

P18-2009-153

Л. И. Кравец, С. Н. Дмитриев, В. Сатулу\*,  
Б. Мигу\*, Г. Динеску\*

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПОЗИТНЫХ НАНОМЕМБРАН  
С АСИММЕТРИЕЙ ПРОВОДИМОСТИ

Направлено в «Журнал прикладной химии»

---

\*Национальный институт лазеров, плазмы и радиационной физики

## Получение полимерных композитных наномембран с асимметрией проводимости

Исследованы структура и электротранспортные свойства полиэтилентерефталатных трековых мембран, модифицированных в плазме пиррола. Установлено, что осаждение полимера на поверхности трековой мембраны с помощью полимеризации пиррола в плазме в случае образования полупроницаемого слоя, перекрывающего поры, приводит к созданию композитной наномембраны, обладающей в растворах электролитов асимметрией проводимости — выпрямляющим эффектом, сходным с *p-n*-переходом в полупроводниках. Показано, что возникающий эффект асимметрии проводимости может быть обусловлен как контактом двух слоев с различными по природе функциональными группами, так и изменением геометрии пор. Мембраны подобного типа могут быть использованы при создании химических и биохимических сенсоров.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2009

## Preparation of Polymer Composite Nanomembranes with a Conductivity Asymmetry

The structure and charge transport properties of the poly(ethylene terephthalate) track membrane modified by a pyrrole plasma have been studied. It was found that polymer deposition on the surface of a track membrane via the plasma polymerization of pyrrole results in the creation of a composite nanomembrane that, in the case of the formation of a semipermeable layer covering the pores, possesses conductivity asymmetry in electrolyte solutions — a rectification effect similar to that of a *p-n* junction in semiconductors. It is caused by presence in the membrane of two layers with different functional groups and also by the pore geometry. Such a type of membranes can be used for creation of chemical and biochemical sensors.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2009

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие существенно возрос интерес к проблеме получения и исследования свойств так называемых «smart» или «intelligent» мембран [1], т. е. таких мембран, проницаемость которых можно регулировать путем изменения внешних условий, например, температуры [2], pH [3] и состава раствора [4], давления [5], электрического [6] и магнитного [7] полей и т.п. Эти исследования имеют большое практическое и научное значение, так как позволяют не только получать мембраны с уникальными свойствами, но и открывают возможности синтеза мембран, имитирующих биологические. Одно из направлений в этой области — модификация поверхности мембран, выпускаемых промышленностью. Для этой цели могут быть использованы различные физико-химические методы модифицирования, в том числе химическая [2] или радиационно-химическая полимеризация [4], инициируемая плазмой прививочная полимеризация [3], нанесение тонкого слоя полимера в плазме [5].

В данной работе исследованы структурные и электрохимические свойства композитных мембран, полученных нанесением слоя полимера, образующегося в плазме пиррола, на пористую подложку, в качестве которой использована полиэтилентерефталатная трековая мембрана (ПЭТФ ТМ). Эта мембрана была выбрана благодаря наличию на поверхности катионообменных карбоксильных групп [8] и цилиндрической форме пор. Последнее позволяет использовать ПЭТФ ТМ в качестве модельной системы при теоретическом описании процессов массопереноса через мембраны. Пиррол был выбран в качестве мономера в связи с возможностью получения полимерного покрытия с анионоактивными азотсодержащими звеньями.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ толщиной 9,5 мкм с эффективным диаметром пор 215 нм (плотность пор  $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ ), которая была получена облучением ПЭТФ-пленки ускоренными на циклотроне У-400 ионами

криптона (энергия  $\sim 3$  МэВ/нуклон) и последующей физико-химической обработкой по стандартной методике [9].

В качестве исходного вещества для модификации мембран методом полимеризации в плазме использовали пиррол («Aldrich Chemical Co.») с  $T_{\text{кип}} = 130$  °С. Дополнительную очистку препарата не производили.

Осаждение полимера из пиррола на поверхность мембраны проводили в плазме ВЧ-разряда (13,56 МГц) при давлении паров мономера 120 Па и мощности разряда 20 Вт в течение 60 и 300 с. В качестве газа-носителя использовали аргон; воздействию плазмы подвергали одну сторону мембраны. Образцы мембран диаметром 85 мм размещали на плоском электроде в зоне действия плазмы. Камеру предварительно вакуумировали до остаточного давления 1,3 Па. Схема плазмохимической установки и методика обработки подробно описаны в работе [10].

Характеристики исходной и модифицированных в плазме мембран определяли при помощи ряда взаимодополняющих методик. Количество полимера, осажденного на мембране, 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 Хагена–Пуазейля [11], рассчитывали эффективный диаметр пор (погрешность 3 %). Исследование микроструктуры образцов, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 (JEOL) с разрешением 10 нм. Перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота. Краевой угол смачивания определяли с помощью горизонтального микроскопа, снабженного гониометром, по методике [11]. Для измерений использовали воду (бидистиллят); точность измерений составляла  $\pm 1^\circ$ . Измерение вольтамперных характеристик мембран проводили на постоянном токе в диапазоне от  $-1$  до  $+1$  В при помощи потенциостата Elinx P-8S, управляемым компьютером. Скорость сканирования составляла 100 мВ/с. Для измерений была использована двухкамерная ячейка с Ag-/AgCl-электродами, содержащая водный раствор хлористого калия одинаковой концентрации, справа и слева от мембраны. Объем каждой камеры составлял 2,5 мл, рабочая площадь мембраны —  $0,5$  см<sup>2</sup>. Electrodes были погружены в раствор электролита каждой из камер на расстоянии 7 мм от поверхности мембраны. Для подавления явления электродной поляризации электроды использовались с большой поверхностью ( $\sim 4$  см<sup>2</sup>), 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  $10^{-1}$  моль/л. До начала измерений образцы выдерживали в растворе электролита в течение 30 мин.

Исследование структуры полимера, полученного полимеризацией пиррола 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 ( $MgK_{\alpha}$ , 100 Вт, 15 Кв, 20 Ма). Положение пиков (энергии связи) калибровали по стандартному пику  $C_{1s}$  (284,6 Эв) [12]. ИК-спектры регистрировали с помощью фурье-спектрометра Bruker Equinox 50S в области  $400-4000\text{ см}^{-1}$  с 500-кратным накоплением при шаге сканирования  $2\text{ см}^{-1}$ . Отнесение полос поглощения проводили согласно [13]. Для регистрации спектров ЭСХА и ИК полимер осаждали на кремниевой подложке размером  $10 \times 15\text{ мм}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов измерения вольт-амперных характеристик мембран, представленных на рис. 1 и 2, следует, что электрическая проводимость исходной ПЭТФ ТМ и мембраны, обработанной в плазме в течение 60 с, не зависит от направления тока. Напротив, анализ вольт-амперных характеристик мембраны, модифицированной в плазме в течение 300 с, показывает, что ее проводимость зависит от направления тока. Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом. При обработке мембраны в плазме наблюдается прирост массы образца (табл. 1), связанный с осаждением полимера, полученного полимеризацией пиррола (ПППр). При этом толщина мембраны увеличивается, а эффективный диаметр пор уменьшается. Это свидетельствует об осаждении полимера как на поверхности мембраны, так и на стенках ее пор. Электронно-микроскопическое исследование поверхности

Таблица 1. Изменение характеристик мембраны, модифицированной в плазме

Параметры	Исходная ПЭТФ ТМ	Мембрана, обработанная в плазме	
		60 с	300 с
Увеличение массы образца, %	—	3,5	11,2
Толщина, мкм	9,5	9,6	10,1
Поток воздуха при $\Delta P = 10^4\text{ Па}$ , мл/мин $\cdot\text{ см}^2$	200	135	6,0*
Эффективный диаметр пор, нм	215	195	30
Краевой угол смачивания, °	65	50	50

\*Измерено при  $\Delta P = 5 \cdot 10^5\text{ Па}$ .

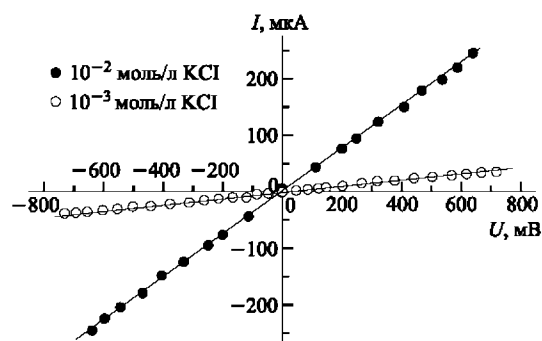


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики исходной ПЭГФ ТМ в растворах КСl с различной концентрацией

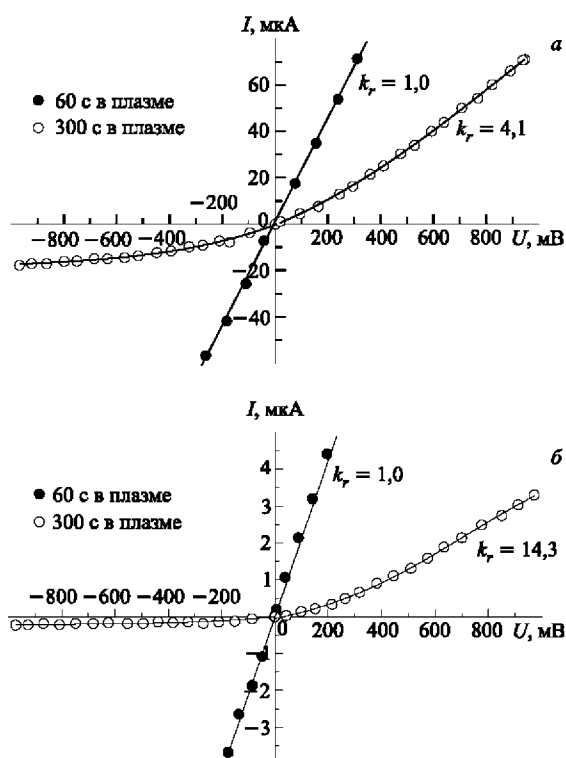


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики композитных трековых мембран с различной толщиной осажденного в плазме слоя ПППр в растворах КСl с концентрацией  $10^{-2}$  (а) и  $10^{-3}$  моль/л (б)

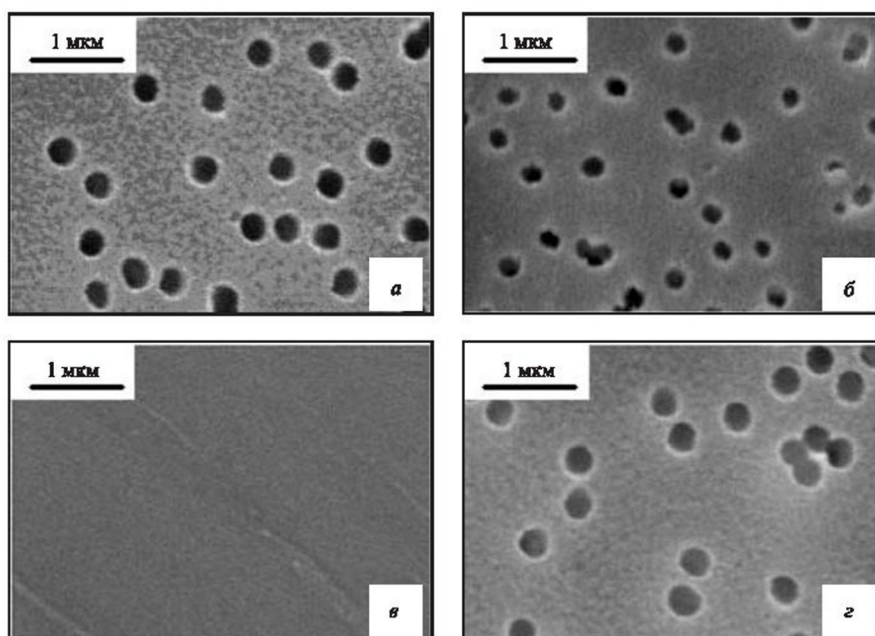


Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и образцов мембран, обработанных в плазме пиррола в течение 60 (б) и 300 с (в, г); обратная сторона мембраны (г)

модифицированных мембран (рис. 3) показывает, что осаждение полимера в разряде при выбранных параметрах происходит преимущественно на поверхности образцов. Причем для мембраны, обработанной в течение 60 с, наблюдается лишь незначительное уменьшение диаметра пор. Поры мембраны в этом случае открыты (рис. 3, б), толщина осажденного слоя полимера на поверхности составляет всего 100 нм. Для мембраны, обработанной в течение 300 с, толщина осажденного слоя полимера составляет 600 нм. Исследование поверхности (рис. 3, в) и поперечного скола (рис. 4, в) такой мембраны с помощью электронной микроскопии показывает, что на ее поверхности образуется полупроницаемый слой ПППр, который полностью перекрывает поры. Газопроницаемость мембраны при этом существенно уменьшается (табл. 1). Проведенные расчеты показывают, что эффективный диаметр пор композитной мембраны, формируемой в этом процессе, равен 30 нм. Это означает, что диаметр пор осажденного в плазме слоя полимера намного меньше диаметра пор исходной мембраны и лежит в нанометровом диапазоне. Т.е. в этом случае происходит образование наномембраны.

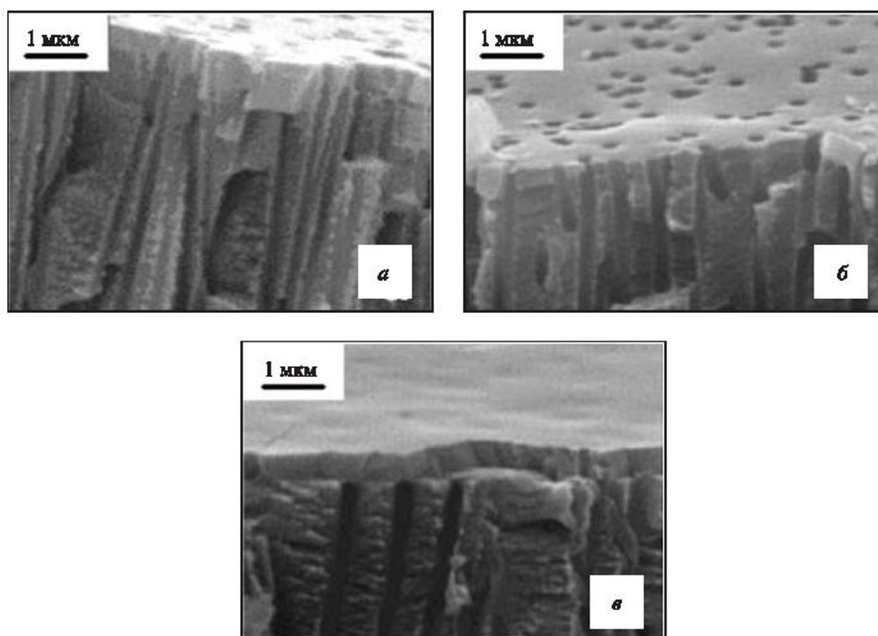


Рис. 4. Электронные микрофотографии поперечных сколов исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран, обработанных в плазме пиррола в течение 60 (б) и 300 с (в)

Из данных электронной микроскопии, представленных на рис. 4, можно видеть, что полимерная пленка, образованная в плазме, быстро увеличивается в толщину и при проведении процесса полимеризации в течение 300 с закрывает поры на поверхности мембраны. Однако из этих данных трудно определить, как полимер, образованный в плазме, распределяется внутри пор мембраны. Также трудно определить геометрию пор в слое полимера, осажденном на мембранной поверхности. Мы можем только предполагать, как эти процессы происходят на самом деле. Дальнейшие исследования с использованием зондовой электронной микроскопии смогут дать более полную информацию. Здесь же мы бы хотели привести схематическое представление процесса заполнения пор ПЭТФ ТМ полимером, образованным полимеризацией пиррола в плазме (рис. 5). 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 60 с наблюдается формирование тонкой пленки полимера на поверхности мембраны и внутренней поверхности пор на некоторой глубине от входа (рис. 5, б). При увеличении времени обработки до 300 с происходит увели-



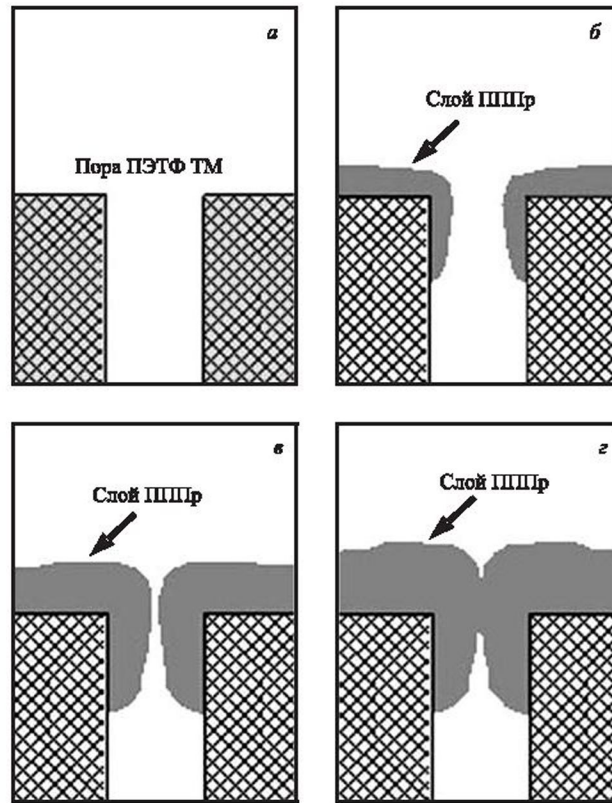


Рис. 5. Схематическое представление поры исходной ПЭТФ ТМ (а) и образцов мембран, обработанных в плазме пиррола в течение 60 (б), 300 (в) и более 300 с (г)

чение толщины пленки на поверхности мембраны и дальнейшее уменьшение диаметра пор в осажденном слое полимера (рис. 5, в). Более длительное время обработки, по-видимому, вызовет дальнейший рост полимера на поверхности мембраны, что приведет к полному закрытию каналов пор в осажденном слое полимера (рис. 5, г).

Исследование поверхностных свойств ТМ показывает, что при обработке в плазме пиррола наблюдается улучшение смачиваемости поверхности. Так, если исходная мембрана характеризуется величиной краевого угла смачивания ( $\Theta$ ), равной  $65^\circ$ , то для модифицированных мембран значения  $\Theta$ , независимо от времени обработки в разряде, составляют  $50^\circ$ . Это означает, что во всех случаях, вне зависимости от величины относительного увеличения массы мембраны, происходит полное закрытие исходной поверхности слоем осажденного полимера. Поскольку по данным электронной микроскопии раз-

вития эрозии поверхности мембран при обработке в плазме не наблюдается (рис. 3), то улучшение смачиваемости можно связать с процессом образования на поверхности дополнительных гидрофильных групп. Исследование химической структуры полимера, полученного полимеризацией пиррола в плазме, методами ЭСХА и фурье-ИК-спектроскопии подтверждает данный вывод.

Анализ спектра ЭСХА слоя ПППр показывает присутствие пиков, связанных с атомами углерода, азота и кислорода. Появление последнего возможно как в связи с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере, так и с последующим окислением ПППр при выносе на воздух, характерным для полимеров, синтезированных в плазме [14]. Для пиррола отношение атомов углерода к азоту равно 4. Для полимеров, полученных в плазме, это отношение несколько выше (табл.2), что свиде-

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

Время обработки в плазме, с	Содержание атомов			Формула
	С, %	N, %	O, %	
60	76,4	12,5	11,1	$C_4N_{0,7}O_{0,6}$
300	76,6	11,7	11,7	$C_4N_{0,6}O_{0,6}$

ельствует об удалении азота. При большей продолжительности процесса полимеризации (300 с) количество атомов азота в образующемся полимере уменьшается. Детальный анализ  $N_{1s}$ -спектров образцов ПППр (рис. 6, а) показывает, что они имеют сложный характер, связанный с присутствием в полимере связей  $=N-$  (397,1 эВ),  $-NH-$  (399,1 эВ) и высокоэнергетичной связи (401,6 эВ) благодаря наличию положительно заряженного атома азота  $-N^+$ . Анализ  $C_{1s}$ -спектров образцов ПППр (рис. 6, б) показывает наличие  $\beta$ -С-пиррольного кольца (283,3 эВ),  $\alpha$ -С-пиррольного кольца и С-Н-связи (285,3 эВ), а также С=N, С=О или С-О (288,1 эВ). Присутствие кислорода означает, что часть атомов азота находится в окисленном состоянии. Анализ  $O_{1s}$ -спектров образцов ПППр (рис. 6, в) показывает наличие связей О-С (533,9 эВ), О=C (531,8 эВ), а также незначительное количество связей О-N (528,8 эВ). Это означает, что часть атомов азота связана с кислородом. По-видимому, они существуют как концевые функциональные группы.

Исследование структуры ПППр методом ИК-спектроскопии (рис. 7) показывает наличие ряда полос поглощения, которые характерны для полипиррола, синтезированного химическим или электрохимическим методом. Так, для ПППр характерными являются полосы поглощения при 3350 и 1642  $cm^{-1}$ , которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям N-H-групп пиррольного кольца; слабая полоса при 1435  $cm^{-1}$ , соответ-

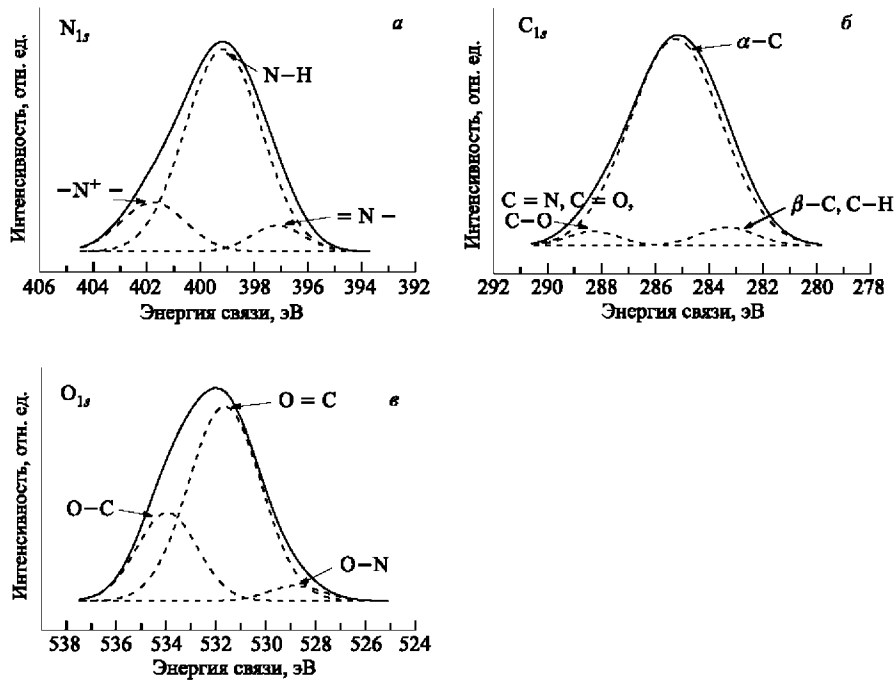


Рис. 6. ЭСХА-спектры атомов  $N_{1s}$  (а),  $C_{1s}$  (б) и  $O_{1s}$  (в) образца полимера, полученного полимеризацией пиррола в плазме в течение 300 с, на кремниевой подложке

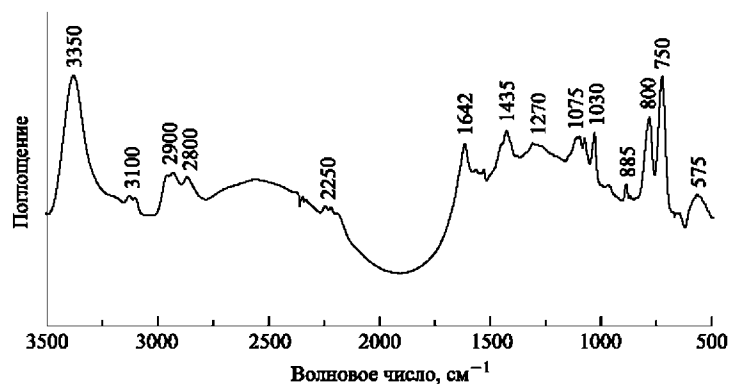
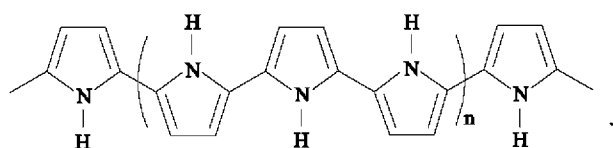


Рис. 7. ИК-спектр образца полимера, полученного полимеризацией пиррола в плазме в течение 300 с, на кремниевой подложке

ствующая внеплоскостным колебаниям кольца; полосы при 1075 и 1030  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие плоскостным колебаниям ароматической связи С–Н, и полоса при 800  $\text{см}^{-1}$ , которая соответствует внеплоскостным колебаниям ароматической связи С–Н. Данные ИК-спектроскопии тем самым подтверждают тот факт, что основным структурным элементом полимера, синтезированного из пиррола в разряде, являются пиррольные кольца. Исследование структуры ПППр методом ИК-спектроскопии также показывает значительное уменьшение интенсивности полос поглощения при 3100  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания ароматической связи С–Н) и при 1075 и 1030  $\text{см}^{-1}$  по сравнению с интенсивностью данных полос поглощения в мономере [15] и химически синтезированном полимере [16]. Это указывает на уменьшения числа связей С–Н в полимере, полученном полимеризацией в плазме. Иными словами, исследование структуры полимера, синтезированного в ВЧ-разряде пиррола, дает основание для предположения, что рост полимерной цепи осуществляется за счет взаимодействия анион-радикалов, возникающих путем отрыва протонов в положениях 2 и 5 под действием заряженных частиц и вакуумного УФ-излучения плазмы. Характерный фрагмент образующейся полимерной цепи при этом может быть представлен следующим образом:



Вместе с этим, наличие ряда полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям алифатической связи С–Н (2800–3000  $\text{см}^{-1}$ ), и полосы поглощения при 2250  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания связи  $\text{—C=N}$ ) указывают на то, что часть пиррольных колец находится во фрагментированном состоянии. Кроме того, в спектрах ПППр наблюдается полоса поглощения при 1270  $\text{см}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям связи С–О, что указывает на то, что часть атомов углерода находится в окисленном состоянии. По-видимому, они существуют как концевые функциональные группы.

Осаждение полимера на поверхности ПЭТФ ТМ путем полимеризации пиррола 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°.  $\text{pK}_{\text{COOH}}$  для полиэтилентерефталата составляет 3,6–3,7 [8], т. е. в растворах хлористого калия ( $\text{pH} = 6,0$ ) происходит их диссоциация, приводящая к появлению анионных звеньев на макромолекулах полимера. Наличие отрицательного заряда на сегментах макромолекул вызывает набухание поверхностного слоя мем-

браны и образование полиэлектrolитного геля [17]. Второй слой, синтезированный полимеризацией пиррола в плазме, как показывают исследования химической структуры методами ЭСХА и ИК-спектроскопии, содержит анионоактивные азотсодержащие группы. Контакт данных слоев, по-видимому, и вызывает появление асимметрии проводимости композитной мембраны в растворе электролита при протекании постоянного электрического тока. Следует, однако, отметить, что появление асимметрии проводимости у композитных мембран со слоем ПППр наблюдается лишь в том случае, когда на поверхности исходной мембраны образуется полупроницаемый слой полимера, перекрывающий поры. Так, при обработке мембраны в плазме в течение 60 с толщина осажденного слоя ПППр мала, закрытия пор не происходит и, как следствие этого, асимметрии проводимости в растворе электролитов не наблюдается. Напротив, при обработке мембраны в плазме в течение 300 с на ее поверхности образуется полупроницаемый слой полимера, который полностью закрывает поры. Мембрана этого типа обладает асимметрией проводимости — выпрямляющим эффектом. 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 300 с, в растворе КСl с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л равен 4,1, а в растворе с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л — 14,3.

Появление асимметрии проводимости у мембраны с полупроницаемым слоем ПППр на поверхности может быть обусловлено, в первую очередь, различием сопротивления системы при изменении направления тока. Так, при наложении прямого смещающего напряжения катионы  $K^+$  легко проходят ПЭТФ ТМ, встречая потенциальный барьер в виде слоя ПППр, для которого они являются коионами. Данный эффект обусловлен уменьшением числа переноса ионов  $K^+$  в слое ПППр. В результате в месте контакта ПЭТФ ТМ и слоя ПППр происходит накопление ионов  $K^+$ . Аналогичное явление наблюдается для анионов  $Cl^-$ : они легко проходят слой ПППр, но встречают потенциальный барьер в виде ПЭТФ ТМ, так как число переноса ионов  $Cl^-$  в слое исходной мембраны меньше, чем в слое ПППр. При заданном токе накопление ионов в зоне контакта приводит к их обратному диффузионному потоку. Стационарное состояние наступает, когда величины обратного диффузионного потока ионов и миграционного тока за вычетом тока, обусловленного движением коионов, выравниваются. Для бинарного симметричного электролита концентрация ионов увеличивается линейно с приближением к границе раздела слоев, процесс происходит тем быстрее, чем выше плотность тока. В результате возрастает перенос коионов, а с ним и проводимость мембраны в целом. Диффузионные потоки коионов направлены из мембраны наружу.

При обратном направлении тока анионоактивный слой мембраны обращен к аноду. При такой ориентации композитной мембраны происходит удаление ионов электролита из зоны контакта. Восполнения же их из внешнего раствора не происходит, так как ионы  $K^+$  и  $Cl^-$  встречают потенциальный барьер в виде слоя ПППр и ПЭТФ ТМ соответственно. При этом концентрация ионов убывает с приближением к границе ПЭТФ ТМ и слоя ПППр, и тем значительнее, чем выше плотность тока через мембрану. Диффузионные потоки коионов в этом случае направлены внутрь мембраны.

В данной работе мы не приводим теоретического описания процесса переноса ионов через мембрану под воздействием электрического поля. Наиболее подробно вопрос о переносе ионов через мембрану, состоящую из двух слоев с антиполярной проводимостью (биполярная мембрана), при наложении постоянного электрического поля рассмотрен в работе [18]. Здесь мы бы хотели представить лишь элементарное объяснение наблюдаемого нами явления. Мы думаем, что теоретическое описание данного явления может быть предметом другой, более полной работы. Отметим, однако, что полученная композитная наномембрана, обладающая выпрямляющим эффектом (асимметрией проводимости), подобна полупроводниковому диоду. Существует формальная аналогия между проводимостью данной мембраны в водном растворе электролита и электронов и дырок в полупроводнике. Иными словами, ПЭТФ ТМ со слоем ПППр на поверхности может быть рассмотрена как матрица (диод), где каждый слой содержит фиксированные на поверхности пор заряды одного знака, нейтрализованные подвижными ионами (коионами) противоположного знака.

При рассмотрении причин возникновения асимметрии проводимости у композитной наномембраны нельзя также исключать того факта, что в процессе обработки в плазме ПЭТФ ТМ, имеющей цилиндрические поры, при осаждении слоя ПППр на ее поверхности происходит изменение геометрии пор. Поры мембраны, как показывают проведенные исследования, приобретают асимметричную (коническую) форму. Диаметр пор на необработанной стороне мембраны не изменяется (рис. 3, *z*), 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 [19, 20]. Согласно результатам этих исследований асимметрия проводимости обусловлена не только геометрией пор, но и наличием гелевой фазы в узкой части поры, образующейся в результате набухания поверхностного слоя мембраны. В нашем случае нельзя также исключать влияния изменения геометрии пор мембраны на ее электрохимические свойства. Другими словами, возникающий эффект асимметрии проводимости ПЭТФ ТМ с полупроницаемым слоем ПППр на поверхности может быть обусловлен как контактом двух слоев с различными по природе функциональными группами, так и изменением геометрии пор.

## 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 пиррола в ВЧ-разряде в случае образования полупроницаемого слоя приводит к созданию композитной наномембраны, обладающей в растворах электролитов асимметрией проводимости — выпрямляющим эффектом. Это обусловлено наличием в мембране двух слоев с различными по природе функциональными группами, а также изменением геометрии пор. Мембраны подобного типа могут быть использованы при создании химических и биохимических сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-08-12207). Авторы благодарят О.Л. Ореловича и Н.Е. Лизунова за помощь в проведении работ на электронном микроскопе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Luzinov I., Minko S., Tsukruk V.* // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29, No. 7. P. 635.
2. *Yang B., Yang W.* // J. Membr. Sci. 2003. V. 218, No. 1–2. P. 247.
3. *Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M.* // Polym. Degrad. Stabil. 2005. V. 90, No. 2. P. 374.
4. *Tsusenda S., Endo T., Saito K., Sugita K. et al.* // Macromolecules. 1998. V. 31, No. 2. P. 366.
5. *Кравец Л.И., Гильман А.Б., Драчев А.И.* // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39, № 2. С. 143.
6. *Kim S.J., Yoon S.G., Lee S.M., Lee S.H., Kim S.I.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91, No. 6. P. 3613.
7. *Chatterjee J., Haik Y., Chen C.-J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91, No. 5. P. 3337.
8. *Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M.* // Desalination. 2002. V. 146, No. 1–3. P. 279.
9. *Флеров Г.Н.* // Вестн. АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
10. *Lazea A., Kravets L.I., Dmitriev S.N., Dinescu G.* // Romanian Reports in Physics. 2005. V. 57, No. 3. P. 413.
11. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию / Пер. с англ. под ред. Ямпольского Ю.П., Дубяги В.П. М.: Мир, 1999. 513 с.

12. *Rabek J. F.* Experimental Methods in Polymer Chemistry. N.Y.: Wiley, 1980. 888 p.
13. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
14. *Ясуда Х.* Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 с.
15. *Zhang J., Wu M. Zh., Fu T. Sh., Zhang Zh. Ya. et al.* // Thin Solid Films. 1997. V. 307, No.1–2. P.14.
16. *Wang J., Neoh K. G., Kang E. T.* // Thin Solid Films. 2004. V. 446, No. 2. P.205.
17. *Хохлов А. Р., Дормидонтова Е. Е.* // Успехи физических наук. 1997. Т. 167, №2. С.113.
18. *Ramirez P., Mafe S., Manzanares J. A., Pellicer J.* // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 404, No. 2. P.187.
19. *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.
20. *Woermann D.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2002. V. 194, No. 4. P.458.

Получено 20 октября 2009 г.



Редактор *А. И. Петровская*

Подписано в печать 28.12.2009.

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

Усл. печ. л. 1,06. Уч.-изд. л. 1,29. Тираж 260 экз. Заказ № 56851.

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

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

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