



УДК 621.3

DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.2s.303.311

**Исследование химического состава
и структуры покрытий из полипропилена
и сверхвысокомолекулярного полиэтилена,
осажденных на поверхности трековых мембран
в вакууме**

**Study of Chemical Composition and Structure
of Polypropylene and Ultra-High Molecular
Weight Polyethylene Coatings Deposited on the
Surface of Track-Etched Membranes in Vacuum**

Алтынов В. А.¹, Кравец Л. И.¹, Рогачев А. А.², Ярмоленко М. А.²

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных
реакций им. Г. Н. Флерова

141980, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6
altynov@jinr.ru

² Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины
246019, г. Гомель, ул. Советская, 104

Altynov V. A., Kravets L. I., Rogachev A. A., Yarmolenko M. A.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы химический состав и структура наноразмерных полимерных покрытий, осажденных на поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата путем электронно-лучевого диспергирования полипропилена и сверхвысокомолекулярного полиэтилена в вакууме.

The chemical composition and structure of nanoscale polymer coatings deposited on the surface of poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes by electron-beam dispersion of polypropylene and ultra-high molecular weight polyethylene in vacuum have been studied using X-ray photoelectron spectroscopy.

Ключевые слова: трековая мембрана; электронно-лучевое диспергирование полимеров в вакууме; наноразмерные полимерные покрытия;



композиционные мембраны; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Keywords: track-etched membrane; electron-beam dispersion of polymers in vacuum; nanoscale polymer coatings; composite membranes; X-ray photoelectron spectroscopy.

В настоящее время для модифицирования свойств полимерных пленок, мембран, волокон и т. п. используют нанесение на поверхность наноразмерных полимерных покрытий иной химической природы. Такое модифицирование позволяет изменять поверхностные свойства и адгезионные характеристики материалов. Для осаждения применяют современные экологически чистые методы, такие как полимеризация органических соединений в низкотемпературной плазме [1], магнетронное распыление [2, 3] и электронно-лучевое диспергирование полимеров в вакууме [3, 4]. Для изучения химического состава и структуры наноразмерных покрытий, осажденных этими методами, наиболее информативным является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [5]. В отличие от других методов анализа, метод РФЭС дает информацию именно о поверхности и приповерхностных слоях, не искаженную сигналом от нижележащих слоев. Высокое разрешение современных спектрометров, использующих монохроматоры рентгеновского излучения, позволяет определять химическое состояние атомов и, тем самым, идентифицировать функциональные группы, в состав которых эти атомы входят.

В настоящей работе с помощью метода РФЭС исследованы химический состав и структура композиционных мембран, образующихся при осаждении на поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата (ПЭТФ ТМ) полимерных покрытий, полученных электронно-лучевым диспергированием полипропилена (ПП) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в вакууме.

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 250 нм (плотность пор $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$), изготовленную на основе полимерной пленки толщиной 10,0 мкм. Формирование покрытий на поверхности ПЭТФ ТМ проводили с помощью осаждения из активной газовой фазы методом электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме (ЭЛД). В качестве источника электронов использовали электронно-лучевую пушку с катодом прямого накала, позволяющую формировать пучки с энергией 0,8–1,6 кэВ. Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере составляло $4 \cdot 10^{-3}$ Па, температура поверхности подложки ~ 300 К.

Мишенями для нанесения покрытий служили порошки изотактического ПП (Polypropylene Co., Japan) со средней молекулярной массой $9,7 \cdot 10^4$ г/моль и плотностью $0,91$ г/см³ и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) со средней молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль (Foresight Global FZE), плотность которого составляла $0,93$ г/см³. Контроль толщины осаждаемых покрытий осуществляли с помощью кварцевого измерителя толщины. Схема установки и методика осаждения покрытий подробно описаны в [6].

Характеристики исходной и композиционных мембран (КМ) определяли при помощи ряда методик. Количество полимера, осажденного на мембране, находили гравиметрически по привесу массы образца. Газопроницаемость измеряли при заданном перепаде давления с помощью поплавкового расходомера. На основании полученных значений, используя формулу Хагена — Пуазейля [7], рассчитывали эффективный диаметр пор. Исследование микроструктуры образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения «HITACHI» SU-8020 (Japan). Перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота. Спектры РФЭС получали с помощью прибора K-Alpha «Thermo Scientific» (USA), оснащенного полусферическим анализатором. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($Al K\alpha = 1486,6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику $Cl s$ ($285,0$ эВ) [5]. Обзорные спектры регистрировали при окне пропускания 100 эВ с шагом по спектру

Таблица 1. Изменение характеристик ПЭТФ ТМ при нанесении на ее поверхность покрытий, полученных методом электронно-лучевого диспергирования полимеров

Параметры	Исходная мембрана	Тип и толщина осаждаемого слоя полимера			
		ПП		СВМПЭ	
		200 нм	500 нм	200 нм	500 нм
Увеличение массы образца, %	—	5,6	7,8	5,1	8,7
Поток воздуха при $\Delta P = 10^4$ Па, мл/мин см ²	300	150	75	165	50
Эффективный диаметр пор, нм	250	200	165	210	145
Краевой угол смачивания, град	65	104	102	95	115
Поверхностная шероховатость, нм (площадь сканирования 1×1 мкм ²)	7,8	22,1	18,5	22,1	45,5

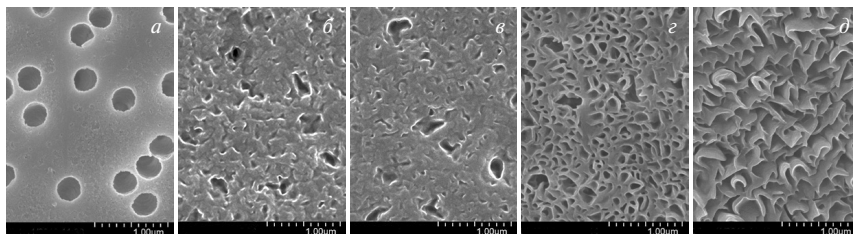


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а), мембран со слоем ПП толщиной 200 (б) и 500 нм (в) и мембран со слоем СВМПЭ толщиной 200 (г) и 500 нм (д)

0,5 эВ, региональные спектры — при окне пропускания 20 эВ с шагом 0,05 эВ. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью программы Avantage. Топографию поверхности мембран изучали с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия). Сканирование проводили в бесконтактном режиме с использованием кремниевго зонда HA_FM. Поле сканирования составляло $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ с разрешением 512×512 точек на изображение. Смачиваемость поверхности мембран характеризовали значениями краевых углов смачивания по воде, измеренными с помощью установки Easy Drop DSA100 (KRUSS, Germany) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14.

Результаты измерений характеристик исходной ПЭТФ ТМ и мембран после нанесения на ее поверхность покрытий из ПП и СВМПЭ, полученных методом ЭЛД, представлены в табл. 1. Из приведенных данных следует, что осаждение покрытий вызывает прирост массы образцов мембраны. Эффективный диаметр пор КМ, образующихся в этих процессах, при этом уменьшается. Это указывает на то, что диаметр пор в осажденном слое полимеров значительно меньше диаметра пор исходной ПЭТФ ТМ. Электронно-микроскопическое исследование поверхности КМ показывает: по мере увеличения толщины осажденного покрытия происходит уменьшение диаметра пор на поверхности. Так, для КМ со слоем ПП толщиной 500 нм (рис. 1в) уменьшение диаметра пор более существенно, в сравнении с мембраной с полимерным слоем толщиной 200 нм (рис. 1б). Из данных электронной микроскопии также следует, что диаметр пор на обратной стороне КМ, формируемых путем электронно-лучевого диспергирования ПП и СВМПЭ, остается неизменным. Это свидетельствует о том, что осаждение полимерных покрытий происходит лишь на поверхности мембраны, подвергнутой модифицированию. Таким образом, нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ

Таблица 2. Данные РФЭС по элементному составу исходной ПЭТФ ТМ и полимерных покрытий толщиной 300 нм, осажденных методом ЭЛД

Полимерный образец 0,8–1,6 кэВ.	Содержание атомов, ат. %		Соотношение атомов
	С	О	О/С
ПЭТФ ТМ	74,5	25,5	$3,4 \cdot 10^{-1}$
Полипропилен	99,5	0,5	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Сверхвысокомолекулярный полиэтилен	98,7	1,3	$1,3 \cdot 10^{-2}$

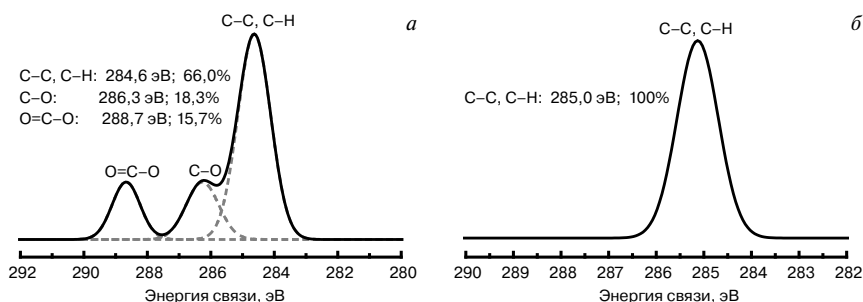


Рис. 2. Спектры РФЭС атомов C1s исходных ПЭТФ ТМ (а) и СВМПЭ (б)

покрытий из ПП и СВМПЭ методом ЭЛД приводит к формированию композиционных мембран, имеющих асимметричную (коническую) форму пор — диаметр пор на необработанной стороне мембраны не изменяется, а на модифицированной стороне происходит его существенное уменьшение.

Исследование топографии поверхности КМ показывает некоторое различие процессов осаждения покрытий из ПП и СВМПЭ. При нанесении покрытия из СВМПЭ методом ЭЛД мы наблюдаем рост шероховатости поверхностного слоя при увеличении толщины осажденного слоя полимера (табл. 1). В противоположность этому, возрастание толщины осажденного слоя ПП не приводит к заметным изменениям морфологии поверхностного слоя КМ (рис. 1). Так, при толщине осажденного слоя 200 нм поверхностный слой КМ имеет достаточно выраженную шероховатость. Величина среднеквадратичного отклонения профиля поверхности от базовой линии R_{ms} , определяемая методом АСМ, для этой мембраны составляет 22,1 нм. Увеличение толщины осаждаемого слоя ПП до 500 нм вызывает незначительное снижение поверхностной шероховатости — величина R_{ms} в этом случае равна 18,5 нм (табл. 1).



Исследование поверхностных свойств КМ показывает, что при осаждении на поверхности ПЭТФ ТМ покрытий из ПП и СВМПЭ из активной газовой фазы, получаемой электронно-лучевым диспергированием исходных полимеров в вакууме, происходит существенная гидрофобизация. Если исходная мембрана характеризуется величиной краевого угла смачивания по воде (Θ), равной 65° , то для ПЭТФ ТМ со слоем ПП толщиной 200 нм значение Θ составляет 104° . Для мембраны со слоем ПП толщиной 500 нм краевой угол смачивания по воде равен 102° . Снижение Θ при возрастании толщины покрытия обусловлено уменьшением шероховатости осажденного слоя полимера. Для ПЭТФ ТМ со слоем СВМПЭ толщиной 200 нм значение $\Theta = 95^\circ$. Увеличение толщины нанесенного слоя полимера до 500 нм приводит к повышению краевого угла смачивания до 115° . Такое изменение смачиваемости поверхности композиционных мембран обусловлено ростом шероховатости осажденного слоя СВМПЭ, обладающего гидрофобными свойствами, при увеличении его толщины [8].

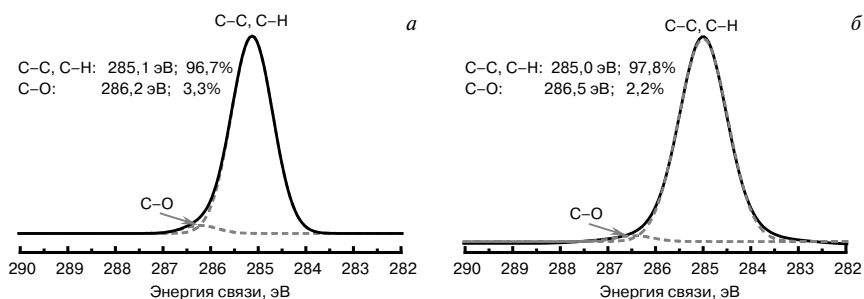


Рис. 3. Спектры РФЭС атомов C1s покрытий из ПП (а) и СВМПЭ (б), осажденных методом электронно-лучевого диспергирования

Таблица 3. Данные РФЭС по элементному составу пленок СВМПЭ различной толщины, осажденных методом ЭЛД

Толщина пленки СВМПЭ, нм	Содержание атомов, ат. %		Соотношение атомов О/С
	С	О	
500	99,05	0,95	$9,6 \cdot 10^{-3}$
700	98,4	1,6	$1,6 \cdot 10^{-2}$
900	98,8	1,2	$1,2 \cdot 10^{-2}$
1200	98,6	1,4	$1,4 \cdot 10^{-2}$



Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ покрытий из ПП и СВМПЭ из активной газовой фазы, получаемой электронно-лучевым диспергированием исходных полимеров в вакууме, таким образом, приводит к образованию КМ, состоящих из двух слоев, одним из которых является исходная трековая мембрана, характеризующаяся средним уровнем гидрофильности. Второй слой имеет гидрофобную природу. Краевой угол смачивания этого слоя, в зависимости от природы осажденного полимера и его толщины, изменяется. Для выявления изменений в химическом составе поверхностного слоя мембран, происходящих в процессе осаждения покрытий на поверхности исходной ПЭТФ ТМ, были проведены измерения спектров РФЭС. Анализ спектра РФЭС поверхностного слоя исходной ПЭТФ ТМ (рис. 2а) показывает присутствие линий, связанных с атомами углерода и кислорода, атомные концентрации которых составляют 74,5 % и 25,5 % (табл. 2) соответственно. Для установления природы функциональных групп на поверхности мембраны был подробно исследован спектр атома углерода. Разложение линии спектра C_{1s} ПЭТФ ТМ на компоненты показывает, что он имеет сложный характер. Наиболее интенсивный компонент спектра с максимумом энергии связи (E) при 284,6 эВ, относительный вклад которого составляет 66,0 %, соответствует углероду в составе связей $C-C$ и $C-H$. Компоненты с максимумами энергий связи при 286,3 и 288,7 эВ отвечают углероду в составе кислородсодержащих функциональных групп: $C-O$ с концентрацией 18,3 % и $O=C-O$, концентрация которых составляет 15,7 %. Значительная концентрация кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое исходной ПЭТФ ТМ определяет гидрофильность ее поверхности.

Исследование методом РФЭС химической структуры покрытий из ПП и СВМПЭ, осажденных методом ЭЛД, показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и кислорода (табл. 2). Детальный анализ спектров C_{1s} свидетельствует о некотором различии электронной структуры и химического состояния углерода в исходных полимерах (рис. 2б) и осажденных покрытиях (рис. 3). В спектрах исходных полимеров (на рис. 2б в виду тождественности спектров приведен лишь спектр РФЭС атома C_{1s} СВМПЭ) присутствует один интенсивный пик с максимумом при 285,0 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе связей $C-C$ и $C-H$. В спектрах покрытий, полученных методом ЭЛД из ПП и СВМПЭ, присутствуют два компонента: интенсивный с максимумом энергии связи 285,0 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе групп $C-C$ и $C-H$, и компонент малой интенсивности с максимумом $E = 286,5$ эВ, который



соответствует углероду в составе кислородсодержащих функциональных групп С—ОН и С—ОР (рис. 3). Парциальные концентрации этих состояний для покрытия из ПП соответственно равны 96,7 и 3,3 %, а для покрытия из СВМПЭ — 97,8 и 2,2 %. Эти данные свидетельствуют о появлении на поверхности полимерных покрытий кислородсодержащих групп. Согласно экспериментальным данным, окислению в процессе формирования покрытий из активной фазы, получаемой ЭЛД полимеров в вакууме, более подвержен полипропилен. Увеличение толщины осажденного слоя полимера приводит к росту концентрации кислородсодержащих групп на его поверхности (табл. 3). Отношение числа атомов кислорода к числу атомов углерода в осажденных пленках СВМПЭ в среднем составляет $1,1 \cdot 10^{-2}$, что на порядок ниже, чем на поверхности исходной ПЭТФ ТМ. Это свидетельствует о том, что концентрация ионогенных функциональных групп, в частности кислородсодержащих групп, на поверхности значительно ниже в сравнении с исходной мембраной, для которой отношение числа атомов кислорода к числу атомов углерода составляет $3,4 \cdot 10^{-1}$.

Работа выполнена в соответствии с двусторонним договором о проведении совместных научно-исследовательских работ (протокол № 4783-5-18/21) между ОИЯИ (Дубна, Россия) и ГГУ им. Ф. Скорины (Гомель, Беларусь) при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-08-00812).

Литература

1. 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.
2. Satulu V., Mitu B., Altynov V.A., Lizunov N.E., Kravets L.I., Dinescu G. Synthesis and characterization of porous composite membranes with hydrophilic/hydrophobic sides // Thin Solid Films. 2017. Vol. 630. P. 92–99.
3. Kravets L., Gainutdinov R., Gilman A., Yablokov M., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Morphology and wettability of polytetrafluoroethylene-like films deposited onto track-etched membrane surface in vacuum // Plasma Phys. Technol. 2018. Vol. 5. P. 110–116.
4. Kravets L.I., Yarmolenko M.A., Rogachev A.A., Gainutdinov R.V., Altynov V.A., Lizunov N.E. Deposition of double-layer coatings for preparing composite membranes with superhydrophobic properties // High Temp. Mater. Proc. 2019. Vol. 23. P. 77–96.



5. Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. D. Briggs, J.T. Grant (eds.), Chichester: IM Publ. 2003, 505 p.
6. Xiao J., Rogachev A. V., Yarmolenko V. A., Rogachev A. A., Liu Y., Jiang X., Sun D., Yarmolenko M. A. Formation features, structure and properties of bio-active coatings based on phosphate- calcium layers, deposited by a low energy electron beam // Surf. Coat. Technol. 2019. Vol. 359. P. 6–15.
7. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. — М.: Мир, 1999. — 514 с.
8. Quere D. Wetting and roughness // Ann. Rev. Mater. Res. 2008. Vol. 38. P. 71–99.