

СЕКЦИЯ 3 НАНОТЕХНОЛОГИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ

МОРФОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ОСАЖДЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН В ВАКУУМЕ

MORPHOLOGY AND CHEMICAL STRUCTURE OF THE ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE COATINGS DEPOSITED ONTO THE TRACK-ETCHED MEMBRANE SURFACE IN VACUUM

Л.И.Кравец¹, (ORCID:0000-0001-8468-4259), **В.А.Алтынов¹**, **Р.В.Гайнутдинов²**, **Н.Е.Лизунов¹**, **V.Satulu³**, **B.Mitu³**, **G.Dinescu³**, / kravets@jinr.ru

L.I.Kravets, (ORCID:0000-0001-8468-4259), **V.A.Altynov**, **R.V.Gainutdinov**, **N.E.Lizunov**, **V.Satulu**, **B.Mitu**, **G.Dinescu**

¹Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Московская обл.

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва.

³National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Bucharest, Romania

В работе проведено исследование морфологии и химической структуры наноразмерных покрытий, осажденных на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны с помощью метода высокочастотного магнетронного распыления сверхвысокомолекулярного полиэтилена в вакууме. Показано, что нанесение данных покрытий приводит к гидрофобизации и сглаживанию структурных неоднородностей поверхностного слоя исходной мембраны.

The morphology and chemical structure of nanoscale coatings deposited onto the poly(ethylene terephthalate) track-etched membrane surface by means of radio frequency magnetron sputtering of ultra-high molecular weight polyethylene in vacuum have been investigated. It is shown that the application of the studied coatings leads to hydrophobization and smoothing of structural inhomogeneity of the surface layer of the initial membrane.

Ключевые слова: *трековая мембрана, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, наноразмерные покрытия*

Key words: *track membrane, ultra-high molecular weight polyethylene, nanoscale coatings*

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой интерес представляет разработка методов создания двухслойных композиционных мембран (ДКМ), в которых один из слоев имеет высокопористую гидрофильную основу, а второй тонкий микропористый слой обладает гидрофобными свойствами. Мембраны подобного образца находят применение в процессах мембранной дистилляции для опреснения морской воды. Один из методов создания ДКМ заключается в осаждении на пористую подложку, в качестве которой могут быть применены полимерные мембраны, слоя полимера, синтезированного в плазме [1]. Использование плазмы имеет большие преимущества: позволяет регулировать толщину осажденного слоя полимера, обеспечивает его высокую адгезию, характеризуется малым временем проведения процесса и возможностью применения в качестве прекурсоров широкого круга органических и элементарноорганических соединений. Применение этого

метода в случае полимеризации органических соединений, содержащих функциональные группы, позволило получить на поверхности мембран полимерные покрытия гидрофильной природы. Попытка использовать метод плазмохимической полимеризации с целью получения гидрофобного полимерного покрытия на поверхности мембран не приводит к положительным результатам. Проведенные исследования показали, что на поверхности осажденных покрытий при использовании в качестве прекурсоров, не содержащих функциональные группы, таких как ацетилен [2] и 1,1,1,2-тетрафторэтан [3], присутствуют кислородсодержащие, в том числе, карбоксильные функциональные группы, образование которых связано с окислением при выносе образцов на воздух, а также с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере. Именно с образованием кислородсодержащих групп в поверхностном слое осажденных полимеров связаны недостаточно высокие значения углов смачивания. В этой связи поиск новых методов синтеза двухслойных композиционных мембран, в составе которых один из слоев имеет гидрофобную природу, является весьма актуальным.

В данной работе с целью получения двухслойных композиционных мембран, содержащих гидрофобный слой, на одну из сторон пористой подложки, в качестве которой была использована полиэтилентерефталатная трековая мембрана (ПЭТФ ТМ) наносили тонкие покрытия путем высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления (МР) сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в вакууме.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах использовали мембрану с эффективным диаметром пор 65 нм (плотность пор $3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$) толщиной 10,0 мкм, полученную по методике [4]. Покрытия из СВМПЭ на поверхность мембраны наносили осаждением из активной газовой фазы методом ВЧ магнетронного распыления полимера в вакууме. В качестве рабочего газа использовали аргон, скорость потока которого составляла 100 см³/мин. Остаточное давление воздуха в вакуумной камере до начала проведения процесса составляло $\sim 10^{-4}$ мбар, рабочее давление аргона – $6,8 \times 10^{-3}$ мбар. Процесс осаждения проводили при мощности разряда 50 Вт. Скорость нанесения покрытия составляла 50 нм/час. Схема установки и методика осаждения покрытия подробно описаны в [5].

Характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик. Количество полимера, осажденного на мембране, находили гравиметрически по привесу массы образца. Газопроницаемость (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при заданном перепаде давления с помощью поплавкового расходомера. На основании полученных значений, используя формулу Кнудсена [6], рассчитывали эффективный диаметр пор (погрешность $\pm 3\%$). Исследование микроструктуры образцов, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения “НИТАСИ” SU-8020 (Japan). Перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота. Топографию поверхности мембран изучали с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima (NT-MDT, Spectrum Instruments, Russia). Сканирование проводили в прерывисто-контактном режиме с использованием кремниевых зондов HA_FM (Tipsnano, Estonia). Поле сканирования составляло $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ с разрешением 512×512 точек на изображение. Для того чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, исследовали сканы меньшей площадью, не содержащие пор. Основным определяемым параметром являлась поверхностная шероховатость – среднеквадратичное отклонение профиля поверхности от базовой линии (R_{ms}), рассчитанное по всем точкам скана. Спектры РФЭС получали с помощью прибора K-Alpha “Thermo Scientific” (USA), оснащенного полусферическим анализатором. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($AlK\alpha = 1486,6 \text{ эВ}$) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику C1s (284,6 эВ) [7]. Смачиваемость поверхности

мембран характеризовали значениями углов смачивания по деионизованной воде (Θ), измеренными с помощью установки “Easy Drop DSA100” (KRUSS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 (погрешность $\pm 1^\circ$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений характеристик исходной ПЭТФ ТМ и мембран после нанесения покрытий различной толщины методом магнетронного распыления СВМПЭ в вакууме на ее поверхность представлены в таблице 1. Из приведенных данных следует, что осаждение слоя СВМПЭ вызывает прирост массы образца мембраны и уменьшение эффективного диаметра пор мембраны. Уменьшение эффективного диаметра пор ДКМ означает, что диаметр пор в осажденном слое полимера меньше диаметра пор в исходной мембране. Электронно-микроскопическое исследование поверхности модифицированных мембран показывает, что для мембраны с осажденным слоем СВМПЭ толщиной 50 нм (рис. 1б) наблюдается незначительное уменьшение диаметра пор на поверхности. По мере увеличения толщины слоя СВМПЭ происходит более значительное уменьшение диаметра пор на поверхности мембран (рис. 1в, г). Из данных электронной микроскопии также следует, что диаметр пор на обратной стороне ДКМ остается неизменным. Это свидетельствует о том, что осаждение полимера происходит лишь на стороне мембраны, подвергнутой модификации. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя СВМПЭ методом ВЧ МР приводит, таким образом, к формированию ДКМ, имеющих асимметричную 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 [2, 3].

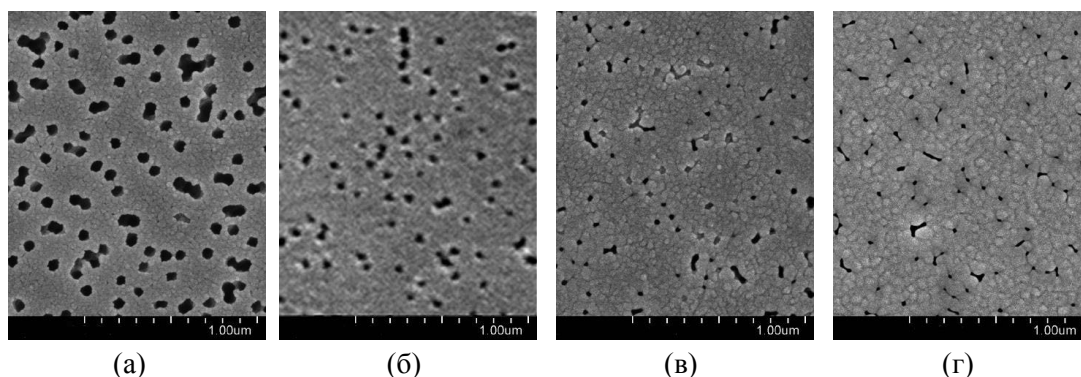


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран с покрытием из СВМПЭ толщиной 50 (б), 75 (в) и 100 нм (г), осажденным ВЧ МР исходного полимера.

Исследование методом АСМ топографии поверхности ТМ с покрытием, осажденным из активной газовой фазы, полученной магнетронным распылением СВМПЭ (рис. 2), показывает, что осаждение пленки полимера на поверхности мембраны приводит к изменению ее шероховатости. Так, для исходной мембраны величина R_{ms} , рассчитанная по всем точкам скана площадью $1 \times 1 \text{ мкм}^2$, равна 23,2 нм (таблица 1). Относительно высокое значение этой величины обусловлено как наличием пор на поверхности мембраны, так и способом изготовления ТМ, включающим химическое травление [4]. 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} средней линии профиля поверхности. Величина R_{vm} для исходной мембраны составляет 129,5 нм, в то время как значение R_{pm} равно 25,8 нм. Чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, были обработаны сканы меньшей площадью, не содержащие пор. Для

исходной ТМ величина R_{ms} в этом случае составляет 5,4 нм, что значительно меньше, чем при выборе поля сканирования большей величины. Осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ покрытия из СВМПЭ приводит к сглаживанию неровностей. Величина R_{ms} модифицированных образцов мембран, рассчитанная по всем точкам скана площадью 1×1 мкм², ниже по сравнению с исходной мембраной (таблица 1). Данный результат объясняется осаждением полимера в каналах пор на некоторой глубине от входа и перекрытием пор на поверхности модифицированных мембран. Уменьшение величины R_{ms} на поверхности без пор в процессе осаждения также свидетельствует о том, что покрытие СВМПЭ имеет более гладкую поверхность по сравнению с поверхностью исходной мембраной.

Таблица 1.

Изменение характеристик ПЭТФ ТМ при нанесении покрытий из СВМПЭ различной толщины на ее поверхность.

Параметры	Исходная мембрана	Толщина осажденного слоя СВМПЭ, нм		
		50	75	100
Увеличение массы образца, %	—	7,4	10,0	11,7
Поток воздуха при $\Delta P = 10^4$ Па, мл/мин см ²	60	50	45	40
Эффективный диаметр пор, нм	65	62	60	57
Угол смачивания, град	65	78	82	94
Поверхностная шероховатость R_{ms} , нм (площадь сканирования 1×1 мкм ²)	23,2	13,8	8,0	5,2
Поверхностная шероховатость R_{ms} , нм (область без пор)	5,4	4,0	2,8	3,5

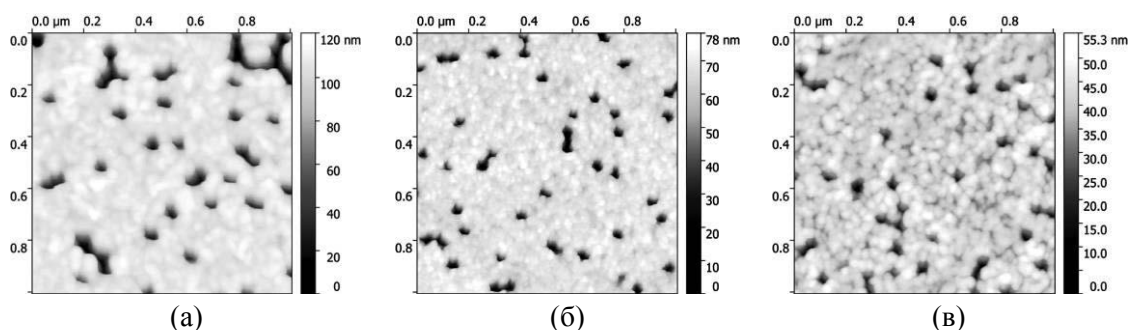


Рис. 2. АСМ изображения поверхности ПЭТФ ТМ после нанесения покрытия из СВМПЭ толщиной 50 (а), 75 (б) и 100 нм (в), полученным ВЧ МР исходного полимера.

Исследование поверхностных свойств композиционных мембран показывает, что осаждение покрытий из СВМПЭ на поверхности ПЭТФ ТМ приводит к гидрофобизации ее поверхностного слоя. Если исходная мембрана характеризуется величиной угла смачивания по воде (Θ), равной 65° , то для ПЭТФ ТМ с покрытием толщиной 50 нм 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° . Следует заметить, что значения краевых углов для данных покрытий ниже, чем для покрытий из СВМПЭ, полученных методом электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) [8]. Подобные изменения, скорее всего, обусловлены различием в химической структуре полимерных покрытий. Для получения информации о химической структуре ДКМ были проведены исследования методом РФЭС.

Таблица 2.

Данные РФЭС по элементному составу покрытий из СВМПЭ различной толщины, осажденных методом ВЧ МР исходного полимера.

Толщина покрытия СВМПЭ, нм	Содержание атомов, ат. %		Соотношение атомов
	C	O	O/C
50	85,8	14,2	$1,65 \times 10^{-1}$
75	88,9	11,1	$1,25 \times 10^{-1}$
100	84,9	15,1	$1,80 \times 10^{-1}$

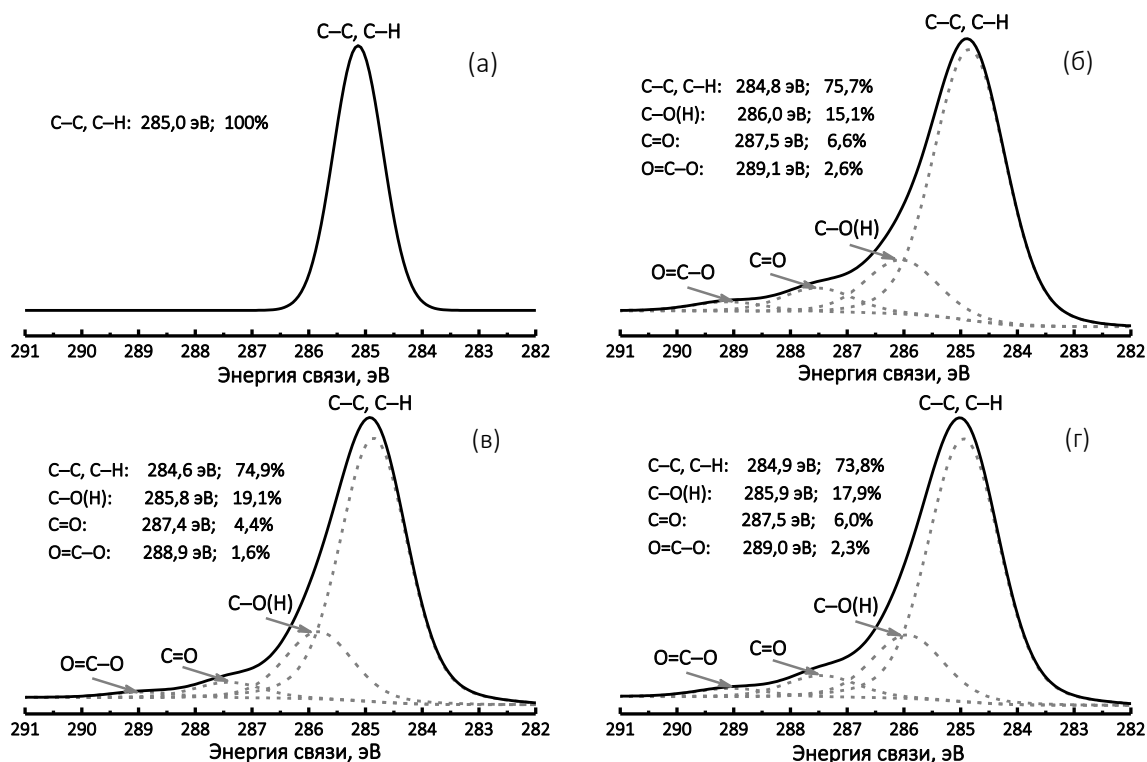


Рис. 3. Спектры РФЭС атомов C1s исходного СВМПЭ (а) и покрытий из СВМПЭ толщиной 50 (б), 75 (в) и 100 нм (г) осажденных методом ВЧ МР.

Анализ спектра поверхностного слоя исходной ПЭТФ ТМ показало присутствие линий, связанных с атомами углерода и кислорода, концентрация которых составляет 74,5% и 25,5%, соответственно [8]. Разложение линии спектра C1s ПЭТФ ТМ на компоненты позволило сделать заключение, что он имеет сложный характер. Наиболее интенсивный компонент с максимумом энергии связи при 284,6 эВ, относительный вклад которого составляет 66,0%, соответствует углероду в составе связей С–С и С–Н. Компоненты с максимумами энергий связи при 286,3 и 288,7 эВ отвечают углероду в составе кислородсодержащих функциональных групп: С–О(Н) с концентрацией 18,3% и О=С–О, концентрация которых составляет 15,7%. Значительная концентрация кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое исходной ПЭТФ ТМ определяет гидрофильность ее поверхности.

Таблица 3.

Распределение атомов углерода по химическому состоянию в спектрах C1s для покрытий из СВМПЭ различной толщины.

Толщина покрытия СВМПЭ, нм	Относительное содержание, %			
	C–C, C–H	C–O(H)	C=O	O=C–O
50	75,7	15,1	6,6	2,6
75	74,9	19,1	4,4	1,6
100	73,8	17,9	6,0	2,3

Исследование методом РФЭС химической структуры покрытий из СВМПЭ, осажденных методом ВЧ МР, показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и кислорода (таблица 2). Детальный анализ спектров атомов C1s покрытий из СВМПЭ свидетельствует о некотором различии электронной структуры и химического состояния углерода в сравнении с исходным полимером. В спектре исходного полимера (рис. 3а), присутствует один интенсивный пик с максимумом энергии связи 285,0 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе связей C–C и C–H. В спектрах покрытий, полученных методом ВЧ МР данного полимера, присутствуют четыре компонента: интенсивный с максимумом энергии связи 285,0 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе связей C–C и C–H, и компоненты меньшей интенсивности: с максимумом энергии связи 286,0 эВ, который соответствует углероду в составе связей C–O; с максимумом энергии связи 287,5 эВ, соответствующий углероду в составе функциональных групп C=O, и с максимумом энергии связи 289,1 эВ, который соответствует углероду в составе групп O=C–O (рис. 3б-г). Эти данные свидетельствуют о появлении на поверхности слоя СВМПЭ кислородсодержащих групп. Отношение числа атомов кислорода к числу атомов углерода в осажденных покрытиях в среднем составляет $1,6 \times 10^{-1}$, что в два раза меньше, чем на поверхности исходной ПЭТФ ТМ, для которой это отношение составляет $3,4 \times 10^{-1}$. Это означает, что концентрация ионогенных функциональных групп, в частности кислородсодержащих групп, на поверхности покрытий из СВМПЭ ниже в сравнении с исходной мембраной. Концентрация кислородсодержащих групп, соответствующих различным химическим состояниям углерода в покрытиях из СВМПЭ различной толщины, как показывают экспериментальные данные, колеблется незначительно (таблица 3).

ВЫВОДЫ

Таким образом, нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ покрытий из СВМПЭ методом ВЧ МР приводит к образованию композиционных мембран, состоящих из двух слоев, одним из которых является исходная трековая мембрана, характеризующаяся средним уровнем гидрофильности. Угол смачивания по воде для этого слоя составляет 65° . Другой нанесенный слой имеет более гидрофобную природу. Угол смачивания его поверхности, в зависимости от толщины, изменяется от 78° до 94° . Данный слой содержит значительную концентрацию кислородсодержащих функциональных групп. Именно поэтому значения краевых углов его поверхностного слоя недостаточно высоки. Сравнение полученных экспериментальных данных с результатами исследования полимерных покрытий из СВМПЭ, осажденных методом электронно-лучевого диспергирования [8], показывает, что полимеры, полученные методом ЭЛД, по химическому составу более близки к исходному полимеру. Для них наблюдается более высокая концентрация химических связей C–C и C–H и значительно меньшие концентрации кислородсодержащих групп по сравнению с полимерами, осажденными методом магнетронного распыления.

Работа выполнена в соответствии с двусторонним договором о проведении совместных научно-исследовательских работ (протокол № 4648-5-17/21) между ОИЯИ (Дубна, Россия) и NILPRP (Bucharest, Romania).

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. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Алтынов В.А., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Получение двухслойных композитных наномембран с асимметрией проводимости. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 4. С. 499–510.
3. 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. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. № 2. С. 126–138.
4. 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.
5. Satulu V., Mitu B., Pandele 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.
6. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999, 514 с.
7. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. Chichester: John Wiley & Sons, 1992. 295 p.
8. 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. № 1. P. 77–96.