

## Исследование морфологии поверхности контактных свойств пленок политетрафторэтилена, осажденных на поверхности трековой мембраны в вакууме

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

Дубна, Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6 \*Москва,  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Ленинский пр., 59

\*\*Москва, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
ул. Профсоюзная, 70

\*\*\*Bucharest, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Atomistilor Str., 111  
e-mail : [kravets@iinj.ru](mailto:kravets@iinj.ru)

*Исследованы морфология поверхности и контактные свойства наноразмерных пленок политетрафторэтилена, осажденных на поверхности трековой мембраны из полиэтилентерефталата с помощью высокочастотного магнетронного распыления и электронно-лучевого диспергирования полимера в вакууме. Показано, что морфология пленок, образующихся при использовании данных методов нанесения покрытий, существенно различается, что связано с размерами осаждающихся частиц полимера.*

*Study of surface morphology and contact properties of polytetrafluoroethylene films deposited onto track-etched membrane surface in vacuum. L.I. Kravets, R.V. Gainutdinov, A.B. Gilman, M.Yu. Yablokov, V. Satulu, B. Mitu, G. Dinescu. The morphology and contact properties of nanoscale films of polytetrafluoroethylene deposited on the surface of the poly(ethylene terephthalate) track-etched membrane by high-frequency magnetron and electron-beam sputtering of the polymer in vacuum is studied. It is shown that the morphology of the films produced by these coating methods differs significantly. This is due to the size of the deposited polymer particles.*

В настоящее время мембранные процессы нашли широкое применение во многих областях науки и техники, таких как газоразделение, обессоливание воды, первапорация, разделение и выделение индивидуальных компонентов из растворов, очистка и концентрирование биологически активных веществ и т.п. Среди многообразия мембран, используемых в этих процессах, важное место занимают полимерные мембраны. Однако, круг существующих полимеров, пригодных для их производства, ограничен. Для расширения сферы применения промышленно производимых мембран проводятся работы по модифицированию их свойств. Одним из современных методов модифицирования мембран является нанесение на поверхность тонких полимерных пленок, приводящее к образованию композитных мембран, состоящих из пористой подложки – исходной мембраны и осажденного слоя полимера. Существуют различные методы нанесения пленок полимера на поверхность изделий [1], однако, наибольший интерес представляет формирование покрытий из активной газовой фазы путем распыления полимера 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 настоящей работе проведено сравнительное исследование морфологии поверхности и контактных свойств наноразмерных пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ), полученных на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны (ПЭТФ ТМ) с помощью ВЧ магнетронного распыления (ВЧ МР) и электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) полимера в вакууме.

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 95 нм, полученную на основе полимерной пленки лавсан (Россия) с номинальной толщиной 10.0 мкм (плотность пор  $1.3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ ). В качестве мишени для нанесения покрытий использовали пластину ПТФЭ диаметром 35 мм, толщиной 10 мм (ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург). При осаждении пленки методом ВЧ МР [2] рабочим газом служил аргон, скорость потока которого составляла 100 см<sup>3</sup>/мин. Предварительное вакуумирование рабочей камеры проводили

до давления  $\sim 10^{-2}$  Па, рабочее давление аргона составляло  $6.8 \times 10^{-1}$  Па, мощность разряда 50 Вт. В качестве источника электронов при осаждении покрытия методом ЭЛД [3] использовали электронно-лучевую пушку с катодом прямого накала. Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере составляло  $\sim 10^{-3}$  Па, температура поверхности подложки  $\sim 300$  К, ток эмиссии 10 мА, энергия электронов – 1.2 кэВ. Скорость осаждения покрытия ПТФЭ методом ВЧ МР составляла 6 нм/мин, а методом ЭЛД – 35 нм/мин. Время проведения процессов варьировали.

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\_NC. Поле сканирования составляло  $5 \times 5$  мкм<sup>2</sup>. Основным определяемым параметром являлась шероховатость поверхности (среднеквадратичное отклонение профиля поверхности  $R_{ms}$ ), рассчитанное по всем точкам скана. Статистические расчеты параметров рельефа поверхности проводили с помощью программного обеспечения SPIP 6.1.1. Контактные свойства поверхности мембран характеризовали значениями краевых углов смачивания по деионизованной воде ( $\theta$ ), измеренными с помощью установки “EasyDrop DSA100” (KRUSS, Германия) и программного обеспечения DropShapeAnalysis V.1.90.0.14. Структурные характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик, подробно описанных в [2, 3].

Таблица. Изменение характеристик ПЭТФ ТМ при нанесении на поверхность слоя ПТФЭ

Параметры	Исходная ПЭТФ ТМ	Модифицированная ПЭТФ ТМ	
		Метод ВЧ МР	Метод ЭЛД
Увеличение массы образца, %	—	1.9	1.6
Толщина осажденного слоя ПТФЭ, нм	—	90	80
Поток воздуха при $\Delta P = 2 \times 10^4$ Па, мл/мин·см <sup>2</sup>	155	115	1.5
Эффективный диаметр пор, нм	95	85	25
Краевой угол смачивания, град	65	110	120
Поверхностная шероховатость $R_{ms}$ , нм	7.9	4.0	14.4

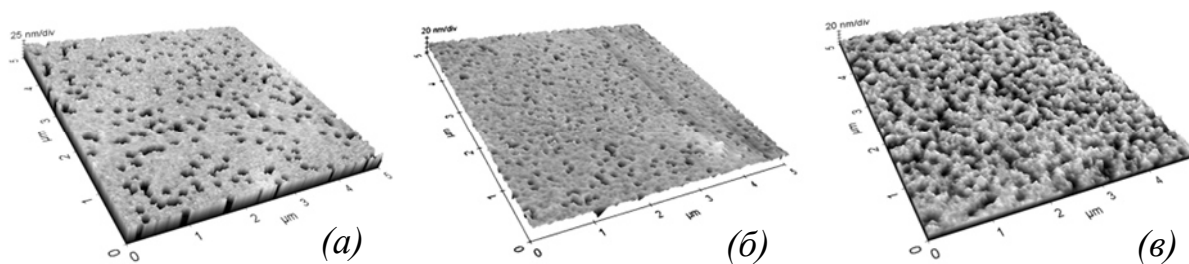


Рис. 1. Трехмерное АСМ изображение поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран после нанесения слоя ПТФЭ, полученного методами ВЧ МР (б) и ЭЛД (в).

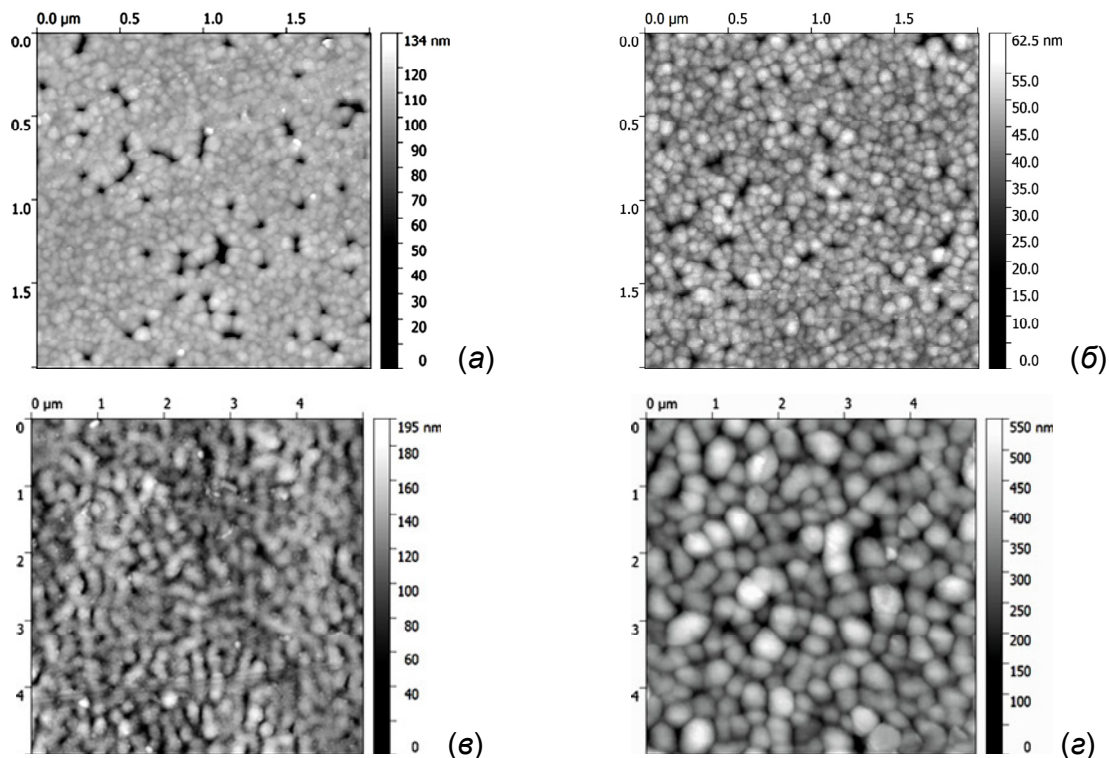


Рис. 2. Двухмерное АСМ изображение поверхности ПЭТФ ТМ после нанесения слоя ПТФЭ методом ВЧ МР толщиной 60 (а) и 180 нм (б) и после нанесения слоя ПТФЭ методом ЭЛД толщиной 200 (в) и 500 нм (г); а, б – площадь сканирования  $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ ; в, г – площадь сканирования  $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ .

Результаты измерений характеристик исходной ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 95 нм и композитных мембран (КМ), полученных путем нанесения на ее поверхность слоя ПТФЭ методами ВЧ МР и ЭЛД, приведены в таблице, где каждое экспериментальное значение представляет собой результат усреднения трех измерений. Видно, что при осаждении слоя ПТФЭ наблюдается прирост массы образцов ТМ, их толщина при этом увеличивается, а эффективный диаметр пор уменьшается. Наибольшее уменьшение эффективного диаметра пор наблюдается при осаждении слоя ПТФЭ методом ЭЛД даже при несколько меньшей толщине покрытия, чем в случае ВЧ МР. Формирование полимерного покрытия на поверхности ПЭТФ ТМ иллюстрирует рис. 1, на котором представлены трехмерные микрофотографии поверхностного слоя исходной (а) и модифицированных мембран (б, в), полученные методом АСМ. Видно, что осаждение покрытия вызывает уменьшение диаметра пор на поверхности образующихся КМ, однако их полного закрытия не происходит. Следует также отметить, что в процессе осаждения покрытия происходит изменение шероховатости поверхности. Исходная мембрана характеризуется величиной  $R_{ms} = 7.9 \text{ нм}$ , а осаждение пленки ПТФЭ методом ВЧ МР приводит к сглаживанию неровностей (рис. 1б). Для типичной площади сканирования  $5 \times 5 \text{ мкм}^2$  величина  $R_{ms}$  модифицированной мембраны заметно уменьшается и при толщине покрытия 90 нм составляет 4.0 нм. Данный результат объясняется формированием слоя полимера в каналах пор на некоторой глубине от устья и перекрытием пор на поверхности мембран. Напротив, осаждение пленки ПТФЭ методом ЭЛД (рис. 1в) вызывает повышение  $R_{ms}$  – при формировании пленки толщиной 80 нм величина  $R_{ms}$  возрастает до 14.4 нм. Наблюдаемое различие в морфологии поверхностного слоя КМ, образующихся при использовании данных методов нанесения покрытий, может быть связано, прежде всего, с размерами осаждающихся частиц полимера. Частицы, образующиеся при диспергировании ПТФЭ под действием электронного пучка (рис. 2в, г), имеют, как правило, существенно большие размеры, чем частицы, образующиеся при магнетронном распылении полимера (рис. 2а, б).

Определение размеров частиц с помощью программы SPIP показывает, что при увеличении времени распыления ПТФЭ методом ВЧ МР размер осаждаемых частиц изменяется

мало (рис. 3), тогда как при диспергировании полимера методом ЭЛД наблюдается укрупнение частиц с увеличением времени проведения процесса (рис. 4). Так, средний размер частиц осажденного полимера при проведении процесса в течение 7 мин составляет ~300 нм, а их максимальный размер достигает 500 нм (рис. 4а). При проведении процесса в течение 15 мин средний размер частиц ПТФЭ равен 400 нм, а их максимальная величина достигает 700 нм (рис. 4б). В то же время средний размер частиц полимера, осажденного методом ВЧ МР, при проведении процесса в течение 10 мин составляет ~50 нм, а их максимальный размер достигает 120 нм (рис. 3а). При проведении процесса в течение 30 мин средний размер частиц ПТФЭ равен 60 нм, а их максимальная величина достигает 130 нм (рис. 3б).

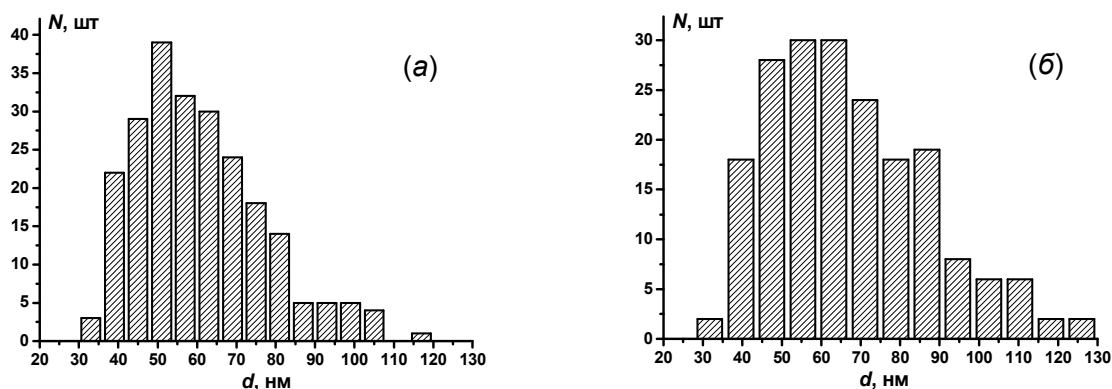


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц ПТФЭ ( $N$ ) по размерам ( $d$ ), осажденных на поверхности ПЭТФ ТМ с помощью метода ВЧ МР в течение 10 (а) и 30 мин (б); площадь сканирования  $5 \times 5$  мкм<sup>2</sup>.

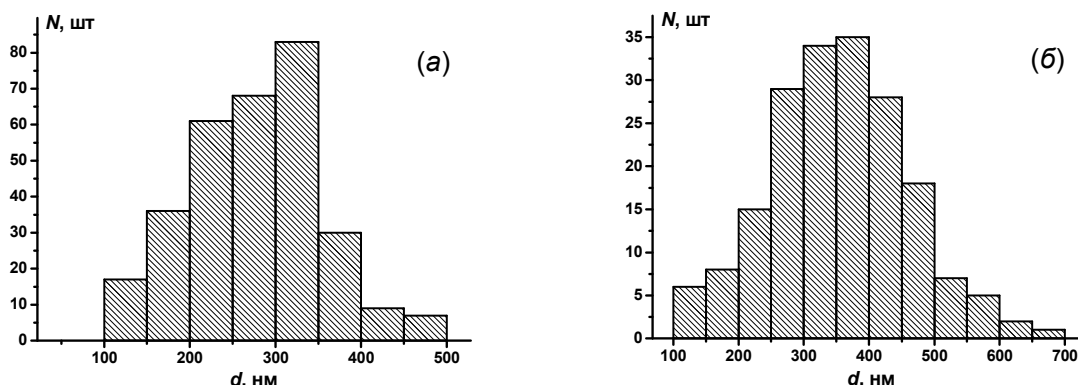


Рис. 4. Гистограммы распределения частиц ПТФЭ ( $N$ ) по размерам ( $d$ ), осажденных на поверхности ПЭТФ ТМ с помощью метода ЭЛД в течение 6 (а) и 15 мин (б); площадь сканирования  $5 \times 5$  мкм<sup>2</sup>.

В наших экспериментах по данным АСМ диаметр пор КМ на стороне, не подвергавшейся обработке, остается неизменным. Это означает, что осаждение полимера происходит лишь на модифицированной поверхности мембраны. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя ПТФЭ методами ВЧ МР и 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 существенное уменьшение. Этот результат коррелирует с данными, полученными нами ранее при исследовании процесса модифицирования ПЭТФ ТМ методом полимеризации в плазме[4].

Исследование контактных свойств КМ, полученных осаждением на поверхности ПЭТФ ТМ пленки ПТФЭ методами ВЧ МР и ЭЛД, показывает, что происходит существенная гидрофобизация поверхности. Если исходная мембрана характеризуется величиной краевого угла смачивания по воде ( $\theta$ ) равной  $65^\circ$ , то для ПЭТФ ТМ со слоем полимера толщиной 80 нм,

полученным методом ВЧ МР, значение  $\theta$  составляет  $110^\circ$ . Для ПЭТФ ТМ со слоем ПТФЭ толщиной 80 нм, полученным методом ЭЛД,  $\theta = 120^\circ$ , что несколько выше, чем для полимера, осажденного методом ВЧ МР. Изучение методом РФЭС химической структуры поверхностного слоя ПТФЭ, осажденного методом ЭЛД, показало, что данный полимер не содержит атомов кислорода и азота [5], с присутствием которых связана более низкая величина  $\theta$  для полимера, осажденного методом ВЧ МР. Повышение значения  $\theta$  до  $120^\circ$  для КМ со слоем ПТФЭ, полученным методом ЭЛД, связано также с большей шероховатостью поверхности [6]. Так, для КМ со слоем ПТФЭ толщиной 80 нм поверхностная шероховатость составляет 14.4 нм. Осаждение полимерной пленки толщиной 200 нм приводит к повышению величины  $R_{ms}$  до 20.2 нм и, как следствие, вызывает возрастание  $\theta$  до  $125^\circ$ . При осаждении пленки толщиной 500 нм значение  $R_{ms}$  составляет 69.9 нм, а величина  $\theta$  увеличивается до  $140^\circ$ .

Таким образом, нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя ПТФЭ методами ВЧ МР и ЭЛД приводит к образованию КМ, состоящих из двух слоев, одним из которых является исходная трековая мембрана, характеризующаяся средним уровнем гидрофильности. Второй слой имеет гидрофобную природу. Мембраны такого типа могут быть использованы в различных мембранных процессах, например, для обессоливания воды, первапорации, обратного осмоса, микро- и нанофильтрации.

*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) при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-08-00812).*

#### Литература

1. Панфилов Ю.В. Нанесение тонких пленок в вакууме. // Технологии в электронной промышленности. 2007. № 3. С. 76-80.
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.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Shchegolikhin A.N., Mitu B., Dinescu G. Properties of poly(ethylene terephthalate) track membrane with a polymer layer obtained by electron beam dispersion of polytetrafluoroethylene in vacuum. // High Temp. Mater. Proc. 2015. Vol. 19. № 2. P. 121-139.
4. 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.
5. Алтынов В.А., Кравец Л.И., Гильман А.Б. Исследование поверхности модифицированных в плазме трековых мембран методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. // Материалы XXIV Научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов “Вакуумная наука и техника.” Судак, Россия, 16-23 сентября 2017. С. 220-225.
6. Quee D. Wetting and Roughness. // Ann. Rev. Mater. Res. 2008. Vol. 38. P. 71-99.