

**ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОЙ ТРЕКОВОЙ
МЕМБРАНЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА НА ЕЕ ПОВЕРХНОСТЬ**

**HYDROPHOBIZATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) TRACK-
ETCHED MEMBRANE BY ELECTRON-BEAM DEPOSITION OF
POLYTETRAFLUOROETHYLENE ON ITS SURFACE**

Л.И.Кравец¹, (ORCID:0000-0001-8468-4259), М.А.Ярмоленко², А.А.Рогачев²,
Р.В.Гайнутдинов³, Н.Е.Лизунов¹, / kravets@jinr.ru

L.I.Kravets, (ORCID:0000-0001-8468-4259), M.A.Yarmolenko, A.A.Rogachev,
R.V.Gainutdinov, N.E.Lizunov

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

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

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

Рассмотрен способ формирования полимерных покрытий на поверхности трековой мембраны из полиэтилентерефталата путем электронно-лучевого диспергирования политетрафторэтилена в вакууме. Установлено, что применение данного метода модифицирования приводит к существенной гидрофобизации поверхностного слоя мембраны, степень которой зависит от толщины покрытия. Показано, что мембраны разработанного образца могут быть использованы в процессах опреснения соленых вод методом мембранной дистилляции.

Method for the formation of polymer coatings on the poly(ethylene terephthalate) track-etched membrane surface by electron-beam deposition of polytetrafluoroethylene in vacuum is considered. It is found that the use of this modification method leads to significant hydrophobization of the membrane surface layer, the degree of which depends on the coating thickness. It is shown that the membranes of the developed sample can be used in the process of desalination of salt water by the method of membrane distillation.

Ключевые слова: полимерные покрытия, трековая мембрана, полиэтилентерефталат, электронно-лучевое диспергирование

Key words: polymer coatings, track membrane, poly(ethylene terephthalate, electron-beam deposition

ВВЕДЕНИЕ

Проблема получения пригодной для питья пресной воды в новом тысячелетии становится глобальной проблемой человечества. Растущий дефицит пресной воды может быть скомпенсирован опреснением (снижением концентрации растворённых солей) морских вод. Наиболее перспективным методом обессоливания воды в настоящее время является метод мембранной дистилляции (МД) [1, 2], так как он обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами разделения (дистилляция, электродиализ, обратный осмос и др.), в том числе высокой селективностью разделения, отсутствием избыточного давления в аппарате, возможностью использования низкопотенциальной теплоты и нетрадиционных источников энергии, возможностью разделения растворов термоллабильных веществ, экологичностью. Для проведения этого процесса применяют разделительные мембранные модули. Известно несколько вариантов

конфигураций разделительных модулей для реализации процесса мембранной дистилляции, из которых конфигурация модуля с воздушным зазором является наиболее оптимальной, поскольку имеющийся воздушный зазор обеспечивает значительное снижение теплотерь по сравнению с другими модулями благодаря наличию конденсирующей перегородки и большей разности температур между горячей и охлажденной поверхностями, а также обеспечивает более высокую тепловую энергию для испарения воды [3].

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, поливинилиденфторида и политетрафторэтилена, перспективно использование двухслойных композиционных мембран (ДКМ), в которых один из слоев, как правило более толстый, имеет гидрофильную высокопористую основу, а второй тонкий микропористый слой обладает гидрофобными свойствами [4, 5]. Использование тонкого гидрофобного слоя в сочетании с толстым гидрофильным подслоем позволяет увеличить поток конденсата через мембрану за счет снижения сопротивления массообмену. Существуют различные методы нанесения полимерных покрытий на поверхность изделий. Однако, наибольший интерес представляет метод формирования покрытий из активной газовой фазы, получаемой диспергированием полимеров под воздействием лазерного излучения, плазмы ВЧ-разряда или пучка ускоренных электронов [6]. Указанные методы являются высоко технологичными и позволяют регулировать структуру и состав осаждаемых слоев.

В данной работе проведено исследование морфологии поверхности и смачиваемости наноразмерных покрытий из политетрафторэтилена (ПТФЭ), осажденных на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны (ПЭТФ ТМ) методом электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) исходного полимера в вакууме. Для определения эффективности композиционных мембран разработанного образца использован процесс обессоливания водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции с воздушным зазором.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 250 нм, полученную на основе полимерной пленки Лавсан (Россия) с номинальной толщиной 10,0 мкм. Для получения мембраны исходную пленку облучали ускоренными на циклотроне положительно заряженными ионами криптона с энергией ~ 3 МэВ/нуклон. Флюенс ионов составлял 2×10^8 см⁻². Химическое травление облученной пленки проводили при температуре 75°C в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3 моль/л. Покрытия из ПТФЭ на поверхность мембраны наносили осаждением из активной газовой фазы, получаемой ЭЛД полимера в вакууме. В качестве источника электронов использовали электронно-лучевую пушку с катодом прямого накала, позволяющую формировать пучки с энергией 0,8–1,6 кэВ. Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере составляло 4×10^{-3} Па, температура поверхности подложки ~ 300 К. Мишенью для нанесения покрытий служил порошок политетрафторэтилена, плотность которого составляла 2,15 г/см³ (Aldrich). Контроль толщины осаждаемых покрытий осуществляли с помощью кварцевого измерителя толщины. Схема установки и методика обработки подробно описаны в [7].

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 Хагена-Пуазейля [8], 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 “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, Germany) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 (погрешность $\pm 1^\circ$). 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 2×2 мкм² 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.

Экспериментальные исследования по использованию модифицированных мембран для опреснения соленых вод проводили на лабораторной установке, которая содержала мембранно-дистилляционный модуль (МДМ) с воздушным зазором, устанавливаемый вертикально. Рабочая площадь мембраны составляла 5×10^{-3} м². МДМ состоял из двух камер, разделенных мембраной и сплошной охлаждаемой перегородкой. Толщина воздушного зазора между мембраной и охлаждаемой перегородкой составляла 4 мм. По одной из камер проходил горячий поток (опресняемая вода), по другой двигался поток холодной воды. Горячий поток циркулировал по замкнутому контуру между МДМ и водяным термостатом марки LOIP LT-100 (Россия), с помощью которого поддерживалась температура 65°C . Холодный поток циркулировал по замкнутому контуру между МДМ и жидкостным криостатом марки LOIP FT-211-25 (Россия), с помощью которого поддерживалась температура 10°C . Температуру горячего и холодного потоков на входе и выходе МДМ контролировали электронными термометрами с ценой деления $0,1^\circ\text{C}$. Опресняемая вода, концентрация NaCl в которой составляла 15 г/л, и холодная вода термостатировались в специальных емкостях по принципу “водяной бани”. Перемещение горячего и холодного потоков осуществлялось насосами марки LOIP LS-301 (Россия). Скорость потока в камерах горячего раствора и холодной воды составляла 600 ± 5 мл/мин. Расходы горячего и холодного потоков контролировали ротаметрами. Конденсат, образующийся на поверхности охлаждаемой перегородки, стекал самотеком через имеющейся в нижней части штуцер в стеклянный измерительный цилиндр. Использовался объемный метод измерения количества конденсата, получаемого за определенное время. Эффективность процесса МД оценивали коэффициентом солезадержания, который определяли из соотношения:

$$R = \frac{C_o - C_x}{C_o} \times 100\%$$

где C_o – концентрация NaCl в подающем растворе, C_x – концентрация NaCl в конденсате. Концентрацию соли в подающем растворе и конденсате определяли кондуктометрически с помощью прибора Starter 3100C (ОНАУС Co., China).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование процесса нанесения на поверхность ПЭТФ ТМ покрытия из ПТФЭ методом ЭЛД показывает, что с ростом толщины осажденного слоя полимера наблюдается уменьшение диаметра пор на поверхности образующихся композиционных мембран (рис. 1). Эффективный диаметр пор ДКМ при этом также уменьшается (табл. 1). Так, осаждение пленки полимера толщиной 100 нм вызывает уменьшение эффективного диаметра пор мембраны до 225 нм, диаметр пор на ее поверхности при этом равен 215 нм (рис. 1б). При

осаждении пленки ПТФЭ толщиной 300 и 500 нм поры на поверхности исходной мембраны закрываются слоем полимера (рис. 1в, г), что вызывает более существенное уменьшение эффективного диаметра пор образующихся в этом случае композиционных мембран (таблица 1). Уменьшение эффективного диаметра пор ДКМ означает, что диаметр пор в осажденном слое полимера меньше диаметра пор в исходной ПЭТФ ТМ. 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 модифицированию. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя ПТФЭ методом электронно-лучевого диспергирования 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 [9].

Таблица 1.

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

Параметры	Исходная мембрана	Толщина осажденного покрытия из ПТФЭ, нм		
		100	300	500
Увеличение массы образца, %	—	4,2	10,2	13,7
Поток воздуха при $\Delta P = 10^4$ Па, мл/мин см ²	300	215	130	100
Эффективный диаметр пор, нм	250	225	195	180
Угол смачивания, град	65	130	152	155
Поверхностная шероховатость R_{ms} , нм (площадь сканирования 2×2 мкм ²)	50,0	28,3	16,3	20,1
Поверхностная шероховатость R_{ms} , нм (область без пор)	5,5	10,2	14,2	17,2

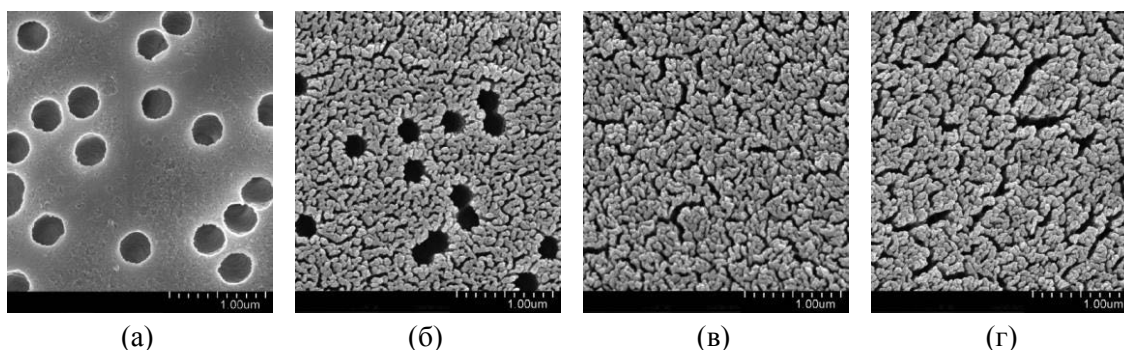


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран с покрытием из ПТФЭ толщиной 100 (б), 300 (в) и 500 нм (г), осажденным ЭЛД исходного полимера.

Изучение топографии поверхности модифицированных мембран с помощью метода АСМ (рис. 2) показывает, что осаждение пленки полимера, полученным диспергированием ПТФЭ под действием электронного пучка, приводит к изменению ее поверхностной шероховатости. Так, для исходной мембраны величина R_{ms} , рассчитанная по всем точкам скана площадью 2×2 мкм², составляет 50,0 нм. Осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ покрытия из ПТФЭ вследствие формирования полимера в каналах пор на некоторой глубине от входа и частичного перекрытия пор приводит к сглаживанию поверхностной неоднородности – величина среднеквадратичного отклонения профиля поверхности для модифицированных мембран уменьшается. Однако, при выборе меньшей

площади сканирования, не содержащей пор, величина R_{ms} выше, чем у исходной мембраны (табл. 1). Возрастание величины R_{ms} на поверхности без пор в процессе осаждения свидетельствует о том, что покрытие из ПТФЭ имеет более развитую поверхность по сравнению с поверхностью исходной ТМ и величина его шероховатости в значительной степени зависит от продолжительности процесса осаждения.

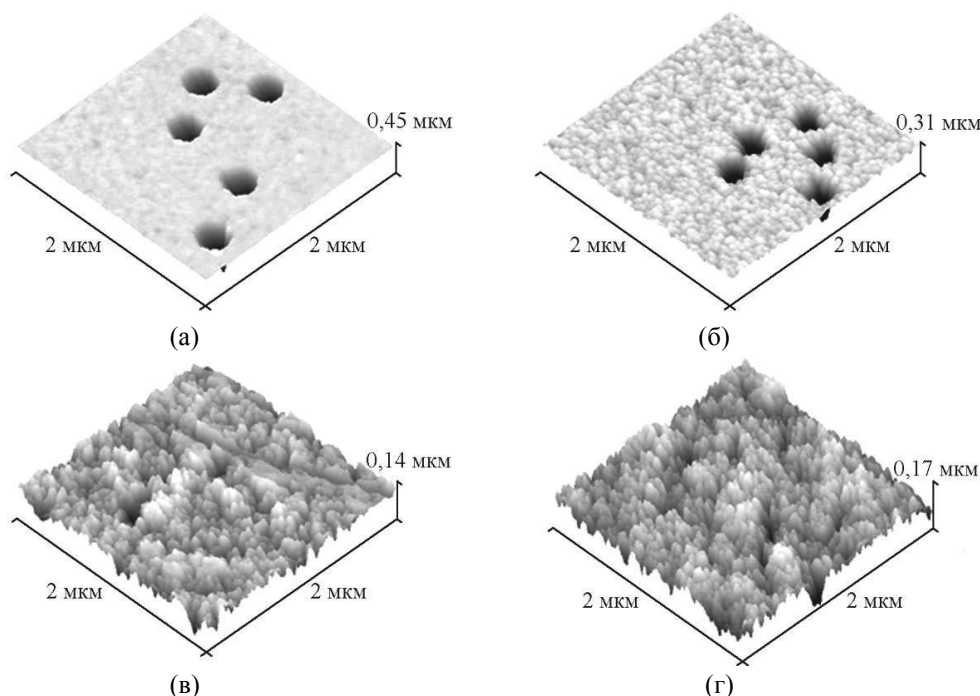


Рис. 2. АСМ изображения поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран с покрытием из ПТФЭ толщиной 100 (б), 300 (в) и 500 нм (г), осажденным методом ЭЛД.

Рост шероховатости осажденного покрытия из ПТФЭ при возрастании его толщины обуславливает повышение угла смачивания (Θ) поверхностного слоя исходной мембраны. Так, если ПЭТФ ТМ характеризуется величиной Θ , равной 65° , то для композиционной мембраны с толщиной осажденного покрытия из ПТФЭ 100 нм $\Theta = 130^\circ$. Значение R_{ms} на ее беспоровой поверхности составляет 10,2 нм. Осаждение слоя ПТФЭ толщиной 300 нм приводит к росту R_{ms} до 14,2 нм, что вызывает повышение Θ до 152° , т.е. в этом случае мы наблюдаем формирование супергидрофобной поверхности. При осаждении покрытия из ПТФЭ толщиной 500 нм также происходит образование супергидрофобной поверхности, угол смачивания которой равен 155° при ее шероховатости 17,2 нм (табл. 1). Значительное повышение угла смачивания (более 150°) объясняется ростом шероховатости поверхностного слоя осажденного слоя полимера, обладающего гидрофобными свойствами [10].

Для определения эффективности разделения солевого раствора модифицированными мембранами был использован метод мембранной дистилляции с воздушным зазором. На рис. 3 приведены данные по изменению производительности исследуемых мембран во времени. Можно видеть, в процессе эксплуатации для всех ДКМ на начальном этапе наблюдается возрастание потока конденсата до некоторого максимального значения, а затем происходит его постепенное уменьшение. При этом композиционная мембрана с толщиной осажденного слоя ПТФЭ, равным 100 нм, показала наибольшее максимальное значение потока конденсата – $980 \text{ г/м}^2 \text{ час}$. По мере увеличения толщины слоя ПТФЭ, осажденного на поверхности ПЭТФ ТМ, величина максимального потока конденсата уменьшается. Так, максимальный поток конденсата через мембрану с

толщиной слоя ПТФЭ, равным 300 нм, составляет 960 г/м² час, а для мембраны с толщиной осажденного слоя 500 нм эта величина равна 945 г/м² час. Из исследуемых ДКМ наибольшей газопроницаемостью обладает мембрана с толщиной осажденного слоя 100 нм, а наименьшей с толщиной слоя ПТФЭ, равным 500 нм. Это позволяет заключить, что эффективность работы мембран в процессе МД, в первую очередь, определяются величиной их газопроницаемости, т.е. пористостью.

Таблица 2.

Сравнение композиционных мембран по производительности и селективности разделения в процессе МД.

Параметры	Толщина осажденного покрытия из ПТФЭ, нм		
	100	300	500
Эффективный диаметр пор, нм	225	195	180
Диаметр пор на поверхности, нм	215	—	—
Максимальный поток конденсата, г/м ² час	980	960	945
Удельная электропроводность конденсата, мкСм/см	6,0	5,3	5,8
Концентрация соли в конденсате, мг/л	3,40	2,45	2,80
Коэффициент солезадержания, %	99,97	99,98	99,98

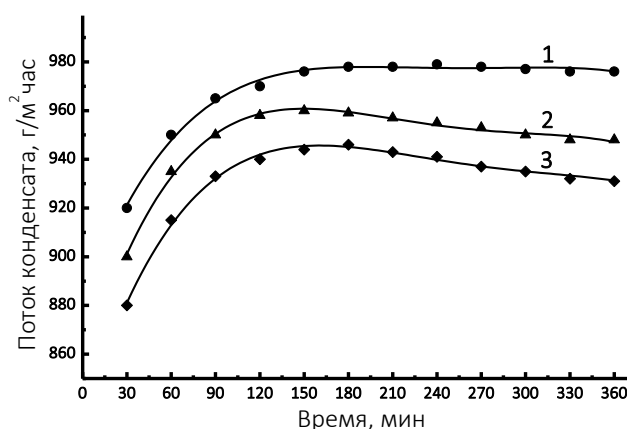


Рис. 3. Изменение потока конденсата во времени в процессе МД при использовании ПЭТФ ТМ со слоем осажденного ПТФЭ толщиной 100 (1), 300 (2) и 500 нм (3).

Интересно отметить, что для мембран с толщиной осажденного слоя полимера 300 и 500 нм наблюдается более резкое падение потока конденсата во времени по сравнению с мембраной, содержащей слой ПТФЭ толщиной 100 нм (рис. 3). Вместе с этим, для последней наблюдается лишь уменьшение диаметра пор на поверхности (рис. 1б). В то время, как для двух других ДКМ осаждение слоя ПТФЭ приводит к закрытию пор на их поверхности (рис. 1в, г), свидетельствующее о существенном уменьшении диаметра пор в осажденном слое полимера. Это сравнение показывает, что эффективность мембран в процессе МД определяется не только величиной их пористости, но и состоянием пор на поверхности ДКМ. Следует также отметить, что смачиваемость исследуемых мембран несколько отличалась друг от друга. Возможно, что эффективность мембран в процессе МД может также определяться величиной смачиваемости их поверхности. Причиной уменьшения потока конденсата во времени может также являться осаждение соли на рабочей поверхности мембраны.

Сравнение композиционных мембран по селективности разделения при опреснении водного раствора NaCl с концентрацией 15,0 г/л (удельная электропроводность 26,85 мСм/см) методом мембранной дистилляции приведено в

таблице 2. Можно видеть, исследованные ДКМ обеспечивают высокую селективность разделения. В результате проведения МД содержание соли в воде снижается в среднем более, чем в 5000 раз. Значение коэффициента соледержания в исследованном режиме составляет 99,97–99,98%. Получаемый в результате МД дистиллят соответствует требованиям к питьевой воде и к технологической воде во многих производствах.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующее заключение. Осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ покрытий из активной газовой фазы, получаемой методом электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ, приводит к существенной гидрофобизации поверхностного слоя мембраны, степень которой зависит от толщины покрытия. При осаждении полимерного слоя толщиной 100 нм происходит формирование покрытия, обладающего высокогидрофобными свойствами, угол смачивания поверхности которого составляет 130°. Возрастание толщины осажденного слоя до 500 нм за счет существенного увеличения поверхностной шероховатости приводит к формированию покрытия, обладающего супергидрофобными свойствами, для которого угол смачивания составляет 155°. Мембраны разработанного образца обеспечивают высокую селективность разделения при опреснении водного раствора NaCl методом мембранной дистилляции и могут быть использованы для опреснения морских вод.

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).

ЛИТЕРАТУРА

1. Брык М.Т., Нигматуллин 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. Woo Yu.Ch., Tijing L.D., Park M.J., Yao M., Choi J.-S., Lee S., Kim S.-H., An K.-J., Shon H.K. Electrospun dual-layer nonwoven membrane for desalination by air gap membrane distillation. // Desalination. 2017. Vol. 404. P. 187–198.
4. 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.
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. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Лучников П.А., Рогачев А.В., Джанг Сянь Хун. Микро- и нанокпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы. Под ред. А.В. Рогачева. Москва: Радиотехника. 2016, 424 с.
7. 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.
8. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999, 514 с.
9. 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.
10. Quere D. Wetting and roughness. // Ann. Rev. Mater. Res. 2008. Vol. 38. P. 71-99.