

ВАКУУМНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

VACUUM DEPOSITION OF HYDROPHOBIC POLYMER COATINGS ON THE TRACK-ETCHED MEMBRANES SURFACE

Л.И.Кравец¹, (ORCID: 0000-0001-8468-4259), М.А.Ярмоленко², Р.В.Гайнутдинов³, V.Satulu⁴, B.Mitu⁴, G.Dinescu⁴ / kravets@jinr.ru

L.I.Kravets, M.A.Yarmolenko², R.V.Gainutdinov³, V.Satulu⁴, B.Mitu⁴, G.Dinescu⁴

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

²Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, г.Гомель

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, г.Москва

⁴National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Bucharest

Проведено исследование морфологии и смачиваемости наноразмерных полимерных покрытий, осажденных на поверхности полиэтилентерефталатных трековых мембран с помощью методов полимеризации органических соединений в плазме, высокочастотного распыления и электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме. Показано, что применение данных методов при использовании в качестве исходных соединений с низкой поверхностной энергией позволяет получать на поверхности мембран гидрофобные покрытия.

Ключевые слова: трековая мембрана, полимеризация в плазме, электронно-лучевое диспергирование и магнетронное распыление полимеров в вакууме, гидрофобные покрытия, композиционные мембраны.

The morphology and wettability of nanoscale polymer coatings deposited on the poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes surface using the methods of plasma polymerization of organic compounds, magnetron and electron-beam sputtering of polymers in vacuum have been studied. It is shown that the usage of compounds with low surface energy as pristine materials to coatings application allows to obtain hydrophobic coatings on the membranes surface.

Keywords: track-etched membrane, plasma polymerization, electron-beam and magnetron sputtering of polymers in vacuum, hydrophobic coatings, composite membranes.

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование полимерных материалов является универсальным подходом, позволяющим варьировать в широком диапазоне их физико-химические, механические и эксплуатационные свойства. Существуют различные методы модифицирования свойств полимерных материалов на основе физических и химических воздействий [1, 2]. К наиболее часто используемым методам модифицирования относят обработку полимеров травящими растворами или парами реагентов, тепловую (в частности, лазерохимическую) обработку, обработку плазмой или пламенем, прививку полимеров на поверхность. Для проведения модифицирования в качестве активных агентов применяют потоки электронов, ионов или нейтральных молекул, радикалы или возбужденные частицы, а также различные излучения, стимулирующие протекание химических реакций в поверхностных слоях материалов. Применение данных методов для модифицирования поверхности полимерных мембран приводит к изменению целого ряда их свойств –

адсорбционных, транспортных, селективных. Это позволяет существенно расширить области использования мембран.

Одним из современных методов модифицирования мембран является нанесение на их поверхность тонких полимерных покрытий. Такое модифицирование приводит к образованию композиционных мембран, состоящих из пористой подложки – исходной мембраны и осажденного слоя полимера. Наибольший интерес представляет разработка методов создания двухслойных композиционных мембран, в которых один из слоев имеет гидрофильную основу, а второй тонкий слой обладает гидрофобными свойствами. Мембраны подобного образца, наряду с традиционно применяемыми гидрофобными мембранами из поливинилиденфторида, политетрафторэтилена и полипропилена, находят применение в процессах мембранной дистилляции для опреснения морской воды. В публикациях последних лет показано, что использование тонкого гидрофобного слоя в сочетании с толстым гидрофильным подслоем позволяет повысить производительность данного процесса за счет снижения сопротивления массообмену [3, 4].

Для нанесения полимерных покрытий на поверхность материалов используют различные методы. Наибольший интерес представляют методы формирования покрытий из активной газовой фазы. Эта группа методов включает осаждение покрытий в результате протекания реакций полимеризации адсорбированных на поверхности твердых тел низкомолекулярных органических соединений (прекурсоров), активированных под воздействием электронов, ионов или УФ излучения [5], или диспергированных в результате воздействия на мишень (полимер или олигомер) концентрированного потока энергии – электронов, ионов, лазерного излучения [6]. Особенностью второго подхода является одновременное протекание двух основных стадий, а именно, стадии образования летучих продуктов и стадии их активации. Указанные выше методы являются высокотехнологичными и позволяют регулировать структуру и состав осаждаемых слоев. Для получения гидрофобных покрытий используют соединения с низкой поверхностной энергией. К таким материалам в первую очередь относятся соединения на основе кремния и фтора.

Целью настоящей работы является исследование морфологии и смачиваемости наноразмерных полимерных покрытий, осажденных на поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата (ПЭТФ ТМ) путем плазмохимической полимеризации (ПП) органических прекурсоров различной природы, а также методами ВЧ-магнетронного распыления (ВЧ МР) и электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) полимеров в вакууме, и установление преимуществ одного из них для получения высокогидрофобных покрытий на поверхности трековых мембран для применения разработанных композиционных мембран в процессах мембранной дистилляции для опреснения морской воды.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор от 65 нм до 250 нм, изготовленные на основе пленки Лавсан (ГОСТ 24234-80, Россия) толщиной 10,0 мкм. Для получения мембран исходную пленку облучали ускоренными на циклотроне У-400 положительно заряженными ионами криптона с энергией ~3 МэВ/нуклон. Флюенс ионов варьировали от 2×10^8 до 3×10^9 см⁻². Химическое травление облученной ПЭТФ-пленки проводили при температуре 75 °С в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3 моль/л по стандартной методике [7]. До начала травления для увеличения избирательности процесса травления треков облученную пленку подвергали воздействию УФ-излучения с максимальной длиной волны спектра испускания 310–320 нм.

Прекурсорами для модифицирования мембран методом полимеризации в плазме служили гексаметилдисилоксан (ГМДС), гексаметилдисилазан (ГМДСЗ) и 1,1,1,2-тетра-

фторэтан (ТФЭ) производства Aldrich Chemical Co. (USA). Использовали установку, осуществляющую ВЧ-разряд с частотой 13,56 МГц. Осаждение полимеров на поверхности мембран из ГМДС и ГМДСЗ проводили при давлении паров в вакуумной камере 0,7 Па и мощности разряда 100 Вт, а из ТФЭ – при давлении пара 32 Па и мощности разряда 20 Вт. В качестве газа-носителя применяли аргон. Воздействию плазмы подвергалась только одна сторона мембран. Схема установки и процедура обработки мембран в плазме подробно описаны в [8].

Мишенями для нанесения покрытий электронно-лучевым диспергированием полимеров служили порошки политетрафторэтилена (ПТФЭ), плотность которого составляла 2,15 г/см³ (Aldrich), сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) со средней молекулярной массой 5×10^6 г/моль (Foresight Global FZE, UAE), изотактического полипропилена (ПП) со средней молекулярной массой $9,7 \times 10^4$ г/моль и плотностью 0,91 г/см³ (Polypropylyene Co., Japan), полиэтилена высокого давления (ПЭВД) ГОСТ 16337-77 (Россия) и полиметилфенилсилоксана (ПМФС) ТУ 6-02-946-79 (Россия). В качестве источника электронов использовали электронно-лучевую пушку с катодом прямого накала, позволяющую формировать пучки с энергией 0,8–1,6 кэВ и площадью сечения $(5-10) \times 10^{-4}$ м². Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере составляло 4×10^{-3} Па, температура поверхности подложки ~300 К. Схема установки и методика осаждения покрытий методом ЭЛД подробно описаны нами в [9].

Осаждение покрытий на поверхность мембран методом магнетронного распыления полимеров в вакууме проводили при мощности разряда 80 Вт. Мишенями для этой цели служили пластины из СВМПЭ и ПТФЭ толщиной 2,5 см и размером 2,5×3,5 см. В качестве рабочего газа использовали аргон, скорость потока которого составляла 100 см³/мин. Предварительное вакуумирование рабочей камеры проводили до давления $\sim 10^{-2}$ Па, рабочее давление аргона составляло $6,8 \times 10^{-1}$ Па. Схема установки и методика нанесения покрытия методом ВЧ МР подробно описаны в работе [10].

Характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик. Газопроницаемость (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при заданном перепаде давления с помощью поплавкового расходомера. На основании полученных значений, используя формулу Хагена-Пуазейля, рассчитывали эффективный диаметр пор. Смачиваемость поверхности мембран характеризовали значениями краевых углов по воде, измеренными с помощью установки “Easy Drop DSA100” (KRUSS, Germany) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14. Морфологию поверхности мембран изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью прибора NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия). Сканирование проводили в прерывисто-контактном режиме с использованием кремниевых зондов HA FM (Tipsnano, Estonia). Поле сканирования составляло 1×1 мкм² с разрешением 512×512 точек на изображение. Основным определяемым параметром являлась поверхностная шероховатость R_{ms} – среднеквадратичное отклонение профиля поверхности от базовой поверхности, рассчитанная по всем точкам скана. Для того чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, исследовали также сканы меньшей площадью, не содержащие пор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений характеристик исходной ПЭТФ ТМ с диаметром пор 250 нм и композиционных мембран, полученных путем нанесения на ее поверхность покрытий из ПТФЭ методами магнетронного распыления и электронно-лучевого диспергирования исходного полимера в вакууме, приведены в табл. 1. Формирование полимерных покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ на поверхности мембраны с помощью данных методов иллюстрируют рисунки 1 и 2, на которых представлены двумерные микрофотографии поверхностного слоя мембран, полученные методом АСМ. Из представленных данных следует, что по мере увеличения толщины осажденного слоя

полимера происходит более значительное уменьшение диаметра пор на поверхности мембран. Поток воздуха и, как следствие, эффективный диаметр пор композиционных мембран, рассчитываемый из величины газопроницаемости, также уменьшается с увеличением толщины покрытия (табл. 1). Наибольшее уменьшение эффективного диаметра пор происходит при нанесении покрытия методом электронно-лучевого диспергирования. Так, при осаждении покрытия из ПТФЭ толщиной 100 нм, полученным магнетронным распылением, эффективный диаметр пор образующейся композиционной мембраны уменьшается до 240 нм. Осаждение покрытия толщиной 200 нм вызывает уменьшение эффективного диаметра пор до 215 нм. При осаждении покрытия из ПТФЭ толщиной 100 нм электронно-лучевым диспергированием эффективный диаметр пор исходной мембраны уменьшается до 225 нм, а осаждение покрытия ПТФЭ толщиной 300 нм вызывает уменьшение эффективного диаметра пор до 195 нм (табл. 1).

Таблица 1.

Изменение характеристик ПЭТФ ТМ с диаметром пор 250 нм при нанесении покрытий из ПТФЭ различной толщины на ее поверхность

Параметры	Исходная ПЭТФ ТМ	Метод нанесения и толщина покрытия			
		ВЧ МР, 100 нм	ВЧ МР, 200 нм	ЭЛД, 100 нм	ЭЛД, 300 нм
Поток воздуха при $\Delta P = 10^4$ Па, мл/мин·см ²	300	265	185	215	130
Эффективный диаметр пор, нм	250	240	215	225	195
Пористость, %	9,8	9,0	7,3	7,2	6,0
Поверхностная шероховатость, нм (площадь сканирования 1×1 мкм ²)	7,8	6,4	5,0	9,6	16,4
Поверхностная шероховатость, нм (область без пор)	5,4	4,5	4,2	7,9	12,5
Угол смачивания, град	65	111	110	130	150

Вместе с этим, как показали экспериментальные данные, диаметр пор на обратной стороне мембран, остается неизменным. Это свидетельствует о том, что осаждение полимерных покрытий происходит лишь на стороне мембран, подвергнутых модифицированию. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ покрытий методами магнетронного распыления и электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме приводит, таким образом, к формированию композиционных мембран, имеющих асимметричную форму пор – диаметр пор на необработанной стороне мембран не изменяется, а на модифицированной стороне происходит его уменьшение. Аналогичные данные получены нами при исследовании модифицирования трековых мембран методом полимеризации в плазме [8].

Исследование морфологии поверхностного слоя композиционных мембран показывает некоторое различие процессов осаждения покрытий в зависимости от метода модифицирования. При изучении процесса нанесения полимерных покрытий плазмохимическим методом мы наблюдали сглаживание поверхностного слоя исходной мембраны [8]. Величина среднеквадратичного отклонения профиля поверхности, как показали наши исследования, уменьшается. Осаждение на поверхности трековой мембраны покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ методом магнетронного распыления также приводит к сглаживанию структурных неоднородностей поверхностного слоя (рис. 1). Так, если для исходной мембраны с диаметром пор 65 нм величина R_{ms} на участке беспоровой поверхности составляет 5,4 нм, то осаждение покрытия из СВМПЭ толщиной 75 нм (рис. 1а) вызывает уменьшение R_{ms} до 2,8 нм. При увеличении толщины осажденного слоя до 100 нм (рис. 1б) величина поверхностной шероховатости равна 3,5 нм. Формирование на поверхности трековой мембраны покрытий из ПТФЭ толщиной 100 и 200 нм (рис. 1в и 1г) приводит к формированию композиционных мембран,

поверхностная шероховатость которых соответственно равна 4,5 и 4,2 нм, т.е. и в этом случае значение R_{ms} ниже чем у исходной мембраны. Следует отметить, что расчет поверхностной шероховатости по всем точкам скана площадью $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ приводит к несколько большим значениям величины R_{ms} , как для исходной, так и для модифицированных мембран (таблица 1). Обусловлен данный эффект наличием пор на поверхности мембраны. Наблюдаемое уменьшение величины R_{ms} в процессе осаждения на поверхности скана большей площадью также свидетельствует о том, что полимерные покрытия имеют более гладкую поверхность по сравнению с поверхностью исходной мембраной.

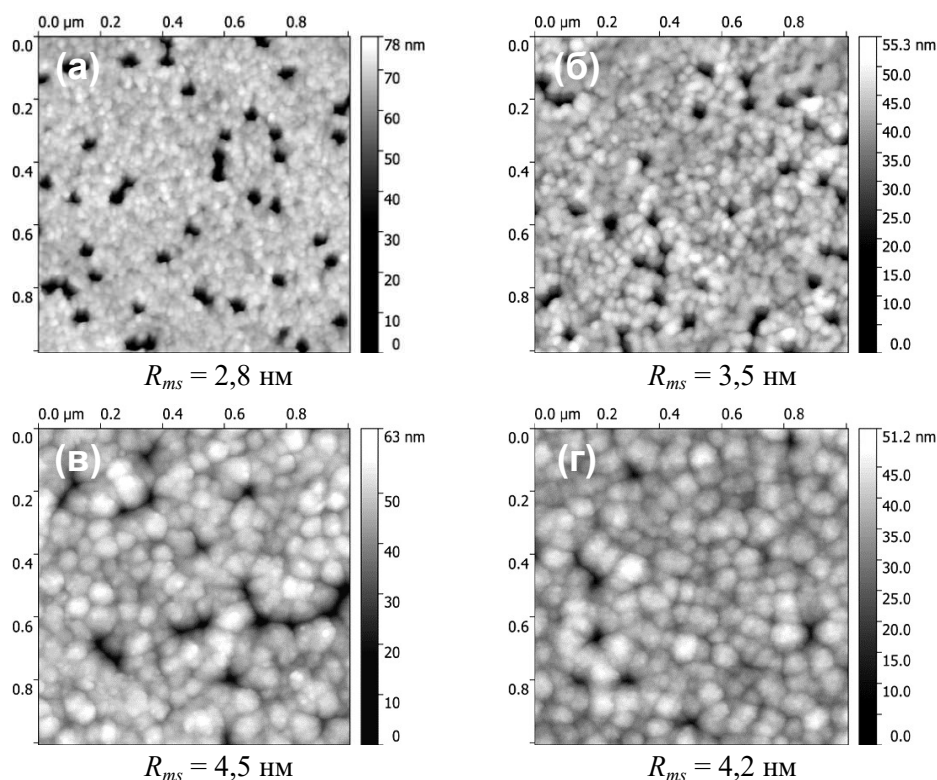


Рис. 1. Изображения поверхности ПЭТФ ТМ с диаметром пор 65 нм (а, б) и с диаметром пор 95 нм (в, г), полученные методом АСМ, после нанесения покрытий из СВМПЭ толщиной 75 (а) и 100 нм (б) и покрытий из ПТФЭ толщиной 100 (в) и 200 нм (г) методом магнетронного распыления исходных полимеров.

Осаждение покрытий методом электронно-лучевого диспергирования полимеров, напротив, вызывает повышение шероховатости при возрастании их толщины (рис. 2). Так, при формировании покрытия из ПТФЭ толщиной 100 нм (рис. 2в) величина R_{ms} на участке беспоровой поверхности составляет 7,9 нм. При увеличении толщины покрытия до 300 нм (рис. 2г) поверхностная шероховатость повышается и становится равной 12,5 нм. Осаждение покрытий из СВМПЭ толщиной 100 и 200 нм (рис. 2а и 2б) приводит к более заметному повышению поверхностной шероховатости. Соответствующие значения R_{ms} равны 9,6 и 16,4 нм. Наблюдаемые различия в морфологии поверхностного слоя композиционных мембран, образующихся в процессе нанесения покрытий на поверхность трековых мембран, могут быть связаны, прежде всего, с размерами осаждающихся полимерных наноструктур. Наноструктуры, образующиеся на поверхности трековых мембран, при диспергировании полимеров под действием электронного пучка, имеют, как правило, существенно большие размеры, чем наноструктуры, формирующиеся при магнетронном распылении полимеров [11].

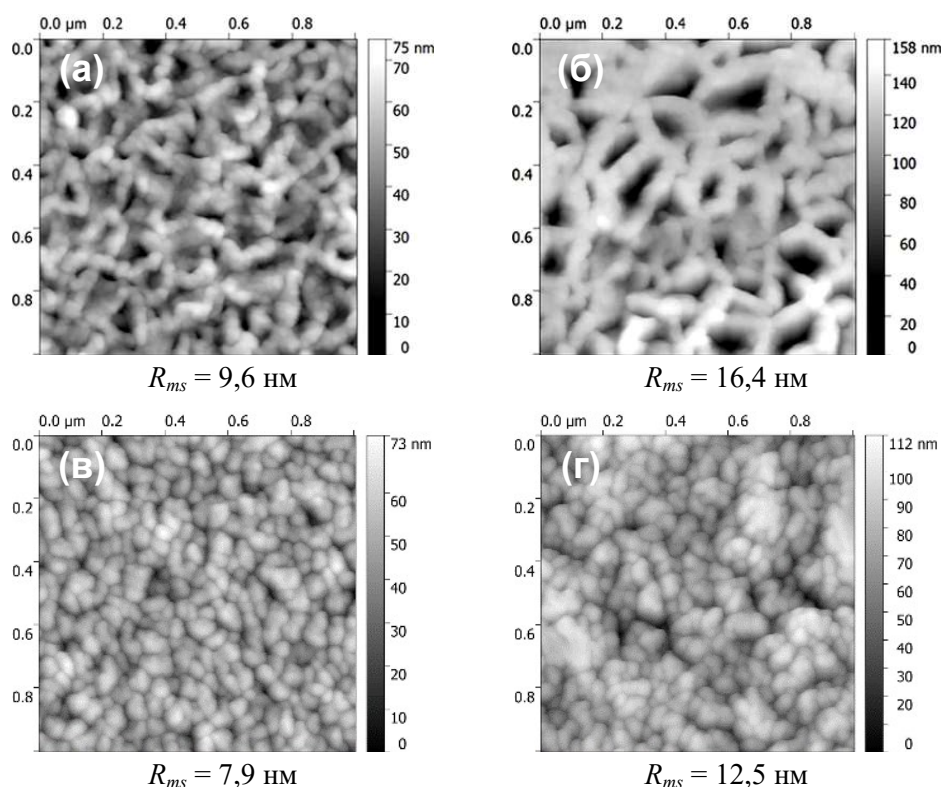


Рис. 2. Изображения поверхности ПЭТФ ТМ с диаметром пор 250 нм, полученные методом АСМ, после нанесения покрытий из СВМПЭ толщиной 100 (а) и 200 нм (б) и покрытий из ПТФЭ толщиной 100 (в) и 300 нм (г) методом электронно-лучевого диспергирования исходных полимеров.

Исследование смачиваемости исходной трековой мембраны и композиционных мембран свидетельствует о некотором различии их поверхностных свойств (рис. 3). Если исходная мембрана характеризуется величиной угла смачивания по воде (Θ), равной 65° , то для ПЭТФ ТМ с покрытием из СВМПЭ толщиной 50 нм, осажденным ВЧ МР исходного полимера, значение Θ составляет 78° . Для мембраны со слоем СВМПЭ толщиной 75 нм $\Theta = 82^\circ$. Увеличение толщины нанесенного слоя полимера до 100 нм приводит к повышению угла смачивания до 94° (рис. 3а). Осаждение слоя полимера, полученного магнетронным распылением ПТФЭ приводит к более заметной гидрофобизации поверхности исходной мембраны. Величина угла смачивания поверхности композиционных мембран в этом случае в среднем составляет 111° . Обусловлено это более низкой поверхностной энергией ПТФЭ в сравнении со СВМПЭ. Так, для ПТФЭ поверхностная энергия составляет $18,3$ мДж/м², а для СВМПЭ эта величина равна $33,0$ мДж/м². Следует заметить, что значения краевых углов для данных покрытий ниже, чем для покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ, полученных методом электронно-лучевого диспергирования (рис. 3б). Например, величина угла смачивания покрытия из СВМПЭ, сформированного под действием электронного пучка, в зависимости от его толщины, увеличивается от 92° до 125° , а для покрытия из ПТФЭ при возрастании его толщины величина Θ увеличивается от 130° до 155° . Такое изменение смачиваемости покрытий, обладающих гидрофобными свойствами, обусловлено ростом шероховатости их поверхностного слоя при увеличении толщины осажденного слоя полимера. Различие в смачиваемости покрытий, формируемых методами ВЧ МР и ЭЛД может быть также вызвано различием в химической структуре полимерных покрытий. Сравнение полученных нами экспериментальных данных по исследованию химической

структуры покрытий, осажденных методами ВЧ-магнетронного распыления и электронно-лучевого диспергирования полимеров, показывает, что покрытия, полученные методом ЭЛД, по химическому составу более близки к исходным полимерам. Кроме того, на поверхности данных покрытий наблюдается значительно меньшая концентрация кислородсодержащих групп, чем на поверхности покрытий, полученных методом ВЧ МР [9, 10].

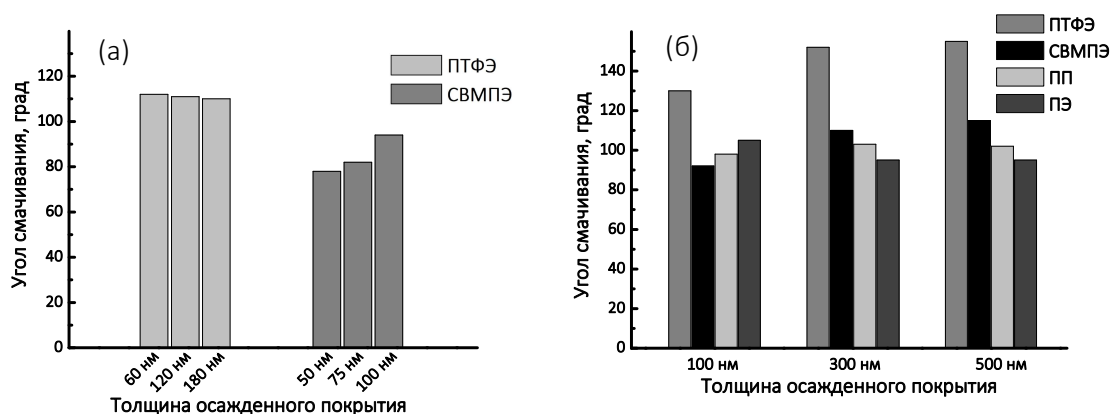


Рис. 3. Изменение угла смачивания покрытий, полученных магнетронным распылением (а) и электронно-лучевым диспергированием (б) полимеров различной природы, при возрастании их толщины.

Использование метода плазмохимической полимеризации с целью получения гидрофобных полимерных покрытий показало, что на их поверхности присутствует значительное количество кислородсодержащих, в том числе карбоксильных групп, образование которых связано с окислением при выносе образцов на воздух, а также с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере [5, 8]. Именно с образованием кислородсодержащих групп в поверхностном слое осажденных полимеров связаны недостаточно высокие значения краевых углов. Угол смачивания поверхности осажденных покрытий при использовании в качестве прекурсоров кремний- и фторорганических соединений, как показали проведенные исследования, не превышает 100° (рис. 4).

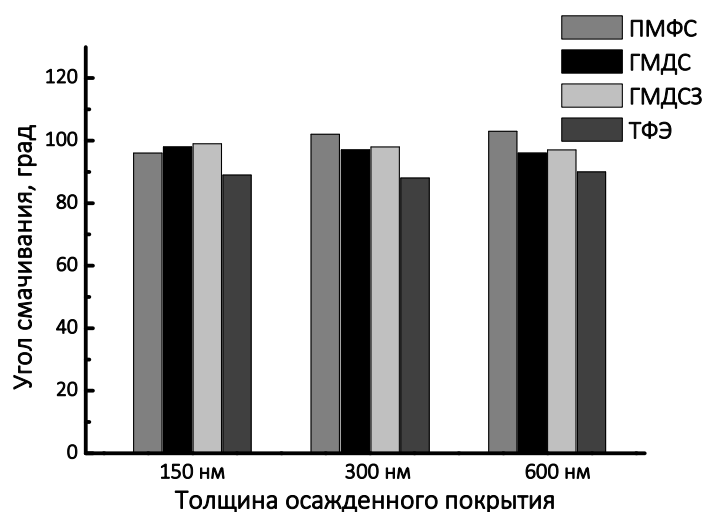


Рис. 4. Изменение угла смачивания покрытий, полученных электронно-лучевым диспергированием ПМФС и плазмохимической полимеризацией прекурсоров различной природы, при возрастании их толщины.

ВЫВОДЫ

Нанесение на поверхность полиэтилентерефталатных трековых мембран покрытий путем полимеризации ГМДС, ГМДСЗ и ТФЭ в плазме, методом ВЧ-магнетронного распыления СВМПЭ и ПТФЭ, а также методом электронно-лучевого диспергирования СВМПЭ, ПТФЭ, ПП, ПЭ и ПМФС, таким образом, приводит к образованию композиционных мембран, состоящих из двух слоев, одним из которых является исходная полиэтилентерефталатная трековая мембрана, характеризующаяся средним уровнем гидрофильности. Второй слой имеет гидрофобную природу. Угол смачивания этого слоя, в зависимости от его толщины, изменяется.

Проведение сравнительного исследования поверхностных свойств полимерных покрытий, осажденных использованными нами методами, показывает: наилучшие характеристики имеют покрытия из СВМПЭ и ПТФЭ, сформированные под воздействием электронного пучка на исходные полимеры. Покрытия такого образца обладают высокогидрофобными свойствами, химическая структура которых максимально приближена к структуре исходных полимеров. Композиционные мембраны подобного типа могут быть применены в процессах мембранной дистилляции для опреснения морской воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров. М.: МГУП, 2008. 474 с.
2. Modification of Polymer Properties. / Ed. by Jasso-Gastinel C.F., Kenny J.M. Oxford (UK): William Andrew. 2016. 232 p.
3. Eykens L., DeSitter K., Dotremont C., Pinoy L., Van der Bruggen B. Coating techniques for membrane distillation: An experimental assessment. // Sep. Purif. Technol. 2018. Vol.193. P. 38–48.
4. Kravets L.I., Yarmolenko M.A., Yablokov M.Yu., Gainutdinov R.V., Altynov V.A., Lizunov N.E. Fabrication of composite membranes for water desalination by electron-beam deposition of a polytetrafluoroethylene-like coating on the surface of track-etched membrane. // High Temp. Mater. Proc. 2020. Vol. 24. P. 239–260.
5. Kravets L.I., Gilman A.B., Dinescu G. Modification of polymer membrane properties by low-temperature plasma. // Rus. J. Gener. Chem. 2015. Vol. 85. P. 1284–1301.
6. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Лучников П.А., Рогачев А.В., Джанг Сянь Хун. Микро- и нанокomпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы. / Под ред. А.В. Рогачева. 2016. Москва: Радиотехника. 424 с.
7. Apel P.Yu., Dmitriev S.N. Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams. // Adv. Natur. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2011. Vol. 2. № 013002.
8. 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.
9. 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.
10. Satulu V., Mitu B., Pandeale A.M., Voicu S.I., Kravets L., Dinescu G. Composite polyethylene terephthalate track membranes with thin teflon-like layers: preparation and surface properties. // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 476. P. 452–459.
11. 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.