

УДК 697.499,621.3

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ ПРЕДПОДГОТОВКА ВОЛОКНИСТЫХ СИСТЕМ ПРИ СОЗДАНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. Д. В. Терин^а, М. М. Кардаш^{а, *}, Т. А. Тураев^а, Д. В. Айнетдинов^а

^аСаратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

*e-mail: m_kardash@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 28.03.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Предложен оригинальный способ получения катионообменных композиционных гетерогенных мембран при низкотемпературной ионно-плазменной предподготовке волокнистых систем. Мембраны созданы методом поликонденсационного наполнения полимерных композитов, путем синтеза и отверждения сильнокислотного сульфокатионита на поверхности и в структуре новолачной фенолформальдегидной волокнистой системы. Исследовано влияние низкотемпературной ионно-плазменной предподготовки на изменение гидрофильности, капиллярности и структуры гетерогенных катионообменных композиционных материалов Поликон.

Ключевые слова: ионно-плазменная обработка, волокнистая система, полимерный композит, армированная ионообменная мембрана Поликон, новолачное фенолформальдегидное волокно

DOI: 10.31857/S2218117223040065, **EDN:** RTDLSR

ВВЕДЕНИЕ

С началом разработки и применения мембран фактически сложилось новое направление в науке и технике – мембранная технология, которая поставила перед специалистами различного профиля ряд сложных задач: поиск путей формирования мембран с заданным комплексом свойств, разработка технологических процессов получения мембран, исследование свойств гетерогенных мембран, определение взаимосвязи структуры-транспортные свойства, закономерности массо- и электропереноса в них.

Высокая селективность обычно свойственна ионообменным мембранам с высокой электрохимической активностью, низкой гидродинамической, диффузионной и осмотической проницаемостью, т.е. в первую очередь, мембранам регулярной структуры с большим числом сильно ионизированных функциональных групп.

Наибольшее применение в технологии обессоливания вод находят ионообменные мембраны на основе сильно- и слабоионизированных анионитов, и катионитов. Существующие технологии получения волокнистых полимерных композитов по смесевому принципу многостадийны, связаны с применением дорогостоящих растворителей, трудо- и энергоемки, характеризуются значительной экологической напряженностью [1–6].

В последние годы бурно развивается направление формирования ионообменных мембран, основанное на заполнении пор между волокнами инертного наполнителя гомогенным ионообменным материалом. Примерами таких серийно выпускаемых мембран являются анионо- и катионообменные мембраны, производимые Fudjifilm, Netherlands BV; Astom, Japan и др. В том случае, если производителям не удается обеспечить высокую адгезию между ионообменным материалом и армирующими волокнами, на границе этих материалов возникают протяженные макропоры. Их наличие приводит к увеличению диффузионной проницаемости и фаулинга, а также к снижению селективности мембран [7–9]. Эти и другие возникающие противоречия возможно нивелировать, в том числе предварительной обработкой армирующих волокон низкотемпературной плазмой.

Перспективность различных методов модификации полимерных материалов с использованием физических и химических воздействий описывается в монографии [10]. В этой работе представлен комплексный подход по исследованию полимерных поверхностей, от фундаментальной теории до практических приложений, что сделало ее незаменимой для всех, кто исследовал подобные материалы в последующие десятилетия. Важность применения плазменной обработки по-

верхностей обсуждена в статье [11], в которой описаны преимущества плазмохимического метода по сравнению с другими, основным достоинством этого метода является возможность использования для модификации широкого ряда как органических, так и неорганических соединений.

В работе [12] показано, что с помощью плазменной низкотемпературной обработки можно получить как более грубую, так и более гладкую поверхность химических и текстильных волокон. Можно изменить не только морфологию поверхности, но и химический состав обрабатываемой поверхности подложки путем введения различных функциональных групп.

Авторами работы [13] описан процесс плазменной обработки целлюлозной ткани для улучшения процессов осаждения на ее поверхность. Согласно результатам спектров РФЭС, кислородная плазма, безусловно, изменила химическую структуру поверхности тестируемых хлопчатобумажных целлюлозных тканей, в результате чего стало возможным осаждение мономерного нанослоя акриловой кислоты на поверхности волокна.

Поверхностные характеристики смесей поликапролактона и полимолочной кислоты могут быть улучшены после модификации плазмой, в частности, изменялся угол смачивания, увеличивалась шероховатость, увеличивалась гидрофильность [14].

В работе [15] проведено исследование свойств полиэтилентерефталатных трековых мембран, подвергнутых воздействию плазмы ВЧ-разряда в аллиловом спирте с предварительной активацией их поверхности в плазме кислорода. Изучено влияние условий обработки плазмой на основные характеристики мембран: размер и форму пор, смачиваемость, водопроницаемость. Показано, что использование обработки мембран в плазменном разряде позволяет значительно улучшить их эксплуатационные характеристики.

В работе [16] проведены исследования влияния плазменной обработки высокочастотного емкостного разряда на полипропиленовые и сверх высокомолекулярные волокна и нити с целью активации их поверхности.

Для установления влияния плазменной обработки на физико-механические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтиленового волокна (СВМПЭ) определяли прочность на растяжение и относительное удлинение образцов, обработанных плазмой в различных режимах [17]. Установлено, что при обработке СВМПЭ волокон неравновесной низкотемпературной плазмой (ННТП) в оптимальном режиме, в среде аргона, не происходит существенного ухудшения прочностных характеристик, что важно для сохранения высоких исходных свойств СВМПЭ волокна при со-

здании композиционных материалов. Плазменная обработка дает возможность бесклеевого соединения синтетических материалов. В работе [18] исследовалось влияние плазмообразующего газа на структуру текстильных кордов и адгезионную прочность в системе резина–текстильный корд. Исследовалось [19] влияние плазменной модификации на прочность в системе резина–текстильный корд без пропитки специальными адгезивами. Определены оптимальные режимы обработки, при которых улучшение процесса смачивания волокон, обработанных плазмой, находится в соответствии с ростом прочностных показателей волокон. Для установления влияния плазменной обработки на физико-механические свойства стекловолокна определяли капиллярность образцов волокон, обработанных плазмой в различных режимах. Установлено [20], что при обработке стекловолокна ННТП в различных режимах в среде аргона либо азота происходит увеличение капиллярности и удаление с поверхности стекловолокна технологических замазливателей, что важно для повышения адгезии при армировании композиционных материалов.

Целью данной работы является изучение роли низкотемпературной ионно-плазменной предподготовки волокнистой системы в развитие оригинального способа получения катионообменных материалов Поликон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись ткань из новолачных фенолформальдегидных волокон “Купол” [21] и гетерогенные катионообменные материалы Поликон [22, 23]. Экспериментальные образцы гетерогенных катионообменных материалов Поликон, полученные методом поликонденсационного наполнения на волокнистой системе (ВС, ткань “Купол”), содержат катионообменную матрицу, формируемую непосредственно на поверхности и в объеме ВС, катионообменная матрица является полимером аналогом известного сильнокислотного катионита, содержащего сульфогруппу SO_3H (рис. 3а).

Впервые ткань из новолачных фенол-формальдегидных волокон была использована для создания гетерогенных катионообменных материалов Поликон в работе [24], в которой исследованы структура и свойства, показана перспективность их применения в качестве волокнистой основы.

Особенность данной работы – предварительная базовая подготовка ВС при низкотемпературных ионно-плазменных условиях. Обработка проводилась низкотемпературной ВЧ аргоновой плазмой при мощности 400 Вт в течение 10 мин при давлении 5×10^{-5} мбар в компактной высоко-



Рис. 1. Внешний вид установки для обработки низкотемпературной плазмой (слева). Вид образцов ткани с теневой стороны (в центре). Процесс плазменной обработки (справа).

вакуумной установке МТИ VTC-600-PVD (Южная Корея) плазменного магнетронного распыления. С теневой стороны образцы были закрыты от прямого воздействия плазмы. Внешний вид установки представлен на рис. 1.

Методы исследования. Морфология и геометрия необработанных и обработанных образцов ВС исследовались на аналитическом комплексе на базе растрового электронного микроскопа MIRA 2LMU (рис. 2), Чехия.

При исследовании гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности, исследуемых ВС до и после обработки плазмой, а также полученные на них гетерогенные катионообменные материалы Поликон применялся прецизионный оптический тензиометр Theta Lite Optical Tensiometr TL 100 [25]. Видеоизображения подвергались обработке с помощью специализированной компьютерной программы AttensionThetta, позволяющей получать аппроксимацию экспериментальных кривых уравнением Юнга–Лапласа, определять краевые углы смачивания с погрешностью $\pm 0.1^\circ$ в диапазоне от 0° до 180° (рис. 3б, 3в).

ИК спектры пропускания исследуемых ВС до и после обработки плазмой, а также гетерогенные катионообменные материалы Поликон (получаемые по технологии, детально описанной ранее в работах [22–24, 26]) снимались на быстродействующем Фурье спектрофотометре FTIR-840051

Shimadzu в диапазоне частот 600 до 4000 см^{-1} с разрешением 0.5 см^{-1} .

Гетерогенные катионообменные материалы Поликон, полученные на ВС (обработанной и не обработанной плазмой) были подвергнуты термogravиметрическому анализу на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) марки Q-1500D. Образцы массой 0.1 г в порошкообразной форме помещались в керамический тигель и нагревались в среде воздуха от 20 до 1000°C с постоянной скоростью нагрева 10°C в минуту, чувствительность по каналу ДТГ – 1/10, точность измерения 0.1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами наработаны экспериментальные партии образцов гетерогенных катионообменных композиционных материалов Поликон, которые получены на волокнистой наволачной фенолформальдегидной системе (ткань “Купол”), прошедшей низкотемпературную ионно-плазменную предобработку и партия-спутник, в которой волокнистая система плазменную обработку не проходила. На рис. 2 представлены типичные СЭМ изображения ВС до и после низкотемпературной плазменной обработки.

СЭМ изображения (рис. 2а, 2б (вставка слева)) получены в режиме вторичных электронов, энергия которых меньше 50 эВ, позволяющем харак-

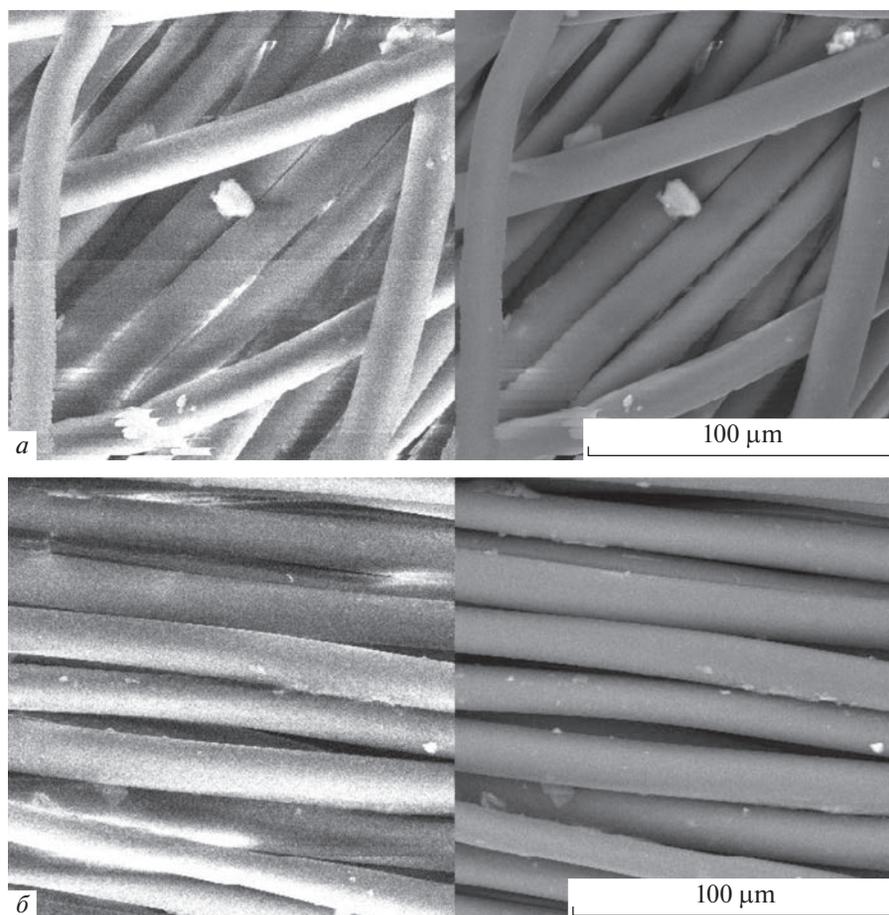


Рис. 2. СЭМ изображения необработанной (а) и обработанной низкочастотной плазмой ВС (б).

теризовать развитость морфологии рельефа поверхности, изображения на рис. 2а, 2б (вставка справа) получены в режиме обратно-отраженных электронов с энергии ~ 30 эВ с большей глубины (до 1 мкм), при этом контрастность и резкость изображения зависит от атомного номера химического элемента на исследуемой поверхности, все это дает возможность предполагать наличие более развитой поверхности обработанных в плазме волокон ВС, что хорошо согласуется с результатами изучения гидрофильно/гидрофобного баланса.

Практический интерес представляет основная особенность волокнообразующего полимера ВС, а именно наличие вакантных параположений ароматических колец (см. рис. 3а). Гидрофильно/гидрофобный баланс поверхности исследован на ВС до и после обработки плазмой (рис. 3б), а также на полученных на них гетерогенных катионообменных материалах Поликон.

Динамический краевой угол смачивания исследовался на основе оцифровки кадров изображений в полуавтоматическом режиме путем ап-

проксимации экспериментальных кривых уравнением Юнга–Лапласа [27] (рис. 3в).

Микрофотографии каплей представлены в едином масштабе (рис. 4), изображение иглы, находящейся на верхней границе представленных рисунков, является единым масштабным показателем.

Типичные микрофотографии динамического краевого угла смачивания, θ_t , поверхности гетерогенного катионообменного материала Поликон, полученного на обработанной в плазме ВС представлены на рис. 4. Значения θ_t равны 128° и 126° (что соответствует времени экспозиции 180 и 420 с), 124° и 117° (соответственно для 660 и 1140 с), 111° и 89° (для 1380 и 2040 с).

Изменения краевого угла смачивания от времени экспонирования в изучаемых системах представлены на рис. 5.

Для исследуемых образцов была рассчитаны работа смачивания поверхности материала водой (при поверхностном натяжении воды – 72.7 мДж/м² по уравнению Дюпре–Юнга [28]). Скорости изменения работы смачивания (мДж/(м² с)) для обра-

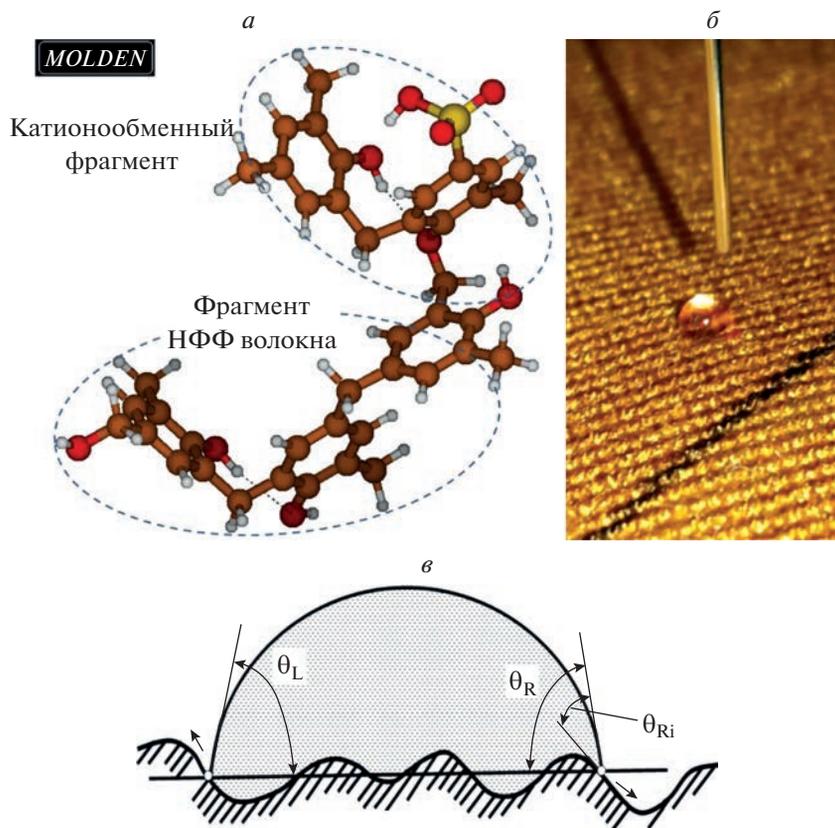


Рис. 3. Элементарные оптимизированные фрагменты рассчитанной структуры прореагировавших с новолачным фенолформальдегидным волокном катионообменной составляющей (а), капля воды на поверхности обработанной в плазме ВС (б), схематическое изображение формы капли жидкости на шероховатой поверхности ВС (в).

ботанных в плазме ВС и материала Поликон, полученного на этой ВС, лежат в пределах: 0.025 и 0.019, а для необработанных ВС и гетерогенного катионообменного материала Поликон, полученного на этой ВС, лежат в пределах: 0.087 и 0.079 соответственно.

Изучение влияния предобработки низкотемпературной плазмой волокнистой системы на угол смачивания показало наличие существенных отличий как в структуре волокнистой системы, так и получаемых на ней материалов.

Известно, что из корреляции между смачиваемостью и адгезионной прочностью на межфазном пространстве волокнистый наполнитель/ионообменная матрица закономерно получение материалов с высокой степенью межфазного взаимодействия за счет доступных гидроксильных групп, участвующих как в химической реакции поперечной сшивки с реакционными группами формируемой на нем матрицы материала, так и в образовании значительного количества Ван-дер-Ваальсовых связей [24].

Проведенные спектроскопические исследования показали незначительные изменения в ИК спектрах, обработанных в плазме образцов как

самих тканей, так и материалов Поликон, полученных на этих ВС (рис. 6). Для всех образцов наблюдается интенсивность полос поглощения, которая обусловлена деформационными колебаниями $-\text{OH}$ (в области 1640 см^{-1}), связанных водородной и донорно-акцепторной связями с катионами разной природы. Интенсивная полоса (1200 см^{-1}) валентных колебаний $\text{C}-\text{OH}$ фенольных звеньев перекрывается с не менее интенсивной полосой группы SO_3 (асимметричные колебания), которая также имеет частоту 1200 см^{-1} . Максимум 1210 см^{-1} с широкой полосой свидетельствует об увеличении доли колебаний групп SO_3 , т.к. полоса по сути является суперпозицией двух указанных полос. Симметричные колебания заряженной сульфогруппы SO_3 характеризуются одиночной интенсивной полосой 1040 см^{-1} . При 570 и 625 см^{-1} наблюдаются слабой интенсивности колебания, определяемые связью $\text{C}-\text{S}$ сульфогруппы, связанной с бензольным кольцом (паразамещение). Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ связей порождают полосу поглощения при 2924 см^{-1} , что подтверждается фактом их деформационных колебаний на частоте 1472 и 1456 см^{-1} . Полосы при

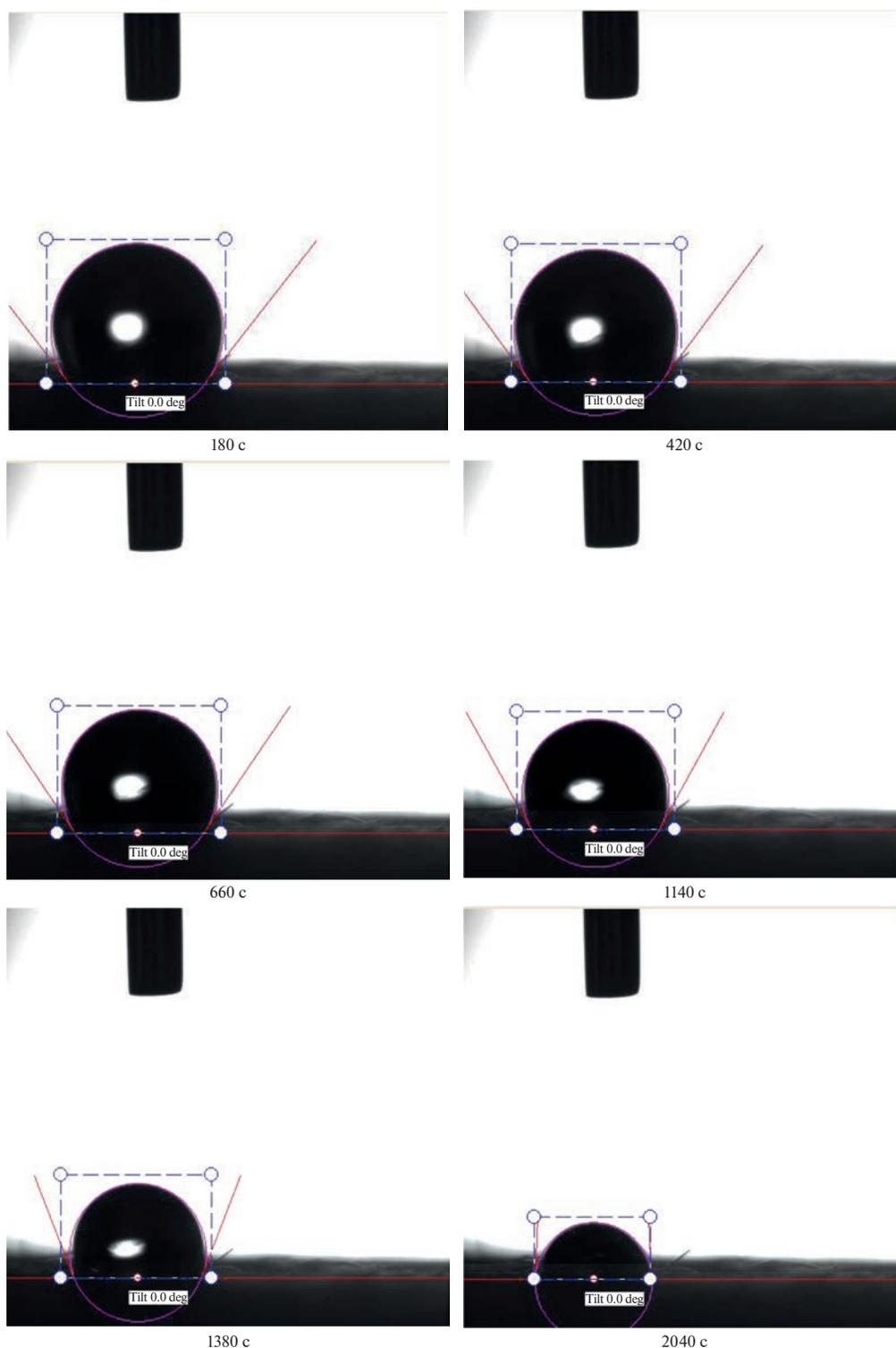


Рис. 4. Зависимость измеряемого контактного угла прикрепленной капли бидистиллированной воды на поверхности катионообменного материала Поликон от времени экспозиции.

1492, 1528, 1536, 1592 и 1608 см^{-1} можно соотнести с колебаниями (плоскостными) бензольного кольца; ОН колебания фенильного кольца при 1360 см^{-1} ; валентные колебания С–О-связей и

ОН-деформационные колебания при 1228 см^{-1} . Полосы при частотах 1012 и 1096 см^{-1} говорят о наличии метилольных групп. Деформационные колебания (неплоскостные) ароматических

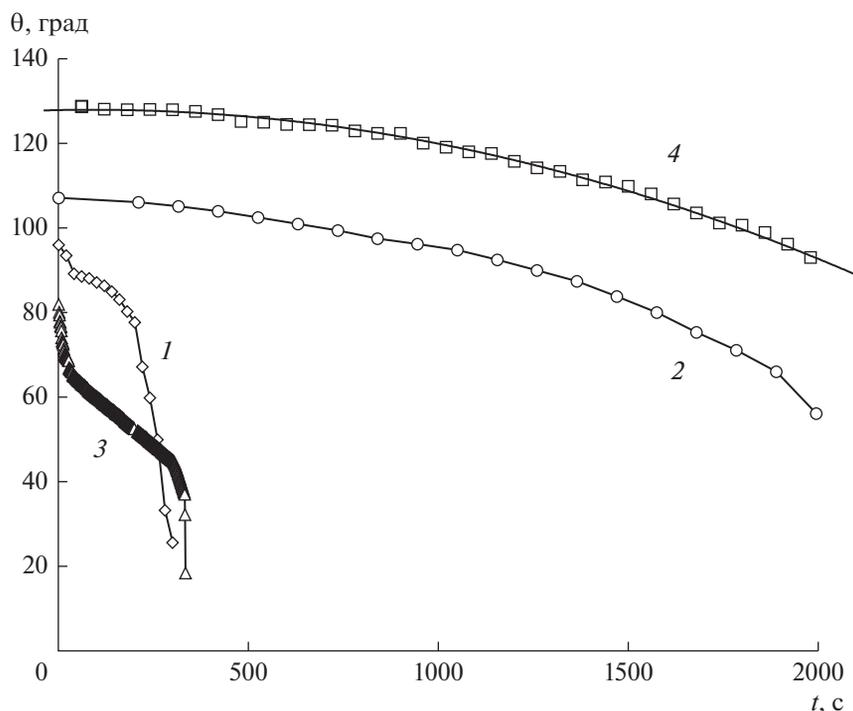


Рис. 5. Влияние предобработки низкотемпературной плазмой волокнистой системы на угол смачивания для ВС: 1 — необработанной, 2 — обработанной; а также гетерогенного катионообменного материала Поликон: 3 — на не обработанной и 4 — обработанной ВС.

СН-связей характерны для различных типов замещенного кольца и проявляются в области $\sim 900\text{--}750\text{ см}^{-1}$.

Поверхностные валентно ненасыщенные атомы образуют координационные химические связи с функциональными группами матрицы, что объясняется уменьшением относительных интенсивностей деформационных колебаний групп валентных и $-\text{CH}$, $-\text{CH}_3$, и $-\text{CH}_2$ и смещением полос поглощения в сторону больших длин волн. Появление слабых максимумов валентных колебаний бензольных ядер при 1548.43 и 1531.41 см^{-1} указывает на то, что у бензольных ядер образуются новые связи. Существенно изменяется полоса поглощения деформационных колебаний СН и валентных С–О–С при 1101.3 см^{-1} на необработанной и на обработанной плазмой ВС (кривые 3, 4, рис. 6).

Следует обратить особое внимание на участок $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, который в нашем случае соответствует валентным колебаниям HSO_3 групп. Характер эволюции ИК спектров (рис. 6) не обработанная (кривая 1) и обработанная (кривая 2) ВС, а также материала Поликон, полученного на не обработанной (кривая 3) и обработанной (кривая 4) ВС говорит о существенном влиянии низкотемпературной ионно-плазменной обработки волокнистой

системы на структуру новолачных фенолформальдегидных волокон и материалов Поликон.

Проведенный термогравиметрический анализ полученных систем показал, что на кривых ТГ четко выражены несколько характерных участков отличных по скоростям потери массы см. рис. 7.

В диапазоне температур $90\text{--}135^\circ\text{C}$ наблюдается удаление влаги из материалов (первичный этап), в интервале от 230 до 350°C имеем начало деструктивных процессов. Далее ступени на термогравиметрических кривых соответствуют интенсификации деструктивных процессов на участке температур $350\text{--}420^\circ\text{C}$. Последующие высокотемпературные диапазоны фиксируют изменение скорости деструкции и образование $\sim 15\text{--}20\%$ коксового остатка при температуре 740°C (рис. 7, кривая 2) для гетерогенного катионообменного материала Поликон на обработанной плазмой ВС, что не наблюдается в материале на необработанной ВС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование катионообменных материалов Поликон, полученных на волокнистой системе, прошедшей предподготовку низкотемпературной ионной плазмой при мощности 400 Вт в течение 10 мин при давлении $5 \times 10^{-5}\text{ мбар}$. В качестве волокнистой системы использована

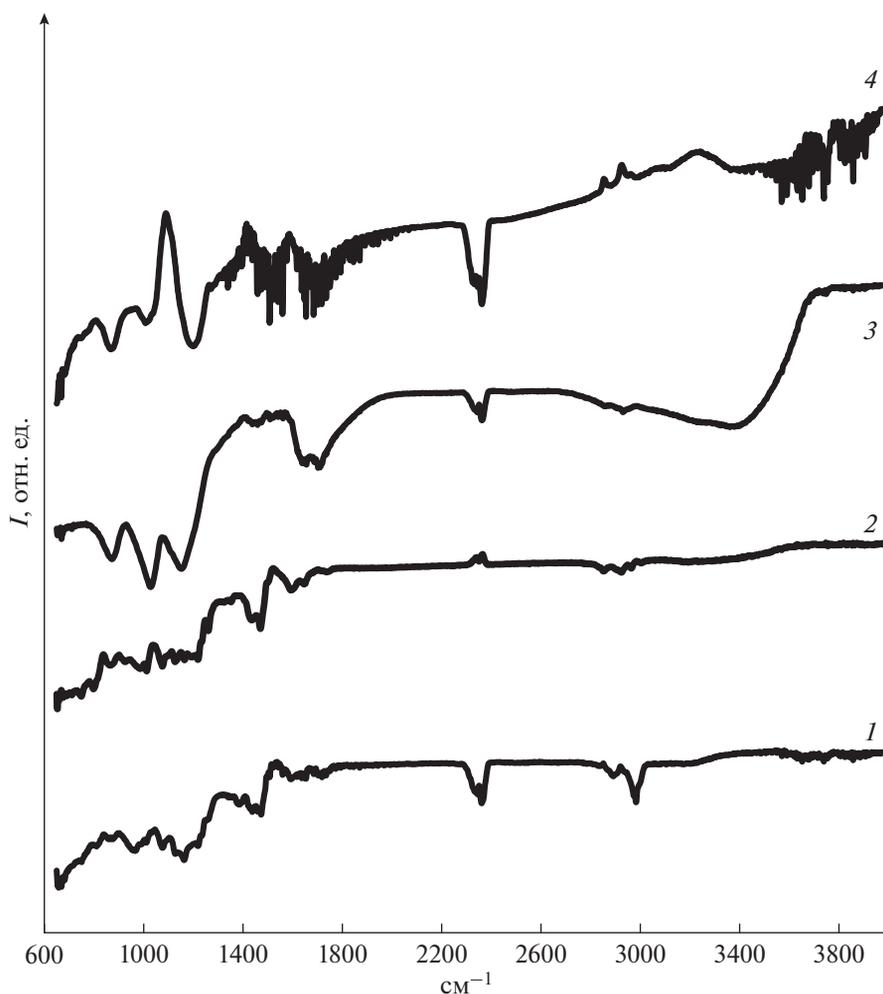


Рис. 6. ИК-спектроскопия исследуемых образцов: 1 – ВС, 2 – ВС обработанная низкотемпературной плазмой, 3 – гетерогенный катионообменный материал Поликон на необработанной плазмой ВС, 4 – гетерогенный катионообменный материал Поликон на обработанной плазмой ВС.

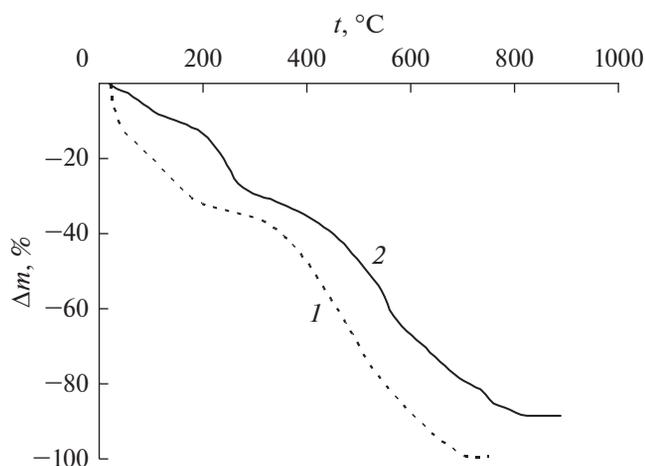


Рис. 7. Результаты термогравиметрического исследования гетерогенного катионообменного материала Поликон на не обработанной (1) и обработанной плазмой (2) ВС.

ткань из новолачных фенолформальдегидных волокон “Купол”.

Охарактеризована поверхность ВС системы до и после плазменной обработки с помощью сканирующей электронной микроскопии в режиме вторичных электронов, показана развитость морфологии рельефа поверхности, а исследование в режиме обратно-отраженных электронов дало возможность предполагать наличие более развитой поверхности обработанных в плазме волокон ВС, что хорошо согласуется с результатами изучения гидрофильно/гидрофобного баланса.

Изучен гидрофильно/гидрофобный баланс на поверхности ткани из новолачных фенолформальдегидных волокон “Купол” (до обработки и после) и на гетерогенных катионообменных материалах Поликон, динамический краевой угол смачивания определен на основе оцифровки кадров изображений в полуавтоматическом режиме

путем аппроксимации экспериментальных кривых уравнением Юнга–Лапласа.

Рассчитана работа смачивания поверхности материала водой по уравнению Дюпре–Юнга (без учета шероховатости поверхности). Показано, что скорости изменения работы смачивания для обработанных в плазме ВС и материала Поликон, полученного на этой ВС, лежат в пределах 0.025 и 0.019 мДж/(м² с), а для необработанных ВС и гетерогенного катионообменного материала Поликон, полученного на этой ВС – 0.087 и 0.079 соответственно, что говорит о снижении скорости изменения работы смачивания для обработанных ВС и материалов.

Характер эволюции ИК спектров (участок 1000–1100 см⁻¹ – валентные колебания HSO₃ групп) на не обработанной и обработанной ВС, а также материале Поликон, полученного на не обработанной и обработанной ВС, говорит о влиянии ионно-плазменной обработки на структуру волокон и катионообменных материалов Поликон.

В работе приведены результаты термогравиметрического анализа гетерогенных катионообменных материалов Поликон (полученных на волокнах до и после обработки в плазме). Мы наблюдали получение ~15–20% коксового остатка (при 740°C) для гетерогенного катионообменного материала Поликон на обработанной плазмой ВС, что не обнаружено в материале на необработанной ВС.

Полученные результаты говорят о существенном влиянии низкотемпературной ионно-плазменной обработки на структуру новолачных фенолформальдегидных волокон и материалов Поликон на их основе.

Выражаем искреннюю благодарность к.ф.-м.н., доценту Синеву Илье Владимировичу за низкотемпературную ионно-плазменную обработку волокнистых систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 23-29-00346.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tewari P.K.* Nanocomposite. Membrane. Technology. Fundamentals and applications. Boca Raton: CRC Press, 2016. 312 p.
2. Nanostructured polymer membranes / ed. by P.M. Vissakh, O. Nazarenko. Wiley, 2016. 527 p.
3. Membranes science and technology series, V. 14. Elsevier B.V., 2011. 373 p.
4. Advanced membranes science and technology for sustainable energy and environmental applications / by ed. Angelo Basile, Suzana Pereira Nunes. Woodhead Publishing Ltd., 2011. 818 p.
5. Membranes technology. A practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing. Elsevier Ltd., 2010. 289 p.
6. Advanced membrane technology and application / Ed. by Neriman N. Li. et al. Wiley, 2008. 994 p.
7. *Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменная Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* Фаулинг и деградация мембран в мембранных процессах // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81–106.
8. *Сарапулова В.В., Титорова В.Д., Никоненко В.В., Письменная Н.Д.* Транспортные характеристики гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран в растворах NaCl, CaCl₂ и Na₂SO₄ // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9 № 3. С. 198–213.
9. *Sarapulova V., Shkorkina I., Mareev S., Pismenskaya N., Kononenko N., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V.* Transport Characteristics of Fujifilm Ion-Exchange Membranes as Compared to Homogeneous Membranes AMX and CMX and to Heterogeneous Membranes MK-40 and MA-41 // Membranes. 2019. V. 9. P. 84.
10. *Garbassi K., Morra M., Ochiello E.* Polymer Surfaces: From Physics to Technology, Revised and Updated Edition // Polymer Surfaces. New York, USA. 1994. 462 p.
11. *Ocada И.* Плазменная полимеризация и плазменная обработка полимеров // Высокомолек. соед. 1988. Т (А)XXX. № 9. С. 1815–1831.
12. Danmei Sun Surface Modification of Natural Fibers Using Plasma Treatment / In book Biodegradable Green Composites Editor(s): Susheel Kalia, Ch. 2. 2016. P. 1–27. <https://doi.org/10.1002/9781118911068.ch2>
13. *Sanja Ercegović Ražić, Ružica, Čunko, Lorenzo Bautista, Vili Bukošek* Plasma effect on the chemical structure of cellulose fabric for modification of some functional properties // Procedia Engineering. 2017. V. 200. P. 333–340.
14. *Luis Alfonso Can-Herrera, Andrés Iván Oliva, José Manuel, Cervantes-Uc* Enhancement of chemical, physical, and surface properties of electrospun PCL/PLA blends by means of air plasma treatment // Polym Eng Sci. 2022. V. 62. P. 1608–1618. <https://doi.org/10.1002/pen.25949>
15. *Елинсон В.М., Слепцов В.В., Дмитриев С.Н., Кравец Л.И.* Ионно-плазменная модификация полимерных трековых мембран – создание новых материалов для технологии микроэлектроники // https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/051/32051670.pdf
16. *Абдуллина В.Х., Давлетбаев Р.С.* Плазменные методы активации поверхности полиолефиновых волокон // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т. 12. № 4 (3). 201. С. 656–659.
17. *Сергеева Е.А., Букина Ю.А., Ибатуллина А.Р.* Влияние плазменной обработки на физико-механические свойства волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Вестник Казанского технологического университета. 2012. С. 116–119.

18. Фазылова Д.И., Зенитова Л.А., Штейнберг Е.М., Абдуллин И.Ш. Изучение влияния плазмообразующего газа на структуру текстильных волокон // Вестник Казанского технологического университета, 2011. С. 52–57.
19. Сергеева Е.А., Зенитова Л.А., Ершов И.П., Шаехов М.Ф. Зависимость прочности связи армирующего наполнителя с матрицей от параметров плазменной обработки // Вестник Казанского технологического университета. 2013. С. 89–91.
20. Ершов И.П., Сергеева Е.А., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Влияние плазменной обработки на поверхностные свойства стекловолокна // Вестник Казанского технологического университета. 2013. С. 97–99.
21. <http://www.kynol.de/>.
22. Application of viscose nonwoven fabrics as a fibrous frame of Polykon mosaic membranes / Kardash M.M., Terin D.V. // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 2. № 1. P. 63–69.
23. Influence of the Process Parameters of Obtaining Polykon Mosaic Membranes on Their Structure and Properties / Terin D.V., Tsylyayev S.V., Cherkasov V.V., Kardash M.M. // Fibre Chemistry. 2022. V. 53. № 6. P. 434–436.
24. Kardash M.M., Aleksandrov G.V., Volkovich Y.M. Intentional regulation of the structure and properties of Polykon materials // Fibre Chemistry. 2011. V. 42. № 5. P. 308–312.
25. Surface Science Instruments [Электронный ресурс] // Biolin Scientific [Электронный ресурс]: [сайт]. — URL: www.biolinscientific.com (дата обращения: 15.03.2023). — Загл. с экрана. — Яз. англ.
26. Features of synthesis of anion exchange matrix “Polykon A” with oxidated ultrafine additives on lavsan textile bases / Strilets I.D., Kardash M.M., Terin D.V., Tsylyayev S.V., Druzhinina T.V. // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 2. № 5. P. 325–331.
27. Sumit Parvate, Prakhar Dixit. Sujay Chattopadhyay Superhydrophobic surfaces: insights from theory and experiment // The Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 124. № 8. P. 1323–1360. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08567>
28. Пономарева М.А., Шрагер Г.Р., Якутенок В.А. Использование уравнения Дюпре–Юнга для решения задачи о растекании жидкости при ограниченном смачивании // Вестник Томского государственного университета. 2008. № 1 (2). С. 90–96.

Low-Temperature Ion-Plasma Pretreatment of Fibrous Systems during the Creation of Composite Heterogeneous Membranes

D. V. Terin¹, M. M. Kardash¹*, T. A. Turaev¹, and D. V. Ainetdinov¹

¹Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

*e-mail: m_kardash@mail.ru

In this paper, the objects of study are heterogeneous cation-exchange materials Polykon, obtained on a fibrous system that has undergone preliminary preparation by low-temperature high-frequency argon plasma at power of 400 W for 10 min at a pressure of 5×10^{-5} mbar. As a fibrous system, a fabric made of novolac phenol-formaldehyde fibers—Kynol was used. The surface of the fibrous system before and after plasma treatment using scanning electron microscopy was studied. The hydrophilic/hydrophobic balance was examined on the surface of a fabric made of phenol-formaldehyde novolac fibers—Kynol (before and after treatment) and on heterogeneous cation-exchange materials Polykon, it was noted that on the treated FS and materials, a decrease in the rate of change in the work of wetting was observed. The paper presents the characteristic IR spectra of the samples under study, as well as a thermogravimetric analysis of heterogeneous cation-exchange materials Polykon (obtained on fibers before and after plasma treatment). The presented results indicate a significant effect of low-temperature ion-plasma treatment on the structure of novolac phenol-formaldehyde fibers and Polykon materials based on them.

Keywords: ion-plasma treatment, fibrous system, polymer composite, reinforced ion-exchange membrane Polykon, novolac phenol-formaldehyde fiber