпрямляющим эффектом, сходным с *p-n*-переходом в полупроводниках. Показано, что возникающий эффект асимметрии проводимости обусловлен существенным уменьшением диаметра пор в слое полимера, осажденном в плазме, приводящим к изменению геометрии пор, а также существованием межфазной границы раздела между исходной мембраной и слоем плазмополимеризованного полимера, имеющих различную концентрацию карбоксильных групп в поверхностном слое. Методом импедансной спектроскопии получена информация о переносе ионов в исследуемых мембранах.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2010

Kravets L. I. et al.

P18-2010-117

Structure and Electrochemical Properties of the Track Membranes Modified by Tetrafluoroethane Plasma

A structure and charge transport properties of the poly(ethylene terephthalate) track membrane modified by the 1,1,1,2-tetrafluoroethane plasma have been studied. It has been found that the polymer deposition on the surface of a track membrane via the plasma polymerization of 1,1,1,2-tetrafluoroethane results in the creation of bilayered composite membranes that possess a conductivity asymmetry in electrolyte solutions — a rectification effect similar to that of a *p-n* junction in semiconductors. This effect is caused by an important reduction of the pore diameter in the polymer layer that leads to changing the pore geometry as well as by existence of an interface between two layers with different concentrations of carboxyl groups. Information about the charge transport in the studied membranes has been obtained by the method of impedance spectroscopy.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2010

ВВЕДЕНИЕ

Изучению свойств композитных мембран, в частности бислойных мембран, особенностью строения которых является наличие двух слоев с различными по химической структуре и свойствам функциональными группами, в последнее время уделяется значительное внимание. Это обусловлено широким распространением таких систем. Так, к бислойным мембранам относятся биологические мембраны, мембраны с модифицированной поверхностью, ионитовые мембраны, состоящие из двух катионитовых или двух анионитовых слоев различной природы, а также биполярные мембраны, состоящие из двух слоев с антиполярной проводимостью. Главной отличительной особенностью бислойных мембран является анизотропия их структуры и физико-химических свойств, что приводит к эффектам асимметрии транспортных свойств. Наибольший интерес вызывает изучение свойств биполярных мембран (БМ). Это связано с рядом их уникальных свойств. Так, при определенной ориентации в электрическом поле БМ генерируют ионы H^+ и OH^- , что позволяет использовать их для получения кислот и щелочей, а также для осуществления других химических превращений с участием ионов водорода и гидроксидов [1–3]. 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 усовершенствования уже известных. Если первоначально БМ получали прессованием или сшивкой катионообменной и анионообменной мембран [4, 5], то в последние несколько лет БМ получают модификацией промышленно производимых мембран. Для этого используют различные физико-химические методы: химическую [6, 7] или радиационно-химическую прививку полимеров [8, 9], предварительную активацию поверхности в плазме с последующей прививкой полимера из раствора [10, 11] 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. Использование плазмы имеет 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 элементарноорганических соединений.

В данной работе двухслойные композитные мембраны, обладающие выпрямляющими свойствами, получены нанесением слоя полимера, образующегося в плазме 1,1,1,2-тетрафторэтана (ТФЭ), на пористую подложку, в качестве которой использована полиэтилентерефталатная трековая мембрана (ПЭТФ ТМ). Эта мембрана была выбрана благодаря наличию на поверхности катионообменных карбоксильных групп [12] и цилиндрической форме пор. Последнее позволяет использовать ПЭТФ ТМ в качестве модельной системы при теоретическом описании процессов массопереноса через мембраны.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ толщиной 10,0 мкм с эффективным диаметром пор 65 нм (плотность пор $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$), которую получали облучением ПЭТФ-пленки (Лавсан, Россия) ускоренными на циклотроне У-400 ионами криптона (энергия $\sim 3 \text{ МэВ/нукл.}$) с последующей физико-химической обработкой по стандартной методике [13]. Осаждение полимера из ТФЭ на поверхность мембраны проводили в плазме ВЧ-разряда (13,56 МГц) при давлении паров мономера 32 Па и мощности разряда 20 Вт. Длительность воздействия плазмы варьировали. В качестве газа-носителя использовали аргон. Образцы мембран диаметром 85 мм размещали на плоском электроде в зоне действия плазмы. Воздействию плазмы подвергали одну сторону мембраны. Камеру предварительно вакуумировали до остаточного давления 1,3 Па. Схема плазмохимической установки и методика обработки подробно описаны в работе [14].

Характеристики исходной и модифицированных в плазме мембран определяли при помощи ряда взаимодополняющих методик. Количество полимера, осажденного на поверхности мембраны, определяли гравиметрически по привесу массы образца. Изменение толщины мембран регистрировали с помощью электронного измерителя толщины «Tesa Unit» (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 Кнудсена [15], рассчитывали эффективный диаметр пор. 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 [15]. Для измерений использовали воду (бидистиллят); точность измерений составляла $\pm 1^\circ$. Измерение вольт-амперных характеристик мембран 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 композитных мембран проводили методом импедансной спектроскопии [16] в диапазоне частот 10 Гц–3 МГц с амплитудой сигнала 40 мВ. Измерения осуществляли с помощью импедансметра Z-3000X (ООО «Элинс», Россия) при комнатной температуре 23 ± 1 °С. Обработку результатов измерения импеданса проводили по программе ZView2. Для измерений вольт-амперных характеристик и спектров импеданса была использована двухкамерная ячейка с хлорсеребряными электродами, содержащая водный раствор хлористого калия одинаковой концентрации справа и слева от мембраны. Объем каждой камеры составлял 2,5 мл, рабочая площадь мембраны — $0,5$ см². Electrodes were immersed in the electrolyte solution of each chamber at a distance of 7 mm from the surface of the membrane. Для подавления явления электродной поляризации электроды использовались с большой поверхностью (~ 3 см²), для чего серебряная проволока длиной 12,5 см с диаметром 0,7 мм была смотана в спираль. Концентрацию раствора хлористого калия варьировали в диапазоне от 10^{-4} до 1 моль/л. До начала измерений образцы выдерживали в растворе электролита в течение 30 мин.

Исследование структуры полимера, полученного полимеризацией тетрафторэтана 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 (MgK α , 100 Вт). Положение пиков (энергии связи) калибровали по стандартному пику C_{1s} (284,6 эВ) [17]. ИК-спектры регистрировали с помощью фурье-спектрометра «Bruker Equinox 50S» в области 400 – 4000 см⁻¹ с 500-кратным накоплением при шаге сканирования 2 см⁻¹. Отнесение полос поглощения проводили согласно [18]. Для регистрации спектров ЭСХА и ИК полимер осаждали на кремниевой подложке размером 10×15 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование процесса модификации ПЭТФ ТМ в плазме 1,1,1,2-тетрафторэтана показывает, что с ростом времени обработки наблюдается прирост массы образца, связанный с осаждением полимера, полученного полимеризацией 1,1,1,2-тетрафторэтана (ППТФЭ). При этом толщина мембраны увели-

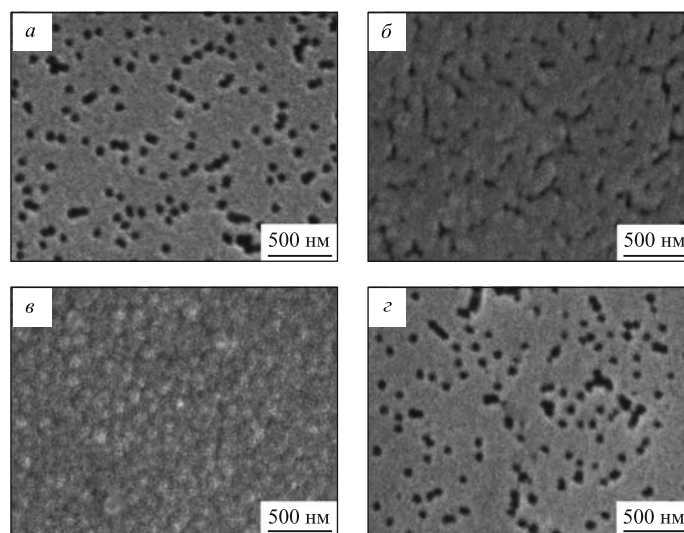


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и образцов мембран, обработанных в плазме ТФЭ в течение 120 (б) и 300 с (в, г); г — обратная сторона мембраны (не обработанная в плазме)

чивается, а эффективный диаметр пор уменьшается. Это свидетельствует о том, что осаждение полимера происходит как на поверхности мембраны, так и на стенках ее пор. Электронно-микроскопическое исследование поверхности модифицированных мембран (рис. 1) показывает, что осаждение полимера в разряде при выбранных параметрах происходит преимущественно на поверхности образцов. Причем для мембраны, обработанной в течение 120 с, наблюдается лишь незначительное уменьшение диаметра пор. Поры мембраны в этом случае открыты (рис. 1, б), толщина осажденного слоя полимера на поверхности составляет всего 60 нм. Для мембраны, обработанной в течение 300 с, толщина осажденного слоя полимера составляет 150 нм. Исследование поверхности (рис. 1, в) и поперечного скола (рис. 2, в) такой мембраны с помощью электронной микроскопии показывает, что на ее поверхности образуется полупроницаемый слой ППТФЭ, который полностью перекрывает поры. Газопроницаемость мембраны при этом существенно уменьшается (табл. 1). Дальнейшее увеличение длительности воздействия плазмы до 600 с приводит к возрастанию толщины осажденного слоя полимера (рис. 2, г), что вызывает уменьшение величины газопроницаемости более чем в 100 раз. Проведенные расчеты показывают, что эффективный диаметр пор композитных мембран, на поверхности которых формируется полупроницаемый слой полимера, существенно уменьшается (табл. 1). Это означает,

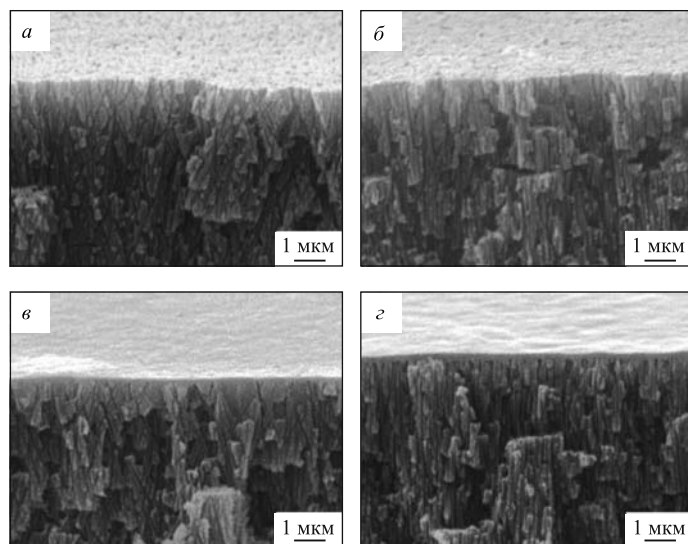


Рис. 2. Электронные микрофотографии поперечных сколов исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран, обработанных в плазме ТФЭ в течение 120 (б), 300 (в) и 600 с (з)

Таблица 1. Изменение характеристик мембраны в процессе обработки в плазме

Параметры	Исходная ПЭТФ ТМ	Мембрана, обработанная в плазме		
		120 с	300 с	600 с
Увеличение массы образца, %	—	0,95	2,8	5,1
Толщина осажденного слоя полимера, нм	—	60	150	300
Поток воздуха при $\Delta P = 3 \cdot 10^4$ Па, мл/мин · см ²	165,0	145,0	11,5	1,20
Эффективный диаметр пор, нм	65,0	63,5	27,5	13,0
Краевой угол смачивания, °	65	87	89	88

что диаметр пор осажденного в плазме слоя полимера намного меньше диаметра пор исходной мембраны и составляет, по-видимому, всего несколько единиц нанометров.

Из данных электронной микроскопии, представленных на рис. 2, можно видеть, что полимерная пленка, образованная в плазме, сравнительно быстро увеличивается в толщине и при проведении процесса полимеризации в течение 300 с и более закрывает поры на поверхности мембраны. Однако

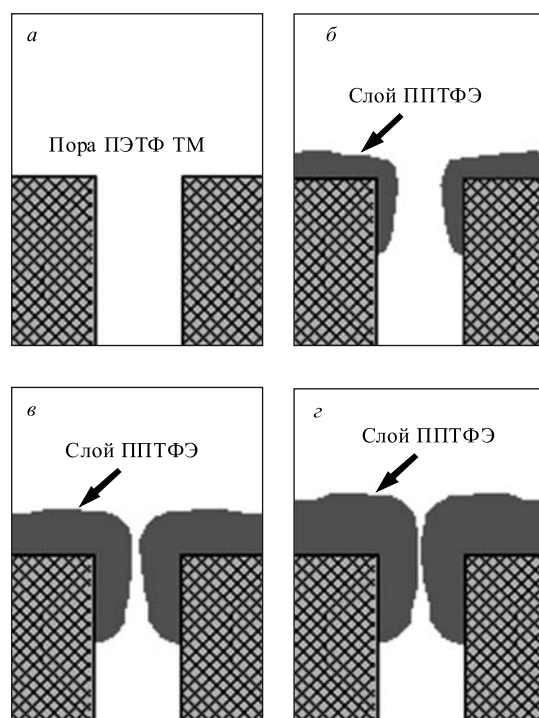


Рис. 3. Схематическое представление поры исходной ПЭТФ ТМ (а) и образцов мембран, обработанных в плазме ТФЭ в течение 120 (б), 300 (в) и 600 с (г)

из этих данных трудно определить, как полимер, образованный в плазме, распределяется внутри пор мембраны. Также трудно определить геометрию пор в слое полимера, осажденного на мембранной поверхности. Мы можем только предполагать, как эти процессы происходят на самом деле. Дальнейшие исследования с использованием зондовой микроскопии смогут давать более полную информацию. Здесь же мы бы хотели привести схематическое представление процесса заполнения пор ПЭТФ ТМ полимером, образованным полимеризацией тетрафторэтана в плазме (рис.3). Мы полагаем, что полимер осаждается в каналах пор на некоторой глубине от входа, но это невозможно видеть на микрофотографиях поперечных сколов мембран. При обработке в течение 120 с наблюдается формирование тонкой пленки полимера на поверхности мембраны и внутренней поверхности пор на некоторой глубине от входа (рис. 3, б). При увеличении времени обработки до 300 с происходит увеличение толщины пленки на поверхности мембраны и дальнейшее уменьшение диаметра пор в осажденном слое полимера (рис. 3, в). Более

Таблица 2. Относительное содержание атомов в образцах ППТФЭ

Время обработки в плазме, с	Содержание атомов, %			Соотношение атомов в пересчете на C ₂
	C	F	O	
120	37,5	60,0	2,5	C ₂ F _{3,2} O _{0,1}
300	37,7	58,1	4,2	C ₂ F _{3,1} O _{0,2}
600	41,8	51,5	6,7	C ₂ F _{2,5} O _{0,3}

длительное время обработки (600 с) вызывает дальнейший рост полимера на поверхности мембраны, что приводит к практически полному закрытию каналов пор в осажденном слое полимера (рис. 3, з).

Исследование поверхностных свойств модифицированных ТМ показывает, что при обработке в плазме ТФЭ происходит гидрофобизация ее поверхности. Действительно, если исходная мембрана характеризуется величиной краевого угла смачивания (Θ), равной 65° , то для модифицированных мембран значения Θ составляют в среднем 88° . Для установления природы полимера, полученного полимеризацией ТФЭ в плазме, было проведено исследование его химической структуры методами ЭСХА и фурье-ИК-спектроскопии. Анализ спектра ЭСХА слоя ППТФЭ показывает присутствие пиков, связанных с атомами углерода, фтора и незначительным содержанием кислорода. Появление последнего возможно как в связи с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере, так и с последующим окислением ППТФЭ при выносе образцов на воздух, характерным для полимеров, синтезированных в плазме [19]. Для ТФЭ отношение атомов фтора к углероду равно 2. Для полимеров, полученных в плазме, это отношение несколько ниже (табл. 2), что свидетельствует об удалении фтора. При большей продолжительности процесса полимеризации исключение атомов фтора из образующегося полимера увеличивается.

Детальный анализ C_{1s}-спектра образца ППТФЭ (рис. 4, а) показывает, что он имеет сложный характер, связанный с присутствием в полимере связей C–C/C–H (284,2 эВ), C*–CF (286,1 эВ), C–F (288,5 эВ), C–F₂ (291,2 эВ), а также незначительным количеством связей C–F₃ (293,8 эВ). Последние, скорее всего, существуют в качестве концевых групп на макромолекулах полимера. Следует заметить, что наличие пика, соответствующего энергии связи 286,1 эВ, может свидетельствовать также о присутствии в полимере кислородсодержащих связей: C–OH и C–OR. Это означает, что часть атомов углерода связана с кислородом. Анализ F_{1s}-спектра образцов ППТФЭ (рис. 4, б) показывает, что он также имеет сложный характер, связанный с присутствием в полимере связей CF₂–CH₂ (686,5 эВ), CF*–CF₂ (687,4 эВ) и CF*–CF₃ (690,2 эВ). Анализ O_{1s}-спектра образца ППТФЭ (рис. 4, в) показывает наличие связей O=C (531,1 эВ), O=C–O (533,7 эВ), а также ионов O²⁻ (528,5 эВ). Это также означает, что часть атомов углерода связана с

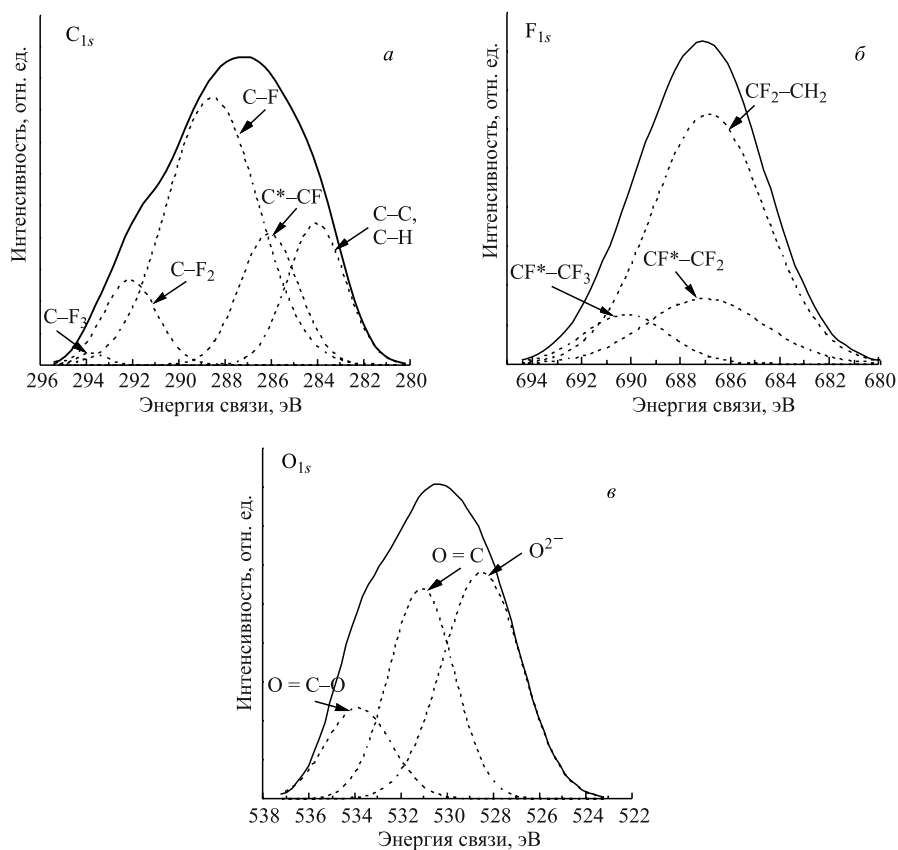


Рис. 4. Спектры ЭСХА атомов C_{1s} (а), F_{1s} (б) и O_{1s} (в) образца полимера, полученного полимеризацией ТФЭ в плазме в течение 300 с на кремниевой подложке

кислородом. По-видимому, эти группы атомов существуют в виде концевых функциональных групп.

Исследование структуры ППТФЭ методом ИК-спектроскопии (рис. 5) показывает наличие ряда полос поглощения, которые характерны для политетрафторэтилена. Так, в спектре присутствуют полосы при 1160 и 1220 см⁻¹, которые соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям CF₂ в политетрафторэтилене; полосы поглощения при 513 и 555 см⁻¹, относящиеся к маятниковым и плоскостным деформационным колебаниям CF₂; полосы поглощения в области 1400–1450 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связи C–C углеводородной цепи, а также плохо разрешенная полоса при 990 см⁻¹, соответствующая симметричным валентным

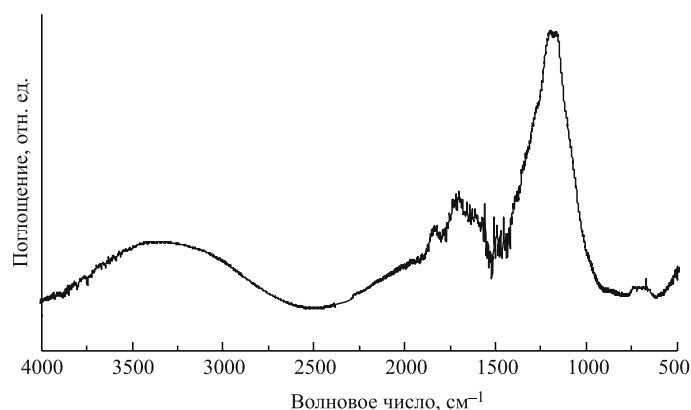
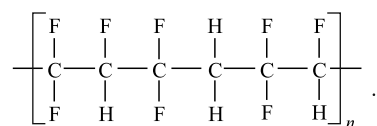


Рис. 5. ИК-спектр образца полимера, полученного полимеризацией ТФЭ в плазме в течение 300 с на кремниевой подложке

колебаниям групп CF_3 . Данные ИК-спектроскопии тем самым подтверждают тот факт, что основным структурным элементом полимера, синтезированного из 1,1,1,2-тетрафторэтана в разряде, являются группировки $-\text{CF}_2-$. Вместе с этим в ИК-спектре ППТФЭ присутствуют полосы поглощения, которые характерны для олефинов и их фторпроизводных. Так, в спектре присутствует ряд полос поглощения в области $1630-1680 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$, и полосы при 1781 и 1718 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в $\text{CF}=\text{CF}_2$ и $\text{CF}=\text{CF}$ соответственно, а также ряд полос в области $1640-1680 \text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$ в $\text{RHC}=\text{CHR}'$. Наличие в полимере олефиновых связей свидетельствует об удалении части атомов водорода и фтора и о протекании в плазме процессов рекомбинации и сшивки. В спектре также наблюдается широкая полоса поглощения в области $3400-3600 \text{ см}^{-1}$, связанная с адсорбированной водой, и слабая полоса поглощения при 1720 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$, вероятнее всего, карбоксильных групп. Присутствие последней в спектре подтверждает наличие карбоксильных групп в слое ППТФЭ. Иными словами, исследование структуры полимера, синтезированного в ВЧ-разряде 1,1,1,2-тетрафторэтана, дает основание для предположения, что рост полимерной цепи осуществляется за счет взаимодействия радикалов, возникающих путем отрыва атомов водорода и/или фтора 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 ТФЭ 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 равен 65° . pK_{COOH} для полиэтилентерефталата составляет 3,6–3,7 [20], т.е. в растворах хлористого калия ($pH = 6,0$) происходит их диссоциация, приводящая к появлению анионных звеньев на макромолекулах полимера. Наличие отрицательного заряда на сегментах макромолекул вызывает набухание поверхностного слоя мембраны и образование полиэлектролитного геля [21]. Второй слой, синтезированный полимеризацией ТФЭ в плазме, как показывают исследования химической структуры методами ЭСХА и ИК-спектроскопии, содержит некоторое количество кислородсодержащих функциональных, в основном карбоксильных, групп. Безусловно, концентрация карбоксильных групп в этом случае значительно меньше, чем концентрация данных групп на поверхности ПЭТФ ТМ, поскольку поверхность этого слоя имеет более гидрофобный характер: краевой угол смачивания ППТФЭ в среднем равен 88° . В растворах хлористого калия диссоциация карбоксильных групп в этом случае также приводит к появлению анионных звеньев на макромолекулах ППТФЭ.

Результаты измерения вольт-амперных характеристик мембран показывают, что электрическая проводимость исходной ПЭТФ ТМ не зависит от направления тока (рис. 6, *a*). Напротив, анализ вольт-амперных характеристик мембран, модифицированных в плазме, показывает, что их проводимость зависит от направления тока (рис. 6, *b–z*). Это означает, что осаждение слоя полимера, образованного в плазме ТФЭ, приводит к появлению у композитных мембран асимметрии проводимости — выпрямляющего эффекта, сходного с *p-n*-переходом в полупроводниках. Ранее при исследовании свойств трековых мембран, модифицированных в плазме пиррола [14] и ацетилена [22], мы также наблюдали появление асимметрии проводимости у мембран с полупроницаемым слоем плазмополимеризованного полимера на поверхности. Нами было показано, что возникающий эффект асимметрии в первую очередь обусловлен существенным уменьшением диаметра пор в слое полимера, осажденном в плазме, приводящем к изменению геометрии пор. Появление асимметрии проводимости у двухслойных мембран обусловлено также существованием межфазной границы раздела между исходной мембраной и слоем полимера, имеющих в поверхностном слое антиполярные функциональные группы (в случае использования пиррола в качестве плазмообразующего газа) или различную концентрацию карбоксильных групп (в случае использования ацетилена в качестве плазмообразующего газа).

При образовании двухслойной композитной мембраны из ПЭТФ ТМ и слоя ППТФЭ, как мы видели выше, последний не содержит анионообменных

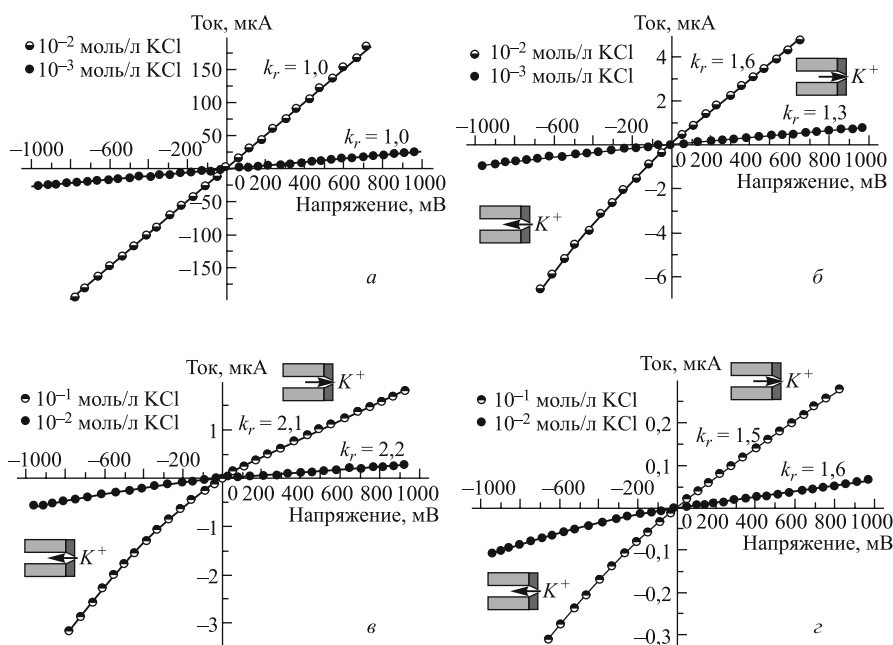


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики исходной ПЭТФ ТМ (а) и обработанных в плазме ТФЭ в течение 120 (б), 300 (в) и 600 с (г) образцов мембран в растворах КСl с различной концентрацией. На вставках указано соответствующее направление тока при наложении электрического поля

функциональных групп. Это означает, что в данном случае формирования типичной биполярной мембраны, т. е. имеющей два слоя с антиполярной проводимостью, не происходит. Предположить же существование полиэлектролитного геля на поверхности слоя ППТФЭ сложно, поскольку данный слой имеет достаточно гидрофобный характер ввиду незначительной концентрации карбоксильных групп в поверхностном слое. Поэтому причина возникновения асимметрии проводимости, по-видимому, заключается в ином. Мы полагаем, что основной причиной появления асимметрии проводимости у мембран с полупроницаемым слоем ППТФЭ на поверхности является изменение геометрии пор: поры ПЭТФ ТМ, имеющие цилиндрическую форму (рис. 2, а), в процессе обработки в плазме приобретают асимметричную (коническую) форму. Диаметр пор на необработанной стороне мембраны не изменяется (рис. 1, з), а на стороне, подвергнутой воздействию плазмы, происходит его существенное уменьшение. Для ПЭТФ ТМ с конической формой пор эффект асимметрии проводимости известен и достаточно подробно описан в ряде публикаций [23–25]. Согласно результатам этих исследований асимметрия проводимости обу-

словлена не только геометрией пор, но и наличием гелевой фазы в узкой части поры, образующейся в результате набухания поверхностного слоя мембраны [23, 24], или наличием на поверхности пор фиксированных заряженных групп [25]. По-видимому, в нашем случае возникающий эффект асимметрии проводимости ПЭТФ ТМ с полупроницаемым слоем ППТФЭ на поверхности может быть обусловлен как существенным уменьшением диаметра пор в слое полимера, осажденном в плазме, приводящем к изменению геометрии пор, так и существованием в порах межфазной границы раздела между исходной мембраной и слоем ППТФЭ, имеющих различную концентрацию карбоксильных групп в поверхностном слое. Поэтому появление асимметрии проводимости у мембран с полупроницаемым слоем ППТФЭ на поверхности может быть интерпретировано следующим образом. При наложении на композитную мембрану, находящуюся в растворе электролита, отрицательных потенциалов, когда слой ППТФЭ обращен к аноду, наблюдается значительное снижение сопротивления системы. Это обусловлено изменением числа переноса противоионов в каждом слое мембраны и возникновением эффекта концентрационной поляризации. Так, ионы K^+ в этом случае легко проходят через узкую часть пор слоя ППТФЭ (рис. 6, б-г, нижние вставки), поскольку число переноса катионов в порах с анионными звеньями на поверхности выше, чем в растворе электролита. Это приводит к их накоплению в широкой области пор слоя ППТФЭ. Ионы Cl^- , движущиеся в противоположном направлении, также накапливаются в широкой части пор этого слоя, так как число переноса анионов через поры с анионными звеньями на поверхности ниже, чем в растворе электролита, находящегося в порах. Повышение локальной концентрации KCl в левой (широкой) части каналов пор слоя ППТФЭ на границе раздела этого слоя и полимерной матрицы ПЭТФ ТМ способствует переносу тока.

При наложении на композитную мембрану, находящуюся в растворе электролита, положительных потенциалов, когда слой ППТФЭ обращен к катоду, наблюдается повышение сопротивления системы. Обусловлено это следующим. При такой ориентации композитной мембраны происходит быстрое перемещение ионов K^+ через узкую часть пор слоя ППТФЭ (рис. 6, б-г, верхние вставки), что ведет к снижению локальной концентрации этих ионов в широкой части пор слоя ППТФЭ — на границе раздела этого слоя и ПЭТФ ТМ. Восполнение же их из объема раствора электролита, находящегося в порах ПЭТФ ТМ, затруднено, так как число переноса ионов K^+ в порах исходной мембраны несколько ниже, чем число переноса этих ионов в узкой части пор слоя ППТФЭ. Движение ионов Cl^- к аноду приводит также к снижению их концентрации в порах мембраны, восполнение же их из объема раствора электролита через узкую часть пор слоя ППТФЭ с анионными звеньями затруднено. Это также вызывает понижение локальной концентрации ионов Cl^- в левой (широкой) части каналов пор полимерного слоя ППТФЭ — на

границе раздела этого слоя и полимерной матрицы ПЭТФ ТМ, что ведет к снижению тока в системе. Появление асимметрии проводимости — выпрямляющего эффекта, сходного с p - n -переходом в полупроводниках, у ПЭТФ ТМ при осаждении на одну из ее сторон слоя ППТФЭ обусловлено, таким образом, существенным уменьшением диаметра пор в слое полимера, осажденном в плазме, приводящем к изменению геометрии пор, а также существованием в порах межфазной границы раздела между исходной мембраной и слоем ППТФЭ, имеющих различную концентрацию карбоксильных групп в поверхностном слое. Величина этого эффекта может быть охарактеризована коэффициентом выпрямления (k_r), который рассчитывается как отношение значений тока в двух взаимно противоположных направлениях при потенциале 1 В. Проведенные исследования показывают, что коэффициент выпрямления для мембраны, обработанной в плазме в течение 120 с, в растворе КСl с концентрацией 10^{-2} моль/л равен 1,6, а в растворе с концентрацией 10^{-3} моль/л — 1,3. Коэффициент выпрямления для мембраны, обработанной в плазме в течение 300 с, в растворе КСl с концентрацией 10^{-1} моль/л равен 2,1, а в растворе с концентрацией 10^{-2} моль/л — 2,2; для мембраны, обработанной в плазме в течение 600 с, коэффициент выпрямления в растворе КСl с концентрацией 10^{-1} моль/л равен 1,5, а в растворе с концентрацией 10^{-2} моль/л — 1,6.

Проведенные исследования показывают, что коэффициент выпрямления для двухслойных композитных мембран зависит от логарифма концентрации электролита, и эта зависимость имеет максимум в области концентраций 10^{-2} – 10^{-1} моль/л (рис. 7). Подобную же зависимость коэффициента выпрямления от концентрации электролита для ПЭТФ ТМ с конической формой пор наблюдали авторы в [26].

Моделирование процессов переноса ионов в мембранах, происходящих под действием электрического тока, было проведено методом электрохимической импедансной спектроскопии. Экспериментальные данные измерения частотных спектров для исследуемых мембран в растворе КСl с концентрацией 1 моль/л, полученные с помощью данного метода, представлены в виде диаграмм Найквиста — зависимостей мнимой составляющей импеданса от действительной (рис. 8). Можно видеть, что для исходной мембраны (рис. 8, а) годограф имеет вид двух перекрывающихся полуокружностей: левый полукруг в области боль-

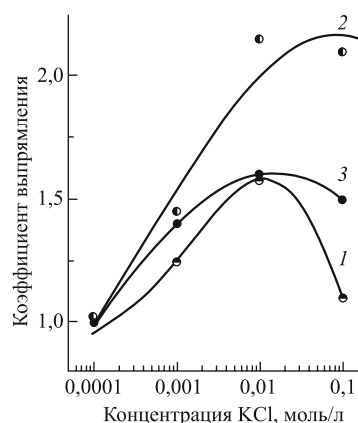


Рис. 7. Зависимость коэффициента выпрямления от концентрации раствора КСl для мембран, обработанных в плазме ТФЭ в течение 2 (1), 5 (2) и 10 мин (3)

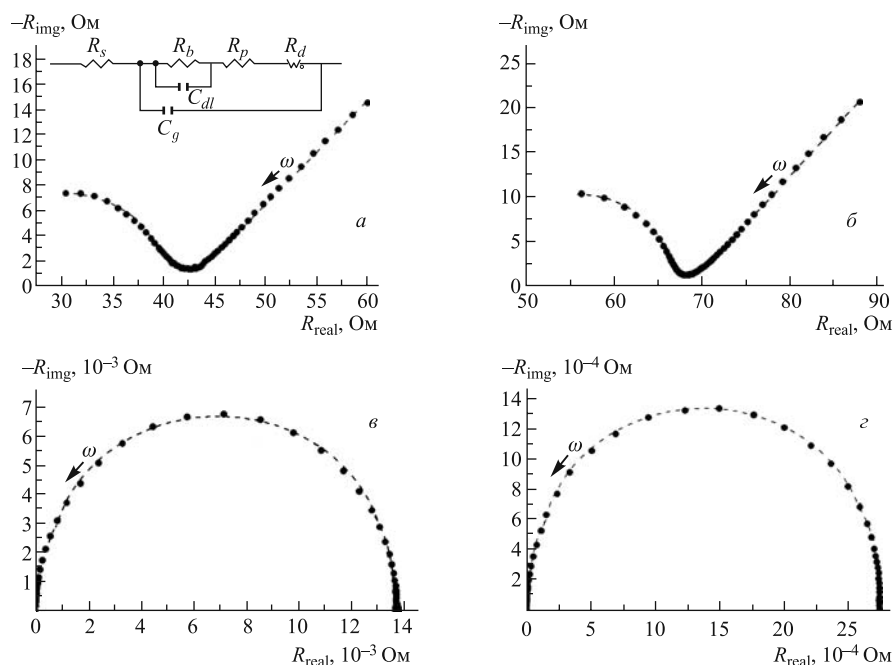


Рис. 8. Зависимости мнимой части импеданса от действительной для исходной ПЭТФ ТМ (а) и обработанных в плазме ТФЭ в течение 120 (б) 300 (в) и 600 с (г) образцов мембран в растворе КСl с концентрацией 1 моль/л. На вставке приведена эквивалентная схема замещения систем. На рисунках символы соответствуют экспериментально найденным значениям сопротивления, штриховая линия — рассчитанные согласно эквивалентной схеме замещения значения

ших частот и правый полукруг в диапазоне средних частот, переходящий в низкочастотной области в наклонную линию. Анализ импедансного спектра позволяет сделать следующие предположения. При очень высоких частотах проявляется ток смещения через саму мембрану, которая работает как конденсатор, обкладками которого является электролитический раствор. В этой области регистрируется объемная (геометрическая) емкость, которая шунтируется проводимостью электролита. Транспорт в порах при этом малозаметен. Следует заметить, что, поскольку левый полукруг зависимости годографа полностью не укладывается в исследуемом диапазоне частот, величина омического сопротивления электролита определялась аппроксимацией годографа на бесконечную частоту. На более низких частотах (левый полукруг) проявляется ток, обусловленный переносом ионов через поры мембраны. В области средних частот возрастает импеданс двойного электрического слоя на гра-

нице раздела мембрана/электролит [27, 28], возникающего вследствие наличия на поверхности мембраны отрицательного заряда. Эта область частот может быть представлена параллельной комбинацией сопротивления переноса ионов через межфазную границу мембрана/электролит и емкостью двойного электрического слоя. Эти элементы ответственны за возникновение правой полуокружности. Влияние геометрической емкости в области средних частот не сказывается. При низких частотах количество перенесенных ионов в течение полупериода изменения направления тока достаточно для создания концентрационного градиента в электролите и образования диффузионной области вблизи мембраны. На диаграмме этому соответствует линейная часть импеданса, которая описывается элементом Варбурга.

Анализ импедансного спектра исходной мембраны, таким образом, позволяет выделить три составляющие в процессе переноса ионов через мембрану, происходящего под действием тока. Во-первых, это транспорт ионов в порах мембраны; во-вторых, это перенос ионов через поверхность раздела мембрана/электролит, и, в-третьих, это перенос ионов через диффузионный слой, существующий вблизи поверхности мембраны. Следовательно, перенос ионов через мембрану является смешанно-диффузионным: результирующая скорость переноса определяется транспортом ионов как через мембрану, так и через поверхность раздела мембрана/электролит, а также через диффузионные слои раствора вблизи поверхности мембраны. Если учесть все вышесказанное, то построенная нами эквивалентная схема замещения (рис. 8, *a*, вставка) 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} — емкость двойного слоя, возникающего на границе раздела мембрана/электролит; C_g — геометрическая емкость мембраны; W_d — элемент Варбурга. С использованием предложенной схемы произведен расчет годографа мембраны. Результаты расчета приведены на рис. 8, *a* штриховой линией. Видно, что полученный из эксперимента и построенный с использованием эквивалентной схемы годографы для исходной мембраны хорошо совпадают. Ошибка аппроксимации составила менее 3%. Следует заметить, что расчет спектра с использованием классического импеданса Варбурга полубесконечной длины, который описывается элементом постоянной фазы с показателем степени 0,5, не дает удовлетворительных результатов. Поэтому для описания спектра нами использован элемент Варбурга конечной длины диффузии, импеданс которого описывается уравнением $R_{Wo} = Rctnh(jT\omega)^p / (jT\omega)^p$, где R — сопротивление массопереноса; T — характеристическое время диффузии; ω — частота; p — показатель степени, определяющий характер частотной зависимости; j — мнимая единица.

Для мембраны, обработанной в плазме в течение 120 с, толщина осажденного слоя полимера для которой составляет 60 нм, вид спектра импеданса

аналогичен спектру импеданса исходной мембраны (рис. 8, б). По-видимому, незначительная толщина слоя полимера, осажденного в плазме, на поверхности мембраны мало сказывается на проводимости данной композитной мембраны. Различие годографов заключается лишь в диаметре левых полуокружностей в высокочастотном диапазоне: для модифицированной в плазме мембраны он приобретает больший диаметр. Для мембран же, обработанных в плазме в течение 300 и 600 с, толщина осажденного слоя полимера для которых составляет более значительную величину, вид спектра импеданса меняется. Можно видеть (рис. 8, в, г), что годографы этих мембран представляют собой одну полуокружность большого диаметра. Данный результат также может быть удовлетворительно описан построенной нами эквивалентной схемой замещения. По-видимому, полукруг в области высоких частот, описывающий перенос ионов в порах, на рис. 8, в, г не виден. Расчетные параметры элементов электрической схемы для каждой из мембран приведены в табл. 3. Анализ данных таблицы показывает, что для композитных мембран сопротивление переноса ионов в порах (определяемое суммой сопротивлений каждого слоя) по мере увеличения толщины осажденного в плазме слоя полимера возрастает, что может быть объяснено сужением каналов пор и увеличением толщины мембраны, а также гидрофобной природой образованного в плазме полимера. Для композитных мембран также наблюдается существенное возрастание сопротивления переноса ионов через межфазную границу. Скорее всего, величину R_b , для модифицированных мембран следует рассматривать как сопротивление переноса ионов через межфазную границу мембрана/электролит, объединенное с сопротивлением переноса ионов через межфазную границу между исходной мембраной и слоем полимера, осажденного в плазме. Более значительная величина R_b при этом наблюдается для мембраны, обработанной в плазме в течение 600 с, толщина осажденного слоя полимера для которой составляет 300 нм. На уменьшение проводимости композитных мембран со значительной величиной осажденного слоя поли-

Таблица 3. Изменение численных значений параметров эквивалентной схемы мембраны в процессе обработки в плазме

Элемент схемы	Исходная ПЭТФ ТМ	Мембрана, обработанная в плазме		
		120 с	300 с	600 с
R_s , Ом	23,4	25,6	26,5	22,1
R_p , Ом	13,9	30,4	13320	235900
R_b , Ом	2,0	27,7	357,9	30990
C_{dl} , нФ	250	4,5	1,4	0,25
W_{a-R} , Ом	10,5	10,2	11,3	12,8
W_{a-T} , 10^3 с	2,9	2,2	0,46	0,16
W_{a-P}	0,24	0,27	0,23	0,21
C_g , нФ	4,4	2,8	2,6	0,65

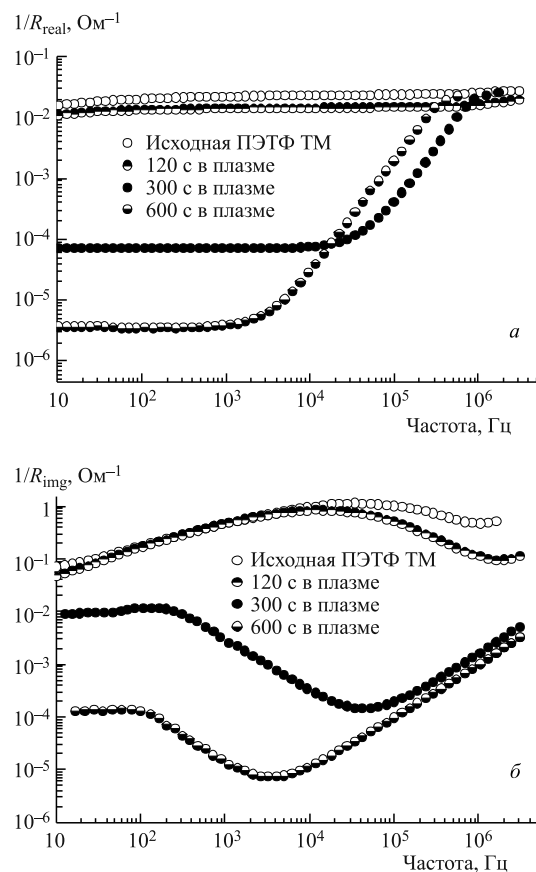


Рис. 9. Зависимости действительной (а) и мнимой (б) части адмиттанса от частоты для исходной ПЭТФ ТМ и мембран, обработанных в плазме ТФЭ, в растворе КСl с концентрацией 1 моль/л

мера свидетельствуют также данные измерений зависимостей действительной (рис. 9, а) и мнимой (рис. 9, б) части адмиттанса от частоты. Можно видеть, что для мембран, полученных обработкой исходной ПЭТФ ТМ в плазме в течение 300 и 600 с, наблюдается значительное возрастание сопротивления. Предложенная эквивалентная электрическая схема замещения, описывающая импеданс двухслойных композитных мембран в растворе электролита, таким образом, позволяет не только моделировать процессы переноса ионов в них, но и получить количественные данные емкостных и резистивных составляющих.

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 1,1,1,2-тетрафторэтана в ВЧ-разряде приводит к созданию композитных мембран, обладающих в растворах электролитов асимметрией проводимости — выпрямляющим эффектом. Это обусловлено существенным уменьшением диаметра пор в слое полимера, осажденном в плазме, приводящим к изменению геометрии пор, а также существованием межфазной границы раздела между исходной мембраной и слоем плазмополимеризованного полимера, имеющих различную концентрацию карбоксильных групп в поверхностном слое. Исследование двухслойных композитных мембран методом импедансной спектроскопии показало, что для них наблюдается не только повышение сопротивления переносу ионов в порах, но и существенное возрастание сопротивления переносу ионов через межфазную границу раздела между исходной мембраной и слоем полимера, осажденного в плазме.

Авторы благодарят Н. Е. Лизунова за помощь в проведении работ на электронном микроскопе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mafe S., Ramirez P. // *Acta Polymer*. 1997. V. 48. P. 234.
2. Alcaraz A., Ramirez P., Mafe S., Holdik H., Bauer B. // *Polymer*. 2000. V. 41 P. 6627.
3. Ковальчук В. И. // *Химия и технология воды*. 1993. Т. 15, № 7, 8. С. 483.
4. Bassignana I. C., Reiss H. // *J. Membr. Sci.* 1983. V. 87. P. 136.
5. Bauer B., Gerner F. J., Strathmann H. // *Desalination*. 1988. V. 68. P. 279.
6. Hsueh Ch.-L., Peng Yu.-J., Wang Ch.-Ch., Chen Ch.-Yu. // *J. Membr. Sci.* 2003. V. 219. P. 1.
7. Yang B., Zhan H. // *Front. Chem. China*. 2008. V. 3. P. 10.
8. Fu R., Xu T., Yang W., Pan Zh. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 90. P. 572.
9. Chen G., Xu T., Liu J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. V. 109. P. 1447.
10. Tanioka A., Yokoyama Yu., Higa M., Miyasaka K. // *Colloids & Surfaces B: Biointerfaces*. 1997. V. 9. P. 1.
11. Li Sh. -De., Wang Ch. -Ch., Chen Ch. -Yu. // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 318. P. 429.
12. Апель П. Ю., Кравец Л. И. // *Химия высоких энергий*. 1991. Т. 25, № 2. С. 138.
13. Флеров Г. Н. // *Вестн. АН СССР*. 1984. № 4. С. 35.
14. Kravets L., Dmitriev S., Lizunov N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 2010. V. 268. No. 5. P. 485.
15. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / Пер. с англ. под ред. Ямпольского Ю. П., Дубяги В. П. М.: Мир, 1999. 513 с.

16. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б. С., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
17. Rabek J. F. Experimental Methods in Polymer Chemistry. New York: Wiley, 1980. 888 p.
18. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
19. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988.
20. Vorner P. Ju., Jacobasch H. J. // Proc. of Symp. Electrokinetic Phenomena. Dresden, 1985. P. 227.
21. Хохлов А. Р., Дормидонтова Е. Е. // Успехи физических наук. 1997. Т. 167, № 2. С. 113.
22. Кравец Л. И., Дмитриев С. Н., Сатулу В., Миту Б., Динеску Г. // Тезисы докладов V Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2010». Москва, МГУ им. М. В. Ломоносова. М., 2010. С. 173.
23. Apel P. Yu., Korchev Yu. E., Siwy Z., Spohr R., Yoshida M. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2001. V. 184, No. 3. P. 337.
24. Siwy Z., Apel P., Baur D., Dobrev D., Korchev Yu., Neumann R., Spohr R., Trautmann C., Voss K. // Surface Science. 2003. V. 532–535. P. 1061.
25. Ramirez P., Apel P. Yu., Cervera J., Mafe S. // Nanotechnology. 2008. V. 19, No. 315707. 12 p.
26. Apel P. Yu., Blonskaya I. V., Orelovitch O. L., Dmitriev S. N. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2009. V. 267, No. 6. P. 1023.
27. Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O. // J. Membr. Sci. 1997. V. 125, No. 1. P. 17.
28. Ярославцев А. Б., Никоненко В. В., Заболоцкий В. И. // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 438.

Получено 18 октября 2010 г.

Редактор *А. И. Петровская*

Подписано в печать 28.01.2011.

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

Усл. печ. л. 1,37. Уч.-изд. л. 1,6. Тираж 260 экз. Заказ № 57223.

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

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/