

СЕКЦИЯ 3 НАНОТЕХНОЛОГИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ

Осаждение пленок полимера на поверхности полипропиленовой трековой мембраны, полученных полимеризацией гексаметилдисилазана в плазме

*Л.И. Кравец, В.Ф. Загоненко, Н.Е. Лизунов, *V. Satulu, *B. Mitu, *G. Dinescu*
Дубна, ОИЯИ, ул. Жолио-Кюри, 6;
*Bucharest, NILPRP, Atomistilor Str., 111
E-mail: kravets@jinr.ru

Исследованы морфология поверхности и структурные характеристики композитных мембран, образующихся при осаждении на поверхности полипропиленовой трековой мембраны слоя полимера, полученного полимеризацией гексаметилдисилазана в плазме.

Deposition of polymer films on the surface of polypropylene track membrane by plasma polymerization of hexamethyldisilazane. L.I. Kravets, V.F. Zagonenko, N.E. Lizunov, V. Satulu, B. Mitu, G. Dinescu. The morphology of surface and structural characteristics of polypropylene track membranes with a polymer layer obtained by plasma polymerization of hexamethyldisilazane has been studied.

Изучению свойств композитных мембран, в частности, бислойных мембран, особенностью строения которых является наличие двух слоев с различными по химической структуре и свойствам функциональными группами, в последнее время уделяется значительное внимание. Это обусловлено широким распространением таких систем. Так, к бислойным мембранам относятся биологические мембраны, мембраны с модифицированной поверхностью, ионитовые мембраны, состоящие из двух катионитовых или двух анионитовых слоев различной природы, а также биполярные мембраны. Главной отличительной особенностью бислойных мембран является анизотропия их структуры и физико-химических свойств, что приводит к эффектам асимметрии транспортных свойств. Так, в работах [1, 2] наблюдали появление асимметрии проводимости у композитных мембран, образующихся при нанесении на одну из сторон трековых мембран из полиэтилентерефталата (ПЭТФ ТМ) наноразмерных полимерных пленок, синтезированных в плазме пиррола и тиофена. Обработка мембран в плазме указанных соединений приводила к образованию композитных мембран, особенностью строения которых является наличие двух слоев с противоположно заряженными функциональными группами. Если исходная трековая мембрана из ПЭТФ характеризуется присутствием на поверхности катионообменных карбоксильных групп, тогда как в слое, синтезированном путем полимеризации пиррола в плазме, присутствуют анионообменные азотсодержащие группы [1], то в слое, синтезированном на основе тиофена – серосодержащие группы [2]. Именно наличие функциональных групп как на поверхности исходной мембраны, так и на поверхности слоя полимера, осажденного в плазме, определяющих появление электрического заряда на них в растворах электролитов, приводит к появлению асимметрии проводимости.

Вместе с тем, большой интерес представляет разработка методов создания двухслойных композитных мембран, в которых хотя бы один из слоев или оба слоя имеют гидрофобную природу, а также изучение свойств таких систем. В данной работе исследованы свойства двухслойных композитных мембран, полученных нанесением слоя полимера, образующегося в плазме гексаметилдисилазана (ГМДСЗ), на поверхность полипропиленовой трековой мембраны (ПП ТМ), имеющей гидрофобные свойства. Гексаметилдисилазан был выбран в качестве мономера в связи с возможностью получения полимерного покрытия, обладающего гидрофобными свойствами.

В экспериментах использовали ПП ТМ с эффективным диаметром пор 300 нм, полученную на основе ПП-пленки Toyoufan T2372 производства фирмы “Тогау” (Япония) с номинальной толщиной 10.0 мкм. Для получения мембраны ПП-пленку облучали ускоренными на циклотроне ионами ксенона (с энергией ~1 МэВ/нуклон), флюенс ионов составлял 10^8 см⁻². Химическое травление облученной пленки для получения сквозных пор производили при температуре 80° С в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л по методике [3]. Обработку образцов мембран в плазме ГМДСЗ проводили на плазмохимической установке, осуществляющей ВЧ-разряд с частотой 13.56 МГц, при давлении паров мономера 0.7 Па и мощности разряда 100 Вт. В качестве газа носителя использовали аргон. Воздействию плазмы подвергали одну сторону мембран. Время воздействия плазмы варьировали.

Топографию поверхности мембран изучали с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Spectra (NT-MDT, Россия). Сканирование проводили в бесконтактном режиме с использованием кремниевого кантилевера NSG10. Поле сканирования составляло 5×5 мкм² с разрешением в 256×256 линий на изображение. Основным определяемым параметром являлась шероховатость поверхности (среднеквадратичное отклонение профиля поверхности R_{ms}), рассчитываемое по всем точкам скана. Для каждого образца были получены сканы поверхности в пяти различных точках, после чего значение величины R_{ms} усредняли. Определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения “НИТАСНІ” SU-8020 (Япония). Перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота. Структурные характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик, подробно описанных в [1, 2].

Таблица 1. Изменение характеристик ПП ТМ в процессе обработки в плазме

| Параметры | Исходная ПП ТМ | Время обработки в плазме, мин | | | |
|--|----------------|-------------------------------|-----|------|------|
| | | 5 | 10 | 20 | 30 |
| Увеличение массы образца, % | — | 2.5 | 4.4 | 10.0 | 13.5 |
| Толщина осажденного слоя полимера, нм | — | 150 | 300 | 600 | 900 |
| Поток воздуха при $\Delta P = 10^4$ Па, мл/мин·см ² | 280 | 255 | 240 | 195 | 15 |
| Эффективный диаметр пор, нм | 300 | 295 | 290 | 275 | 130 |
| Краевой угол смачивания, град | 120 | 100 | 98 | 97 | 96 |

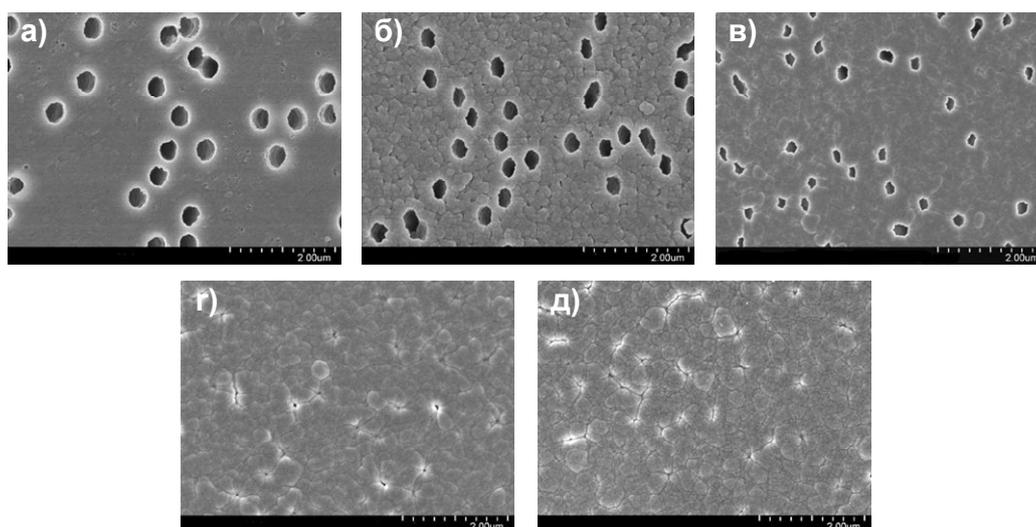


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности исходной ПП ТМ (а) и образцов мембран с осажденным слоем ППГМДСЗ толщиной 150 (б), 300 (в), 600 (г) и 900 нм (д).

Исследование процесса модифицирования ПП ТМ в плазме гексаметилдисилазана показывает, что с ростом времени обработки наблюдается прирост массы образца, связанный с осаждением полимера, полученного полимеризацией ГМДСЗ (ППГМДСЗ). При этом толщина мембраны увеличивается, а эффективный диаметр пор уменьшается (табл. 1). Электронно-микроскопическое исследование модифицированных мембран (рис. 1) показывает, что у мембран с осажденным слоем ППГМДСЗ толщиной 150 нм (время обработки в плазме 5 мин) наблюдается лишь незначительное уменьшение диаметра пор на поверхности. Поры мембран в этом случае открыты (рис. 1б). По мере увеличения толщины слоя ППГМДСЗ происходит уменьшение диаметра пор на поверхности. Так, для мембраны с толщиной осажденного слоя 300 нм (время обработки в плазме 10 мин) уменьшение диаметра пор более существенное (рис. 1в). Однако в обоих случаях уменьшение эффективного диаметра пор композитных мембран сравнительно невелико (табл. 1). Для мембраны, обработанной в течение 20 мин, толщина осажденного слоя полимера равна 600 нм. Исследование сформированной в этом процессе композитной мембраны с помощью электронной микроскопии показывает, что на ее поверхности образуется слой полимера, который практически полностью закрывает поры (рис. 1г). Это вызывает более значительное уменьшение величины газопроницаемости (табл. 1). Дальнейшее увеличение длительности воздействия плазмы до 30 мин приводит к осаждению слоя полимера толщиной 900 нм. Осаждение слоя полимера такой толщины ведет к полному закрытию пор на поверхности мембраны (рис. 1д), газопроницаемость которой уменьшается при этом более чем в 15 раз. Проведенные расчеты показывают, что эффективный диаметр пор в этом случае существенно уменьшается (табл. 1). Это означает, что диаметр пор в осажденном слое полимера намного меньше диаметра пор исходной мембраны и составляет, по-видимому, всего несколько единиц нм. Из данных электронной микроскопии также следует, что диаметр пор на обратной стороне композитных мембран остается неизменным. Это свидетельствует о том, что осаждения полимера на поверхности части канала пор не происходит. Нанесение на поверхность ПП ТМ слоя ППГМДСЗ методом плазмохимической полимеризации приводит, таким образом, к формированию композитных мембран, имеющих асимметричную (коническую) форму пор – диаметр пор на необработанной стороне мембраны не изменяется, а на модифицированной стороне происходит его существенное уменьшение. Этот результат коррелирует с данными, полученными нами при исследовании модифицирования ПЭТФ ТМ методом полимеризации в плазме [1, 2].

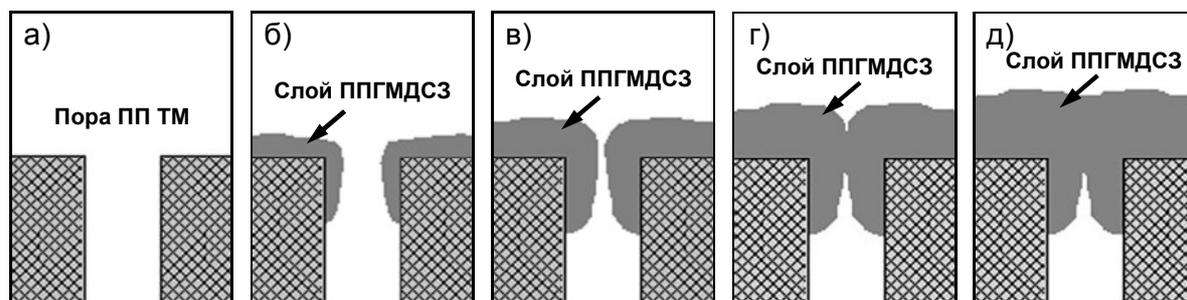


Рис. 2. Схематическое представление пор исходной ПП ТМ (а) и образцов мембран, обработанных в плазме ГМДСЗ в течение 5 (б), 10 (в), 20 (г) и 30 мин (д).

Из данных электронной микроскопии, представленных на рисунке 1, можно видеть, что полимерная пленка, образованная в плазме, увеличиваясь в толщине сравнительно быстро закрывает поры на поверхности исходной мембраны. Однако из этих данных трудно определить, как полимер, образованный в плазме, распределяется внутри пор мембраны. Также трудно определить геометрию пор в слое полимера, осажденного на мембранной поверхности. Мы можем только предполагать, как эти процессы происходят на самом деле. Дальнейшие исследования смогут давать более полную информацию. Здесь же мы бы хотели привести схематическое представление процесса заполнения пор трековой мембраны полимером, образованным полимеризацией ГМДСЗ в плазме. Мы полагаем, что полимер осаждается в каналах пор на некоторой глубине от входа, но это невозможно видеть на электронных микрофотографиях мембран. При обработке в течение короткого времени (5 мин) наблюдается

формирование тонкой пленки полимера на поверхности исходной мембраны и внутренней поверхности пор на некоторой глубине от входа, что приводит к некоторому сужению канала пор у входа (рис. 2б). Увеличение времени обработки (10 мин) ведет к возрастанию толщины пленки на поверхности ПП ТМ и внутри ее пор. Это вызывает дальнейшее уменьшение диаметра пор в осажденном слое полимера (рис. 2в). При более длительном времени обработки (20 мин) толщина слоя ППГМДСЗ на поверхности мембраны возрастает, что, по-видимому, приводит к закрытию каналов пор в осажденном слое полимера (рис. 2г). При дальнейшем увеличении времени обработки (30 мин) происходит сглаживание поверхности осажденного слоя полимера. Поверхность мембраны становится более ровной (рис. 2д).

Исследование топографии поверхности модифицированных мембран с помощью АСМ (рис. 3) подтверждает вывод о том, что в процессе осаждения покрытия на поверхности ПП ТМ происходит сглаживание неровностей ее поверхности. Проведенные исследования показывают, что для исходной мембраны среднеквадратичное отклонение профиля поверхности R_{ms} , рассчитанное по всем точкам скана площадью $5 \times 5 \text{ мкм}^2$, равно 34.7 нм. Относительно высокое значение этой величины обусловлено как наличием пор на мембранной поверхности, так и способом изготовления трековой мембраны, включающем химическое травление в среде сильного окислителя. Причем наличие пор оказывает более заметное влияние на величину шероховатости. На это указывает определение таких параметров, как средней высоты пика шероховатости R_{pm} и средней глубины впадины шероховатости R_{vm} срединной линии профиля поверхности. Оценка данных параметров для исходной мембраны приводит к следующим результатам. Величина средней глубины впадины шероховатости составляет 25.4 нм в то время как значение средней высоты пика равно 18.9 нм, что несколько ниже (рис. 5). Чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, для исследований были обработаны сканы меньшей площади ($1 \times 1 \text{ мкм}^2$), не содержащие пор. Для исходной ПП ТМ величина R_{ms} в этом случае составляет 12.4 нм, что значительно меньше при выборе поля сканирования большей величины.

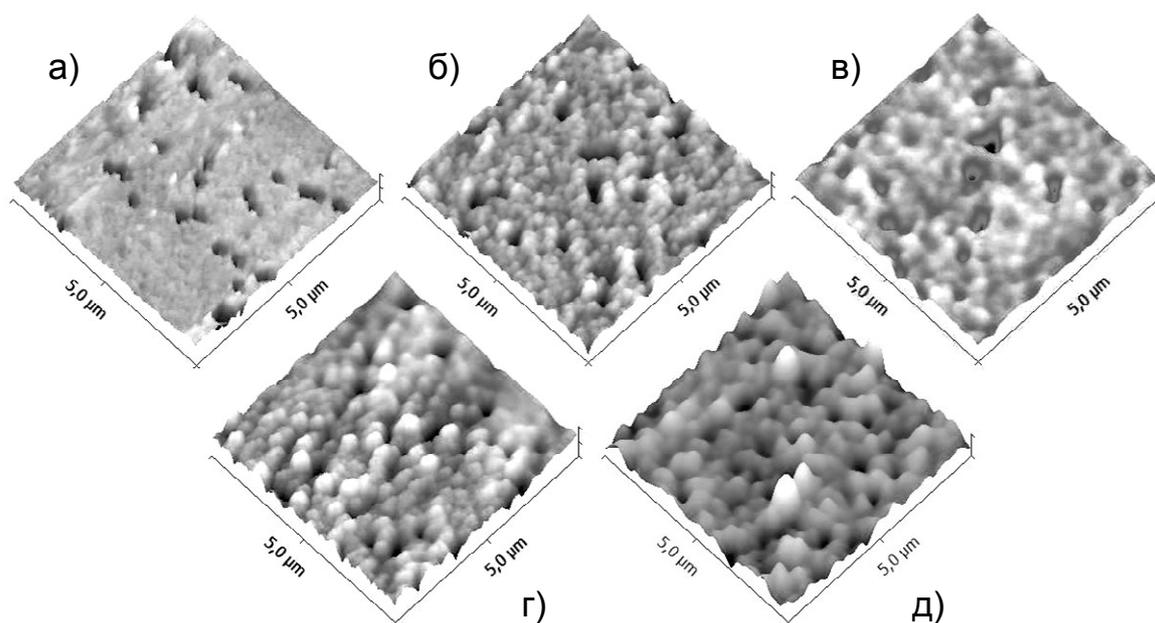


Рис. 3. Трехмерное АСМ-изображение поверхности исходной ПП ТМ (а) и образцов мембран с осажденным слоем ППГМДСЗ толщиной 150 (б), 300 (в), 600 (г) и 900 нм (д).

Осаждение пленки полимера, синтезированного в плазме ГМДСЗ, на поверхности ПП ТМ приводит к изменению ее поверхностной шероховатости. Для типичной площади сканирования $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ величина R_{ms} модифицированных образцов мембран (рис. 3б-д), рассчитанная по всем точкам скана, заметно уменьшается при увеличении времени осаждения (рис. 4, кривая 1). Данный результат объясняется формированием слоя полимера в каналах пор на некоторой глубине от входа и перекрытием пор на поверхности мембран. В то же время

осаждение пленки ППГМДСЗ на беспоровой поверхности ПП ТМ приводит к менее заметным изменениям величины R_{ms} (рис. 4, кривая 2). Так, например, осаждение пленки толщиной 150 нм вызывает более заметное изменение шероховатости при выборе поля сканирования большей величины. Величина R_{ms} в этом случае уменьшается до 21.9 нм, тогда как на беспоровой поверхности среднее квадратичное отклонение профиля поверхности уменьшается всего на 1 нм. Уменьшение величины R_{ms} на беспоровой поверхности в процессе осаждения свидетельствует о том, что пленка ППГМДСЗ имеет более гладкую поверхность по сравнению с поверхностью исходной ПП ТМ и величина ее поверхностной шероховатости мало зависит от продолжительности процесса осаждения. Об этом же свидетельствуют данные измерения параметров шероховатости поверхности мембран. Можно видеть (рис. 5), что значения величин R_{pm} и R_{vm} срединной линии профиля поверхности для модифицированных в плазме мембран уменьшаются при увеличении времени обработки.

Сравнение контактных свойств исходной и модифицированных мембран показывает, что осаждение на поверхности ПП ТМ пленки ППГМДСЗ приводит к получению композитных мембран, оба слоя которых имеют гидрофобную природу. Действительно, исходная ПП ТМ характеризуется величиной краевого угла смачивания (θ), равной 120° . Следует заметить, что данное значение было рассчитано по уравнению Юнга, применяемого для идеально гладкой и химически инертной поверхности по отношению к жидкости (вода), используемой для измерений. При выраженной шероховатости или пористости твердой поверхности наблюдаемый краевой угол не является истинным углом, характеризующим адгезию между твердым телом и жидкостью. Этот угол является кажущимся краевым углом. Шероховатость или пористость твердой поверхности увеличивает кажущийся краевой угол по сравнению с истинным, если последний превышает 90° . В противном случае кажущийся краевой угол становится меньше истинного [4]. Для исходной мембраны мы имеем пористую поверхность со значительной величиной шероховатости. Это означает, что истинное значение краевого угла смачивания для ПП ТМ несколько отличается от приведенного выше. Для ПП-пленки, используемой для изготовления мембраны, $\theta = 97^\circ$. Именно наличие пор и шероховатость поверхности исходной ПП ТМ приводит к повышению краевого угла смачивания до 120° . Для композитных мембран со слоем ППГМДСЗ величина θ в среднем составляет 98° .

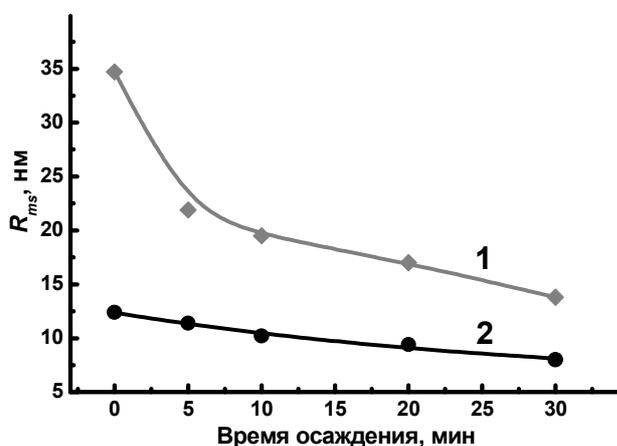


Рис. 4. Изменение величины R_{ms} в процессе нанесения пленки ППГМДСЗ на поверхность ПП ТМ: 1 – площадь сканирования 5×5 мкм², 2 – площадь сканирования 1×1 мкм².

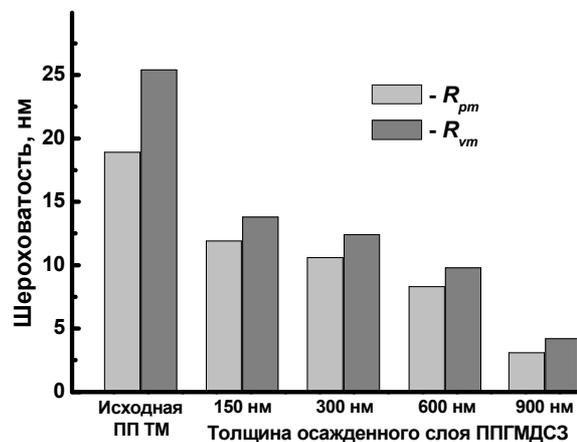


Рис. 5. Изменение параметров шероховатости ПП ТМ в процессе нанесения пленки ППГМДСЗ на ее поверхность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-08-00896).

Литература

1. 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. and Meth. B. 2010. Vol. 268. № 5. P. 485-492.

2. Kravets L., Dmitriev S., Dinescu G., Satulu V., Gilman A., Yablokov M. Polymer composite nanomembranes with asymmetry of conductivity. // Materials Science Forum. 2010. Vol. 636–637. P. 812-818.
3. 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.
4. Quere D. Wetting and roughness. // Annu. Rev. Mater. Res. 2008. Vol. 38. P. 71-99.

Получение “smart” полимерных мембран прививочной полимеризацией, инициируемой плазмой

*Л.И. Кравец, *В.М. Елинсон, **А. Lazea-Stoyanova, **G. Dinescu*
Дубна, ОИЯИ, ул. Жолио-Кюри, 6;
**Москва, МАИ, Волоколамское шоссе, 4;*
***Bucharest, NILPRP, Atomistilor Str., 111*
E-mail: kravets@jinr.ru

Исследованы поверхностные и гидродинамические свойства композитных мембран, состоящих из пористой подложки и полимерного слоя, полученного методом прививочной полимеризации, инициируемой плазмой. Показано, что наличие привитого слоя полимера на поверхности мембраны приводит к изменению ее транспортных свойств. Водопроницаемость композитных мембран в значительной степени зависит от pH раствора. Эти изменения обусловлены конформационными переходами макромолекул привитого слоя, которые в свою очередь связаны со степенью ионизации функциональных групп на его поверхности.

Formation of “smart” polymer membranes by plasma-induced graft polymerization method.
L.I. Kravets, V.M. Elinson, A. Lazea-Stoyanova, G. Dinescu. *The surface and transport properties of polymer composite membranes consisting of a porous substrate and a polymer layer obtained by plasma-induced graft polymerization method were studied. It is shown that the presence of the polymer layer on the surface of porous substrate changes its transport properties – the water permeability of the formed composite membranes substantially depends on the solution pH. These changes are caused by convertible conformational transitions of macromolecules of the grafted polymer layer which is in turn caused by the degree of ionization of the functional groups on the surface of this layer.*

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, связано со способностью макромолекул поверхностного слоя к обратимым конформационным переходам из рыхлого гидратированного состояния в компактное дегидратированное состояние. Данные исследования имеют большое практическое и научное значение, так как позволяют не только получать широкий диапазон мембран с уникальными свойствами, но и открывают возможности синтеза мембран, имитирующих биологические. Одно из направлений в этой области – синтез гидрогелевых мембран, которые получают традиционными методами полимеризации или сополимеризации. Такие мембраны представляют собой сшитый полимер, проницаемость которого обратимо изменяется при изменении набухания материала матрицы. Причем степень набухания, обусловленная конформационными переходами макромолекул, зависит от природы сшитого полимера и его структуры (количества сшивок и расстояния между ними). Недостатком гидрогелевых мембран является наличие в них пор различного размера.

Другое направление в области создания мембран с контролируемыми транспортными свойствами заключается в модифицировании поверхности мембран, выпускаемых в промышленном масштабе. Оно является, на наш взгляд, более перспективным, поскольку позволяет регулировать диаметр пор образующихся в процессе модифицирования мембран.