

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Л.И. Кравец, А.Б. Гильман

Любовь Ивановна Кравец*

Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова,
ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Российская Федерация, 141980
E-mail: kravets@jinr.ru*

Алла Борисовна Гильман

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, 70,
Москва, Российская Федерация, 117393
E-mail: plasma@ispm.ru

Рассмотрены литературные данные по модифицированию трековых мембран с использованием низкотемпературной плазмы, появившиеся за последнее десятилетие. Представлены схемы, описания установок и методик для обработки образцов в разрядах различных типов в среде неполимеризующихся газов и методом полимеризации в плазме, а также под действием таких плазмохимических методов, как магнетронное распыление полимерной мишени и электронно-лучевое диспергирование полимеров в вакууме. Описаны современные физико-химические методы изучения изменений, происходящих на поверхности мембран. Приведены типичные примеры изменения контактных свойств поверхности трековых мембран и их химического состава, полученные с помощью методов рентгенофотоэлектронной спектроскопии и Фурье-ИК-спектроскопии. С использованием методов атомно-силовой микроскопии и электронной микроскопии представлены примеры морфологических изменений, происходящих на поверхности трековых мембран и в объеме пор. Показано, что модифицирование трековых мембран в низкотемпературной плазме приводит к созданию “умных” мембран, обладающих уникальными свойствами. Это позволяет значительно расширить области их применения. Такие мембраны могут быть использованы в качестве термочувствительных элементов и механохимических мембран с “химическим клапаном”. Обработка в плазме позволяет также существенно изменить биосовместимость поверхности трековых мембран и использовать их в медицине и биологии. С помощью специальных методик представлены исследования адсорбции и роста клеточных и биологических структур на поверхности модифицированных трековых мембран. Показана возможность использования трековых мембран в качестве высокоэффективного биосовместимого дренажного материала при хирургическом лечении рефрактерной глаукомы, а также в виде имплантатов при лечении буллезной кератопатии.

Ключевые слова: трековые мембраны, модифицирование в низкотемпературной плазме, магнетронное распыление полимеров, электронно-лучевое диспергирование полимеров в вакууме, свойства поверхности и структура модифицированных мембран

MODIFICATION OF TRACK-ETCHED MEMBRANES BY LOW-TEMPERATURE PLASMA

L.I. Kravets, A.B. Gilman

Lyubov' I. Kravets*

Joint Institute for Nuclear Research, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joliot-Curie st., 6, Dubna, 141980, Russia

E-mail: kravets@jinr.ru*

Alla B. Gilman

Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of RAS, Profsoyuznaya st., 70, Moscow, 117393, Russia

E-mail: plasma@ispm.ru

Published data appearing in the last decade on the modification of track-etched membranes with the use of low-temperature plasma are considered. Some schematic description of setups and methods for sample processing in discharges of various types in atmosphere of non-polymerizing gases and by plasma polymerization, also by using of such plasma-chemical methods as magnetron sputtering of polymer targets and electron-beam dispersion of polymers in vacuum are presented. Some modern physicochemical methods for studying of changes occurring on the surface of membranes are described. Some typical examples of changes in the contact properties of the track-etched membrane surface and their chemical composition by means of X-ray photoelectron spectroscopy and Fourier-IR spectroscopy are given. Using the methods of atomic force microscopy and electron microscopy, some examples of morphological changes occurring on the surface of track membranes and in the volume of pores are presented. It is shown that the modification of track membranes by low temperature plasma leads to the creation of "smart" membranes, which possess some unique properties. This allows to significantly expand the areas of their application. Modified membranes can be used as thermosensitive elements and mechanochemical membranes with a "chemical valve". The plasma treatment allows also significantly change the biocompatibility of the surface of track-etched membranes and use them in medicine and biology. By means of some special techniques, studies of the adsorption and growth of cellular and biological structures on the surface of modified track-etched membranes are presented. The possibility of the modified track membranes using as a highly effective biocompatible drainage material in the surgical treatment of refractory glaucoma, as well as implants in the treatment of bullous keratopathy is shown.

Key words: track-etched membranes, modification by low-temperature plasma, magnetron sputtering of polymers, electron-beam dispersion of polymers in vacuum, the surface properties and the structure of modified membranes

Для цитирования:

Кравец Л.И., Гильман А.Б. Модифицирование трековых мембран с использованием низкотемпературной плазмы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 4–30

For citation:

Kravets L.I., Gilman A.B. Modification of track-etched membranes by low-temperature plasma. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 4-5. P. 4–30

ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия мембран, используемых в настоящее время, важное место занимают полимерные трековые мембраны (ТМ), которые получают облучением полимерных пленок высокоэнергетическими тяжелыми ионами с последующим химическим травлением сформированных латентных треков до образования сквозных пор [1-4]. Благодаря малой толщине и высокой однородности

пор по размеру, ТМ характеризуются незначительным сопротивлением течению фильтруемой среды, высокой селективностью разделения, низкой адсорбцией растворенных веществ и легкостью регенерации.

Трековые мембраны представляют собой легкие (плотность 0,94-0,97 г/см³), эластичные и высокопрочные (прочность на разрыв до 210 кг/см²) пленки полимеров, сквозные поры в которых

имеют цилиндрическую (или близкую к цилиндрической) форму. Диаметр пор варьируется от 0,015 до 10 мкм, толщина мембран составляет от 10 до 23 мкм. Плотность пор (число пор на единицу площади мембраны) в зависимости от их диаметра колеблется от 10^4 до $5 \cdot 10^9$ см⁻². Общая пористость мембран, как правило, не превышает 10-15%. Для получения ТМ чаще всего используют такие полимеры, как полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поликарбонат (ПК), полипропилен (ПП), полиимид (ПИ), поливинилиденфторид (ПВДФ) и полиэтиленнафталат (ПЭНФ). Мембраны на основе ПЭТФ и ПК являются в настоящее время коммерческими продуктами.

Первоначально метод производства трековых мембран был основан на использовании осколков деления тяжелых ядер урана-235 [5]. В середине семидесятых годов в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (ЛЯР ОИЯИ) для облучения полимерных пленок был создан ускоритель У-300, позволяющий использовать пучки ионов ксенона с энергией 1 МэВ/нуклон [6]. В настоящее время облучение полимеров проводят на выведенном пучке циклотрона У-400 более высокой энергии. В ЛЯР ОИЯИ разработан и создан специализированный ускоритель – циклический имплантатор ИЦ-100, который используют как для промышленного производства трековых мембран, так и для научно-прикладных исследований. Из зарубежных центров ТМ производят в циклотронном комплексе GANIL в г. Кан (Франция), с помощью циклотрона Cyclone в г. Лувен-ля-Нев (Бельгия), г. Дармштадт (Германия) на линейном ускорителе UNILAC и в Брукхейвене (США). Как правило, для получения треков в полимерных пленках применяют пучки тяжелых ионов – от криптона до ксенона, иногда – более легкие ионы, например, ионы аргона.

С целью расширения сферы использования ТМ в последние годы получило развитие новое направление – модифицирование свойств поверхности – целенаправленное изменение химического состава и структуры поверхностного слоя мембран. Среди методов, обеспечивающих успешное модифицирование поверхности трековых полимерных мембран [7,8], наиболее простым является обработка растворами поверхностно-активных веществ [9] и бианкерных соединений [10]. Используют также термообработку и различные химические методы, такие как иммобилизация водорастворимых полимеров [11-15]; прививка при повышенных температурах, в присутствии окислителей

или озона [16-20]; фотоиницированная прививочная полимеризация [21-25]; радикальная полимеризация, инициированная поверхностными радикалами, полученными различными методами, например, γ -облучением [26-30]. В качестве объектов для модифицирования используют ТМ из ПЭТФ (ПЭТФ ТМ), ПК (ПК ТМ) и полипропилена (ПП ТМ). Наибольшее количество исследований посвящено модифицированию структуры и свойств ПЭТФ ТМ.

В работах отечественных исследователей использованы ПЭТФ ТМ, полученные из полимерной пленки Лавсан с номинальной толщиной 10,0 мкм по методике, описанной в [6]. Для создания пор облученную пленку подвергают физико-химической обработке, включающей сенсибилизацию латентных треков ультрафиолетовым светом и химическое травление в водном растворе NaOH. Для получения ПП ТМ используют пленку ПП “Torayfan” (Toray, Япония) толщиной 10,0 мкм, химическое травление облученной пленки проводят при 80 °С в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л по методике [31]. В работах зарубежных исследователей использованы, в основном, ТМ на основе ПЭТФ и ПК производства Sterlitech Corporation (Wisconsin, USA).

В настоящее время наиболее технологичным и экологически чистым способом модифицирования полимерных материалов, в том числе полимерных мембран, с целью изменения их поверхностных свойств является воздействие низкотемпературной плазмой [32-34]. Этот метод позволяет изменять структуру и свойства поверхности полимера, не затрагивая его объемных, в том числе механических, характеристик. Обработка в плазме в среде неполимеризующихся газов (кислорода, воздуха, инертных газов, аммиака и т.п.) находит широкое применение для гидрофиллизации поверхности, улучшения ее контактных и адгезионных свойств. Использование метода полимеризации в плазме соединений различной химической природы позволяет получать на поверхности тонкие, в том числе наноразмерные, слои полимера с высокой адгезией, обладающие в зависимости от природы прекурсора гидрофильными или гидрофобными свойствами [35–39]. Следует отметить, что в современной отечественной и зарубежной научной литературе, несмотря на достаточное количество проводимых в данной области исследований, не представлены обобщения, включающие обзор основных методик обработки в плазме и изучение свойств модифицированных ТМ.

В данной работе проведен обзор опубликованных, в основном за последнее десятилетие, в научной литературе методик обработки трековых мембран плазмохимическими методами, представлены схемы наиболее часто используемых установок, рассмотрены методы исследования свойств и структуры модифицированных объектов, а также полученные характеристики и возможные области использования модифицированных ТМ.

МЕТОДИКИ И УСТАНОВКИ ДЛЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

В настоящее время для модифицирования поверхности ТМ используют ряд основных методик: обработку в высокочастотном разряде (ВЧ-разряд, 13,56 МГц) в среде неполимеризующихся газов [40-51]; предварительную активацию в ВЧ-разряде или магнетронном ВЧ-разряде в атмосфере неполимеризующихся газов с последующим осаждением на поверхности активированной мембраны тонких слоев полимера методом полимеризации в ВЧ-разряде прекурсоров различной химической природы [52-71]; предварительную активацию в ВЧ-разряде в атмосфере неполимеризующихся газов с последующей прививкой слоя полимера на поверхности мембраны с помощью химических методов полимеризации из газовой или жидкой фазы [72-77]; модифицирование в разряде постоянного тока путем осаждения на поверхности ТМ тонких полимерных слоев на основе прекурсоров с функциональными группами [78-80]; нанесение тонких слоев полимеров на поверхность ТМ с помощью магнетронного распыления полимеров с предварительной активацией ТМ в ВЧ-разряде [66,81]; осаждение тонких слоев полимеров на поверхности ТМ методом электронно-лучевого диспергирования полимерных материалов в вакууме [82-86]; нанесение на поверхность ТМ покрытий из металлов или оксидов металлов методом ионно-плазменного [87-90] или реактивного магнетронного напыления [91,92].

Для модифицирования ТМ в среде неполимеризующихся газов (воздух, O₂, инертные газы Ar, He, аммиак) используют, как правило, обработку в ВЧ-разряде пониженного давления (частота 13,56 МГц). На рис. 1 приведена схема установки, которую применяли для обработки ПЭТФ ТМ в атмосфере O₂ [40]. ВЧ-источник с емкостным зажиганием (1) создавал зону плазмы (4), один из электродов был заземлен, образец ТМ располагали на держателе (5). Реакционную камеру вакуумировали (6), рабочий газ O₂ подавали через систему

напуска (2) и расходомер (3). Было показано, что величина краевого угла смачивания по воде (θ) уменьшалась от 65° до 30° после модифицирования. В [41-44] наблюдали увеличение диаметра пор на поверхности ТМ.

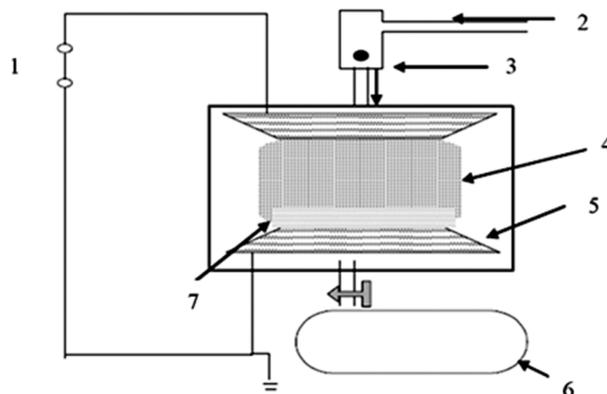


Рис. 1. Схема установки для модификации ТМ в ВЧ-разряде в среде неполимеризующихся газов: 1 – ВЧ-источник напряжения частотой 13,56 МГц, 2 – подача рабочего газа, 3 – измеритель расхода газа, 4 – зона плазмы, 5 – держатель образца, 6 – вакуумный насос, 7 – образец мембраны [40]

Fig. 1. Scheme of a RF discharge set-up in atmosphere of non-polymerizing gases: 1 – RF power supply (13.56 MHz), 2 – working gas supply, 3 – gas flow meter, 4 – zone of plasma, 5 – sample holder, 6 – vacuum pump, 7 – the sample of membrane [40]

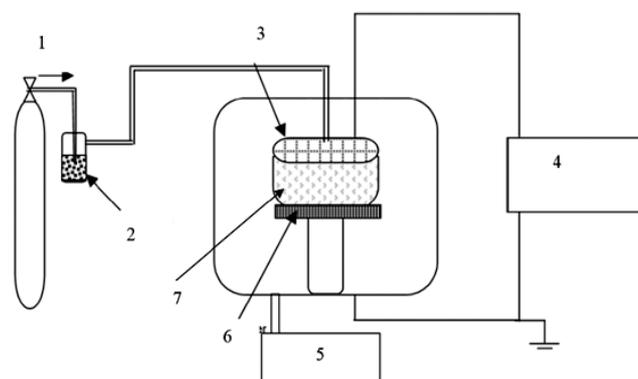


Рис. 2. Схема плазмохимической ВЧ-установки для модифицирования ТМ с предварительной активацией поверхности в аргоне и полимеризацией прекурсора: 1 – подача аргона, 2 – емкость с прекурсором для полимеризации в плазме, 3 – заземленный электрод, 4 – ВЧ-генератор, 5 – вакуумный насос, 6 – держатель с образцом мембраны, 7 – зона плазмы [53]

Fig. 2. Scheme of a plasma-chemical RF set-up for TM modification with preliminary activation of the surface in argon atmosphere and precursor polymerization: 1 – supply of argon; 2 – container with a precursor for polymerization by plasma; 3 – grounded electrode; 4 – RF generator; 5 – vacuum pump; 6 – holder with a sample of the membrane, 7 – plasma zone [53]

На рис. 2 представлена схема установки для активации ТМ в ВЧ-разряде (13,56 МГц) в атмосфере неполимеризующихся газов и осаждения на поверхности тонких слоев полимеров на основе различных прекурсоров [53]. Для активации ис-

пользовали аргон (1), а для осаждения слоя полимера – акриловую кислоту (2). ВЧ-разряд зажигали от генератора (4), верхний электрод (3) был заземлен, систему вакуумировали с помощью насоса (5). Образец ТМ на держателе (6) располагали в области горения плазмы (7). Методами Фурье-ИК-спектроскопии и РФЭС было показано образование на поверхности ПЭТФ ТМ слоя полиакриловой кислоты, содержащего карбоксильные группы и обладающего свойством гидрофильности. При использовании в качестве прекурсора 1,1,1,2-тетрафторэтана наблюдали осаждение гидрофобного слоя фторсодержащего полимера с $\theta_b = 88^\circ$ [59,62]. Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были установлены существенные изменения морфологии поверхности ТМ, конфигурации и размера пор.

Для модифицирования ТМ использовали также разряд постоянного тока, установка и методика подробно описаны в работе [78], схема представлена на рис. 3. В вакуумной реакционной камере (1) образец мембраны (2) помещали на катоде или аноде (3), камеру откачивали с помощью вакуумного насоса (4), подачу паров прекурсора (7) регулировали пьезокварцевым натекателем (5) и системой напуска СНА-2 (6). Давление в системе контролировали вакуумметром (8), подачу постоянного тока на электроды осуществляли от источника (9). В качестве прекурсоров использовали анилин и диметиланилин, осаждение проводили на ПЭТФ ТМ. Было установлено, что подобная обработка приводила к образованию на поверхности ТМ значительного количества аминогрупп, существенной гидрофилизации, а также к изменению конфигурации и размера пор [78-80].

Для осаждения тонких пленок гидрофобной природы на поверхности ПЭТФ ТМ применяли методику магнетронного распыления мишени из политетрафторэтилена (ПТФЭ), схема экспериментальной установки приведена на рис. 4 [81]. Образец ТМ помещали в вакуумной камере на вращающемся держателе (6), который обеспечивал равномерность толщины осаждаемого слоя полимера (1). Вакуумирование камеры осуществляли с помощью турбомолекулярного насоса (7), давление измеряли счетчиком Пфайффера (5). ВЧ-источник (3) использовали для очистки камеры, дополнительные вводы (2) и кварцевое окно (4) позволяли подключать оборудование, необходимое для специальной диагностики системы. По данным АСМ поверхность нанесенной пленки характеризовалась меньшей шероховатостью по сравне-

нию с исходной ПЭТФ ТМ, а методом СЭМ было показано уменьшение диаметра пор и изменение их конфигурации, зависящее от времени осаждения гидрофобного слоя полимера, величина θ при этом возрастала от 65° до $105-115^\circ$.

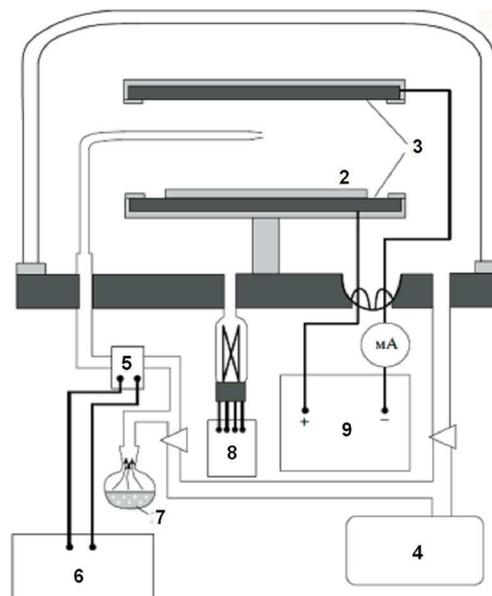


Рис. 3. Схема установки для полимеризации в плазме в разряде постоянного тока: 1 – вакуумная реакционная камера, 2 – образец ТМ, 3 – электроды (катод и анод), 4 – форвакуумный насос, 5 – пьезокварцевый натекатель, 6 – система напуска СНА-2, 7 – ампула с жидким прекурсором, 8 – вакуумметр, 9 – источник постоянного тока [78]

Fig. 3. Scheme of a DC discharge set-up for plasma polymerization: 1 – vacuum reaction chamber, 2 – sample of TM, 3 – electrodes (cathode and anode), 4 – forevacuum pump, 5 – piezoelectric inlet system, 6 – SNA-2 inlet system, 7 – ampoule with liquid precursor, 8 – vacuum gauge, 9 – direct current source [78]

Для нанесения тонкого слоя полимера на поверхность ТМ используют метод электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме [82-86]. Схематическое изображение методики приведено на рис. 5 [82]. Источником электронов служила электронно-лучевая пушка с катодом прямого накала, позволяющая формировать пучки с плотностью тока $5-100 \text{ A/m}^2$, энергией частиц $0,5-2 \text{ кэВ}$ и площадью сечения $(5-10) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Мишень из ПТФЭ подвергали воздействию пучка электронов, в результате процессов деструкции возникала активная газовая фаза, включающая ионные и молекулярные структуры, осаждение которых на подложку приводило к образованию наноразмерных полимерных покрытий. Композитная мембрана (КМ), полученная на основе ПЭТФ ТМ со слоем нанесенного ПТФЭ, имела гидрофобную поверхность, поры приобретали коническую форму, а их диаметр уменьшался в ~ 3 раза.

Согласно данным РФЭС и Фурье-ИК-спектроскопии осажденный слой полимера соответствовал структуре ПТФЭ, но содержал значительное количество коротких цепей с заметными концентрациями концевых групп $-CF_3$ и $-CF=CF_2$.

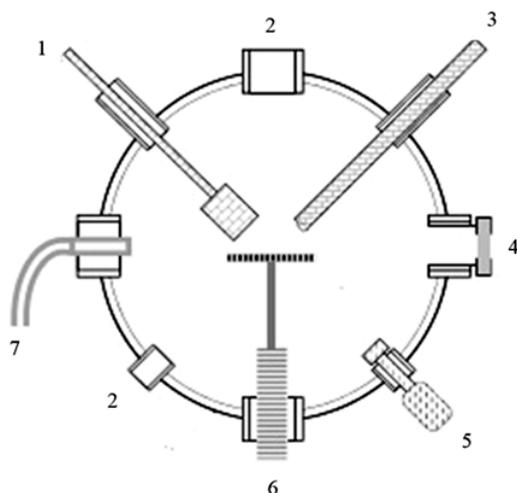


Рис. 4. Установка для нанесения методом магнетронного распыления тонких полимерных покрытий на трековые мембраны: 1 – магнетрон, 2 – дополнительный ввод, 3 – ВЧ-плазменный источник, 4 – кварцевое окно, 5 – вакуумметр, 6 – держатель образца с вращением, 7 – система вакуумирования [81]

Fig. 4. Installation for deposition of thin polymer coatings on track membranes by magnetron sputtering: 1 – magnetron, 2 – additional input, 3 – RF plasma source, 4 – quartz window, 5 – vacuum gauge, 6 – sample holder with rotation, 7 – evacuation system [81]

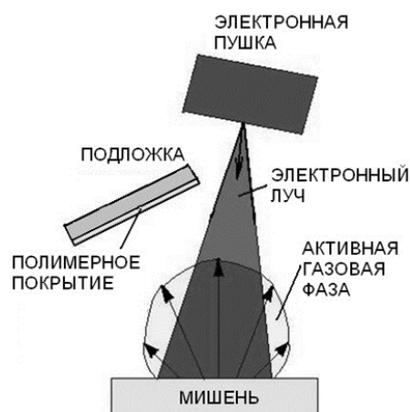


Рис. 5. Схематическое изображение метода электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме из активной газовой фазы [82]

Fig. 5. Schematic representation of the method of electron-beam sputtering of the polymer in a vacuum from the active gas phase [82]

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ПЛАЗМЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Для изучения свойств и химической структуры модифицированных в низкотемпературной плазме ТМ используют различные физико-химические методики. Проводят измерение краевых углов

смачивания с расчетом поверхностной энергии, исследования механических свойств, таких как прочность на разрыв. Для изучения изменений химического состава применяют методы рентгенофотоэлектронной спектроскопии и Фурье-ИК-спектроскопии. С помощью атомно-силовой микроскопии и электронной микроскопии изучают морфологические изменения, происходящие на поверхности ТМ и в объеме пор. Специальные методики применяют для оценки и исследования адсорбции и роста клеточных и биологических структур в связи с использованием ТМ в медицине и биологии.

Одной из наиболее важных характеристик мембраны является гидрофильность или гидрофобность поверхности. Это свойство определяется величиной краевого угла смачивания (θ), который экспериментально измеряют по полярной (вода) и неполярной жидкостям (глицерин, этиленгликоль, диiodометан и др.). На основании полученных результатов рассчитывают величину работы адгезии (W_a) и поверхностной энергии (γ), включая ее полярный (γ^p) и дисперсионный (γ^d) компоненты [93]. Для характеристики поверхностных свойств ТМ обычно используют величину θ_v , измеренную по бидистилляту или деионизованной воде.

В зависимости от химической природы полимера ТМ имеют различную величину θ_v . Например, для ПЭТФ ТМ величина θ_v составляет $\sim 65^\circ$ [40], для ПК ТМ – 97° [49], для ПП ТМ – 120° [31]. Следует отметить, что поверхность трековых мембран характеризуется достаточно высокой степенью шероховатости, что приводит к увеличению определяемой величины θ_v по сравнению с пленочными образцами в случае гидрофобной поверхности и к уменьшению в случае гидрофильной поверхности [94,95].

При обработке ТМ в среде неполимеризующихся газов (воздух, кислород, азот, аргон, пары воды и т.п.) наблюдается гидрофилизация поверхности исходной мембраны. Так было показано, что для ПЭТФ ТМ воздействие ВЧ-разряда в атмосфере O_2 (давление 22,5 Па, мощность 400 Вт) приводит к уменьшению θ_v от 65° до 35° , 30° , 25° , 20° и 15° в результате обработки в течение 1, 2, 3, 4 и 5 мин, соответственно [46]. Для ПК ТМ обработка в ВЧ-разряде в атмосфере рабочего газа O_2 (7 Па, 25 Вт, 30 мин) вызывает снижение величины θ_v до 39° , в атмосфере CO_2 до 36° и в атмосфере паров воды до 38° [49]. Воздействие ВЧ-разряда в атмосфере воздуха, O_2 или N_2 (22,5 Па, 400 Вт, 3 мин) на ПП ТМ приводит к уменьшению θ_v до 65° , 60° и 75° , соответственно [50].

При обработке ТМ в среде паров прекурсоров различной химической природы в процессе полимеризации в плазме происходит осаждение на поверхности тонких пленок полимеров как гидрофильной, так и гидрофобной природы. Например, на ПЭТФ ТМ в ВЧ-разряде (20 Вт) были получены полимерные слои с гидрофильной поверхностью – из пиррола (120 Па, 1 и 5 мин) с $\theta_v = 50^\circ$ [57] и из ацетилена (12 Па, 10 и 20 мин) с $\theta_v = 64^\circ$ [58], а также с гидрофобной поверхностью – из тиофена (46,5 Па, 1 и 10 мин) с $\theta_v = 88^\circ$ [61] и из 1,1,1,2-тетрафторэтана (32 Па, 10 и 20 мин) с $\theta_v \approx 90^\circ$ [62].

Несмотря на большие преимущества, ТМ обладают и некоторыми недостатками. Так, относительно низкая пористость (10-15%) в ряде случаев не обеспечивает необходимой производительности процессов фильтрации. Попытки повышения пористости трековых мембран за счет увеличения плотности пор приводят к снижению селективности, так как в этом случае увеличивается вероятность наложения пор. Одним из возможных путей решения задачи получения высокоэффективных ТМ, обладающих повышенной удельной производительностью, является изменение геометрии пор – создание асимметричных трековых мембран (АТМ). Существуют различные методы создания АТМ, один из них – изменение геометрии пор в процессе их изготовления. При специальных условиях травления, например, различной концентрации травящего раствора с разных сторон пленки, можно получать ТМ с порами в виде усеченного конуса [96]. Конусность порам можно придать путем одностороннего травления, используя с одной из сторон полимерной пленки «стоп-раствор» [97]. Придание порам ТМ конусообразной формы приводит к повышению производительности процесса фильтрации за счет роста объемной пористости. Однако изготовление подобных мембран достаточно сложно и связано с рядом трудностей в технологическом оформлении. Используя специальные приемы облучения (через маску в виде пластины с отверстиями), можно получить ТМ с тонким фильтрующим слоем, формирование которого происходит одновременно с созданием колодецеобразных углублений [98]. Эффективность мембран в этом случае повышается за счет уменьшения толщины фильтрующего слоя. Существуют способы создания АТМ, основанные на снижении скорости травления поверхностного слоя, например, за счет сшивания при воздействии плазмы неполимеризующихся газов на облученные ускоренными ионами пленки или при нанесении защитного слоя полимера методом плазмохимической полимеризации

[99,100]. АТМ можно получить с помощью травления в присутствии поверхностно-активного вещества [101,102].

Наиболее перспективным является получение АТМ с помощью метода газоразрядного травления ТМ. Известно, что при обработке полимеров, в частности ПЭТФ, в плазме неполимеризующихся газов происходит травление поверхности [103, 104], сопровождающееся уменьшением массы и выделением газообразных продуктов. Было показано, что обработка ПЭТФ ТМ в тлеющем разряде в атмосфере воздуха и ПК ТМ в ВЧ-разряде в атмосфере O_2 может быть использована для травления пор без применения специальных травящих реагентов [49,105]. При изучении действия ВЧ-разряда в атмосфере O_2 на ПК ТМ (диаметр пор 100 нм, Sterlitech Corp, USA) методом СЭМ с использованием линейного регрессивного анализа были установлено, что величина эффективного диаметра пор ($d_{эф}$) после 4 мин обработки увеличивается до $d_{эф} = 150$ нм, а через 10 мин – до 180 нм [49].

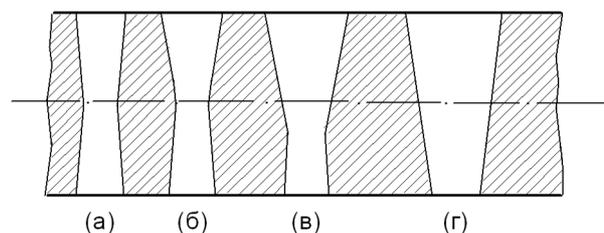


Рис. 6. Схема структуры пор исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран, модифицированных в плазме воздуха в течение 10 мин при $p = 0,25$ Па, $W = 70$ Вт (б); $p = 10,5$ Па, $W = 70$ Вт (в); $p = 10,5$ Па, $W = 150$ Вт (г) [41]

Fig. 6. Scheme of pore structure of initial PET ТМ (а) and membranes modified by air plasma for 10 min, $p = 0.25$ Pa, $W = 70$ W (б); $p = 10.5$ Pa, $W = 70$ W (в); $p = 10.5$ Pa, $W = 150$ W (г) [41]

Исследование воздействия ВЧ-разряда в среде неполимеризующихся газов (воздух, N_2 , O_2) на ПЭТФ ТМ и ПП ТМ [41–44] показало, что травление позволяет направленно изменять структуру ТМ – в зависимости от параметров разряда и времени воздействия плазмы травление можно осуществлять либо в части пор, либо по всей их длине (рис. 6). В обоих случаях образуются АТМ с повышенной пористостью и удельной производительностью.

Наибольший интерес представляют ТМ, у которых травлению подверглась часть каналов пор. В результате такого травления в ТМ формируются конусообразные углубления, увеличивающие объемную пористость, а не затронутый в процессе слой, структура которого остается без изменения, определяет селективные свойства мембран. С помощью варьирования параметров разряда и длительности воздействия плазмы можно изменять

как размер конусообразной части пор, так и толщину не затронутого в процессе травления слоя ТМ. Это дает возможность получать большой ассортимент АТМ с различными характеристиками.

В качестве примера в табл. 1 приведены значения $d_{эф}$ для ПЭТФ ТМ, модифицированной в ВЧ-разряде в атмосфере рабочих газов воздуха, N_2 и O_2 (22,5 Па, 400 Вт) [44]. Видно, что наблюдается увеличение $d_{эф}$, возрастающее со временем обработки, а также рост пористости, особенно в атмосфере O_2 и воздуха. Из данных табл. 1 следует, что удельная производительность по воде обработанных в плазме ТМ выше по сравнению с контрольным образцом.

Таблица 1

Изменение эффективного диаметра пор и пористости ПЭТФ ТМ, модифицированной в ВЧ-разряде непolyмеризующихся газов [44]

Table 1. The changing in the effective pore diameter and porosity of PET TM, modified by the RF discharge of nonpolymerizing gases [44]

Время обработки, мин	Рабочий газ	Эффективный диаметр пор, нм	Пористость, %	Водопроницаемость при $\Delta P = 10^5$ Па, мл/мин·см ²
Исходная мембрана	—	100	7,5	0,55
1	азот	105	7,9	0,80
3	азот	125	11,0	1,60
5	азот	140	13,8	2,30
1	воздух	130	11,9	3,20
3	воздух	165	19,2	5,75
1	кислород	145	14,9	6,00
3	кислород	210	31,2	11,80

Следует отметить, что воздействие плазмы непolyмеризующихся газов, приводя к существенному изменению $d_{эф}$ и пористости мембран, согласно данным СЭМ не вызывает изменений размера пор на необработанной поверхности [41-44].

Подобное явление характерно также при нанесении покрытий на поверхность ТМ методом плазмохимической полимеризации прекурсоров различной природы [57-62, 64-66] и с помощью магнетронного [81] и электронно-лучевого распыления полимеров в вакууме [82-86]. Осаждение слоя полимера на модифицированной поверхности ТМ приводит к уменьшению $d_{эф}$. В табл. 2 представлены данные по изменению $d_{эф}$ для мембраны ПЭТФ ТМ, модифицированной методом полимеризации в плазме пиррола, тиофена, ацетилена и 1,1,1,2-тетрафторэтана [59]. Видно, что независимо от природы прекурсора с увеличением времени процесса наблюдается рост толщины осаждаемого слоя полимера и существенное уменьшение $d_{эф}$.

При изучении морфологии поверхности ТМ, определении размера и формы пор, а также для установления толщины осаждаемых на поверхности мембран полимерных покрытий используют метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

На рис. 7 представлены микрофотографии мембран ПП ТМ, модифицированных методом полимеризации в ВЧ-разряде паров гексаметилдисилазана (ГМДСЗ) с использованием аргона в качестве газа-носителя [71]. Видно, что морфология поверхности ПП ТМ сильно изменяется с увеличением времени осаждения – от первоначально пористой с типичными цилиндрическими порами (рис. 7а) до полностью покрытой слоем полимера (рис. 7д), который осаждается на значительную глубину внутренней поверхности поры. СЭМ поперечных сколов модифицированных мембран показывают, что увеличение толщины полимерной пленки, полученной в плазме из ГМДСЗ (ППГМДСЗ) приводит к значительному сужению пор в слое осаждаемого полимера (рис. 7, вставки).

Таблица 2

Изменение эффективного диаметра пор ПЭТФ ТМ, модифицированной в ВЧ-разряде методом плазмохимической полимеризации пиррола, тиофена, ацетилена и 1,1,1,2-тетрафторэтана [59]

Table 2. Change in the effective pore diameter of PET TM, modified in the RF discharge by the method of plasma-chemical polymerization of pyrrole, thiophene, acetylene and 1,1,1,2-tetrafluoroethane [59]

Прекурсор	Давление паров, Па	Время обработки, мин	Толщина слоя полимера, нм	Эффективный диаметр пор, нм	
				исходный	после обработки в плазме
Пиррол	120	1	100	215	195
		5	600		30
Тиофен	46,5	1	100	215	200
		10	800		34
Ацетилен	12	10	150	65	26
		20	300		35
1,1,1,2-Тetraфторэтан	32	10	300	65	13
		20	600		17

Видно, что для мембраны ПП ТМ с толщиной осаждаемого слоя ППГМДСЗ 150 нм уменьшение диаметра пор в устье пор незначительно, тогда как для мембраны с толщиной слоя полимера 300 нм диаметр пор в устье уменьшается в среднем до 180 нм. Осаждение слоя ППГМДСЗ толщиной 900 нм вызывает уменьшение диаметра пор в устье до 15-25 нм. Результаты исследования методом СЭМ позволили оценить глубину осаждения полимера в порах, которая составляет максимально ~300 нм.

Для изучения морфологии поверхности полимерных пленок в последние годы активно используют метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Метод позволяет получать данные по шероховатости поверхности и ее изменению в результате модифицирования, а также рассчитать величину средней квадратичной шероховатости (R_{ms}), численно характеризующую морфологию поверхности материала [106, 107].

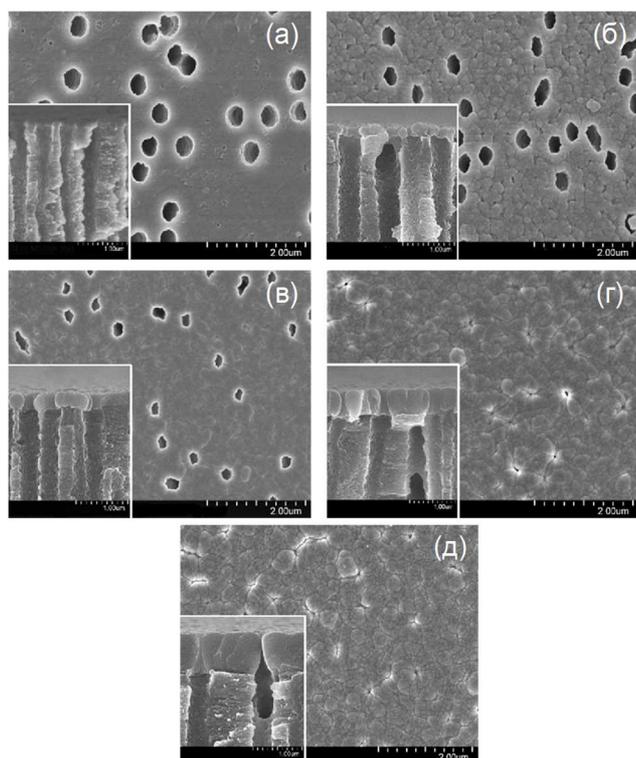


Рис. 7. Электронные микрофотографии поверхности исходной ПП ТМ с диаметром пор 300 нм (а) и образцов мембран с осажденным слоем ППГМДСЗ толщиной 150 (б), 300 (в), 600 (г) и 900 нм (д). На вставках – микрофотографии поперечных сколов мембран [71]

Fig. 7. SEM of the surface of (a) the initial PP TM with a pore diameter of 300 nm (a) and membrane samples with a deposited layer of PPGMDS with the thickness of 150 (б), 300 (в), 600 (г) and 900 nm (д). On the insets - microphotographs of the cross-sections of membranes [71]

На рис. 8 приведены 3D микрофотографии изменения морфологии поверхности исходной ПП ТМ (а), после обработки в ВЧ-разряде (22,5 Па, 400 Вт, 3 мин) в среде N_2 (б), воздуха (в) и O_2 (г). Видно, что воздействие плазмы во всех случаях приводит к увеличению диаметра пор на поверхности ТМ, которое сильно зависит от природы рабочего газа. Так, при обработке в плазме N_2 это увеличение незначительно – $d_{эф}$ модифицированной мембраны составляет 265 нм, тогда как после воздействия плазмы в атмосфере воздуха и O_2 диаметр

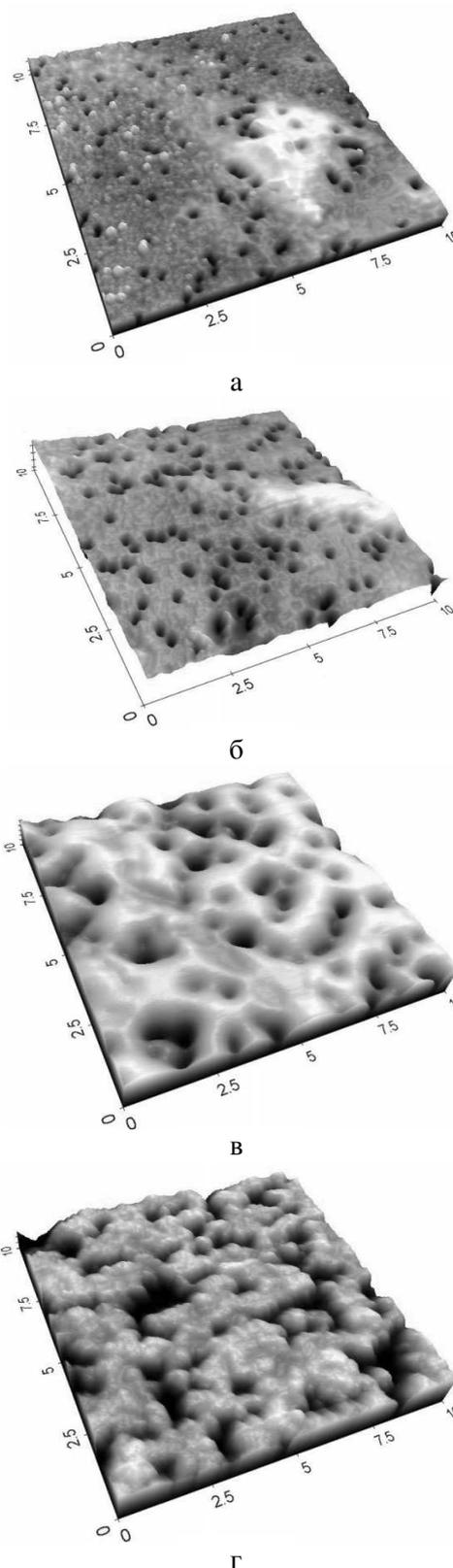


Рис. 8. 3D АСМ изображения поверхности исходной ПП ТМ с диаметром пор 250 нм (а) и мембран, модифицированных ВЧ-разряде в атмосфере N_2 (б), воздуха (в) и O_2 (г) [50]

Fig. 8. 3D АСМ images of the surface of the initial PP TM with a pore diameter of 250 nm (а) and membranes modified by RF discharge in the atmosphere of N_2 (б), air (в) and O_2 (г) [50]

пор равен 300 и 375 нм, соответственно. Наблюдается изменение рельефа поверхности, величина среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) для исходной ТМ составляет $50,7 \pm 3,3$ нм, а после воздействия плазмы N_2 наблюдается заметное сглаживание структурных неоднородностей поверхности – $R_{ms} = 42,7 \pm 3,2$ нм. Воздействие плазмы в атмосфере

воздуха и O_2 (процессы травления и окисления поверхности) приводит к образованию «кратеров» за счет различия процессов в аморфных и кристаллических областях полимера и существенному росту R_{ms} , величина которого составляет $78,6 \pm 5,2$ нм и 196 ± 12 нм, соответственно.

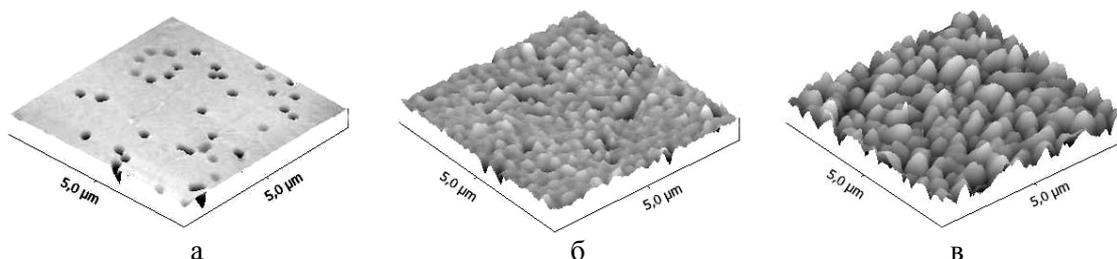


Рис. 9. 3D АСМ изображения поверхности исходной ПЭТФ ТМ с диаметром пор 250 нм (а) и мембран со слоем ПТФЭ, осажденным методом электронно-лучевого диспергирования в вакууме толщиной 150 (б) и 250 нм (в) [86]

Fig. 9. 3D ASM images of the surface of the initial PET TM with a pore diameter of 250 nm (a) and membranes with a layer of PTFE deposited by electron-beam sputtering in a vacuum of 150 (б) and 250 nm in thickness (в) [86]

Для модифицирования ПЭТФ ТМ с помощью нанесения наноразмерного слоя ПТФЭ был использован ЭЛД полимера в вакууме [86]. На рис. 9 представлены 3D изображения исходной (а) и модифицированной ТМ. Осаждение слоя ПТФЭ толщиной 150 нм приводит к уменьшению $d_{эф}$ от 250 нм до 195 нм и к увеличению R_{ms} от $2,1 \pm 0,2$ нм до $13,1 \pm 1,2$ нм. Увеличение толщины осажденного слоя ПТФЭ до 250 нм ведет к уменьшению $d_{эф}$ до 175 нм, а за счет развития микрогетерогенности его поверхности ($R_{ms} = 30,5 \pm 2,3$ нм) приводит к формированию полимера, обладающего высокогидрофобными свойствами (рис. 9в). Краевой угол смачивания такой поверхности составляет $\theta_b = 140^\circ$.

Для характеристики химической структуры модифицированных под воздействием низкотемпературной плазмы ТМ используют также метод Фурье-ИК-спектроскопии [108]. Например, в работе [43] было изучено изменение химической структуры ПЭТФ ТМ при обработке в ВЧ-разряде рабочего газа воздуха (13,56 МГц, 13,5 Па, 300 Вт) с помощью приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения, позволяющей изучать изменения структуры полимера в тонком поверхностном слое. Было установлено, что на поверхности ТМ наблюдается увеличение количества карбоксильных групп ($\nu = 1720$ cm^{-1}), по-видимому, за счет окисления образующихся в плазме свободных радикалов, а также при выносе образцов на воздух. Такой процесс является характерным как для обработки полимеров в плазме в среде неполимеризующихся газов, так и при полимеризации в плазме органических соединений [109].

Наиболее информативен данный метод при модифицировании ТМ с помощью полимеризации в плазме различных органических, в том числе фторсодержащих, прекурсоров. В работе [62] изучали химическую структуру тонких пленок, осажденных на поверхности ПЭТФ ТМ путем полимеризации в плазме (ВЧ-разряд, 13,56 МГц, 32 Па, 20 Вт) 1,1,1,2-тетрафторэтана (ТФЭ). Было установлено, что основным структурным элементом полученного полимера являются цепочки, состоящие из групп – CF_2 – (полосы поглощения при 1160, 1220, 555 и 513 cm^{-1}) с концевыми группами CF_3 ($\nu = 990$ cm^{-1}). В спектре были найдены также полосы поглощения, характерные для связей $C=C$ (1780 cm^{-1} и в области 1640-1680 cm^{-1}), и полоса поглощения при 1720 cm^{-1} , отвечающая валентным колебаниям связи $C=O$ карбоксильных групп. Таким образом, в составе осажденного полимера наряду с основными структурами, характерными для фторсодержащих полимеров, присутствовали полярные кислородсодержащие группы, характерные для полимеров, синтезированных в плазме [109]. Наличие таких групп приводит к уменьшению величины θ_b полученного покрытия [62].

Для ПП ТМ, модифицированной путем осаждения пленки ПТФЭ методом ЭЛД [84], в спектре исходной мембраны наблюдали ряд основных полос поглощения, характерных для ПП и относящиеся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи $C-N$ в группе CH_3 (при 2950 и 2868 cm^{-1}), к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи $C-N$ в группе CH_2 (при

2918 и 2839 cm^{-1}), и интенсивные полосы поглощения при 1456 и 1375 cm^{-1} , отвечающие внеплоскостным деформационным колебаниям групп CH_3 и CH_2 и плоскостным деформационным колебаниям групп CH_3 . В спектре присутствовали также слабые полосы поглощения при 1647 и 2745 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям групп OH в спиртах и карбоновых кислотах, которые свидетельствуют об окислении полимера на поверхности мембраны. В спектрах осажденного на поверхности ПП ТМ слоя ПТФЭ, и полимера, использованного для нанесения покрытия методом ЭЛД, представлены все основные полосы поглощения, характерные для групп CF_2 (1210, 1154, 634, 551 и 520 cm^{-1}) и концевых групп CF_3 (985 cm^{-1}). Наибольшее отличие состоит в разной интенсивности полос поглощения при 985 и 1786 cm^{-1} , которые соответствуют симметричным валентным колебаниям групп $-\text{CF}_3$ и валентным колебаниям групп $-\text{CF}=\text{CF}_2$, соответственно. Относительно вы-

сокая интенсивность этих полос в спектре осажденного полимера свидетельствует о том, что в составе нанесенного из ПТФЭ покрытия присутствуют макромолекулы с существенно более короткими цепями.

Метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (ранее – электронная спектроскопия для химического анализа – ЭСХА) является в настоящее время наиболее информативным методом изучения химического состава и структуры поверхности полимеров, в том числе, модифицированных в плазме [110-112], и широко применяется при исследовании процессов плазмохимического модифицирования ТМ. Метод РФЭС дает информацию о составе и структуре поверхностных нанослоев модифицированных пленок, а также путем послойного травления в условиях высокого вакуума позволяет получать данные об изменении состава и структуры материала по его толщине, т.е. определять глубину обработки образца в плазме.

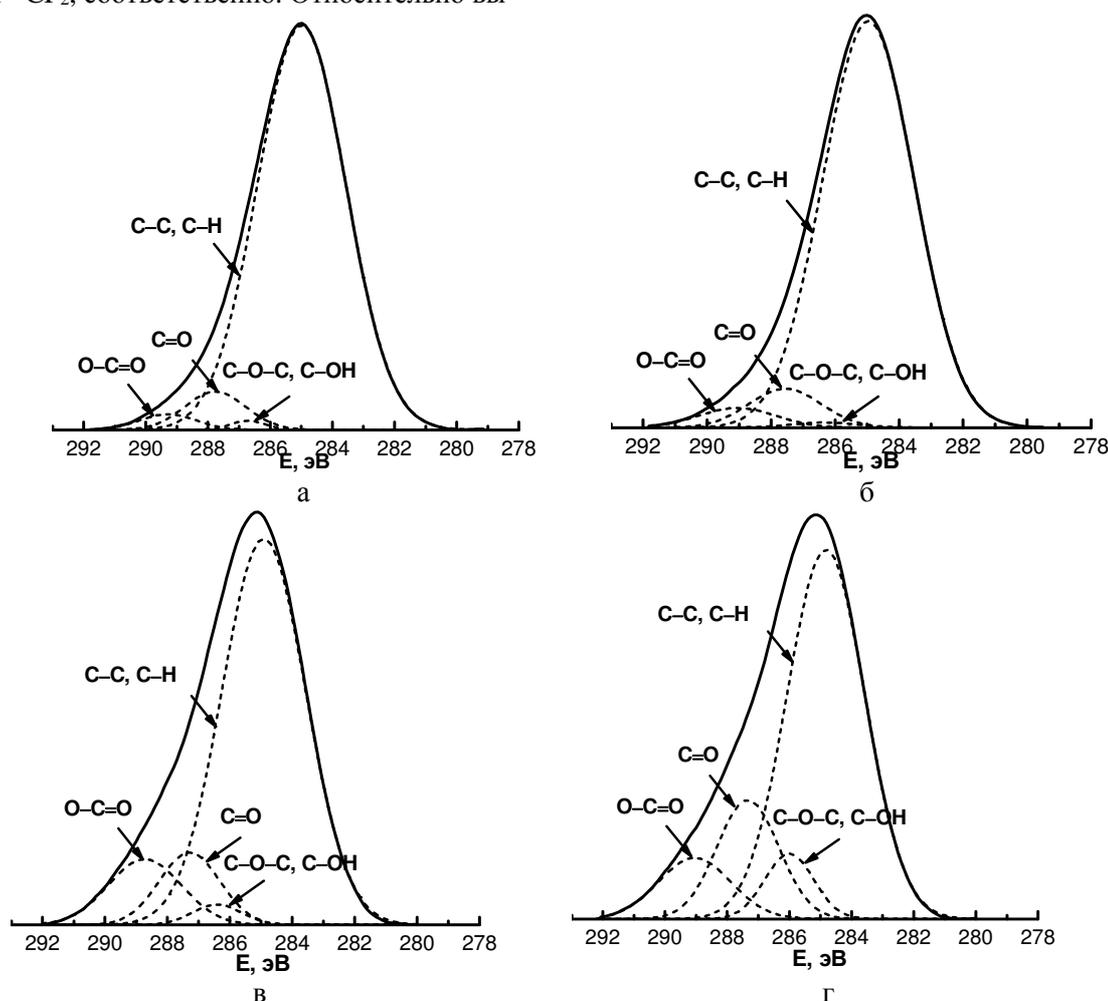


Рис. 10. $\text{C}1s$ спектры РФЭС исходной ПП ТМ (а) и мембран, модифицированных в ВЧ-разряде в атмосфере азота (б), воздуха (в) и кислорода (д) [50], E – энергия связи

Fig. 10. $\text{C}1s$ X-ray photoelectron spectra of the initial PP TM (a) and the membranes modified by RF-discharge in the atmosphere of nitrogen (б), air (в) and oxygen (д) [50], E – binding energy

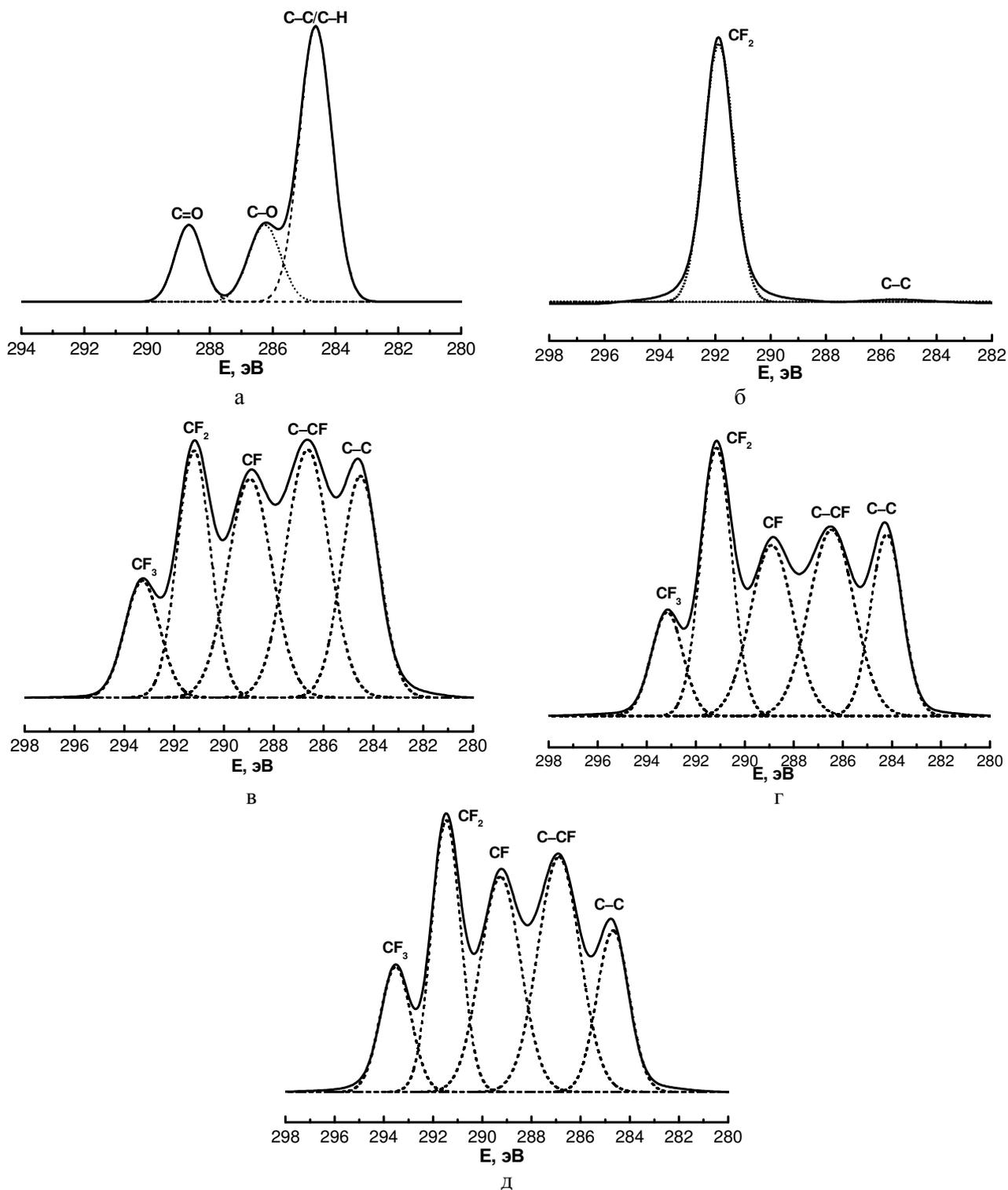


Рис. 11. C1s спектры РФЭС исходной ПЭТФ ТМ (а); ПТФЭ, использованного для модифицирования ПЭТФ ТМ (б), и мембран, модифицированных осаждением наноразмерного слоя ПТФЭ магнетронным распылением в вакууме в течение 10 (в), 20 (г) и 30 (д) мин [81], E – энергия связи

Fig. 11. C1s X-ray photoelectron spectra of the initial PET TM (a); PTFE used to modify the PET TM (б) and the membranes modified by deposition of nanoscale PTFE layers by magnetron sputtering in vacuum for 10 (в), 20 (г) and 30 (д) min [81], E – binding energy

Использование современных РФЭС-спектрометров (Shimadzu-ESCA-750, Perkin Elmer 5300

RNI, Ulvac-Phi 5300 и др.) позволяет проводить элементный анализ содержания атомов C, N, O, Si, F, Cl, S и т.п., а расчет спектров (например, C1s, O1s,

N1s, Si2p и др.) дает возможность определить содержание в полимерах соответствующих химических связей.

На рис. 10 приведены результаты исследования методом РФЭС химической структуры поверхности ПП ТМ, модифицированной в ВЧ-разряде (13,56 МГц, 22,5 Па, 400 Вт, 3 мин) в атмосфере неполимеризующихся газов – N₂, воздуха и O₂ [50]. Эксперименты проводили с помощью спектрометра Riber SIA-100 с анализатором MAC-2 (MgK α , 100 Вт). Положение пиков (энергии связи) калибровали по стандартному пику C1s (285,0 эВ).

Разложение пика C1s показывает, что в спектре исходной мембраны (рис. 10а) присутствуют связи C–C и C–H (285,0 эВ) с концентрацией 91% и кислородсодержащие функциональные группы (9%), в составе которых 0,8% эфирных групп в простых эфирах и гидроксильных групп в спиртах (286,5 эВ), 5,9% карбонильных групп C=O в альдегидах и кетонах (287,7 эВ) и 2,3% карбоксильных групп O–C=O в кислотах или сложных эфирах (289,3 эВ).

Обработка в плазме в атмосфере N₂ (рис. 10б) приводит к увеличению окисления поверхности (до ~89%) за счет роста концентрации карбонильных и карбоксильных групп (до 6,7 и 3,7% соответственно), а воздействие плазмы в атмосфере воздуха (рис. 10в) и O₂ (рис. 10г) существенно увеличивает количество кислородсодержащих групп на поверхности ТМ до 23,1 и 34,2%, соответственно.

На рис. 11 приведены спектры РФЭС, полученные для исходной мембраны ПЭТФ ТМ; ПТФЭ, использованного в качестве мишени для осаждения наноразмерного покрытия на ПЭТФ ТМ методом магнетронного распыления (МР) в вакууме, и ПЭТФ ТМ, модифицированной тонкими пленками ПТФЭ, осажденными в течение 10, 20 и 30 мин [81].

Разложение спектра C1s исходной ПЭТФ ТМ (рис. 11а) показывает присутствие связей C–C/H (284,6 эВ, 67%), C–O (286,3 эВ, 17%) и C=O (288,7 эВ, 16%). Спектр мишени из ПТФЭ состоит из 2 компонентов, отвечающих группам CF₂ (292,1 эВ) и связям C–C (284,5 эВ) (рис. 11б). Полимер, полученный методом МР ПТФЭ в вакууме (рис. 11 в–д), характеризуется также наличием связей C–F (288,9 эВ) и групп C–CF (286,6 эВ), CF₃ (293,3 эВ). Эти данные свидетельствуют о сшивании фрагментов, образующихся под воздействием ионов Ar⁺, при осаждении на модифицируемой поверхности ТМ. В табл. 3 приведен элементный состав полимера, полученного на поверхности ПЭТФ ТМ в процессе МР мишени из ПТФЭ при различном времени эксперимента.

Из приведенных данных видно, что осажденные методом МР тонкие слои ПТФЭ содержат заметно меньшее количество атомов фтора и большее количество атомов углерода, чем исходный образец. Найдено также некоторое количество кислорода, свидетельствующее об образовании кислородсодержащих фрагментов в полимерной цепи. Уменьшение содержания фтора связано, вероятно, с процессами деструкции ПТФЭ под действием ионов Ar⁺, образованием низкомолекулярных летучих фрагментов и отрывом атомов фтора, которые затем не принимают участия в осаждении пленки на поверхности ТМ.

Таблица 3

Атомный состав (ат. %) и отношение F/C для исходной ПЭТФ ТМ, мишени ПТФЭ и пленок ПТФЭ, осажденных методом магнетронного распыления при различном времени экспериментов [81]

Table 3. Atomic composition (% at) and F/C ratio for the initial PET TM, PTFE targets and PTFE films deposited by the magnetron sputtering at different time of experiments [81]

Образец	F, ат. %	C, ат. %	O, ат. %	N, ат. %	F/C
ПЭТФ ТМ	—	74,5±3,7	25,5±1,3	—	—
ПТФЭ (мишень)	68,4±3,4	31,6±1,6	—	—	2,16
Пленка ПТФЭ (10 мин)	47,8±2,4	47,5±2,4	3,6±0,4	1,1±0,1	1,01
Пленка ПТФЭ (20 мин)	49,8±2,5	45,7±2,3	3,4±0,3	1,1±0,1	1,09
Пленка ПТФЭ (30 мин)	49,7±2,5	45,9±2,3	3,4±0,3	1,0±0,1	1,08

Вероятно, поэтому отношение F/C заметно уменьшается и практически не зависит от времени осаждения покрытия, также как и состав образующегося полимера.

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА В ТРЕКОВЫХ МЕМБРАНАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Одним из наиболее интересных направлений плазмохимического модифицирования трековых мембран является создание “smart” (“умных”) мембран, т.е. мембран, транспортные характеристики которых можно регулировать путем изменения внешних условий, например, температуры, состава и pH раствора, давления, электрического и магнитного полей и т.п. Такие исследования имеют большое научное и практическое значение, так как позволяют не только получать мембраны с уникальными свойствами, но и открывают возможно-

сти синтеза мембран, имитирующих биологические. Например, при полимеризации диметиламина (ДМА) [54,79] и акриловой кислоты (АК) [53,54] в плазме на поверхности ПЭТФ ТМ были получены КМ, водопроницаемость которых зависела от рН раствора. Это свойство обусловлено обратимым конформационным переходом макромолекул осажденного в плазме полимера из рыхлого гидратированного состояния, уменьшающего диаметр пор мембран, в компактное дегидратированное состояние, увеличивающее их диаметр. Было показано, что под воздействием плазмы в парах ДМА на поверхности мембраны образуется слой полимера (ППДМА), способный набухать в растворах с низкими значениями рН, следовательно, водопроницаемость КМ со слоем ППДМА в кислой среде будет понижаться [54,79]. Напротив, слой полимера, образующийся в парах АК (ППАК), способен набухать в растворах с высокими значениями рН, поэтому КМ со слоем ППАК обладает низкими значениями водопроницаемости в щелочной среде [53,54]. Введение иода в слой полимера, полученного полимеризацией ДМА в плазме, приводило к образованию полиэлектролита, набухание которого в кислой среде вызывало полное закрытие пор мембраны [78]. При низких значениях давления такая мембрана становилась непроницаемой для водного раствора, в то время как повышение давления вызывало коллапс геля, и водопроницаемость модифицированной мембраны скачкообразно возрастала. Полученные данные свидетельствуют, что такие КМ способны реагировать на изменение давления.

КМ с уникальными свойствами были получены на основе ПЭТФ ТМ путем осаждения полимерного слоя в плазме анилина [80], пиррола [60] и тиофена [61]. Особенностью таких мембран является наличие двух слоев с различными по химической структуре и свойствам функциональными группами. Исходная мембрана характеризуется присутствием на поверхности катионообменных карбоксильных групп [113], тогда как в слое, синтезированном методом полимеризации в плазме анилина (ППАн) и пиррола (ПППр), присутствуют анионообменные азотсодержащие группы, а в слое, синтезированном на основе тиофена (ППТф) – серосодержащие группы. Контакт подобных слоев с основой мембраны приводит к появлению уникального свойства – асимметрии проводимости, а полученные КМ подобны полупроводниковому диоду. Существует формальная аналогия между проводимостью таких мембран в водном растворе

электролита и электронов и дырок в полупроводнике. Иными словами, ПЭТФ ТМ со слоями ППАн, ПППр или ППТф на поверхности можно рассматривать как матрицу (диод), где каждый слой содержит фиксированные на поверхности пор заряды одного знака, нейтрализованные подвижными ионами (противоионами) противоположного знака. Именно наличие функциональных групп на поверхности исходной мембраны и осажденного в плазме слоя полимера, которые определяют образование на них электрического заряда в растворах электролитов, приводит к появлению асимметрии проводимости. Подобным свойством обладают типичные биполярные мембраны, которые в простейшем случае получают прессованием или сшивкой катионо- и анионоактивных элементов [114, 115]. В этой связи было высказано предположение, что эффект асимметрии проводимости в исследуемых КМ обусловлен контактом двух слоев с противоположно заряженными функциональными группами и связан, вследствие обогащения или обеднения носителями заряда обоих знаков внутри пор, с разным по величине сопротивлением системы при изменении направления тока.

Проведенные эксперименты показывают, что появление асимметрии проводимости у КМ наблюдается только в том случае, когда на поверхности исходной мембраны образуется слой полимера, перекрывающий поры. Так, в [60] было установлено, что при обработке ПЭТФ ТМ с диаметром пор 215 нм в плазме пиррола в течение 1 мин толщина осажденного слоя составляет 100 нм, закрытия пор в этом случае не происходит и асимметрии проводимости в растворе электролитов не наблюдается. При обработке мембраны в течение 5 мин на поверхности образуется слой ПППр толщиной 600 нм, который полностью закрывает поры. Такая мембрана обладает асимметрией проводимости – выпрямляющим эффектом (рис. 12 а, б), величина которого характеризуется коэффициентом выпрямления (k_r). Этот коэффициент рассчитывают как отношение значений тока (взятых по абсолютной величине) при потенциалах +1 и –1 В. Было установлено, что коэффициент выпрямления для мембраны, обработанной в плазме пиррола в течение 5 мин, в растворе KCl с концентрацией 10^{-2} моль/л равен 4,1, а в растворе с концентрацией 10^{-3} моль/л – 14,3.

Появление асимметрии проводимости наблюдали у КМ, образующихся при нанесении на одну из сторон ПЭТФ ТМ методом термического испарения в вакууме тонких слоев алюминия, имеющих глобулярную структуру [116]. Глобулы, представляющие собой нанокластеры алюминия,

составляют пористую систему нанесенного слоя, поверхность которого в растворах сильных электролитов имеет положительный заряд, обусловленный наличием алюмогидратных функциональных групп [116]. В этом случае наблюдается образование композитных металлополимерных мембран, состоящих из двух слоев с функциональными группами противоположных зарядов. Осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ слоя полимера, синтезиро-

ванного в плазме ацетилена [58,65] и 1,1,1,2-тетрафторэтана [62] также приводило к формированию КМ, обладающих асимметрией проводимости (рис. 12 в-д). Было показано, что эффект возникает у двухслойных КМ этого типа за счет контакта двух слоев с различной концентрацией карбоксильных групп. Появление асимметрии проводимости у КМ с осажденным в плазме слоем полимера из ацетилена наблюдается только при его достаточной толщине.

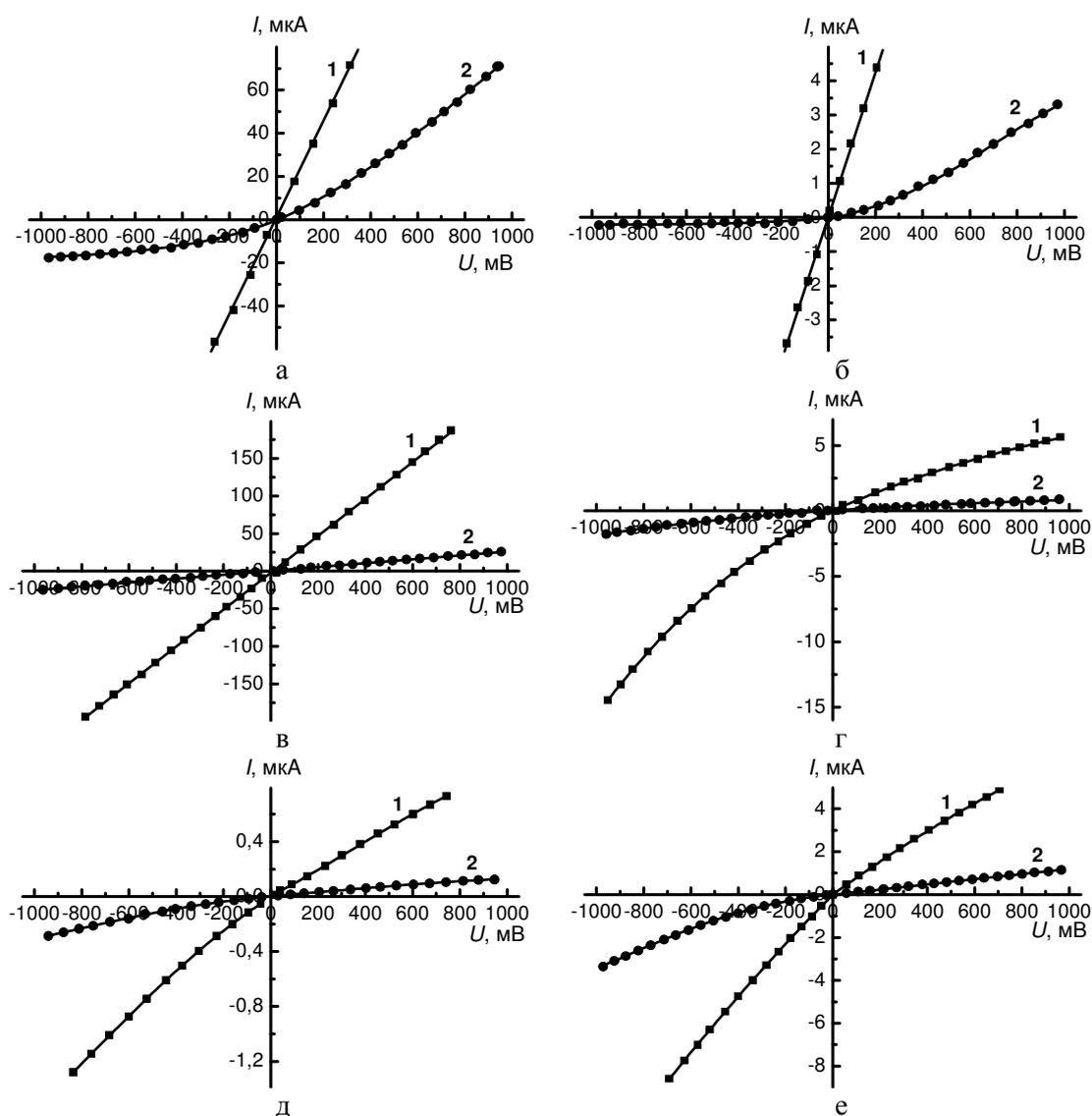


Рис. 12. Вольт-амперные характеристики ПЭТФ ТМ, обработанных в плазме пиррола в течение 1 (1) и 5 мин (2) в растворах КСl с концентрацией 10^{-2} (а) и 10^{-3} моль/л (б); обработанных в плазме ацетилена в течение 5 (в) и 10 мин (г) в растворах КСl с концентрацией 10^{-2} (1) и 10^{-3} моль/л (2); обработанной в плазме 1,1,1,2-тетрафторэтана в течение 10 мин (д) в растворах КСl с концентрацией 10^{-1} (1) и 10^{-2} моль/л (2) и плазме тиофена в течение 5 мин (е) в растворах КСl с концентрацией 10^{-2} (1) и 10^{-3} моль/л (2). Значения k_f : а) 1 – 1,0, 2 – 4,1; б) 1 – 1,0, 2 – 14,3; в) 1 – 1,0, 2 – 1,0; г) 1 – 2,5, 2 – 2,0; д) 1 – 1,6, 2 – 2,3; е) 1 – 1,8, 2 – 2,8 [66]

Fig. 12. Current–voltage characteristics of PET TM modified by pyrrole plasma for 1 (1) and 5 (2) min in KCl solutions with a concentration of 10^{-2} (a) and 10^{-3} mol/l (б); treated by acetylene plasma for 5 (в) and 10 min (г) in KCl solutions with a concentration of 10^{-2} (1) and 10^{-3} mol/l (2); treated by 1,1,1,2-tetrafluoroethane plasma for 10 min (д) in KCl solutions with a concentration of 10^{-1} (1) and 10^{-2} mol/l (2), and treated by thiophene plasma for 5 min (е) in KCl solutions with a concentration of 10^{-2} (1) and 10^{-3} mol/l (2). k_f values: а) 1 – 1.0, 2 – 4.1; б) 1 – 1.0, 2 – 14.3; в) 1 – 1.0, 2 – 1.0; г) 1 – 2.5, 2 – 2.0; д) 1 – 1.6, 2 – 2.3; е) 1 – 1.8, 2 – 2.8 [66]

Так, при обработке ПЭТФ ТМ с диаметром пор 65 нм в плазме ацетилена в течение 5 мин толщина осажденного слоя полимера составляет 75 нм [58], что недостаточно для закрытия пор на поверхности исходной мембраны, и асимметрии проводимости не наблюдается (рис. 12 в). При обработке в течение 10 мин образуется слой полимера толщиной 150 нм, который полностью закрывает поры, и мембрана обладает асимметрией проводимости (рис. 12 г). Проведенные исследования показали, что коэффициент выпрямления для такой мембраны в растворе KCl с концентрацией 10^{-2} моль/л составляет 2,5, а в растворе с концентрацией 10^{-3} моль/л – 2,0.

Было также показано, что в процессе осаждения слоя полимера на поверхности исходных ТМ с цилиндрической формой пор происходят изменения их конфигурации [57-62, 65]. Поры приобретают асимметричную (коническую) форму: диаметр пор на необработанной стороне мембраны не изменяется, а на стороне, подвергнутой воздействию плазмы, он существенно уменьшается. Для ПЭТФ ТМ с конической формой пор эффект асимметрии проводимости известен и достаточно подробно описан в ряде публикаций [117-120]. Согласно результатам этих исследований, асимметрия проводимости обусловлена не только геометрией пор, но и образованием гелевой фазы в узкой части поры в результате набухания поверхностного слоя мембраны или наличием на поверхности пор фиксированных заряженных групп.

Таким образом, появление асимметрии проводимости у ПЭТФ ТМ со слоем полимера на поверхности, полученном методом полимеризации в плазме, может быть обусловлено как контактом двух слоев, имеющих противоположно заряженные функциональные группы или различную концентрацию карбоксильных групп, так и существенным уменьшением диаметра пор в слое полимера, синтезированного в плазме, приводящим к изменению геометрии пор.

Было установлено, что нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя полимера методом ЭЛД ПТФЭ в вакууме [83] и осаждение на поверхности ПП ТМ гидрофильного слоя полимера путем полимеризации в плазме паров пиррола [70] приводило к созданию КМ, обладающих в растворах электролитов асимметрией проводимости. Описание причины появления асимметрии проводимости у КМ, содержащих слой полимера гидрофобной природы, только с учетом электростатического взаимодействия между ионами электролита и существ-

ующим на стенках пор зарядом не позволило полностью интерпретировать полученные экспериментальные данные. Проведенные исследования показали, что для объяснения электрохимических свойств КМ, один из слоев которых обладает гидрофобными свойствами, следует учитывать явление проскальзывания раствора электролита по гидрофобной поверхности [121], которое оказывает существенное влияние на явления переноса вблизи твердой поверхности [122].

“Умные” мембраны можно получать также, используя метод предварительной активации поверхности ТМ в плазме с последующей прививкой полимера традиционными химическими методами. Например, было показано, что прививка полиакриловой кислоты [54] и поли-2-метил-5-винилпиридина [73] на поверхность ПЭТФ ТМ, предварительно обработанную в плазме воздуха, приводит к созданию композитных механохимических мембран с “химическим клапаном”. Так, для мембраны со степенью прививки поли-2-метил-5-винилпиридина 7,2% при $pH = 3$ наблюдали переход в режим работы “химического клапана” – при малых значениях pH фильтрата мембрана была непроницаема для молекул раствора, тогда как при больших значениях pH мембрана становилась проницаемой [73]. Для мембраны со степенью прививки полиакриловой кислоты 7,4% переход в режим работы “химического клапана” наблюдали при $pH = 8$ [54]. При значениях $pH > 8$ мембрана была непроницаема, а при понижении pH раствора становилась проницаемой для молекул раствора. Появление такого свойства у мембран обусловлено существенным набуханием привитого слоя полимера вследствие наличия заряда на макромолекулах [123].

“Умные” термочувствительные мембраны были получены с помощью прививки полиизопропилакриламида на поверхность ПК ТМ [124] и ПЭТФ ТМ [125], предварительно модифицированных в плазме аргона. Принцип действия таких мембран основан на явлении фазового разделения (в области нижней критической точки растворения) привитого термочувствительного полимера, обусловленного обратимым конформационным переходом макромолекул из развернутой конформации “клубок” в компактную “глобулу,” который сопровождается значительным уменьшением объема привитого полимера. Мембраны с подобными свойствами могут быть использованы для управляемой доставки лекарственных препаратов в организме человека и для создания химических и биохимических сенсоров.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Трековые мембраны, в том числе модифицированные различными методами, находят в настоящее время применение в процессах мембранного катализа, водоочистке, водородной энергетике, нанофильтрации и разделения жидкостей, очистки природных вод и анализа загрязнений окружающей среды, очистки жидкостей и газов и т.п. [126,127]. В работе [69] рассмотрена возможность использования КМ, состоящих из гидрофильного и гидрофобного слоев, для мембранной дистилляции воды и яблочного сока. Для получения таких мембран на поверхность ПЭТФ ТМ с диаметром пор 400 нм наносили тонкие слои фторсодержащих полимеров, полученных путем полимеризации в плазме фторорганических соединений – перфторгексана и гексафторбензола. Осаждение на

поверхности ПЭТФ ТМ полимерных слоев, синтезированных в плазме аллиламина и *n*-бутиламина, приводило к получению биполярных мембран, которые обладали значительной величиной солеудержания [69]. В работе [77] показана возможность использования модифицированных ПЭТФ ТМ с привитым слоем полиакриловой кислоты для разделения ионов лития, натрия и калия. Предварительно поверхность мембран обрабатывали в плазме барьерного разряда для создания активных центров (свободных радикалов), необходимых для прививки полимерного слоя методом радикальной полимеризации.

В последнее время ТМ, модифицированные в низкотемпературной плазме, находят применение в медицине, например, в качестве высокоэффективного биосовместимого эксплантодренажа (рис. 13) при хирургическом лечении рефрактерной глаукомы [128-130].

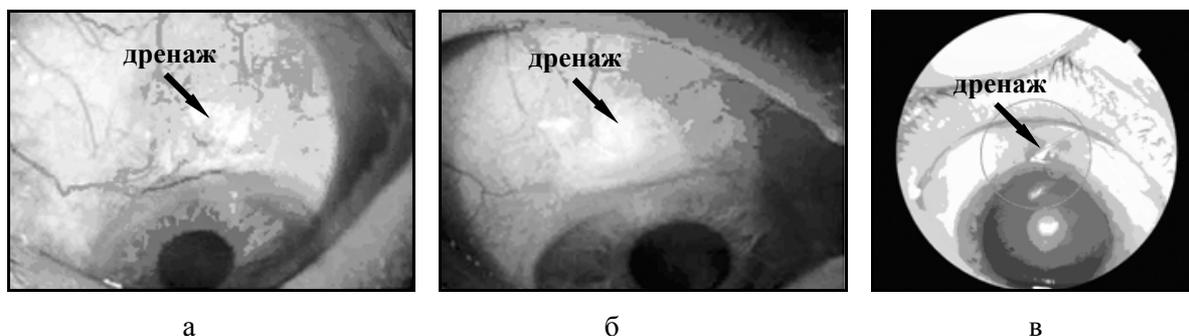


Рис. 13. Пораженные глаукомой глаза пациентов (а, б) и оптическая когерентная томография глаза (в) после проведения антиглаукоматозной операции [129]

Fig. 13. Glaucoma eyes of patients (a, б) and optical coherence tomography of the eye (в) after an antiglaucomatous operation [129]

Было показано, что в результате обработки ПЭТФ ТМ в плазме ВЧ-разряда в атмосфере рабочего газа воздуха происходит образование АТМ с улучшенными фильтрационными характеристиками. Наличие поверхностного слоя с характерной наноструктурой вызывает изменение ряда свойств таких ТМ – увеличение количества карбоксильных групп в поверхностном слое и развитая морфологическая структура приводят к существенному улучшению смачиваемости (повышению гидрофильности). Увеличение количества карбоксильных групп на стенках пор вызывает рост отрицательного заряда пор в растворе и развитие шероховатости поверхности ТМ, что позволяет избежать зарастания хирургически сформированного пути оттока благодаря образованию нежной капсулы вокруг дренажа, обеспечивающей как фильтрацию через её стенки, так и свободное течение внутриглазной жидкости на всем протяжении сформиро-

вавшегося канала. Разработанный дренаж не обладает раздражающим действием; в тканях, окружающих имплантат, не возникает выраженных реактивных воспалительных изменений. Через год после имплантации признаков биодеструкции дренажа обнаружено не было, он полностью сохранял свои функциональные свойства, что было подтверждено результатами клинических исследований. Исследования показали, что дополнительная обработка такой АТМ в низкотемпературной плазме углеводородов (ацетилена, циклогексана) приводит к осаждению углеродной пленки на поверхности мембраны с сохранением ее микрорельефа [131]. Такая двухстадийная обработка существенно улучшает медико-биологические свойства ТМ, что способствует прирастанию имплантата к окружающим тканям после имплантации в теноново пространство глаза и активной васкуляризации зоны хирургического вмешательства. Использование

данного имплантата, кроме того, позволяет улучшить трофику и механические свойства склеры в заднем полюсе глазного яблока, что препятствует поражению зрительного нерва.

В работах [132,133] исследована возможность применения ПЭТФ ТМ, модифицированных в плазме воздуха при атмосферном давлении, в качестве имплантатов в хирургическом лечении буллезной кератопатии. Показано, что имплантация модифицированных ТМ в строму роговицы приводит к нормализации движения жидкости в роговичной ткани и поддержанию ее в слабо дегидрированном состоянии, что способствует стабилизации патологического процесса в роговой оболочке.

Авторами работы [134] представлены результаты определения микробицидной эффективности низкотемпературной плазмы воздуха при атмосферном давлении при воздействии на ПЭТФ ТМ (процесс стерилизации). Эксперименты показали, что воздействие плазмы в течение 30, 60 и 90 с позволяет достичь необходимого бактерицидного эффекта и может быть рекомендовано для проведения стерилизации в клинических условиях.

Антимикробная активность в отношении грамположительных (*St. aureus ATCC 29213*) и грамотрицательных (*E. coli ATCC 54383*, *Ps. aeruginosa ATCC 27853*) микроорганизмов была найдена на поверхности ПЭТФ ТМ, модифицированной в ионно-плазменном потоке в рабочей атмосфере паров циклогексана [135]. В работе [136] методом СЭМ исследованы процессы колонизации микроорганизмов на ПЭТФ ТМ, модифицированной в плазме 1,1,1,2-тетрафторэтана и CF_4 . Оценку возможности колонизации поверхности проводили с

использованием культуры клинического изолята *Staphylococcus aureus* и совокупной микробиоты полости рта (слюны) клинически здорового пациента. Было показано, что интенсивность колонизации определяется, главным образом, содержанием фтора на поверхности и уменьшается с его увеличением. Были проведены также предварительные исследования по оценке жизнедеятельности микроорганизмов, заселивших поверхность образцов.

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ данных научной литературы по модифицированию трековых мембран с использованием плазмохимических методов свидетельствует, что различные методики воздействия плазмы, такие как обработка в среде неполимеризующихся газов, прививка на поверхность в плазме наноразмерных пленок различной химической природы, осаждение тонких пленок методами магнетронного распыления и электронно-лучевого диспергирования полимерной мишени в вакууме, могут быть с успехом применены для изменения поверхностных свойств ТМ и ее пор. Плазмохимическое модифицирование ТМ приводит к созданию “умных” мембран с уникальным свойством асимметрии проводимости, что значительно расширяет области их применения. Обработка в плазме позволяет также существенно изменить биосовместимость поверхности ТМ и использовать их в медицине и биологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-08-00812).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мchedlishvili B.V., Flerov G.N. Ядерные фильтры: новый класс микрофильтрационных мембран в прецизионном разделении коллоидных растворов. *Рос. химич. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 1987. Т. 32. № 6. С. 641-647.
2. Трековые мембраны: синтез, структура, свойства и применения. Под ред. П.Ю. Апеля и Б.В. Мchedlishvili. М.: Ин-т кристаллографии РАН. 2004. 172 с.
3. Apel P.Yu., Dmitriev S.N. Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams. *Advances in Natural Sciences – Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. V. 2. N 013002.
4. Березкин В.В., Васильев А.Б., Виленский А.И., Мchedlishvili B.V. О трековых мембранах. *Природа*. 2013. № 11. С. 37-44.
5. Price P.B., Walker R.M. Molecular sieves and method for producing same. Pat. USA. N 3303085. 1962.
6. Флеров Г.Н. Синтез сверхтяжелых элементов и применение методов ядерной физики в смежных областях. *Вестн. АН СССР*. 1984. № 4. С. 35-48.

REFERENCES

1. Mchedlishvili B.V., Flerov G.N. Nuclear filters: a new class of microfiltration membranes in precision division of colloidal solutions. *Ros. Khim. Zhurn.* 1987. V. 32. N 6. P. 641-647 (in Russian).
2. Track membranes: synthesis, structure, properties and applications. Ed. by P.Yu. Apel, B.V. Mchedlishvili. M.: 2004. 172 p. (in Russian).
3. Apel P.Yu., Dmitriev S.N. Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams. *Advances in Natural Sciences – Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. V. 2. N 013002. DOI: 10.1088/2043-6262/2/1/013002.
4. Berezkin V.V., Vasilev A.B., Vilensky A.I., Mchedlishvili B.V. About track membranes. *Priroda*. 2013. N 11. P. 37-44 (in Russian).
5. Price P.B., Walker R.M. Molecular sieves and method for producing same. Pat. USA. N 3303085. 1962.
6. Flerov G.N. Synthesis of superheavy elements and application of physics methods in adjacent. *Vestn. Akademii Nauk SSSR*. 1984. N 4. P 35-48 (in Russian).

7. **Назаров В.Г.** Поверхностная модификация полимеров. М.: МГУП. 2008. 474 с.
8. **Garbassi F., Morra M., Ochiello E.** Polymer surface from physics to technology. New York: John Wiley & Sons Inc. 1994. 594 p.
9. **Шатаева Л.К., Ряднова И.Ю., Нечаев А.Н., Сергеев А.В., Чихачева И.П., Мchedlishvili Б.В.** Особенности смачивания и адсорбционных свойств трековых мембран на основе полиэтилентерефталата. *Коллоид. журнал.* 2000. Т. 62. № 1. С. 126-132.
10. **Соловьев А.Ю., Ряднова И.Ю., Шатаева Л.К.** Модификация трековых мембран на основе полиэтилентерефталата путем адсорбции полиэтиленгликоля. *Журн. прикл. химии.* 2002. Т. 75. № 9. С. 1485-1489.
11. **Вакулюк П.В., Бурбан А.Ф., Брык М.Т., Мchedlishvili Б.В.** Влияние модифицирования трековых мембран олигомерными бианкерными соединениями на их разделительные характеристики. *Критические технологии. Мембраны.* 2003. № 17. С. 9-15.
12. **Митрофанова Н.В., Нечаев А.Н., Хохлова Т.Д., Мchedlishvili А.Б.** Адсорбция белков и красителей на полиэтилентерефталатных трековых мембранах, модифицированных полимерами. *Коллоид. журн.* 2003. Т. 65. № 2. С. 248-251.
13. **Хохлова Т.Д., Апель П.Ю., Жданов Г.С., Березкин В.В., Васильев А.Б., Мchedlishvili Б.В.** Адсорбционные и поверхностные свойства традиционных и асимметричных полиэтилентерефталатных трековых мембран, модифицированных полиимином и поливинилпирролидоном. *Критические технологии. Мембраны.* 2006. № 30. С. 11-16.
14. **Нечаев А.Н., Апель П.Ю., Черкасов А.Н., Полоцкий А.Е., Первов Н.В., Трофимов Д.А., Сергеев А.В., Мchedlishvili Б.В.** Высокопроизводительные трековые ультрафильтрационные мембраны. *Критические Технологии. Мембраны.* 2003. № 4. С. 18-22.
15. **Сергеев Ф.В., Нечаев А.Н., Первов Н.В., Власов А.В., Мchedlishvili Б.В.** Трековые мембраны как элемент темплейтного синтеза наноструктур. I. Модифицированные трековые мембраны. *Критические технологии. Мембраны.* 2004. № 1. С. 19-28.
16. **Lue Sh.J., Hsu J.-J., Chen Ch.-H., Chen B.-Ch.** Thermally on-off switching membranes of poly(N-isopropylacrylamide) immobilized in track-etched polycarbonate films. *J. Membr. Sci.* 2007. V. 301. N 1-2. P. 142-150.
17. **Alem H., Duwez A.-S., Lussis P., Lipnik P., Jonas A.M., Demoustier-Champagne S.** Microstructure and thermo-responsive behavior of poly(N-isopropylacrylamide) brushes grafted in nanopores of track-etched membranes. *J. Membr. Sci.* 2008. V. 308. N 1-2. P. 75-86.
18. **Rattan S., Sehgal T.** Stimuli-responsive polymeric membranes through graft copolymerization of N-Isopropylacrylamide onto polycarbonate track etched membranes for biomedical applications. *Procedia Chem.* 2012. V. 4. P. 194-201.
19. **Soto Espinoza S.L., Arbeitman C.R., Clochard M.C., Grasselli M.** Functionalization of nanochannels by radio-induced grafting polymerization on PET track-etched membranes. *Rad. Phys. Chem.* 2014. V. 94. P. 72-75.
20. **Barsbay M., Güven O.** Grafting in confined spaces: Functionalization of nanochannels of track-etched membranes. *Rad. Phys. Chem.* 2014. V. 105. P. 26-30.
21. **Yang B., Yang W.** Thermo-sensitive switching membranes regulated by pore-covering polymer brushes. *J. Membr. Sci.* 2003. V. 218. N 1-2. P. 247-255.
7. **Nazarov V.G.** Surface modification of polymers. M.: MGUP. 2008. 474 p. (in Russian).
8. **Garbassi F., Morra M., Ochiello E.** Polymer surface from physics to technology. New York: John Wiley & Sons Inc. 1994. 594 p.
9. **Shataeva L.K., Ryadnova I.Yu., Nechaev A.N., Sergeev A.V., Chikhacheva I.P., Mchedlishvili B.V.** Features of wetting and adsorption properties of track membranes on a basis of poly(ethylene terephthalate). *Colloid J.* 2000. V. 62. N 1. P. 126-132 (in Russian).
10. **Solov'ev A.Yu., Ryadnova I.Yu., Shataeva L.K.** Modification of poly(ethylene terephthalate) track membranes by sorption of poly(ethylene glycol). *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. V. 75. N 9. P. 1453-1457. DOI: 10.1023/A:1022285114052.
11. **Vakulyuk P.V., Burban A.F., Bryk M.T., Mchedlishvili B.V.** Influence of modification of track membranes by oligomeric bianchor compounds on their separation characteristics. *Kritich. Tekhnol. Membrany.* 2003. N 17. P. 9-15 (in Russian).
12. **Mitrofanova N.V., Nechaev A.N., Khokhlova T.D., Mchedlishvili B.V.** Protein and dye adsorption on poly(ethylene terephthalate) nucleopore membranes modified with polymers. *Colloid. J.* 2003. V. 65. N 2. P. 222-225. DOI: 10.1023/A:1023377410961.
13. **Khokhlova T.D., Apel P.Yu., Zhdanov G.S., Berезкин V.V., Vasilev A.B., Mchedlishvili B.V.** Adsorption and surface properties of traditional and asymmetric poly(ethylene terephthalate) track membranes modified by polyimines and polivinylpirrolidon. *Kritich. Tekhnol. Membrany.* 2006. N 30. P. 11-16 (in Russian).
14. **Nechaev A.N., Apel P.Yu., Cherkasov A.N., Polotskii A.E., Pervov N.V., Trofimov D.A., Sergeev A.V., Mchedlishvili B.V.** High-effective track ultrafiltration membranes. *Kritich. Tekhnol. Membrany.* 2003. N 4. P. 18-22 (in Russian).
15. **Sergeev A.V., Nechaev A.N., Pervov N.V., Vlasov A.V., Mchedlishvili B.V.** Track membranes as an element of template synthesis of nanostructures. I. Modified track membranes. *Kritich. Tekhnol. Membrany.* 2004. N 1. P. 19-28 (in Russian).
16. **Lue Sh. J., Hsu J.-J., Chen Ch.-H., Chen B.-Ch.** Thermally on-off switching membranes of poly(N-isopropylacrylamide) immobilized in track-etched polycarbonate films. *J. Membr. Sci.* 2007. V. 301. N 1-2. P. 142-150. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.10.048.
17. **Alem H., Duwez A.-S., Lussis P., Lipnik P., Jonas A.M., Demoustier-Champagne S.** Microstructure and thermo-responsive behavior of poly(N-isopropylacrylamide) brushes grafted in nanopores of track-etched membranes. *J. Membr. Sci.* 2008. V. 308. N 1-2. P. 75-86. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.09.036.
18. **Rattan S., Sehgal T.** Stimuli-responsive polymeric membranes through graft copolymerization of N-Isopropylacrylamide onto polycarbonate track etched membranes for biomedical applications. *Procedia Chem.* 2012. V. 4. P. 194-201. DOI: 10.1016/j.proche.2012.06.027.
19. **Soto Espinoza S.L., Arbeitman C.R., Clochard M.C., Grasselli M.** Functionalization of nanochannels by radio-induced grafting polymerization on PET track-etched membranes. *Rad. Phys. Chem.* 2014. V. 94. P. 72-75. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.05.043.
20. **Barsbay M., Güven O.** Grafting in confined spaces: Functionalization of nanochannels of track-etched membranes. *Rad. Phys. Chem.* 2014. V. 105. P. 26-30. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2014.05.018.
21. **Yang B., Yang W.** Thermo-sensitive switching membranes regulated by pore-covering polymer brushes. *J. Membr. Sci.*

22. **Yang B., Yang W.** Novel pore-covering membrane as a full open/close valve. *J. Membr. Sci.* 2005. V. 258. N 1-2. P. 133-139.
23. **He D., Susanto H., Ulbricht M.** Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes. *Progr. Polym. Sci.* 2009. V. 34. N 1. P. 62-98.
24. **Korolkov I.V., Mashentseva A.A., Güven O., Taltenov A.A.** UV-induced graft polymerization of acrylic acid in the sub-micronchannels of oxidized PET track-etched membrane. *Nucl. Instr. Meth. B.* 2015. V. 365. P. 419-423.
25. **Korolkov I.V., Mashentseva A.A., Güven O., Niyazova D.T., Barsbay M., Zdorovets M.V.** The effect of oxidizing agents/systems on the properties of track-etched PET membranes. *Polym. Degrad. Stab.* 2014. V. 107. P. 150-157.
26. **Hiroki A., Yoshida M., Nagaoka N., Asano M., Reber N., Spohr R., Kubota H., Katakai R.** Permeation of p-nitrophenol through N-isopropylacrylamide-grafted etched-track membrane close to theta-point temperature. *Rad. Effects Defects Solids.* 1999. V. 147. N 3. P. 165-175.
27. **Shtanko N.I., Kabanov V.Ya., Apel P.Yu., Yoshida M., Vilenskii A.I.** Preparation of permeability-controlled track membranes on the basis of "smart" polymers. *J. Membr. Sci.* 2000. V. 179. N 1-2. P. 155-161.
28. **Ermolaev S.V., Jitariouk N., Le Moëll A.** Polymerization of pyrrole onto track-etched membranes. *Nucl. Instrum. Meth. B.* 2001. V. 185. P. 184-191.
29. **Жданов Г.С., Китаева Н.К., Баннова Е.А., Миняйло Л.В.** Основные подходы к модифицированию трековых мембран из полиэтилентерефталата. *Критические технологии. Мембраны.* 2004. № 2. С. 3-8.
30. **Bessbousse H., Zran N., Fauléau J., Godin B., Lemee V., Wade T., Clochard M.-C.** Poly(4-vinyl pyridine) radiografted PVDF track etched membranes as sensors for monitoring trace mercury in water. *Rad. Phys. Chem.* 2016. V. 118. P. 48-54.
31. **Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Апель П.Ю.** Получение и свойства полипропиленовых трековых мембран. *Химия высоких энергий.* 1997. Т. 31. № 2. С. 108-113.
32. **Friedrich J.** The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design. Weinheim: Wiley. 2012. 473 p.
33. Modification of polymer properties. Ed. by C.F. Jasso-Gastinel, J.M. Kenny. Oxford (UK): William Andrew. 2016. 232 p.
34. **Гильман А.Б.** Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов. *Химия высоких энергий.* 2003. Т. 37. № 1. С. 20-26.
35. **Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Гильман А.Б.** Модификация свойств полимерных мембран под воздействием в низкотемпературной плазме. *Химия высоких энергий.* 2009. Т. 43. № 3. С. 227-234.
36. **Bryjak M., Gancarz I., Smolinska K.** Plasma nanostructuring of porous polymer membranes. *Adv. Coll. Interf. Sci.* 2010. V. 161. N 1-2. P. 2-9.
37. **Bryjak M., Gancarz I.** Membrane prepared via plasma modification. In *Membranes for membrane reactors: preparation, optimization and selection.* Eds. A. Basile, F. Gallucci. Chichester (UK): John Wiley & Sons. 2011. Ch 25. P. 549.
38. **Кравец Л.И., Гильман А.Б., Динеску Г.** Низкотемпературная плазма для модификации свойств полимерных мембран. *Рос. химич. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).* 2013. Т. LVII. № 3-4. С. 83-98.
2003. V. 218. N 1-2. P. 247-255. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00182-0.
22. **Yang B., Yang W.** Novel pore-covering membrane as a full open/close valve. *J. Membr. Sci.* 2005. V. 258. N 1-2. P. 133-139. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.03.013.
23. **He D., Susanto H., Ulbricht M.** Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes. *Progr. Polym. Sci.* 2009. V. 34. N 1. P. 62-98. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.08.004.
24. **Korolkov I.V., Mashentseva A.A., Güven O., Taltenov A.A.** UV-induced graft polymerization of acrylic acid in the sub-micronchannels of oxidized PET track-etched membrane. *Nucl. Instr. Meth. B.* 2015. V. 365. P. 419-423. DOI: 10.1016/j.nimb.2015.07.057.
25. **Korolkov I.V., Mashentseva A.A., Güven O., Niyazova D.T., Barsbay M., Zdorovets M.V.** The effect of oxidizing agents/systems on the properties of track-etched PET membranes. *Polym. Degrad. Stab.* 2014. V. 107. P. 150-157. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2014.05.008.
26. **Hiroki A., Yoshida M., Nagaoka N., Asano M., Reber N., Spohr R., Kubota H., Katakai R.** Permeation of p-nitrophenol through N-isopropylacrylamide-grafted etched-track membrane close to theta-point temperature. *Rad. Effects Defects Solids.* 1999. V. 147. N 3. P. 165-175. DOI: 10.1080/10420159908229006.
27. **Shtanko N.I., Kabanov V.Ya., Apel P.Yu., Yoshida M., Vilenskii A.I.** Preparation of permeability-controlled track membranes based on "smart" polymers. *J. Membr. Sci.* 2000. V. 179. N 1-2. P. 155-161. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00494-4.
28. **Ermolaev S.V., Jitariouk N., Le Moëll A.** Polymerization of pyrrole onto track-etched membranes. *Nucl. Instrum. Meth. B.* 2001. V. 185. P. 184-191. DOI: 10.1016/S0168-583X(01)00780-7.
29. **Zhdanov G.S., Kitaeva N.K., Bannova E.A., Minyailo L.V.** The main approaches to the modification of track membranes from poly(ethylene terephthalate). *Kritich. Tekhnol. Membrany.* 2004. N 2. P. 3-8 (in Russian).
30. **Bessbousse H., Zran N., Fauléau J., Godin B., Lemee V., Wade T., Clochard M.-C.** Poly(4-vinyl pyridine) radiografted PVDF track etched membranes as sensors for monitoring trace mercury in water. *Rad. Phys. Chem.* 2016. V. 118. P. 48-54. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.03.011.
31. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Apel P.Yu.** Production and properties of polypropylene track membranes. *Khimiya Vysokikh Energii.* 1997. V. 31. N 2. P. 108-113 (in Russian).
32. **Friedrich J.** The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design. Weinheim: Wiley. 2012. 473 p.
33. Modification of polymer properties. Ed. by C.F. Jasso-Gastinel, J.M. Kenny. Oxford (UK): William Andrew. 2016. 232 p.
34. **Gilman A.B.** Low-temperature plasma treatment as an effective method for surface modification of polymeric materials. *High Energy Chemistry.* 2003. V. 37. N 1. P. 17-23. DOI: 10.1023/A:1021957425359.
35. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Gilman A.B.** Modification of properties of polymer membranes by low-temperature plasma treatment. *High Energy Chemistry.* 2009. V. 43. N 3. P. 181-188. DOI: 10.1134/S0018143909030059.
36. **Bryjak M., Gancarz I., Smolinska K.** Plasma nanostructuring of porous polymer membranes. *Adv. Coll. Interf. Sci.* 2010. V. 161. N 1-2. P. 2-9. DOI: 10.1016/j.cis.2010.09.004.
37. **Bryjak M., Gancarz I.** Membrane prepared via plasma modification. In *Membranes for membrane reactors: preparation, optimization and selection.* Eds. A. Basile, F. Gallucci. Chichester (UK): John Wiley & Sons. 2011. Ch 25. P. 549.

39. **Cai, T., Neoh, K.-G., Kang, E.-T.** Functionalized and functionalizable fluoropolymer membranes. In: Handbook of fluoropolymer science and technology. Eds. D.W. Smith, S.T. Iacono, S.S. Iyer. Hoboken (USA): John Wiley & Sons. 2014. Ch. 8. P. 149.
40. **Kravets L., Dmitriev S., Dinescu G., Sleptsov V., Elinson V.** Modification of poly(ethylene terephthalate) track membrane properties by plasma chemical methods. *Mater. Sci. Forum.* 2010. V. 636-637. P. 805-811.
41. **Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V.** Modification of track membranes structure by plasma etching. *Nucl. Instr. Meth. B.* 1998. V. 142. N 1-2. P. 43-49.
42. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Sleptsov V.V., Elinson V.M.** Production of asymmetric track membranes with a high permeability and separation selectivity. *Desalination.* 2002. V. 144. P. 27-34.
43. **Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M.** Water permeability of modified poly(ethylene terephthalate) track membranes modified in plasma. *Desalination.* 2002. V. 146. P. 279-286.
44. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Sleptsov V.V., Elinson V.M.** Production of asymmetric track membranes by gas-discharge method. *Surf. Coat. Techn.* 2003. V. 174-175. P. 821-825.
45. **Lazea A., Kravets L.I., Albu B., Ghica C., Dinescu G.** Modification of polyester track membranes by plasma treatments. *Surf. Coat. Techn.* 2005. V. 200. P. 529-533.
46. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Dinescu G., Lazea A., Sleptsov V.V., Elinson V.M.** Plasma-chemical modification of structure and properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes. *J. Phys. Conf. Ser.* 2007. V. 63. N 012032.
47. **Dinescu G., Lazea A., Kravets L., Dmitriev S.** Morphological, chemical and permeation characteristics modified polymeric track membranes. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2007. V. 9. N 6. P. 1645-1648.
48. **Kravets L., Dmitriev S., Dinescu G., Lazea A., Satulu V.** Effect of plasma treatment on polymer track membranes. *Plasma Process. Polym.* 2009. V. 6. Suppl. 1. P. 796-802.
49. **Tompkins B.D., Dennison J.M., Fisher E.R.** H₂O plasma modification of track-etched polymer membranes for increased wettability and improved performance. *J. Membr. Sci.* 2013. V. 428. P. 576-588.
50. **Kravets L., Gilman A., Yablokov M., Elinson V., Mitu B., Dinescu G.** Surface and electrochemical properties of plasma-treated polypropylene track membrane. *Plasma Process. Polym.* 2013. V. 10. N 7. P. 603-618.
51. **Tompkins B.D., Dennison J.M., Fisher E.R.** Etching and post-treatment surface stability of track-etched polycarbonate membranes by plasma processing using various related oxidizing plasma systems. *Plasma Process. Polym.* 2014. V. 11. N 9. P. 850-863.
52. **Hamerli P., Weigel Th., Groth Th., Paul D.** Surface properties of and cell adhesion onto allylamine-plasma-coated poly(ethylene terephthalate) membranes. *Biomaterials.* 2003. V. 24. P. 3989-3999.
53. **Lazea A., Kravets L.I., Dmitriev S.N., Dinescu G.** Deposition of acrylic acid plasma polymer onto poly(ethylene terephthalate) nuclear track membranes. *Rom. Rep. Phys.* 2005. V. 57. N 3. P. 396-400.
54. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Drachev A.I., Gilman A.B., Lazea A., Dinescu G.** Controlled change of transport properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes by plasma method. *J. Phys. Conf. Ser.* 2007. V. 63. N 012031.
38. **Kravets L.I., Gilman A.B., Dinescu G.** Modification of polymer membrane properties by low-temperature plasma. *Rus. J. Gener. Chem.* 2015. V. 85. N. 5. P. 1284-1301. DOI: 10.1134/S107036321505045X.
39. **Cai, T., Neoh, K.-G., Kang, E.-T.** Functionalized and functionalizable fluoropolymer membranes. In: Handbook of fluoropolymer science and technology. Eds. D.W. Smith, S.T. Iacono, S.S. Iyer. Hoboken (USA): John Wiley & Sons. 2014. Ch. 8. P. 149.
40. **Kravets L., Dmitriev S., Dinescu G., Sleptsov V., Elinson V.** Modification of poly(ethylene terephthalate) track membrane properties by plasma chemical methods. *Mater. Sci. Forum.* 2010. V. 636-637. P. 805-811. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.805.
41. **Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V.** Modification of track membranes structure by plasma etching. *Nucl. Instr. Meth. B.* 1998. V. 142. N 1-2. P. 43-49. DOI: 10.1016/S0168-583X(98)00203-1.
42. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Sleptsov V.V., Elinson V.M.** Production of asymmetric track membranes with a high permeability and separation selectivity. *Desalination.* 2002. V. 144. P. 27-34. DOI: 10.1016/S0011-9164(02)00284-9.
43. **Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M.** Water permeability of modified poly(ethylene terephthalate) track membranes modified in plasma. *Desalination.* 2002. V. 146. P. 279-286. DOI: 10.1016/S0011-9164(02)00487-3.
44. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Sleptsov V.V., Elinson V.M.** Production of asymmetric track membranes by gas-discharge method. *Surf. Coat. Techn.* 2003. V. 174-175. P. 821-825. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00627-3.
45. **Lazea A., Kravets L.I., Albu B., Ghica C., Dinescu G.** Modification of polyester track membranes by plasma treatments. *Surf. Coat. Techn.* 2005. V. 200. P. 529-533. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.120.
46. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Dinescu G., Lazea A., Sleptsov V.V., Elinson V.M.** Plasma-chemical modification of structure and properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes. *J. Phys. Conf. Ser.* 2007. V. 63. N 012032. DOI: 10.1088/1742-6596/63/1/012032.
47. **Dinescu G., Lazea A., Kravets L., Dmitriev S.** Morphological, chemical and permeation characteristics modified polymeric track membranes. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2007. V. 9. N 6. P. 1645-1648.
48. **Kravets L., Dmitriev S., Dinescu G., Lazea A., Satulu V.** Effect of plasma treatment on polymer track membranes. *Plasma Process. Polym.* 2009. V. 6. Suppl. 1. P. 796-802. DOI: 10.1002/ppap.200932002.
49. **Tompkins B.D., Dennison J.M., Fisher E.R.** H₂O plasma modification of track-etched polymer membranes for increased wettability and improved performance. *J. Membr. Sci.* 2013. V. 428. P. 576-588. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.10.037.
50. **Kravets L., Gilman A., Yablokov M., Elinson V., Mitu B., Dinescu G.** Surface and electrochemical properties of plasma-treated polypropylene track membrane. *Plasma Process. Polym.* 2013. V. 10. N 7. P. 603-618. DOI: 10.1002/ppap.201200084.
51. **Tompkins B.D., Dennison J.M., Fisher E.R.** Etching and post-treatment surface stability of track-etched polycarbonate membranes by plasma processing using various related oxidizing plasma systems. *Plasma Process. Polym.* 2014. V. 11. N 9. P. 850-863. DOI: 10.1002/ppap.201400044.
52. **Hamerli P., Weigel Th., Groth Th., Paul D.** Surface properties of and cell adhesion onto allylamine-plasma-coated poly(ethylene terephthalate) membranes. *Biomaterials.* 2003. V. 24. P. 3989-3999. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00312-0.

55. **Chapman Ch.L., Bhattacharyya D., Eberhart R.C., Timmons R.B., Chuong Ch.-J.** Plasma polymer thin film depositions to regulate gas permeability through nanoporous track etched membranes. *J. Membr. Sci.* 2008. V. 318. N 1-2. P. 137-144.
56. **Trofimov D.A., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya., Schue F.** Improvement of pore geometry and performances of poly(ethylene terephthalate) track membranes by a protective layer method using plasma-induced graft polymerization of 1H,1H,2H-perfluoro-1-octene monomer. *J. Membr. Sci.* 2009. V. 326. N 2. P. 265-269.
57. **Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Получение полимерных композитных наномембран с асимметрией проводимости. *Журн. прикл. хим.* 2010. Т. 83. № 9. С. 1530-1537.
58. **Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Алтынов В.А., Сатулу В., Миту Б., Динеску Г.** Получение двухслойных композитных наномембран с асимметрией проводимости. *Электрохимия.* 2011. Т. 47. № 4. С. 499-510.
59. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Fabrication and electrochemical properties of polymer bilayered membranes. *Surf. Coat. Techn.* 2011. V. 205. Suppl. 2. P. 455-461.
60. **Kravets L., Dmitriev S., Lizunov N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes with a polymer layer obtained by plasma polymerization of pyrrole vapors. *Nucl. Instr. Meth. B.* 2010. V. 268. N 5. P. 485-492.
61. **Kravets L., Dmitriev S., Dinescu G., Satulu V., Gilman A., Yablokov M.** Polymer composite nanomembranes with asymmetry of conductivity. *Mater. Sci. Forum.* 2010. V. 636-637. P. 812-818.
62. **Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Горячева Т.А., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Структура и электрохимические свойства трековых мембран, модифицированных в плазме тетрафторэтана. *Мембр. мембр. техн.* 2011. Т. 1. № 2. С. 126-138.
63. **Cökeliler D.** Enhancement of polycarbonate membrane permeability due to plasma polymerization precursors. *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 268. P. 28-36.
64. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Formation of composite polymer 'diode-like' membranes. *Roman. Rep. Phys.* 2014. V. 66. N 4. P. 1165-1179.
65. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Structure and electrochemical properties of track membranes with a polymer layer obtained by plasma polymerization of acetylene. *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. V. 516. N 012006.
66. **Кравец Л.И., Гильман А.Б., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Формирование 'diode-like' композитных мембран методом полимеризации в плазме. *Перспективные материалы.* 2017. № 9. С. 5-21.
67. **Trofimov D.A., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya.** Modification of the surface and pores of poly(ethylene terephthalate) track membranes using N-isopropylacrylamide for an improvement of membrane performances. *Mendeleev Com.* 2017. V. 27. N 1. P. 44-46.
68. **Gancarz I., Duraj I., Bryjak M.** Bipolar nanofiltration membranes based on plasma modified microfilters. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. N 2. N 39790.
69. **Gancarz I., Bryjak M., Kujawski J., Wolska J., Kujawa J.** Plasma deposited fluorinated films on porous membranes. *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 151. P. 233-242.
53. **Lazea A., Kravets L.I., Dmitriev S.N., Dinescu G.** Deposition of acrylic acid plasma polymer onto poly(ethylene terephthalate) nuclear track membranes. *Rom. Rep. Phys.* 2005. V. 57. N 3. P. 396-400.
54. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Drachev A.I., Gilman A.B., Lazea A., Dinescu G.** Controlled change of transport properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes by plasma method. *J. Phys. Conf. Ser.* 2007. V. 63. N 012031. DOI: 10.1088/1742-6596/63/1/012031.
55. **Chapman Ch.L., Bhattacharyya D., Eberhart R.C., Timmons R.B., Chuong Ch.-J.** Plasma polymer thin film depositions to regulate gas permeability through nanoporous track etched membranes. *J. Membr. Sci.* 2008. V. 318. N 1-2. P. 137-144. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.02.030.
56. **Trofimov D.A., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya., Schue F.** Improvement of pore geometry and performances of poly(ethylene terephthalate) track membranes by a protective layer method using plasma-induced graft polymerization of 1H,1H,2H-perfluoro-1-octene monomer. *J. Membr. Sci.* 2009. V. 326. N 2. P. 265-269. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.10.057.
57. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Preparation of polymeric composite nanomembranes with conductivity asymmetry. *Rus. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. N 9. P. 1628-1635. DOI: 10.1134/S1070427210090223.
58. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Altynov V.A., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Synthesis of bilayer composite nanomembranes with conductivity asymmetry. *Rus. J. Electrochem.* 2011. V. 47. N 4. P. 470-481. DOI: 10.1134/S1023193511040094.
59. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Fabrication and electrochemical properties of polymer bilayered membranes. *Surf. Coat. Techn.* 2011. V. 205. Suppl. 2. P. 455-461. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.013.
60. **Kravets L., Dmitriev S., Lizunov N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes with a polymer layer obtained by plasma polymerization of pyrrole vapors. *Nucl. Instr. Meth. B.* 2010. V. 268. N 5. P. 485-492. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.11.014.
61. **Kravets L., Dmitriev S., Dinescu G., Satulu V., Gilman A., Yablokov M.** Polymer composite nanomembranes with asymmetry of conductivity. *Mater. Sci. Forum.* 2010. V. 636-637. P. 812-818. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.812.
62. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Goryacheva T.A., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Structure and electrochemical properties of track membranes modified by tetrafluoroethane plasma. *Membr. Membr. Technol.* 2011. V. 1. N 2. P. 126-138 (in Russian).
63. **Cökeliler D.** Enhancement of polycarbonate membrane permeability due to plasma polymerization precursors. *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 268. P. 28-36. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.11.136.
64. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Formation of composite polymer 'diode-like' membranes. *Roman. Rep. Phys.* 2014. V. 66. N 4. P. 1165-1179.
65. **Kravets L.I., Dmitriev S.N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Structure and electrochemical properties of track membranes with a polymer layer obtained by plasma polymerization of acetylene. *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. V. 516. N 012006. DOI: 10.1088/1742-6596/516/1/012006.
66. **Kravets L.I., Gilman A.B., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Formation of diode-like membranes by polymerization in plasma. *Perspect. Mater.* 2017. V. 9. P. 5-21 (in Russian).
67. **Trofimov D.A., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya.** Modification of the surface and pores of poly(ethylene terephthalate) track membranes using N-isopropylacrylamide for an improvement of membrane performances. *Mendeleev Com.* 2017. V. 27. N 1. P. 44-46. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.01.013.

70. **Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** A novel technique for fabrication of nanofluidic devices with polymer formed by plasma. *High Temp. Mater. Proc.* 2015. V. 19. N 1. P. 1-18.
71. **Кравец Л.И., Алтынов В.А., Загоненко В.Ф., Лизунов Н.Е., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Композитные двухслойные мембраны, содержащие гидрофобные полимерные слои. *Перспективные материалы.* 2018. № 1. С. 5-16.
72. **Toufik M., Mas A., Shkinev V., Nechaev A., Elharfi A., Schue F.** Improvement of performances of PET track membranes by plasma treatment. *Europ. Polym. J.* 2002. V. 38. N 2. P. 203-209.
73. **Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M.** Plasma-induced graft polymerization of poly-2-methyl-5-vinylpyridine on the surface of poly(ethylene terephthalate) track membranes. *Polym. Degrad. Stab.* 2005. V. 90. P. 374-378.
74. **Lue Sh. J., Hsu J.-J., Wei T.-Ch.** Drug permeation modeling through the thermo-sensitive membranes of poly(N-isopropylacrylamide) brushes grafted onto micro-porous films. *J. Membr. Sci.* 2008. V. 321. N 2. P. 146-154.
75. **Li Ch., Cao B., Wang W., Li Q., Zhao J., Zhang L.** pH-induced on-off switching of polycarbonate track-etched membranes by plasma-induced surface grafting. *Polym. Adv. Techn.* 2010. V. 21. N 10. P. 698-703.
76. **Baumann L., Hegemann D., Courten D., Wolf M., Rossi R., Meier W.P., Scherer L.J.** Tuning the resistance of polycarbonate membranes by plasma-induced graft surface modification. *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 268. P. 450-457.
77. **Smolinska K., Bryjak M., Wolska J., Kujawski W.** pH-sensitive membranes for lithium separation. *Mater. Chem. Phys.* 2014. V. 148. N 3. P. 548-553.
78. **Кравец Л.И., Гильман А.Б., Драчев А.И.** Исследование водопроницаемости полиэтилентерефталатных трековых мембран, модифицированных полимеризацией диметиланилина в разряде постоянного тока. *Химия высоких энергий.* 2005. Т. 39. № 2. С. 143-152.
79. **Kravets L., Dmitriev S., Gilman A., Drachev A., Dinescu G.** Water permeability of poly (ethylene terephthalate) track membranes modified by DC discharge plasma polymerization of dimethylaniline. *J. Membr. Sci.* 2005. V. 263. N 1-2. P. 127-136.
80. **Kravets L., Dmitriev S., Drachev A., Gilman A., Demidova E., Dinescu G.** Properties of diode-like membranes produced by plasma method. *Mold. J. Phys. Sci.* 2007. V. 6. N 1. P. 110-116.
81. **Satulu V., Mitu B., Altynov V.A., Lizunov N.E., Kravets L., Dinescu G.** Synthesis and characterization of porous composite membranes with hydrophilic/hydrophobic sides based on the PTFE layers deposited by magnetron sputtering. *Thin Solid Films.* 2017. V. 630. P. 92-99.
82. **Яблоков М.Ю., Гильман А.Б., Кравец Л.И., Демина Т.С.** Создание композиционных материалов с помощью нанесения наноразмерных покрытий методом электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме. *Вакуумная техника, материалы и технология.* Под ред. С.Б. Нестерова. М.: Новелла. 2016. С. 200-203.
83. **Кравец Л.И., Яблоков М.Ю., Гильман А.Б., Щеголихин А.Н., Mitu B., Dinescu G.** Микро- и нанопористые диоды на основе трековой мембраны из полиэтилентерефталата. *Химия высоких энергий.* 2015. Т. 49. № 5. С. 410-418.
68. **Gancarz I., Duraj I., Bryjak M.** Bipolar nanofiltration membranes based on plasma modified microfilters. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. N 2. N 39790. DOI: 10.1002/app.39790.
69. **Gancarz I., Bryjak M., Kujawski J., Wolska J., Kujawa J.** Plasma deposited fluorinated films on porous membranes. *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 151. P. 233-242. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.11.059.
70. **Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** A novel technique for fabrication of nanofluidic devices with polymer formed by plasma. *High Temp. Mater. Proc.* 2015. V. 19. N 1. P. 1-18. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2015015712.
71. **Kravets L.I., Altynov V.A., Zagonenko V.F., Lizunov N.E., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.** Composite two-layer membranes containing hydrophobic polymer layers. *Perspect. Mater.* 2018. N 1. P. 5-16 (in Russian).
72. **Toufik M., Mas A., Shkinev V., Nechaev A., Elharfi A., Schue F.** Improvement of performances of PET track membranes by plasma treatment. *Europ. Polym. J.* 2002. V. 38. N 2. P. 203-209. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00130-6.
73. **Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M.** Plasma-induced graft polymerization of poly-2-methyl-5-vinylpyridine on the surface of poly(ethylene terephthalate) track membranes. *Polym. Degrad. Stab.* 2005. V. 90. P. 374-378. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.026.
74. **Lue Sh. J., Hsu J.-J., Wei T.-Ch.** Drug permeation modeling through the thermo-sensitive membranes of poly(N-isopropylacrylamide) brushes grafted onto micro-porous films. *J. Membr. Sci.* 2008. V. 321. N 2. P. 146-154. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.04.053.
75. **Li Ch., Cao B., Wang W., Li Q., Zhao J., Zhang L.** pH-induced on-off switching of polycarbonate track-etched membranes by plasma-induced surface grafting. *Polym. Adv. Techn.* 2010. V. 21. N 10. P. 698-703. DOI: 10.1002/pat.1485.
76. **Baumann L., Hegemann D., Courten D., Wolf M., Rossi R., Meier W.P., Scherer L.J.** Tuning the resistance of polycarbonate membranes by plasma-induced graft surface modification. *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 268. P. 450-457. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.12.125.
77. **Smolinska K., Bryjak M., Wolska J., Kujawski W.** pH-sensitive membranes for lithium separation. *Mater. Chem. Phys.* 2014. V. 148. N 3. P. 548-553. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.08.003.
78. **Kravets L.I., Gilman A.B., Drachev A.I.** A study on the water permeability of poly(ethylene terephthalate) track membranes modified by DC discharge plasma polymerization of dimethylaniline. *High Energy Chemistry.* 2005. V. 39. N 2. P. 114-122. DOI: 10.1007/s10733-005-0023-4.
79. **Kravets L., Dmitriev S., Gilman A., Drachev A., Dinescu G.** Water permeability of poly (ethylene terephthalate) track membranes modified by DC discharge plasma polymerization of dimethylaniline. *J. Membr. Sci.* 2005. V. 263. N 1-2. P. 127-136. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.04.012.
80. **Kravets L., Dmitriev S., Drachev A., Gilman A., Demidova E., Dinescu G.** Properties of diode-like membranes produced by plasma method. *Mold. J. Phys. Sci.* 2007. V. 6. N 1. P. 110-116.
81. **Satulu V., Mitu B., Altynov V.A., Lizunov N.E., Kravets L., Dinescu G.** Synthesis and characterization of porous composite membranes with hydrophilic/hydrophobic sides based on the PTFE layers deposited by magnetron sputtering. *Thin Solid Films.* 2017. V. 630. P. 92-99. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.08.052.
82. **Yablokov M.Yu., Gilman A.B., Kravets L.I., Demina T.C.** Creation of composite materials by application of nanoscale

84. **Кравец Л.И., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Алтынов В.А., Орелович О.Л.** Формирование композитных мембран, содержащих гидрофобные полимерные слои, методом электронно-лучевого диспергирования в вакууме. *Химия высоких энергий*. 2016. Т. 50. № 6. С. 485-490.
85. **Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Shchegolikhin A.N., Mitu B., Dinescu G.** Properties of poly(ethylene terephthalate) track membrane with a polymer layer obtained by electron beam dispersion of polytetrafluoroethylene in vacuum. *High Temp. Mater. Proc.* 2015. V. 19. N 2. P. 121-139.
86. **Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Altynov V.A., Zagonenko V.F.** Composite membranes with the hydrophobic and hydrophilic layers. *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 982. N 012010. DOI: 10.1088/1742-6596/982/1/012010.
87. **Кравец Л.И., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю.** Получение композитных металлополимерных мембран с асимметрией проводимости. *Мембр. мембр. техн.* 2011. Т. 1. № 3. С. 230-240.
88. **Пронин В.А., Горнов В.Н., Липин П.А., Лобода П.А., Мchedlishvili B.V., Nechaev A.N., Sergeev A.V.** Ионно-лучевой метод модификации поверхности трековых мембран. *Журн. техн. физики*. 2001. Т. 71. № 11. С. 96-100.
89. **Пронин В.А., Горнов В.Н., Липин П.А., Лобода П.А., Мchedlishvili B.V., Nechaev A.N., Sergeev A.V.** Использование метода ионного осаждения для модификаций поверхности трековых мембран. *Письма в ЖЭТФ*. 2002. Т. 28. № 1. С. 11-14.
90. **Хлебников Н.А., Поляков Е.В., Борисов С.В., Шепатовский О.П., Григоров И.Г., Кузнецов М.В., Смирнов С.В., Матафонов П.П.** Модифицирование трековых мембран нанесением неорганических покрытий методом ионно-плазменного напыления. *Критические технологии. Мембраны*. 2010. № 2. С. 15-24.
91. **Артошина О.А., Россоу А., Семина В.К., Нецаев А.Н., Апель П.Ю.** Структурные и физико-химические свойства тонких пленок диоксида титана, полученных методом реактивного магнетронного напыления, на поверхности трековых мембран. *Мембр. мембр. техн.* 2015. Т. 5. № 4. С. 243-253.
92. **Артошина О.В., Милович Ф.О., Россоу А., Горберг Б.Л., Исхакова Л.Д., Ермаков Р.П., Семина В.К., Кочнев Ю.К., Нецаев А.Н., Апель П.Ю.** Структура и фазовый состав тонких пленок TiO₂, нанесенных на металлизированные трековые мембраны из полиэтилентерефталата методом реактивного магнетронного напыления. *Неорг. материалы*. 2016. Т. 52. № 8. С. 1010-1020.
93. Advances in contact angle, wettability and adhesion. V. 1. Ed. by K.L. Mittal. Cambridge: Scrivener Publishing LLC. 2013. 424 p.
94. **Quere D.** Rough ideas on wetting. *Physica A*. 2002. V. 313. P. 32-46.
95. **Ishino C., Okumura K., Quere D.** Wetting transitions on rough surfaces. *Europhys. Lett.* 2004. V. 68. P. 419-425.
96. **Fischer B.E., Spohr R.** Production and use of nuclear tracks imprinting structure in solid. *Rev. Modern Phys.* 1983. V. 55. N 4. P. 907-948.
97. **Apel P.Yu., Korchev Yu.E., Siwy Z., Spohr R., Yoshida M.** Diode-like single-ion track membrane prepared by electrostopping. *Nucl. Instr. Meth. B*. 2001. V. 184. N 3. P. 337-346.
83. **Kravets L.I., Yablokov M.Yu., Gilman A.B., Shchegolikhin A.N., Mitu B., Dinescu G.** Micro- and nanofluidic diodes based on track-etched poly(ethylene terephthalate) membrane. *High Energy Chemistry*. 2015. V. 49. N 5. P. 367-374. DOI: 10.1134/S0018143915050070.
84. **Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Altynov V.A., Orelovitch O.L.** Formation of composite membranes containing hydrophobic polymer layers by electron-beam sputter deposition. *High Energy Chemistry*. 2016. V. 50. N 6. P. 460-465. DOI: 10.1134/S0018143916060102.
85. **Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Shchegolikhin A.N., Mitu B., Dinescu G.** Properties of poly(ethylene terephthalate) track membrane with a polymer layer obtained by electron beam dispersion of polytetrafluoroethylene in vacuum. *High Temp. Mater. Proc.* 2015. V. 19. N 2. P. 121-139. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2016016073.
86. **Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Altynov V.A., Zagonenko V.F.** Composite membranes with the hydrophobic and hydrophilic layers. *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 982. N 012010. DOI: 10.1088/1742-6596/982/1/012010.
87. **Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu.** Preparation of metal-polymer composite membranes with conductance asymmetry. *Petroleum Chemistry*. 2011. V. 51. N 8. P. 634-643. DOI: 10.1134/S0965544111080056.
88. **Prinin V.A., Gornov V.N., Lipin A.V., Loboda P.A., Mchedlishvili B.V., Nechaev A.N., Sergeev A.V.** Ion-beam modification of track membrane surface. *Technical Physics*. 2001. V. 46. N 11. P. 1444-1447. DOI: 10.1134/1.1418510.
89. **Prinin V.A., Gornov V.N., Lipin A.V., Loboda P.A., Mchedlishvili B.V., Nechaev A.N., Sergeev A.V.** Ion deposition modifies the surface of track membranes. *Technical Physics Letters*. 2002. V. 28. N 1. P. 4-5. DOI: 10.1134/1.1448625.
90. **Khlebnikov N.A., Polyakov E.V., Borisov S.V., Shepatkovskii O.P., Grigorov I.G., Kuznetsov M.V., Smirnov S.V., Mitrofanov P.P.** Modification of track membranes by application of inorganic coatings by ion-plasma sputtering. *Kritich. Tekhnol. Membrany*. 2010. N 2. P. 15-24 (in Russian).
91. **Artoshina O.V., Rossouw A., Semina V.K., Nechaev A.N., Apel P.Yu.** Structural and physicochemical properties of titanium dioxide thin films obtained by reactive magnetron sputtering, on the surface of track-etched membranes. *Petroleum Chemistry*. 2015. V. 55. N 10. P. 759-768. DOI: 10.1134/S0965544115100011.
92. **Artoshina O.V., Milovich F.O., Rossouw A., Gorbarg B.L., Iskhakova L.D., Ermakov R.P., Semina V.K., Kochnev Y.K., Nechaev A.N., Apel P.Yu.** Structure and phase composition of thin TiO₂ films grown on the surface of metallized track-etched polyethylene terephthalate membranes by reactive magnetron sputtering. *Inorganic Mater.* 2016. V. 52. N 9. P. 945-954. DOI: 10.1134/S0020168516080021.
93. Advances in contact angle, wettability and adhesion. V. 1. Ed. by K.L. Mittal Cambridge: Scrivener Publishing LLC. 2013. 424 p.
94. **Quere D.** Rough ideas on wetting. *Physica A*. 2002. V. 313. P. 32-46. DOI: 10.1016/S0378-4371(02)01033-6.
95. **Ishino C., Okumura K., Quere D.** Wetting transitions on rough surfaces. *Europhys. Lett.* 2004. V. 68. P. 419-425. DOI: 10.1209/epl/i2004-10206-6.
96. **Fischer B.E., Spohr R.** Production and use of nuclear tracks imprinting structure in solid. *Rev. Modern Phys.* 1983. V. 55. N 4. P. 907-948. DOI: 10.1103/RevModPhys.55.907.

98. **Апель П.Ю., Коликов В.М., Кузнецов В.И., Мchedlishvili Б.В., Потокин И.Л., Самойлова Л.И.** Пористая структура, селективность и производительность ядерных фильтров с ультратонким селективным слоем. *Коллоидн. журн.* 1985. Т. 47. С. 772-776.
99. **Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M., Potryasai V.V., Orelovich O.L.** A high-frequency plasma-discharge effect of on poly(ethylene terephthalate) films exposed to heavy ions. *Nucl. Instr. Meth. B.* 2000. V. 171. N 4. P. 448-454.
100. **Нечаев А.Н., Березкин В.В., Виленский А.И., Жданов Г.С., Карпукхина Л.Г., Кудояров М.Ф., Митерев А.М., Митрофанова Н.В., Пронин В.А., Цыганова Т.В., Мchedlishvili Б.В.** Асимметричные трековые мембраны. *Критические технологии. Мембраны.* 2000. № 6. С. 17-25.
101. **Apel P.Yu., Dmitriev S.N., Root D., Vutsadakis V.** A novel approach to particle track etching: surfactant-enhanced control of pore morphology. *Particles Nuclei. Letters.* 2000. N 4. P. 69-74.
102. **Апель П.Ю., Дмитриев С.Н.** Оптимизация формы пор трековых мембран. *Критические технологии. Мембраны.* 2004. № 3. С. 32-37.
103. **Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Терехина Е.А., Титов В.А.** Вероятность и константа скорости химического взаимодействия атомов кислорода с пленкой полиэтилентерефталата. *Химия высоких энергий.* 1994. Т. 28. № 4. С. 359-360.
104. **Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Терехина Е.А., Титов В.А.** Кинетические закономерности травления полиэтилентерефталата в плазме кислорода. *Химия высоких энергий.* 1994. Т. 28. № 5. С. 422-425.
105. **Виленский А.И., Березкин В.В., Мchedlishvili Б.В.** Модификация ядерных мембран в плазме тлеющего разряда. *Коллоидн. журн.* 1991. Т. 53. № 1. С. 117-120.
106. Scanning probe microscopy and spectroscopy: theory, techniques, and applications. Ed. by Dawn Bonnell. Cambridge: Wiley. 2001. 516 p.
107. **Миронов В.Л.** Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород: ИФМ РАН. 2004. 114 с.
108. **Купцов А.Х., Жижин Г.Н.** Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров (Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров). М.: Физматлит. 2001. 656 с.
109. **Ясуда Х.** Полимеризация в плазме. М: Мир. 1988. 376 с.
110. Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Ed. by D. Briggs, J.T. Grant. Chichester: IM Publ. 2003. 505 p.
111. **Beamson G., Briggs D.** High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. Chichester: John Wiley. 1992. 295 p.
112. **Hufner S.** Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications. N.Y.: Springer. 2003. 684 p.
113. **Апель П.Ю., Кравец Л.И.** Деструкция полиэтилентерефталата при облучении высокоэнергетичными тяжелыми ионами: выход и концентрация карбоксильных групп в треках. *Химия высоких энергий.* 1991. Т. 25. № 2. С. 138-143.
114. **Mafe S., Ramirez P.** Electrochemical characterization of polymer ion-exchange bipolar membranes. *Acta Polymer.* 1997. V. 48. N 7. P. 234-250.
115. **Alcaraz A., Ramirez P., Mafe S., Holdik H., Bauer B.** Ion selectivity and water dissociation in polymer bipolar membranes studied by membrane potential and current-voltage measurements. *Polymer.* 2000. V. 41. P. 6627-6634.
97. **Apel P.Yu., Korchev Yu.E., Siwy Z., Spohr R., Yoshida M.** Diode-like single-ion track membrane prepared by electro-stopping. *Nucl. Instr. Meth. B.* 2001. V. 184. N 3. P. 337-346. DOI: 10.1016/S0168-583X(01)00722-4.
98. **Apel P.Yu., Kolikov V.M., Kuznetsov V.I., Mchedlishvili Б.В., Potokin I.L., Samoiloва L.I.** Porous structure, selectivity and performance of nuclear filters with ultra-thin selective layer. *Colloid J.* 1985. V. 47. P. 772-776 (in Russian).
99. **Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M., Potryasai V.V., Orelovich O.L.** A high-frequency plasma-discharge effect of on poly(ethylene terephthalate) films exposed to heavy ions. *Nucl. Instr. Meth. B.* 2000. V. 171. N 4. P. 448-454. DOI: 10.1016/S0168-583X(00)00298-6.
100. **Nechaev A.N., Berezkin V.V., Vilensky A.I., Zhdanov G.S., Karpukhina L.G., Kudoyarov M.F., Miterев A.M., Mitrofanova N.V., Pronin V.A., Tsyganova T.V., Mchedlishvili Б.В.** Asymmetric track membranes. *Kritich. Tekhnol. Membrany.* 2000. N 6. P. 17-25 (in Russian).
101. **Apel P.Yu., Dmitriev S.N., Root D., Vutsadakis V.** A novel approach to particle track etching: surfactant-enhanced control of pore morphology. *Particles Nuclei. Letters.* 2000. N 4. P. 69-74.
102. **Apel P.Yu., Dmitriev S.N.** Optimization of the track membranes pore shape. *Kritich. Tekhnol. Membrany.* 2004. N 3. P. 32-37 (in Russian).
103. **Kuvaldina E.V., Rybkin V.V., Terekhina E.A., Titov V.A.** Probability and rate constant for the chemical interaction of atomic oxygen with poly(ethylene terephthalate) film. *Khimiya Vysokikh Energii.* 1994. V. 28. N 4. P. 359-360 (in Russian).
104. **Kuvaldina E.V., Rybkin V.V., Terekhina E.A., Titov V.A.** Kinetic laws of poly(ethylene terephthalate) etching in oxygen plasma. *Khimiya Vysokikh Energii.* 1994. V. 28. N 5. P. 422-425 (in Russian).
105. **Vilensky A.I., Berezkin V.V., Mchedlishvili Б.В.** Modification of track membranes in a glow discharge plasma. *Colloid J.* 1991. V. 53. N 1. P. 117-120 (in Russian).
106. Scanning probe microscopy and spectroscopy: theory, techniques, and applications. Ed. by Dawn Bonnell. 2001. Cambridge: Wiley. 516 p.
107. **Mironov V.L.** Fundamentals of scanning probe microscopy. Nizhnii Novgorod: IFM RAS. 2004. 114 p. (in Russian).
108. **Kuptsov A.H., Zhizhin G.N.** Handbook of fourier transform raman and infrared spectra of polymers. M.: Fizmatlit. 2001. 656 p. (in Russian).
109. **Yasuda H.** Plasma Polymerization. M.: Mir. 1988. 376 p. (in Russian).
110. Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Ed. by D. Briggs, J.T. Grant. Chichester: IM Publ. 2003. 505 p.
111. **Beamson G., Briggs D.** High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. Chichester: John Wiley. 1992. 295 p.
112. **Hufner S.** Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications. N-Y: Springer. 2003. 684 p.
113. **Apel P.Yu., Kravets L.I.** Degradation of poly(ethylene terephthalate) under irradiation with high energy heavy ions: yield and concentration of carboxylic end-groups. *Khimiya Vysokikh Energii.* 1991. V. 25. N 2. P. 138-143 (in Russian).
114. **Mafe S., Ramirez P.** Electrochemical characterization of polymer ion-exchange bipolar membranes. *Acta Polymer.* 1997. V. 48. N 7. P. 234-250. DOI: 10.1002/actp.1997.010480702.
115. **Alcaraz A., Ramirez P., Mafe S., Holdik H., Bauer B.** Ion selectivity and water dissociation in polymer bipolar membranes studied by membrane potential and current-voltage measurements. *Polymer.* 2000. V. 41. P. 6627-6634. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00886-1.

116. Bockris J.O'M., Minevski L.V. About the mechanism of the passivity of aluminium and its alloys. *J. Electroanal. Chem.* 1993. V. 349. N 1-2. P. 375-414.
117. Fulinski A., Kosinska I., Siwy Z. Transport properties of nanopores in electrolyte solutions: the diffusional model and surface currents. *New J. Phys.* 2005. V. 7. N 132.
118. Ramirez P., Apel P.Yu., Cervera J., Mafe S. Pore structure and function of synthetic nanopores with fixed charges: tip shape and rectification properties. *Nanotechnology.* 2008. V. 19. N 315707.
119. Ali M., Yameen B., Cervera J., Ramirez P., Neumann R., Ensinger W., Knoll W., Azzaroni O. Layer-by-layer assembly of polyelectrolytes into ionic current rectifying solid-state nanopores: insights from theory and experiment. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 8338-8348.
120. Apel P.Yu., Blonskaya I.V., Orelvitch O.L., Sartowska B.A., Spohr R. Asymmetric ion track nanopores for sensor technology. Reconstruction of pore profile from conductometric measurements. *Nanotechnology.* 2012. V. 23. N 225503.
121. Vinogradova O.I., Yakubov G.E. Surface roughness and hydrodynamic boundary conditions. *Phys. Rev. E.* 2006. V. 73. N 045302.
122. Rothstein J.P. Slip on superhydrophobic surfaces. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 2010. V. 42. P. 89-109.
123. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах. *Усп. физич. наук.* 1997. Т. 167. № 2. С. 113-128.
124. Xie R., Chu L.Y., Chen W.M., Xiao W., Wang H.D., Qu J.B. Characterization of microstructure of poly(N-isopropylacrylamide)-grafted polycarbonate track-etched membranes prepared by plasma-graft pore-filling polymerization. *J. Membr. Sci.* 2005. V. 258. N 1-2. P. 157-166.
125. Трофимов Д.А., Данилова Т.В., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Мchedlishvili Б.В. Плазменная модификация трековых мембран N-изопропил-акриламидом. *Критические технологии. Мембраны.* 2009. № 43. С. 9-15.
126. Мембраны и мембранные технологии. Под ред. А.Б. Ярославцева. М.: Научный мир. 2013. 612 с.
127. Фатиянц Е.Х., Березкин В.В., Каграманов Г.Г. Методы модификации трековых мембран для разделения биологических объектов. *Мембр. мембр. техн.* 2013. Т. 3. № 1. С. 38-49.
128. Рязанцева Т.В., Кравец Л.И. Патент РФ № 2434614. 2011. Эксплантодренаж для антиглаукоматозных вмешательств.
129. Ryazantseva T.V., Kravets L.I., Elinson V.M. Use of polymer track membranes with nanostructured surface as drainage in antiglaucomatous operations. *Surf. Coat. Technol.* 2011. V. 205. Suppl. 2. P. 562-566.
130. Рязанцева Т.В., Кравец Л.И., Елинсон В.М. Наноструктурирование в плазме поверхностного слоя трековых мембран с целью получения высокоэффективного биосовместимого эксплантодренажа для хирургического лечения рефрактерной глаукомы. *Перспективные материалы.* 2012. № 3. С. 41-51.
131. Рязанцева Т.В., Кравец Л.И. Патент РФ № 2 557 915. 2015. Имплантат для реваскуляризации заднего полюса глаза у больных глаукомой.
132. Филиппова Е.О., Сохорова В.В., Пичугин В.Ф. Исследование возможности применения ядерных трековых мембран для офтальмологии. *Мембр. мембр. техн.* 2014. Т. 4. № 4. С. 267-271.
116. Bockris J.O'M., Minevski L.V. About the mechanism of the passivity of aluminium and its alloys. *J. Electroanal. Chem.* 1993. V. 349. N 1-2. P. 375-414. DOI: 10.1016/0022-0728(93)80186-L.
117. Fulinski A., Kosinska I., Siwy Z. Transport properties of nanopores in electrolyte solutions: the diffusional model and surface currents. *New J. Phys.* 2005. V. 7. N 132. DOI: 10.1088/1367-2630/7/1/132.
118. Ramirez P., Apel P.Yu., Cervera J., Mafe S. Pore structure and function of synthetic nanopores with fixed charges: tip shape and rectification properties. *Nanotechnology.* 2008. V. 19. N 315707. DOI: 10.1088/0957-4484/19/31/315707.
119. Ali M., Yameen B., Cervera J., Ramirez P., Neumann R., Ensinger W., Knoll W., Azzaroni O. Layer-by-layer assembly of polyelectrolytes into ionic current rectifying solid-state nanopores: insights from theory and experiment. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 8338-8348. DOI: 10.1021/ja101014y.
120. Apel P.Yu., Blonskaya I.V., Orelvitch O.L., Sartowska B.A., Spohr R. Asymmetric ion track nanopores for sensor technology. Reconstruction of pore profile from conductometric measurements. *Nanotechnology.* 2012. V. 23. N 225503. DOI: 10.1088/0957-4484/23/22/225503.
121. Vinogradova O.I., Yakubov G.E. Surface roughness and hydrodynamic boundary conditions. *Phys. Rev. E.* 2006. V. 73. N 045302. DOI: 10.1103/PhysRevE.73.045302.
122. Rothstein J.P. Slip on superhydrophobic surfaces. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 2010. V. 42. P. 89-109. DOI: 10.1146/annurev-fluid-121108-145558.
123. Khokhlov A.R., Dormidontova E.E. Self-organization in ion-containing polymer systems. *Phys. Usp.* 1997. V. 40. P. 109-124. DOI: 10.1070/PU1997v040n02ABEH000191.
124. Xie R., Chu L.Y., Chen W.M., Xiao W., Wang H.D., Qu J.B. Characterization of microstructure of poly(N-isopropylacrylamide)-grafted polycarbonate track-etched membranes prepared by plasma-graft pore-filling polymerization. *J. Membr. Sci.* 2005. V. 258. N 1-2. P. 157-166. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.03.012.
125. Trofimov D.A., Danilova T.V., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya., Mchedlishvili B.V. Plasma modification of track membranes by N-isopropylacrylamide. *Kritich. Tekhnol. Membrany.* 2009. N 43. P. 9-15 (in Russian).
126. Apel P.Yu., Dmitriev S.N. Track membranes. In: Membranes and membrane technologies. Ed. by A.B. Yaroslavtsev. M.: Nauchnyi Mir. 2013. 612 p. (in Russian).
127. Fatiyants E.Kh., Berезкин V.V., Kagramanov G.G. Methods for modification of track-etched membranes designed for separation of biological objects. *Petroleum Chemistry.* 2013. V. 53. N 7. P. 471-481. DOI: 10.1134/S0965544113070074.
128. Ryazantseva T.V., Kravets L.I. RF Patent N 2434614. 2011. Explantations for antiglaucomatous interventions.
129. Ryazantseva T.V., Kravets L.I., Elinson V.M. Use of polymer track membranes with nanostructured surface as drainage in antiglaucomatous operations. *Surf. Coat. Technol.* 2011. V. 205. Suppl. 2. P. 562-566. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.083.
130. Ryazantseva T.V., Kravets L.I., Elinson V.M. Plasma nanostructuring of the surface layer in track membranes for producing a highly efficacious biocompatible explantodrainage for the surgical management of refractory glaucoma. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2012. V. 3. N 5. P. 408-416. DOI: 10.1134/S2075113312050140.
131. Ryazantseva T.V., Kravets L.I. RF Patent N 2 557 915. 2015. Implant for revascularization of the posterior pole of the eye in patients with glaucoma.

133. Филиппова Е.О., Карпов Д.А., А. Градобоев А.В., Сохорева В.В., Пичугин В.Ф. Воздействия низкотемпературной плазмы и γ -облучения на поверхностные свойства трековых мембран из полиэтилентерефталата. *Перспективные материалы*. 2016. № 5. С. 1-13.
134. Филиппова Е.О., Н. Каланда Н.С., Пичугин В.Ф., Алейник А.Н., Гурьев А.М., Белоусов М.В. Исследование процесса стерилизации трековых мембран из полиэтилентерефталата с помощью низкотемпературной атмосферной плазмы. *Медицинская техника*. 2017. № 2. С. 26-29.
135. Elinson V., Lyamin A., Kravets L., Kikot I., Slynitskaya O. Biological activity, physical and chemical properties of PET track membranes with a nanostructured surface. *High Temp. Mater. Proc.* 2014. V. 18. N 3. P. 215-226.
136. Didenko L.V., Elinson V.M., Shenlyagina N.V., Avtandilov G.A., Lyamin A.N., Kravets L.I., Dinescu G., Yablokov M.Yu. Chapter in: *Microbes in the spotlight: recent progress in the understanding of beneficial and harmful microorganisms*. Ed. by A. Mendez-Vilas. Boca Raton (Florida, USA): Brown Walker Press. 2016. P. 417-426.
132. Filippova E.O., Sokhoreva V.V., Pichugin V.F., Potential use of nuclear track membranes in ophthalmology. *Petroleum Chemistry*. 2014. V. 54. N 8. P. 669-672. DOI: 10.1134/S0965544114080039.
133. Filippova E.O., Karpov D.A., Gradoboev A.V., Sokhoreva V.V., Pichugin V.F. Influence of low-temperature plasma and γ -radiation on the surface properties of PET track membranes. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2016. V. 7. N 5. P. 484-492. DOI: 10.1134/S2075113316050063.
134. Filippova E.O., Calanda N.S., Pichugin V.F., Aleinik A.N., Guriev A.M., Belousov M.V. Sterilization of polyethylene terephthalate track membranes using low-temperature atmospheric-pressure plasma. *Biomedical Engineering*. 2017. V. 51. N 2. P. 111-115. DOI: 10.1007/s10527-017-9695-6.
135. Elinson V., Lyamin A., Kravets L., Kikot I., Slynitskaya O. Biological activity, physical and chemical properties of PET track membranes with a nanostructured surface. *High Temp. Mater. Proc.* 2014. V. 18. N 3. P. 215-226. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2015015453.
136. Didenko L.V., Elinson V.M., Shenlyagina N.V., Avtandilov G.A., Lyamin A.N., Kravets L.I., Dinescu G., Yablokov M.Yu. Chapter in: *Microbes in the spotlight: recent progress in the understanding of beneficial and harmful microorganisms*. Ed. by A. Mendez-Vilas. Boca Raton (Florida, USA): Brown Walker Press. 2016. P. 417-426.

Поступила в редакцию 24.01.2018
Принята к опубликованию 01.03.2018

Received 24.01.2018
Accepted 01.03.2018