

Литература

1. Шпак А.П., Коржик В.Н., Куницкий Ю.А., Шматко О.А. Материалы с нано- и квазикристаллической структурой.- Киев: Курдюмов институт металлофизики НАНУ.2004.- 110 с.
2. Gilmer G. H., Farrell H. H. Grain-boundary diffusion in thin films. II. Multiple grain boundaries and surface diffusion // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 4373—4380.
3. Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э. Объёмная деформация при одномерной диффузии в силовом поле // Молекулярная биология, химия и физика неравновесных систем.— Иваново: Изд. центр «Юнона», 2002.— С. 134—137.
4. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твёрдых телах.— М.: "Металлургия", 1974.
5. Shpilevsky E.M., Zhdanok S.A., Schur D.V. Containing carbon nanoparticles materials in hydrogen energy. Hydrogen Carbon Nanomaterials in clean Energy Hydrogen Systems- II. Dordrecht: SpringerScience, 2011. PP. 23-39.
6. Шпилевский Э.М. Особенности массопереноса в наноматериалах. //Сборник тезисов докладов V Украинской научной конференции по физике полупроводников. (Ужгород 9-15 октября 2011) Ужгород: ИФП НАН Украины. 2011. С. 117-118.

Осаждение на поверхности трековых мембран двухслойных супергидрофобных покрытий методом электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме

*Л.И. Кравец, *М.А. Ярмоленко, *А.А. Рогачев, **Р.В. Гайнутдинов, Н.Е. Лизунов*
Дубна, Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций
им. Г.Н. Флерова, ул. Жолио-Кюри, 6
**Гомель, Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, ул. Советская, 104*
***Москва, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и*
фотоника» РАН, Ленинский пр., 59, E-mail: kravets@jinr.ru

В работе рассмотрена возможность формирования двухслойного супергидрофобного покрытия на пористой подложке путем электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме. В качестве пористой подложки использовалась полиэтилентерефталатная трековая мембрана с диаметром пор 250 нм. Для образования первого слоя на поверхности мембраны, обладающего гидрофобными свойствами, в качестве мишени использовали сверхвысокомолекулярный полиэтилен, а для формирования второго супергидрофобного слоя в качестве материала мишени применяли политетрафторэтилен.

Deposition onto a track-etched membrane surface of double-layer superhydrophobic coatings via electron-beam dispersion of the polymers in vacuum. L.I.Kravets, M.A.Yarmolenko, A.A.Rogachev, R.V.Gainutdinov, N.E.Lizunov. The present paper describes the possibility of double-layer superhydrophobic coatings formation onto a porous substrate via the electron-beam dispersion of the polymers in vacuum. A poly(ethylene terephthalate) track-etched membrane with a pore diameter of 250 nm was used as a porous substrate. The ultra-high molecular weight polyethylene was used for deposition as a target material to form the first hydrophobic layer on the membrane surface and polytetrafluoroethylene was used for deposition as a target to form the second superhydrophobic layer.

В настоящее время наиболее перспективным методом мембранного разделения является мембранная дистилляция (МД) [1, 2]. По сравнению с баромембранными методами (обратный осмос, ультра- и микрофльтрация) МД имеет важные преимущества, заключающиеся, в первую очередь, в возможности концентрирования многих нелетучих органических и неорганических веществ до концентраций, практически близких к пределу их растворимости. Кроме того,

рабочие температуры в процессе МД значительно ниже, чем в других процессах, так как в этом случае нет необходимости нагревать смесь до температуры кипения. Обычно температура разделяемой смеси находится в диапазоне от 60 до 90° С. Этот факт позволяет использовать альтернативные источники энергии, что делает процесс МД более экономически выгодным. Потенциальные области применения МД: обессоливание морской воды, концентрирование водных растворов солей, щелочей и кислот до высокой концентрации, концентрирование органических соединений из их водных растворов, получение особо чистой воды и пр.

Основным параметром мембран, применяемых для МД является гидрофобность материала, из которого они изготовлены. В публикациях последних лет показано, что наряду с традиционно применяемыми для МД гидрофобными мембранами из полипропилена (ПП), поливинилиденфторида (ПВДФ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ), перспективно применение двухслойных полимерных мембран, в которых один из слоев (как правило, более толстый) имеет гидрофильную пористую основу, а второй микропористый слой (тонкий) обладает гидрофобными или супергидрофобными свойствами [3-5]. Использование более тонкого гидрофобного слоя в сочетании с толстым гидрофильным подслоем позволяет увеличить поток через мембрану за счет снижения сопротивления массообмену.

Существуют различные методы нанесения тонких пленок полимера на поверхность изделий [6], однако, наибольший интерес представляет формирование покрытий из активной газовой фазы путем диспергирования полимеров в результате энергетического воздействия, такого как лазерное излучение, плазма ВЧ-разряда или пучок ускоренных электронов. Указанные методы являются высоко технологичными и позволяют регулировать структуру и состав осаждаемых слоев.

В данной работе рассмотрен способ формирования двухслойного супергидрофобного покрытия на поверхности пористой подложки с помощью метода электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме. В качестве пористой подложки использовали полиэтилентерефталатную трековую мембрану (ПЭТФ ТМ) с эффективным диаметром пор 250 нм. Для получения мембраны полимерную пленку (Лавсан, Россия) толщиной 10.0 мкм облучали ускоренными на циклотроне ионами криптона (энергия ~3 МэВ/нуклон). Флюенс ионов составлял $2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Химическое травление облученной пленки для получения сквозных пор проводили при температуре 75°С в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3 моль/л.

Формирование покрытия на поверхности мембраны проводили с помощью осаждения из активной газовой фазы методом электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) полимеров в вакууме. В качестве источника электронов использовали электронно-лучевую пушку с катодом прямого накала, позволяющую формировать пучки с энергией частиц 0.8–1.6 кэВ. Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере составляло 4×10^{-3} Па, температура поверхности подложки ~300 К. Сверхвыс окомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) со средней молекулярной массой 5×10^6 г/моль и плотностью 0.93 г/см³ (Foresight Global FZE) был использован в качестве мишени для формирования первого слоя покрытия на поверхности мембраны. Для осаждения второго слоя покрытия в качестве мишени применяли политетрафторэтилен (ПТФЭ), плотность которого составляла 2.15 г/см³ (Aldrich). Двухслойные покрытия формировались в одном технологическом цикле без разгерметизации вакуумной камеры. Мишени автоматически перемещались в зону влияния электронного пучка. Контроль толщины осаждаемых покрытий осуществляли с помощью кварцевого измерителя толщины. Схема установки и методика обработки подробно описаны в [7].

Топографию поверхности мембран изучали с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima (NT-MDT, Russia). Сканирование проводили в бесконтактном режиме с использованием кремниевго зонда HA_NC (Tipsnano, Estonia). Основным определяемым параметром являлась шероховатость поверхности – среднеквадратичное отклонение профиля поверхности от базовой линии (R_{ms}), рассчитанное по всем точкам скана площадью $5 \times 5 \text{ мкм}^2$. Исследование микроструктуры образцов, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения “НИТАСН” SU-8020 (Japan). Перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота. Смачиваемость поверхности мембран характеризовали значениями углов смачивания по воде, измеренными с помощью установки “Easy Drop DSA100” (KRUSS, Германия).

Структурные характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик, подробно описанных в [8].

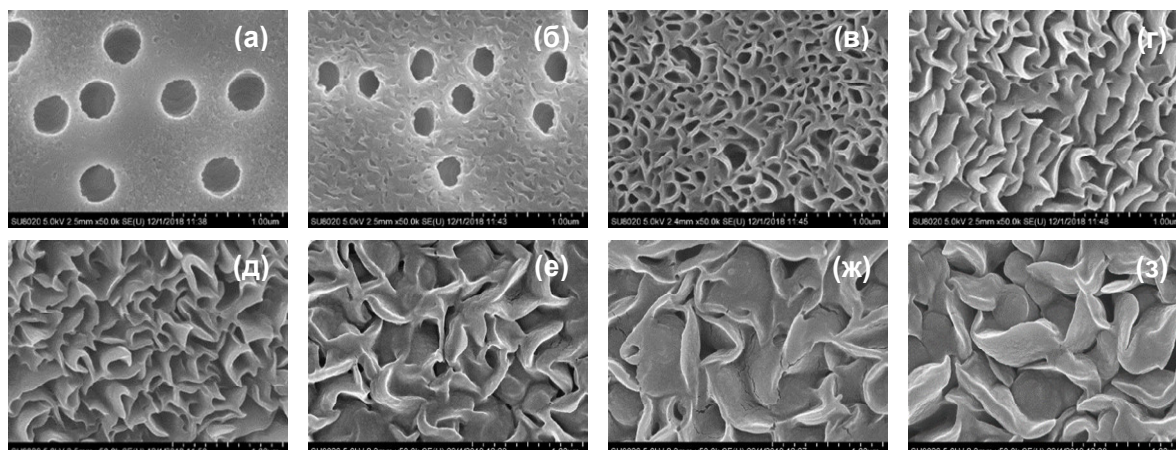


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран со слоем СВМПЭ толщиной 100 (б), 200 (в), 300 (г), 500 (д), 700 (е), 900 (ж) и 1200 нм (з)

Исследование процесса осаждения СВМПЭ покрытия на поверхности ПЭТФ ТМ показывает, что по мере увеличения толщины нанесенного слоя полимера диаметр пор на поверхности мембран уменьшается (рис. 1). Электронно-микроскопическое исследование поверхности образующихся композиционных мембран (КМ) показывает, что для мембраны с осажденным слоем СВМПЭ толщиной 100 нм (рис. 1б) наблюдается незначительное уменьшение диаметра пор на поверхности. Поверхность осажденного слоя полимера имеет слабо выраженную шероховатость. По мере увеличения толщины слоя СВМПЭ происходит уменьшение диаметра пор на поверхности КМ, свидетельствующее о том, что диаметр пор в осажденном слое полимера меньше диаметра пор исходной ПЭТФ ТМ. Так, для мембраны с толщиной слоя 200 нм (рис. 1в) уменьшение диаметра пор более существенно. Осажденный слой полимера при этом приобретает сетчатую форму и становится более шероховатым. При увеличении толщины нанесенного слоя на поверхности мембраны образуются упорядоченные морфологические наноструктуры, размеры которых возрастают с ростом толщины покрытия (рис. 1г-з). Из данных электронной микроскопии также следует, что диаметр пор на обратной стороне КМ остается неизменным. Это свидетельствует о том, что осаждение полимера происходит лишь на модифицированной поверхности мембраны. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя СВМПЭ методом ЭЛД приводит, таким образом, к формированию КМ, имеющих асимметричную (коническую) форму пор – диаметр пор на необработанной стороне мембраны не изменяется, а на модифицированной стороне происходит его уменьшение. Этот результат коррелирует с данными, полученными нами при исследовании модифицирования ПЭТФ ТМ методом полимеризации в плазме [8].

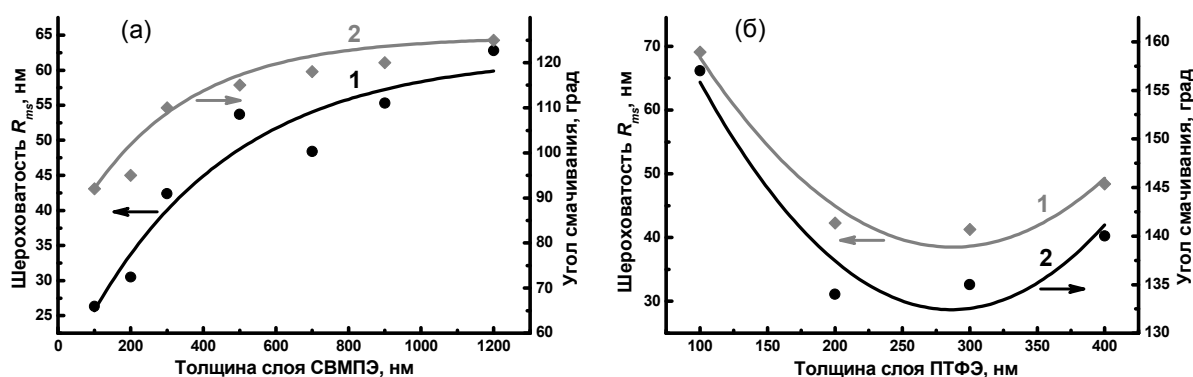


Рис. 2. Изменение шероховатости поверхности (1) и угла смачивания (2) осажденного слоя полимера в зависимости от его толщины: а – слой СВМПЭ, б – слой ПТФЭ

Исследование топографии поверхности модифицированных мембран с помощью АСМ подтверждает вывод о том, что в процессе осаждения покрытия на поверхности ПЭТФ ТМ происходит развитие ее шероховатости. Так, для исходной мембраны среднеквадратичное отклонение профиля поверхности R_{ms} , рассчитанное по всем точкам скана площадью $5 \times 5 \text{ мкм}^2$, равно 58.9 нм. Относительно высокое значение этой величины обусловлено как наличием пор на мембранной поверхности, так и способом изготовления трековой мембраны, включающем химическое травление. Наличие пор оказывает более заметное влияние на величину шероховатости. На это указывает определение таких параметров, как средняя высота пика шероховатости R_{pm} и средняя глубина впадины шероховатости R_{vm} профиля поверхности. Оценка данных параметров для исходной мембраны приводит к следующим результатам. Величина R_{vm} составляет 52.1 нм, в то время как значение $R_{pm} = 30.8 \text{ нм}$, что значительно ниже. Чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, для исследований были обработаны сканы меньшей площадью ($1 \times 1 \text{ мкм}^2$), не содержащие пор. Для исходной ПЭТФ ТМ величина R_{ms} в этом случае составляет 7.8 нм, что на порядок меньше при выборе поля сканирования большей величины.

Осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ пленки СВМПЭ толщиной 100 нм для типичной площади сканирования $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ наблюдается сглаживание поверхности – шероховатость поверхности образующейся КМ уменьшается. Данный результат объясняется формированием слоя полимера в каналах пор на некоторой глубине от входа и перекрытием пор на поверхности мембраны. Однако, при выборе меньшей площади сканирования $R_{ms} = 10.6 \text{ нм}$, что несколько выше, чем у исходной мембраны. Это указывает на развитие шероховатости поверхностного слоя при нанесении слоя СВМПЭ. Увеличение толщины покрытия приводит к росту поверхностной шероховатости. Величина R_{ms} для модифицированных образцов мембран, рассчитанная по всем точкам скана площадью $5 \times 5 \text{ мкм}^2$, заметно возрастает (рис. 2а, кривая 1). Аналогичная зависимость наблюдается на поверхности мембран, не содержащей пор, при выборе площади сканирования меньшего размера. Возрастание величины R_{ms} на беспоровой поверхности в процессе осаждения свидетельствует о том, что пленка СВМПЭ имеет более развитую поверхность по сравнению с поверхностью исходной трековой мембраны и величина ее шероховатости существенно зависит от продолжительности процесса осаждения.

Исследование смачиваемости КМ показывает, что при осаждении пленки СВМПЭ на поверхности ПЭТФ ТМ происходит существенная гидрофобизация. Если исходная мембрана характеризуется величиной угла смачивания по воде (Θ), равной 65° , то для ПЭТФ ТМ со слоем полимера толщиной 100 нм значение Θ составляет 92° . Для мембраны со слоем СВМПЭ толщиной 200 нм $\Theta = 95^\circ$. Увеличение толщины нанесенного слоя полимера до 300 нм приводит к повышению угла смачивания до 110° , а при осаждении полимерной пленки толщиной 500 нм величина Θ возрастает до 115° . Такое изменение смачиваемости поверхности осажденного слоя СВМПЭ, обладающим гидрофобными свойствами, обусловлено развитием его шероховатости [9]. Дальнейшее увеличение толщины осажденного слоя СВМПЭ приводит к росту поверхностной шероховатости. Это вызывает повышение угла смачивания (рис. 2а, кривая 2). Так, например, при толщине покрытия 1200 нм величина поверхностной шероховатости равна 62.8 нм. Угол смачивания такой поверхности равен 125° . Морфологическая структура поверхности подобных покрытий становится более развитой. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя СВМПЭ методом ЭЛД, 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. Угол смачивания этого слоя в зависимости от его толщины изменяется от 92° до 125° .

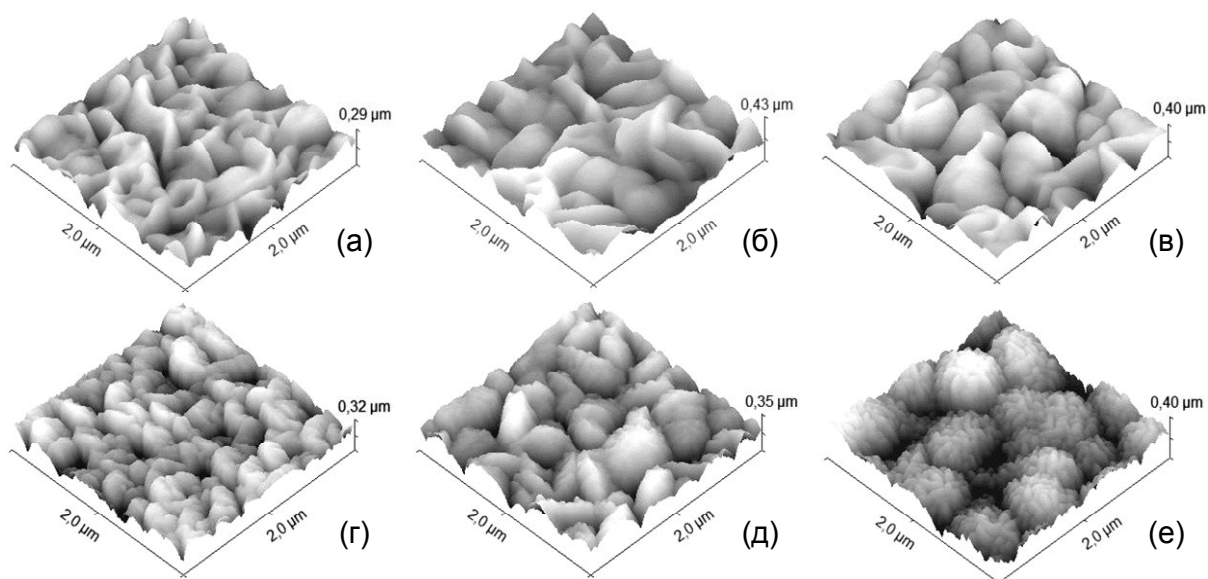


Рис. 3. АСМ трехмерного изображения поверхности ПЭТФ ТМ после нанесения первого слоя СВМПЭ толщиной 700 (а), 900 (б), 1200 нм (в); те же мембраны после нанесения второго слоя ПТФЭ толщиной 100 нм (г-е)

Осаждения на поверхности ПЭТФ ТМ слоя СВМПЭ методом ЭЛД толщиной более 1200 нм, как показывают наши экспериментальные данные, не приводит к росту величины поверхностной шероховатости, а, следовательно, и к повышению угла смачивания. В тоже время известно, что ПТФЭ обладает более низкой поверхностной энергией, в сравнении со СВМПЭ. Так, для ПТФЭ поверхностная энергия составляет 18.3 мДж/м^2 , а для СВМПЭ эта величина равна 33.0 мДж/м^2 . В этой связи для получения супергидрофобного слоя полимера на поверхности трековых мембран нами применена методика формирования двухслойного покрытия. На первом этапе для образования покрытия с морфологически развитой структурой на поверхности мембраны с помощью метода ЭЛД осаждали слой СВМПЭ. Этот слой, в зависимости от его толщины, обладал гидрофобными или высокогидрофобными свойствами. На втором этапе для формирования супергидрофобного покрытия на поверхности слоя СВМПЭ осаждали тонкую пленку ПТФЭ. Осаждение на поверхности КМ второго слоя толщиной 100 нм, полученным методом электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ, приводит к образованию супергидрофобного покрытия (рис. 2б, кривая 2). Значения углов смачивания для этого типа КМ, как показывают наши экспериментальные данные, в зависимости от общей толщины двухслойного покрытия изменяются от 150° до 160° . Формирование на поверхности мембран супергидрофобного покрытия объясняется более низкой поверхностной энергией пленки из фторопласта, а также более значительным развитием шероховатости ее поверхности (рис. 3г-е) в сравнении с покрытием из СВМПЭ (рис. 3а-в). Кроме того, в этом случае мы наблюдаем образование полимера с иерархической структурой, наиболее выраженной для покрытия, полученного электронно-лучевым диспергированием полимеров с общей толщиной 1300 нм: слой СВМПЭ толщиной 1200 нм и слой ПТФЭ толщиной 100 нм (рис. 3е). Для покрытия с общей толщиной 1000 нм: СВМПЭ толщиной 900 нм и слой ПТФЭ толщиной 100 нм (рис. 3д), иерархическая структура слабо выражена. Мы не наблюдаем формирования полимера с иерархической структурой для покрытия с общей толщиной 800 нм: СВМПЭ толщиной 700 нм и слой ПТФЭ толщиной 100 нм (рис. 3г).

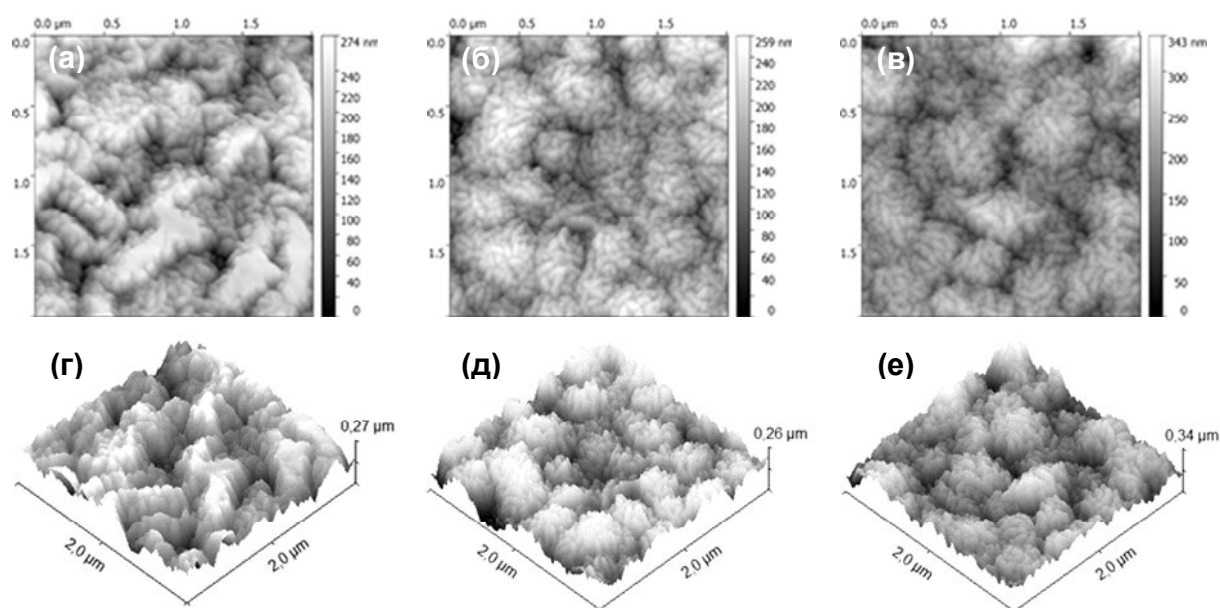


Рис. 4. АСМ двухмерного (а-в) и трехмерного (г-е) изображения поверхности ПЭТФ ТМ после нанесения двухслойного покрытия: первого слоя СВМПЭ толщиной 1200 нм и второго слоя ПТФЭ толщиной 200 (а, г), 300 (б, д), 400 нм (в, е)

Увеличение толщины слоя ПТФЭ до 400 нм, осаждаемого на поверхности покрытия СВМПЭ толщиной 1200 нм (рис. 4) также приводит к образованию полимеров с иерархической структурой. Однако, в этом случае сформированные на поверхности ПЭТФ ТМ полимеры не обладают супергидрофобными свойствами. Значения углов смачивания для композиционных мембран этого типа, в зависимости от общей толщины двухслойного покрытия, изменяются от 134° до 140° (рис. 2б, кривая 2). Понижение величины угла смачивания объясняется уменьшением шероховатости поверхностного слоя за счет сглаживания микрорельефа поверхности (рис. 2б, кривая 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 частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-08-00812).

Литература

1. Брык М.Т., Нигматулин Р.Р. Мембранная дистилляция. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1114-1129.
2. Alklaibi A.M., Lior N. Membrane-distillation desalination: status and potential. // Desalination. 2004. Vol. 171. P. 111-131.
3. Qtaishat M., Khayet M., Matsuura, T. Guidelines for preparation of higher flux hydrophobic/hydrophilic composite membranes for membrane distillation. // J. Membr. Sci. 2009. Vol. 329. P. 193-200.
4. Essalhi M., Khayet M. Surface segregation of fluorinated modifying macromolecule for hydrophobic/hydrophilic membrane preparation and application in air gap and direct contact membrane distillation. // J. Membr. Sci. 2012. Vol. 417-418. P. 163-173.
5. Yan H., Lu X., Wu Ch., Sun X., Tang W. Fabrication of a super-hydrophobic polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane using a particle coating process. // J. Membr. Sci. 2017. Vol. 533. P. 130-140.
6. Панфилов Ю.В. Нанесение тонких пленок в вакууме. // Технологии в электронной промышленности. 2007. № 3. С. 76-80.
7. 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 bioactive coatings based on

- phosphate-calcium layers, deposited by a low energy electron beam. // Surf. Coat. Technol. 2019. Vol. 359. P. 6-15.
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. Quere D. Wetting and roughness. // Ann. Rev. Mater. Res. 2008. Vol. 38. P. 71-99.

Исследование химического состава и структуры наноразмерных пленок политетрафторэтилена, осажденных на поверхности трековых мембран в вакууме

*Л.И. Кравец, В.А. Алтынов, *А.Б. Гильман, *М.Ю. Яблоков,
**V. Satulu, **B. Mitu, **G. Dinescu*

*Дубна, Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций
им. Г.Н. Флерова, ул. Жолио-Кюри, 6*

**Москва, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, ул. Профсоюзная, 70*

***Bucharest, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics,
Atomistilor Str., 111
E-mail: kravets@jinr.ru*

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована химическая структура наноразмерных пленок политетрафторэтилена, осажденных на поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата путем высокочастотного магнетронного распыления и электронно-лучевого диспергирования полимера в вакууме.

Investigation of the chemical composition of the nanoscale polytetrafluoroethylene-like films deposited onto the surface of the track-etched membranes in vacuum. L.I.Kravets, V.A.Altynov, A.B.Gilman, M.Yu.Yablokov, V.Satulu, B.Mitu, G.Dinescu. The chemical structure of nanoscale polytetrafluoroethylene-like films deposited onto the surface of poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes via RF-magnetron and electron-beam sputtering of the polymer in vacuum has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy.

В настоящее время для модифицирования свойств полимерных пленок, мембран, волокон и т. п. используют нанесение на поверхность тонких, в том числе наноразмерных, слоев полимеров иной химической природы. Такое модифицирование позволяет изменять поверхностные свойства материалов (гидрофильность или гидрофобность), а также адгезионные характеристики. Для осаждения применяют современные технологические и экологически чистые методы, такие как полимеризация органических прекурсоров в низкотемпературной плазме, магнетронное распыление и электронно-лучевое диспергирование полимеров в вакууме. Для изучения химического состава и структуры наноразмерных слоев полимеров, осажденных этими методами, наиболее информативным является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [1]. 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 уверенно разделять электронные пики в пределах 1 эВ. Это 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 (КМ), образующихся при осаждении на поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата (ПЭТФ ТМ) наноразмерных пленок полимера,