

НАНО-/МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЯДЕРНЫХ ФИЛЬТРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ПЛЁНОК ПРИ ОЗОН-КИСЛОРОДНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

(поступила в редакцию 14/05/2014 принята в печать - 02.12.2014)

А.С. Смолянский, ***М.И. Иким, *А.В. Желтова, *С.М. Рындя, *А.С. Шведов,
***Л.И. Трахтенберг

*ОАО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия

**РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

***ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

****СУНЦ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и смачиваемости по дистиллированной воде изучены закономерности взаимодействия электрохимически генерируемой озон-кислородной смеси с образцами ядерных фильтров на основе полиэтилентерефталатных плёнок в газовой и водной средах. Обнаружено протекание интенсивных процессов окислительной деструкции на поверхности и боковых стенках микропор при воздействии озона как в газовой, так и в водной средах, что приводит к заметному увеличению их размеров. Показано, что изменение смачиваемости зависит от режима обработки озон-кислородной смесью: в газовой среде происходит гидрофобизация поверхности; в случае жидкофазного озонлиза установлено увеличение гидрофильности поверхности ядерных фильтров. Предложен механизм деструкции полиэтилентерефталата при воздействии озона в газовой фазе. В случае жидкофазного озонлиза деструкция может протекать по механизму щелочного гидролиза.

Ключевые слова: озон, ядерный фильтр, полиэтилентерефталат, окисление, деструкция, разрушение, поверхность, кинетика, смачиваемость.

NANO/MICRO-STRUCTURAL CHANGES ON THE SURFACE OF NUCLEAR FILTERS PRODUCED FROM THE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS AFTER OZONE-OXYGEN TREATMENT

A.S. Smolyanskii, ***M.I. Ikim, *A.V. Zheltova, *S.M. Ryndya, *A.S. Shvedov,
***L.I. Trakhtenberg

*JSC Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, Russia

**Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*** Semenov Institute of Chemical Physics of RAS, Moscow, Russia

****SESC MSU n.a. M.V. Lomonosov, Moscow, Russia

By means of scanning electron and atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and wettability by distilled water interaction of a electrochemically generated ozone-oxygen mixture with nuclear filters on the basis of polyethylene terephthalate was studied in the gas and water environment. Intensive course of oxidizing destruction processes on the surface and the side walls of the micropores when exposed to either gas or water in the ozone was found, which yields a noticeable increase in their size. It was shown that the wettability changes depended on the mode of the sample handling by ozone-oxygen mixture: in the gas phase the increase in the surface hydrophobicity occurs; in the case of liquid-phase ozonolysis the increase in the hydrophilicity of the surface nuclear filters was observed. The mechanism of destruction of polyethylene terephthalate when exposed to ozone in the gas phase is suggested. In the case of liquid-phase ozonolysis destruction can go on according to the mechanism of alkaline hydrolysis.

Keywords: ozone, nuclear filter, PET, oxidation, destruction, fracture, surface, kinetics, wettability

1. Введение

Одной из тенденций современных нанотехнологий является разработка методов получения и изучение свойств многофункциональных материалов, способных одновременно решать различные задачи [1]. В частности, перспективным классом нано-микроструктурированных материалов, на основе которых можно создавать различные вторичные наноструктуры и наноматериалы нового поколения, следует считать ядерные фильтры (ЯФ) [2, 3].

Как правило, для придания новых функциональных свойств осуществляют поверхностную модификацию ЯФ с использованием метода привитой полимеризации [4]. В результате на поверхности и на боковых стенках ЯМ образуется покрытие из привитого полимера, причём химическая структура привитого мономера теперь уже будет определять поверхностные свойства ЯФ (гидрофильность, гидрофобность, оптические характеристики и проч.). Для инициирования привитой полимеризации с целью поверхностной модификации ЯФ используют различные методы – воздействие ионизирующих излучений, плазмы, окислительно-восстановительные процессы, реакции распада органических пероксидных соединений и проч. [4, 5].

В частности, улучшение гидрофильных свойств ЯФ, производимых на основе полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) плёнок, может быть достигнуто посредством проведения обработки озоном [6]. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было показано, что природа эффекта может быть связана с протеканием процессов поверхностного окисления плёнок ПЭТФ [6]. Можно предположить, что воздействие концентрированных потоков озона будет также приводить к модификации поверхностных свойств ПЭТФ-ЯФ.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования изменений нано-микроструктуры поверхности ПЭТФ-ЯФ после обработки озон-кислородной смесью (содержание озона – до 20 об.%, выделяющейся с анода электрохимического генератора озона [7], в водной и газовой средах, полученные методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии (РЭМ и АСМ). Результаты измерений нано-/микроструктуры поверхности сопоставлены с изменением смачиваемости ПЭТФ-ЯФ по воде, обработанных озон-кислородной смесью в газовой и водной средах.

2. Объекты и методы исследования

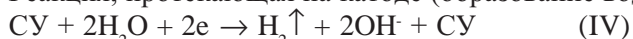
Использовались образцы ЯФ, изготовленные из двухосно-ориентированных ПЭТФ плёнок толщиной 10 ± 1 мкм (ГОСТ 24234-80); степень вытяжки 3, степень кристалличности - не выше 50%, плотность - 1400 кг/м^3 , молекулярная масса 31000. В качестве наполнителя материал содержал каолин; его массовая доля - 0,2. Облучение потоком тяжёлых ионов (${}_{54}\text{Xe}^{129}$, энергия $\sim 1 \text{ МэВ/нуклон}$, флюенс $\sim 3 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$) проводились в Лаборатории Ядерных Реакций им. Г.Н.Флерова (ОИЯИ, г. Дубна) на ускорителе тяжёлых ионов У-300 в условиях вакуума, при комнатной температуре. Химическая обработка облученных ионами плёнок ПЭТФ осуществлялась в водных растворах 0,5–5 NaOH в области температур 303–353 К. В результате в плёнке ПЭТФ возникал массив открытых микропор цилиндрической формы со средним диаметром $\sim 0,3$ мкм (Рис. 1).

Концентрированный озон получался электролизом водных растворов 40% NH_4HF_3 и 7М HBF_4 на модуле-озонаторе СУ-20 при токовой нагрузке 10 А, с водным охлаждением электродов [7]. Электролизер содержит генератор озона, состоящий из анода и катода цилиндрической формы, коаксиально скреплённых сверху и снизу кольцевыми фторопластовыми деталями, обеспечивающими подачу и отвод газа. При этом корпусом служит катод, а анод расположен внутри катода. Анод из стеклоуглерода (СУ), а катод изготавливали из СУ, Ni, стали.

Реакции, протекающие на аноде (образование и выделение озона и кислорода):



Реакция, протекающая на катоде (образование водорода):



Поток выделяющихся анодных газов направлялся в абсорбер для удаления паров воды, а затем – в колбу Тищенко, где размещались образцы ПЭТФ-ЯФ [7]. Выход озона определялся методом йодометрического

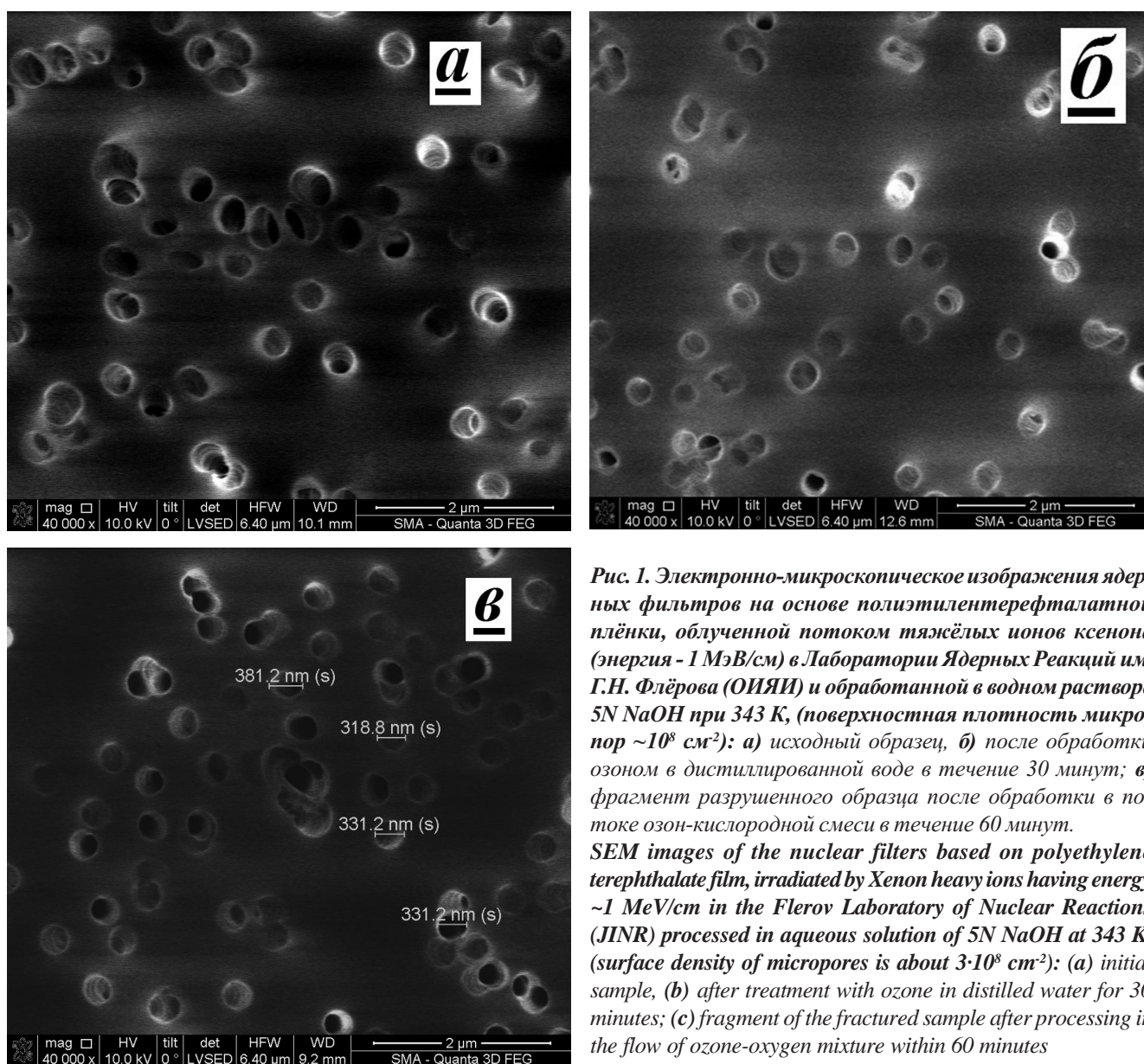


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения ядерных фильтров на основе полиэтилентерефталатной плёнки, облученной потоком тяжёлых ионов ксенона (энергия - 1 МэВ/см) в Лаборатории Ядерных Реакций им. Г.Н. Флёрова (ОИЯИ) и обработанной в водном растворе 5N NaOH при 343 К, (поверхностная плотность микропор $\sim 10^8$ см⁻²): а) исходный образец, б) после обработки озоном в дистиллированной воде в течение 30 минут; в) фрагмент разрушенного образца после обработки в потоке озон-кислородной смеси в течение 60 минут.

SEM images of the nuclear filters based on polyethylene terephthalate film, irradiated by Xenon heavy ions having energy ~ 1 MeV/cm in the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions (JINR) processed in aqueous solution of 5N NaOH at 343 K, (surface density of micropores is about $3 \cdot 10^8$ cm⁻²): (a) initial sample, (b) after treatment with ozone in distilled water for 30 minutes; (c) fragment of the fractured sample after processing in the flow of ozone-oxygen mixture within 60 minutes

титрования: при проведении обработки образцов в газовой фазе содержание озона в смеси составляло 9,6 об.%, - в дистиллированной воде, - от 5,5 до 8,9 об.%; при этом концентрация растворённого озона изменялась от 0,04 до 0,07%. Во всех случаях обработку озоном осуществлялась при комнатной температуре.

Изменение нано- микроструктуры поверхности ПЭТФ-ЯФ после обработки озоном регистрировали с применением растрового электронного микроскопа Quanta.

Анализ поверхности ПЭТФ-ЯФ методом АСМ проводили с использованием сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) «ИНТЕГРА-Терма». При этом выбирался участок поверхности образца площадью 3×3 мкм² и осуществлялись 1024 сканирования. В процессе АСМ-измерений использовались поликремниевые кантилеверы НА_NC (производство - ЗАО «НТИ», Зеленоград, Москва) в качестве измерительного зонда. АСМ-исследование участков поверхности каждого образца ПЭТФ-ЯФ проводили с помощью нового кантилевера. Полученные численные векторы характеризовали профиль поверхности образца ПЭТФ-ЯФ.

Для характеристики поверхностных изменений строили, используя собственное программное обеспечение СЗМ «ИНТЕГРА-Терма», гистограмму распределения неоднородностей поверхности ПЭТФ-ЯФ по высоте, которая характеризовала число событий регистрации неоднородности рассматриваемой вы-

соты на измеряемом участке поверхности образца. Кроме того, математическую обработку результатов АСМ-измерений проводили методом фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) [8]. С этой целью производили усреднение полученных данных по 8 сканированиям и далее проводили обработку массива из 128 числовых векторов и расчёт параметров метода ФШС с помощью специально составленной программы (в среде MATLAB).

Природу и концентрацию химических групп на поверхности исходной и обработанных озоном ПЭТФ-ЯФ устанавливали методом РФЭС с помощью спектрометра VersaProbeII компании РНИ, оборудованного монокроматическим сканирующим рентгеновским источником (излучение AlK альфа). Величину контактного угла смачивания и поверхностную энергию ПЭТФ-ЯФ по дистиллированной воде определяли методом «лежащей капли».

3. Результаты и обсуждение

Воздействие концентрированного озона на ПЭТФ-ЯФ в газовой фазе в течение 40 – 60 минут при комнатной температуре приводило к разрушению образцов. В то же время проведение жидкофазного озонирования ПЭТФ-ЯФ в течение трёх часов не приводило к разрушению образца. РЭМ-анализ поверхности обработанных озоном образцов ПЭТФ-ЯФ (Рис. 1) не позволил установить наличие явно выраженной тенденции к увеличению размеров микропор в результате протекания процессов окислительной деструкции.

Анализ гистограмм распределения по высоте неоднородностей поверхности в АСМ-изображениях (Рис. 2, а, г) образцов ПЭТФ-ЯФ по всему изученному участку поверхности образца (Рис. 2, б, д) показал, что основной вклад в распределение вносят неоднородности с размерами от ~2,5 (Рис. 2, б) до ~3,4 нм (Рис. 2, д). При этом необходимо отметить, что с увеличением продолжительности газофазного озонирования происходит сдвиг максимума распределения по высоте неоднородности в сторону возрастания масштаба неоднородностей. Кроме того, обработка озоном в течение 60 минут приводит к увеличению вклада крупномасштабных неоднородностей поверхности ЯФ с размером от 3,5 до 4,0 нм (Рис. 2, д).

Аналогичный сдвиг был обнаружен при изучении АСМ-изображений (Рис. 2, а, г) участков поверхности образцов, не содержащих микропоры (выделены прямоугольной рамкой белого цвета). Сопоставляя распределения по высоте неоднородностей, приведённых на рисунках 2, б, в и 2, д, е, можно заключить, что вклад от неоднородностей поверхности, происхождение которых обусловлено наличием микропор на поверхности ЯФ, не является значительным. Более того, можно предполагать протекание процессов увеличения шероховатости поверхности также и на боковых стенках микропор, подвергнутых газофазному озонированию, что в итоге может привести к увеличению диаметра микропор на ~10% при продолжительности обработки один час (как следует из Рис. 1, средний размер микропор в исследованных образцах ЯФ составляет ~0,3 мкм).

Следовательно, возможным механизмом увеличения шероховатости поверхности и разрушения образцов при обработке озоном в газовой фазе можно считать накопление и рост поверхностных дефектов, и последующее возникновение поверхностных трещин. Нельзя исключить, что, в результате увеличения размеров микропор в ходе газофазного озонирования, может происходить перекрывание последних и разрушение образца ПЭТФ-ЯФ.

Тенденция к усилению неоднородности микрорельефа поверхности ПЭТФ-ЯФ с увеличением времени обработки наблюдается также и в случае проведения озонирования в дистиллированной воде в течение 5 и 60 минут (Рис. 3). При этом максимум распределения по высоте неоднородностей на поверхности мембраны сдвигается от ~1,8 (рисунки 6, б) до ~2,5 нм (рисунки 6, д). Анализ микрошероховатости поверхности участков образцов ЯФ, не содержащих поры (рисунки 6, в, е) показывает, что наличие микропор не оказывает значительного влияния на изменение шероховатости поверхности ЯФ в случае жидкофазного озонирования. По сравнению с рассмотренными выше результатами обработки озоном ЯФ-ПЭТФ в газовой фазе, можно отметить более низкую величину изменения микрошероховатости поверхности: при обработке в газовой фазе высота неоднородностей увеличилась на ~0,9 нм, в то время как жидкофазный озонирование ПЭТФ-ЯФ приводит к сдвигу положения максимума распределения по высоте неоднородностей на ~0,7 нм. Кро-

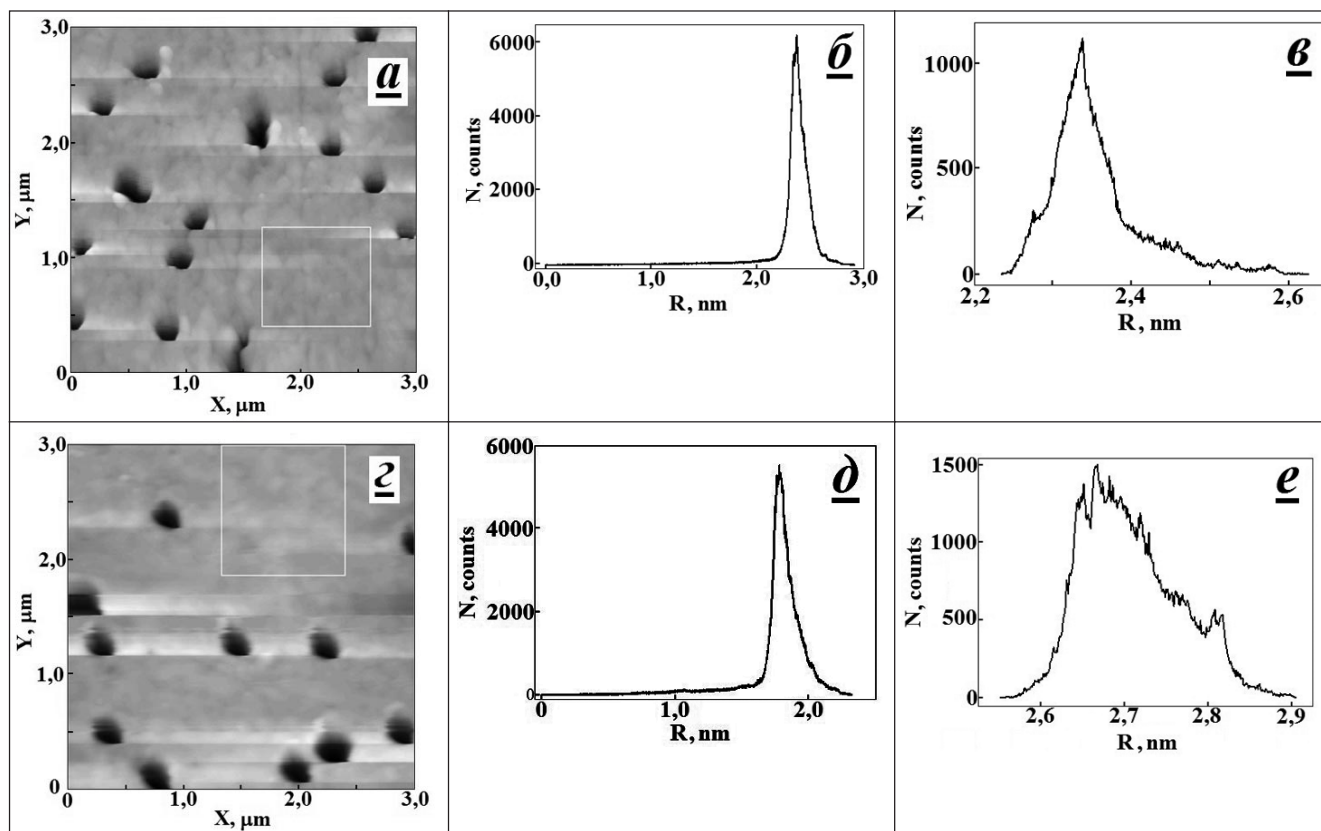


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности образцов ПЭТФ-ЯФ, подвергнутых газофазному озонлизу в течение 5 (а - в) и 60 (z - е) минут и гистограмма распределения по высоте поверхностных неоднородностей в целом по измеряемому участку поверхности (3×3 мкм) (б, д) и области без микропор (в, е) (показаны прямоугольной рамкой белого цвета на АСМ-изображениях (а, z), соответственно). Концентрация озона 4,8% (а - в) и 5,9% (z - е) (объём.)

AFM image of the surface of the PET-NF samples subjected to gas-phase ozonolysis for 5 (a - в) and 60 (z - е) minutes and the histogram of the height distribution of surface roughness of the measured surface area (3×3 μm) in total (б, д) and selected area without micropores (в, е) (shown by rectangular white frame in the AFM images (a, z), respectively). The ozone concentration was 4.8% (a - в) and 5.9% (vol.) (z - e)

ме того, абсолютные значения максимумов распределений по высоте неоднородностей поверхности ПЭТФ-ЯФ в случае жидкофазного озонлиза оказываются ниже аналогичных значений, установленных для образцов ПЭТФ-ЯФ, обработанных озонном в газовой фазе.

Очевидно, пропускание потока озона сквозь водную среду приводит к растворению озона и развитию его реакций с молекулами воды, в результате которых происходит образование радикалов и ионов гидроксила [9, 10]. В свою очередь, вновь образованные активные частицы могут эффективно взаимодействовать с кислородсодержащими группами в мономерном звене ПЭТФ, приводя к деструкции полимера по механизму щелочного гидролиза [9].

Совокупность зарегистрированных методом АСМ профилей поверхности может быть отнесена к классу фликкер-шумовых случайных процессов, спектральная мощность $S(\omega) \sim \omega^{-n}$, причём показатель степени $n = 2H + 1$, где H – постоянная Харста [8]. Приведённые на Рис. 4, а, б зависимости показателя степени и постоянной Харста от времени газо-/жидкофазного озонлиза в целом отражают рассмотренную выше тенденцию к усилению шероховатости поверхности исследуемого материала. При этом необходимо отметить наличие линейной зависимости параметров n , H от времени обработки озонном в водной среде (Рис. 4, б).

Обнаружено, что поверхностные свойства (величина поверхностной энергии γ и контактного угла смачивания Θ по дистиллированной воде) изменяются в зависимости от режима обработки (Рис. 5, а, б). На

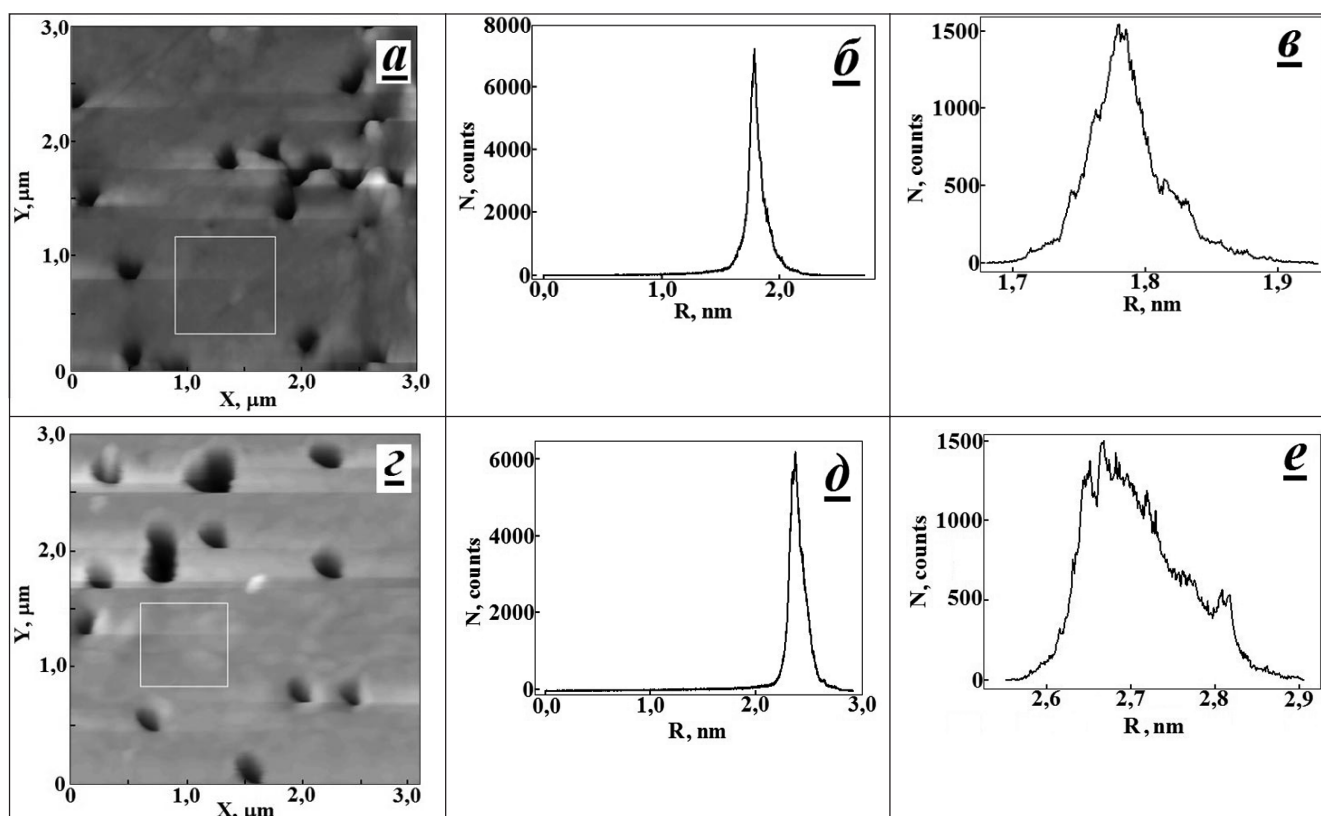


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности образцов ПЭТФ-ЯФ, подвергнутого озонлизу в дистиллированной воде в течение 5 (а - в) и 60 (г - е) минут и гистограмма распределения по высоте поверхностных неоднородностей в целом по измеряемому участку поверхности (3×3 мкм) (б, д) и области без микропор (в, е) (показаны прямоугольной рамкой белого цвета на АСМ-изображениях (а, г), соответственно). Концентрация озона 16,0% (а - в) и 6,7% (объем) (г - е) AFM image of the surface of the PET-NF samples subjected to ozonolysis in distilled water for 5 (a - в) and 60 (г - е) minutes and the histogram of height distribution of surface roughness of the measured surface area (3×3 μm) in total (б, д) and selected area without micropores (в, е) (shown by rectangular white frame in the AFM images (а, г), respectively). The ozone concentration was 16.0% (a - в) and 6.7% (vol.) (г - е)

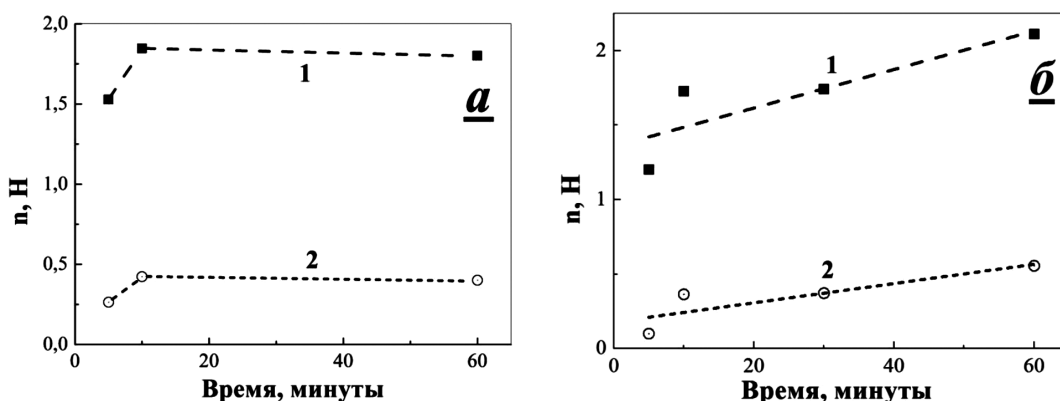


Рис. 4. Результаты анализа числовых векторов АСМ-профилей поверхности образцов ПЭТФ-ЯФ, подвергнутого газофазному (а) и жидкофазному (б) озонлизу, выполненные методом фликкер-шумовой спектроскопии: 1 - показатель степенной зависимости частоты от спектра мощности случайного процесса; 2 - постоянная Харста. Прямые линии построены методом наименьших квадратов (б)
Results of analysis the numerical vectors, describing the AFM surface profiles of the PET-NF samples subjected to gas-phase (a) and liquid-phase (б) the ozonolysis, conducted by the method of flicker-noise spectroscopy: 1 - exponent in a power-law dependence of the frequency on the power spectrum of the random process; 2 - Hurst constant. The lines are constructed by the least squares method (б)

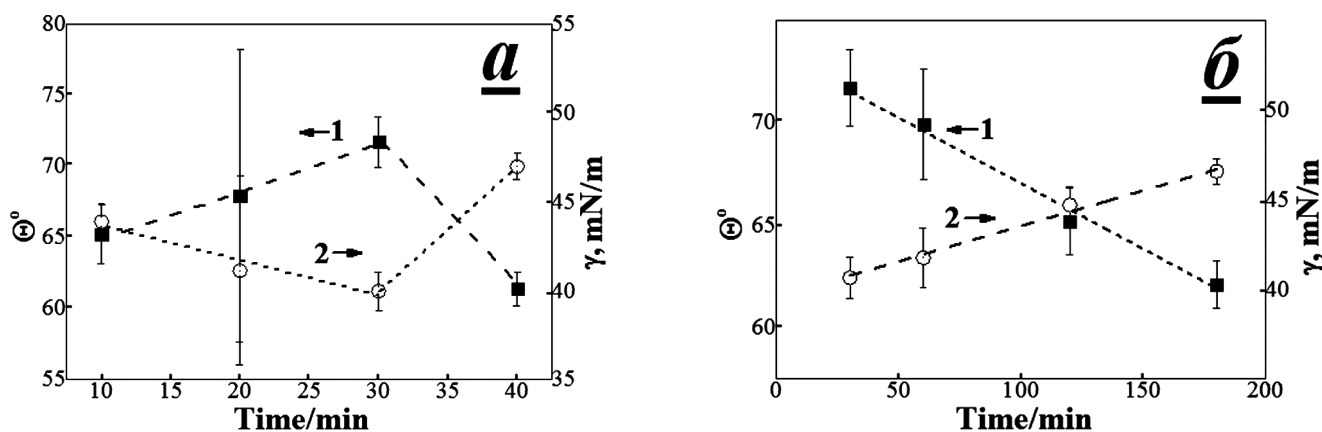


Рис. 5. Зависимости величины контактного угла смачивания Θ° (1) и энергии поверхностного натяжения (2) по дистиллированной воде для ПЭТФ-ЯФ от времени обработки озонем в газовой (а) и водной (б) средах
The dependences of the PET-NF contact angle of wetting (1) and energy surface tension (2) in distilled water on the time of ozone treatment in the gas (a) and water (б) environments

начальных стадиях газофазного озонлиза установлено возрастание значений Θ и снижение величины γ , что соответствует росту гидрофобности поверхности. Однако при временах обработки, предшествующих разрушению образца, характер зависимости изменяется (Рис. 5, а). Вероятно, гидрофобизация поверхности происходит в результате формирования деформационно-напряжённого состояния поверхности мембраны в результате протекания процессов окислительной деструкции [11].

Напротив, жидкофазный озонлиз сопровождается снижением величины Θ и ростом значений γ , что соответствует улучшению смачиваемости поверхности мембраны по дистиллированной воде, т.е. гидрофилизации ПЭТФ-ЯФ. Необходимо отметить линейный характер изменений поверхностных свойств в этом случае (Рис. 5, б). Линейная зависимость параметров Θ , γ от продолжительности жидкофазного озонлиза (Рис. 5, б) согласуется с аналогичными зависимостями показателя степени n и постоянной H , приведённых на Рис. 4, б, которые были рассчитаны методом ФШС в процессе анализа результатов АСМ-измерений.

Результаты изучения поверхности обработанных озонем образцов методом РФЭС показывают значительное увеличение содержания кислородсодержащих групп на поверхности мембраны, что приводит к доминированию кислородного максимума в обзорных спектрах РФЭС в обоих случаях (Рис. 6, а, г). Не обнаружено существенных различий в составе и концентрации кислородсодержащих групп для образцов, обработанных как в газовой, так и в водной среде (Рис. 6, в, е).

Независимо от режима обработки озонем, природа пика O1s (Рис. 6, в, е) определяется вкладом двух компонент с максимумами энергии связи при 531,59 – 531,77 эВ (O1), 533,10 – 533,31 эВ (O2). Согласно [12 – 14], происхождение максимумов O1 и O2 может быть связано с атомами кислорода в составе карбонильной группы и в главной полимерной цепи, а также фрагментов окислительной деструкции и щелочного гидролиза макромолекул, соответственно.

Форма пика C1s может быть аппроксимирована четырьмя гауссовыми кривыми с максимумами при 284,64 – 284,81 (C1), 286,25 – 286,39 (C2), 288,68 – 288,81 (C3), 291,02 – 291,17 эВ (C4), соответственно (Рис. 6, б, д). Как известно [2], структура мономерного звена ПЭТФ включает в себя группы атомов углерода из бензольной, гликолевой и двух карбонильных групп. Соответственно [12 – 14], происхождение компонента C1 пика C1s в спектрах РФЭС может быть связано с сигналом от шести атомов углерода бензольного кольца; пик C2 обусловлен двумя атомами углерода, содержащимися в гликолевой группе мономерного звена ПЭТФ; C3 – с двумя атомами углерода, участвующими в карбонильных группах. Природа компонента C4 может быть связана с т.н. «shape-up» $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами электронов в атомах углерода, расположенных в бензольном конце [12 – 14]. Можно отметить (Рис. 6, б, д), что обработка озонем, как в газовой, так и в водной средах не приводит к появлению новых углеродсо-

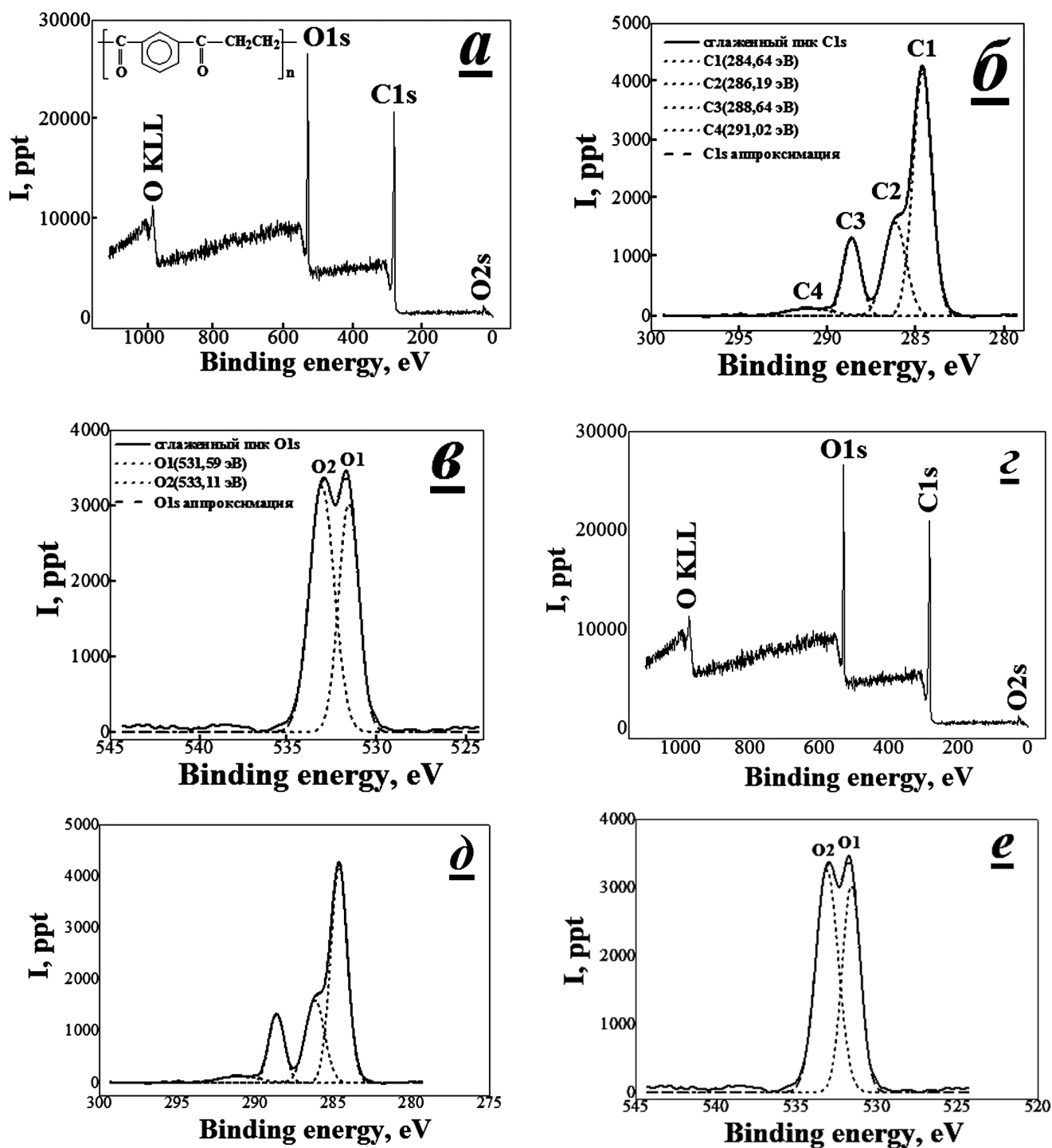


Рис. 6. Обзорные спектры РФЭС образцов ПЭТФ-ЯФ, подвергнутых газо- и жидкофазному озонизиру в течение 40 (а) и 30 минут (с), соответственно, и фрагменты спектра РФЭС ПЭТФ-ЯФ в области максимумов углерода C1s (б, д) и кислорода O1s (в, е). Штриховыми линиями показаны результаты аппроксимации формы максимумов C1s и O1s набором гауссовых кривых (C1 – C4 и O1, O2, соответственно)
 XPS survey spectra of the PET-NF samples subjected to gas- and liquid-phase ozone treatment within 40 (a) and 30 minutes (c), respectively. Fragments of the PET-NF XPS spectrum registered in the region of carbon C1s (б, д) and oxygen O1s (в, е) peaks. Dashed lines show the results of approximation of the C1s and O1s peak form by set of Gaussian curves (C1 - C4 and O1, O2, respectively)

Таблица

Значения коэффициентов А и В уравнения регрессии $Y = A + B \cdot t$, использованного для аппроксимации методом наименьших квадратов временной зависимости изменения поверхностной концентрации углерода и кислорода, измеренной методом РФЭС, в образцах ПЭТФ-ЯФ, обработанных озоном в газовой и водной средах

Среда	Характеристика пика в спектрах РФЭС	А, % (ат.)	В, % (ат.)/мин
Озон-кислородная смесь	C1s	70,15±0,81	-0,027±0,030
	O1s	28,70±0,58	0,057±0,021
вода	C1s	70,81±2,27	-0,017±0,020
	O1s	28,91±0,69	0,011±0,006

державших групп.

Установлена линейная зависимость изменения поверхностной концентрации углерода и кислорода (которую определяли в % (ат.) путём интегрирования площади под пиками C1s и O1s в спектрах РФЭС образцов, обработанных в озон-кислородной смеси и в воде) от времени (таблица). Данные таблицы позволяют сделать вывод о тенденции к уменьшению поверхностной концентрации углерода и увеличению содержания кислорода в поверхностных слоях образцов для обоих режимов обработки озоном.

Линейный характер зависимости поверхностной концентрации углерода и кислорода от времени обработки озоном, как в газовой, так и жидкой фазе, позволяет предположить, что процесс взаимодействия озона с описывается кинетическим уравнением нулевого порядка [9], т.е. реакция окисления локализована в поверхностных слоях ПЭТФ-ЯФ.

Как известно [6], высокая реакционная способность озона позволяет вступать ему в реакции с атомами бензольной и гликолевой групп мономерных звеньев ПЭТФ, в результате чего происходит образование кислородсодержащих групп различной природы, которые содержат связи -C-O-, -C(=O)-, как следует из спектров РФЭС (Рис. 6, в, е). Следовательно, эти процессы протекают на поверхности при проведении обработки озоном в газовой фазе.

Как следует из таблицы, константа скорости окисления ПЭТФ-ЯФ (коэффициент В, в уравнении регрессии), в случае газофазной обработки озоном, в пять раз превышает аналогичное значение для обработки в водной среде. Обнаруженное различие может быть связано с ограниченной растворимостью озона в воде и протеканием побочных реакций озона с молекулами воды [10].

4. Выводы

Показано наличие взаимосвязи между процессами поверхностного окисления и деструкции ПЭТФ-ЯФ в результате обработки озоном, которые в итоге приводят к появлению крупномасштабных флуктуаций высоты неоднородности поверхности мембраны, и изменением макрохарактеристик поверхности – поверхностной энергии и контактного угла смачивания по дистиллированной воде. Возможной причиной разной направленности изменения поверхностных свойств в результате обработки в газовой и водной среде является различный механизм деструкции. В первом случае озон непосредственно взаимодействует с атомами бензольной и гликолевой групп мономерного звена, а во втором – развиваются процессы гидролитической деструкции макромолекул ПЭТФ, инициированные продуктами реакции озона с молекулами воды. Обнаруженный эффект гидрофобизации поверхности в результате газофазного озонолиза является неожиданным, противоречит традиционным представлениям о роли полярных групп атомов в изменении поверхностных свойств полимеров [6, 10].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт от 12 марта 2012 г. № 11.519.11.6032) и Российского фонда фундамен-

тальных исследований (проекты № 12-08-00437, 14-07-00025), с использованием оборудования ЦКП «Микроанализ» Технопарка Сколково. Авторы признательны Обвинцеву А.Ю. за помощь в проведении измерений поверхностных свойств образцов ПЭТФ-ЯФ.

Библиографический список

1. Гусев А.И., *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. - М.: Физматлит, 2009. - 414 с.
2. Флёргов Г.Н., Барашенков В.С. Практические применения пучков тяжёлых ионов, *Успехи физ. наук*, 1974, Т. 114, № 2, С. 351 – 353.
3. Мchedlishvili Б.В., Виленский А.И., Олейников В.А., Васильев А.Б., Ядерные фильтры и структуры на их основе / в кн.: *Физическая кристаллография*. - М.: Наука, 1992. - С. 43 – 58.
4. Багдасарьян Х.С., *Теория радикальной полимеризации*. - М.: Наука, 1966. - 300 с.
5. Ясуда Х., *Полимеризация в плазме*. - М.: Мир, 1988. - 376 с.
6. Hong Bin Gu, Surface modification of selected polymer films by ozonation, *A thesis presented to Ryerson University in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of applied science in the program of chemical engineering*. - Toronto, Ontario, Canada, 2008. - 137 p.
7. Потапова Г.Ф., Иким М.И., Корнейчук С.А., Смолянский А.С., Текстура и химия поверхности электрохимически модифицированных катодов на основе углеродного «Вискум», *Композиты и наноструктуры*, 2013, № 4, С. 23 – 32.
8. Timashev S.F., Polyakov Yu.S., Review of Flicker noise spectroscopy in electrochemistry, *Fluctuation and Noise Letters*, 2007, vol. 7, no 2, pp. R15 – R47.
9. Моисеев Ю.В., Маркин В.С., Заиков Г.Е., Химическая деструкция полимеров в агрессивных жидких средах, *Успехи химии*, 1976, Т. 45, № 3, С. 510 – 547.
10. Аристова Н.А., Пискарев И.М., Вспышечный коронный электрический разряд как источник химически активных частиц, в кн.: *Энциклопедическая серия «Энциклопедия низкотемпературной плазмы»*. Серия Б «Справочные приложения, базы и банки данных». Тематический том XI-5 *Прикладная химия плазмы* / под ред. В.Е. Фортова, М: Наука, 2000, С. 308 – 342.
11. Бегишев В.П., Сметанников О.Ю., Труфанов Н.А., Шардаков И.Н., Численный и экспериментальный анализ остаточных напряжений в полимерных изделиях в условиях сложного напряжённого состояния, *Пластические массы*, 1997, № 8, С. 29 – 33.
12. Cui Nai-Yi, Upadhyay Deepesh J., Anderson Colin A., Meenan Brian J., Brown Norman M.D., Surface oxidation of a Melinex 800 PET polymer material modified by an atmospheric dielectric barrier discharge studied using X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle measurement, *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, pp. 3865 – 3871.
13. Nie Min, Patel Pragnesh, Sun Kai, Meng Dennis Desheng, Superhydrophilic Anti-Fog Polyester Film by Oxygen Plasma Treatment, in: *Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2009. NEMS 2009. 4th IEEE International Conference*, 2009, pp. 1017 – 1020.
14. Edy Riyanto, Huang Xiaojang, Guo Ying, Zhang Jing, Shi Jianjun, Influence of argon plasma on the deposition of Al₂O₃ film onto the PET surfaces by atomic layer deposition, *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8:79 DOI:10.1186/1556-276X-8-79 Available at: <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/79> (accessed 15.02.2013).

References

1. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostructure, nanotechnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009. 414 p.
2. Flerov G.N., Barashenkov V.S. Practical application of the heavy ion beams. *Uspekhii physichescikh nauk - Advances in physical sciences*, 1974, vol. 114, no 2, pp. 351 – 353 (in Russian).
3. Mchedlishvili B.V., Vilenskii A.I., Oleynikov V.A., Vasil'ev A.B. Nuclear filters and structures on their basis. in: *Physicheskaya kristallografiya* [Physical crystallography], Moscow, Nauka Publ., 1992. pp. 43 – 58.
4. Bagdasar'yan Kh.S. *Teoriya radikal'noii polimerizatsii* [The theory of radical polymerization], Moscow, Nauka Publ., 1966. 300 p.
5. Yasuda Kh. *Polimerizatsiya v plasma* [Plasma polymerization], Moscow, Mir Publ., 1988. 376 p.

6. Hong Bin Gu, Surface modification of selected polymer films by ozonation, *A thesis presented to Ryerson University in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of applied science in the program of chemical engineering*. - Toronto, Ontario, Canada, 2008. - 137 p.
7. Potapova G.F., Ikim M.I., Korneychuk S.A., Smolyanskii A.S. Texture and chemistry of surfaces electrochemically modified cathodes based carbon fiber. «Viscum». *Kompozity i nanostructurey - Composites and nanostructures*, 2013, no 4, pp. 23 – 32 (in Russian).
8. Timashev S.F., Polyakov Yu.S., Review of Flicker noise spectroscopy in electrochemistry, *Fluctuation and Noise Letters*, 2007, vol. 7, no 2, pp. R15 – R47.
9. Moiseev Yu.V., Markin V.S., Zaikov G.E. Chemical destruction of polymers in aggressive liquid media. *Uspekhi khimii – Advances in chemistry*, 1976, vol. 45, no 3. pp. 510 – 547 (in Russian).
10. Aristova N.A., Piskarev I.M. Flare corona electric discharge as source of chemical active particles. in: *Eytsiklopedicheskaya seriya «Entsyklopedia nizkoterperaturnoii plazmy. Seriya B. «Spravochnye prilozheniya, basy I banki dannykh». Tematicheskii tom XI-5. Prikladnaya khimiya plazmy. Pod red. V.E. Fortova*. [Encyclopedic series «Encyclopedia of low-temperature plasma». Series B «Reference applications, databases and data banks». Thematic volume XI-5 Applied chemistry of plasma. ed. by V.E. Fortov]. Moscow. Nauka Publ., 2000. pp. 308 - 342.
11. Begishev V.P., Smetannikov O.Yu., Trufanov N.A., Shardakov I.N. Numerical and experimental analysis of residual stresses in polymer products in conditions of complex stress state. *Plasticheskiue Massy – Plastics*, 1997, no 8, pp. 29 – 33 (in Russian).
12. Cui Nai-Yi, Upadhyay Deepesh J., Anderson Colin A., Meenan Brian J., Brown Norman M.D., Surface oxidation of a Melinex 800 PET polymer material modified by an atmospheric dielectric barrier discharge studied using X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle measurement, *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, pp. 3865 – 3871.
13. Nie Min, Patel Pragnesh, Sun Kai, Meng Dennis Desheng, Superhydrophilic Anti-Fog Polyester Film by Oxygen Plasma Treatment, in: *Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2009. NEMS 2009. 4th IEEE International Conference*, 2009, pp. 1017 – 1020.
14. Edy Riyanto, Huang Xiaojang, Guo Ying, Zhang Jing, Shi Jianjun, Influence of argon plasma on the deposition of Al₂O₃ film onto the PET surfaces by atomic layer deposition, *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8:79 DOI:10.1186/1556-276X-8-79 Available at: <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/79> (accessed 15.02.2013).

Сведения об авторах

А.С. Смолянский*: канд. хим. наук, вед. научный сотрудник ОАО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия, assa@nifhi.ru, тел. +7(495) 916-12-09;

М.И. Иким: научный сотрудник ИХФ им. Н.Н. Семёнова, Москва, Россия, ikim1104@rambler.ru, тел. +7 (495) 916-12-09;

А.В. Желтова: студент МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; zheltova12@rambler.ru, тел. +7 (495) 917-35-90;

С.А. Корнейчук: вед. специалист ООО «Системы для микроскопии и анализа», Москва, Россия, тел. +7 (903) 234-03-85;

С.М. Рындя: мл. научный сотрудник ОАО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия, тел. +7 (495) 916-12-09

Л.И. Трахтенберг: д-р физ. мат. наук, проф., зав. лабораторией ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия, litrakh@gmail.com, тел. +7 (495) 916-12-09