

**ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ ИЗ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ
ПОЛИМЕРОВ НА ЕЕ ПОВЕРХНОСТИ**

**HYDROPHOBIZATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) TRACK-
ETCHED MEMBRANE BY MAGNETRON SPUTTER DEPOSITION OF POLYMERS
ONTO ITS SURFACE**

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

L.I.Kravets, V.A.Altynov, R.V.Gainutdinov, V.Satulu, B.Mitu, G.Dinescu

¹Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций
им. Г.Н. Флерова, г. Дубна, Московская обл.

²Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН,
г.Москва,

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

Проведено исследование морфологии и химической структуры наноразмерных покрытий, осажденных на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны с помощью метода магнетронного распыления сверхвысокомолекулярного полиэтилена и политетрафторэтилена в вакууме. Показано, что нанесение данных покрытий приводит к гидрофобизации поверхности исходной мембраны. Используемый метод модифицирования ведет, кроме того, к сглаживанию структурных неоднородностей поверхностного слоя мембраны и изменению формы ее пор.

The morphology and chemical structure of nanoscale coatings deposited onto the poly(ethylene terephthalate) track-etched membrane surface by magnetron sputter deposition of ultra-high molecular weight polyethylene and polytetrafluoroethylene in a vacuum are studied. It is shown that the application of these coatings leads to hydrophobization of membrane surface. Besides, the usage of this modification method leads to smoothing of structural inhomogeneities of the membrane surface layer and alteration of pore shape.

Ключевые слова: *трековая мембрана, высокочастотное магнетронное распыление полимеров в вакууме, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, политетрафторэтилен, гидрофобизация, композитные мембраны*

Key words: *track-etched membrane, magnetron sputtering of polymers in vacuum, ultra-high molecular weight polyethylene, polytetrafluoroethylene, hydrophobization, composite membranes*

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование полимерных материалов, в том числе мембран, является универсальным подходом, позволяющим варьировать в широком диапазоне их физико-химические, механические и эксплуатационные свойства. Одним из современных методов модифицирования мембран является нанесение на поверхность тонких полимерных пленок. Такое модифицирование приводит к образованию композиционных мембран (КМ), состоящих из пористой подложки – исходной мембраны и осажденного слоя полимера. Наибольший 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.

Одним из методов создания ДКМ является осаждение на пористую подложку слоя полимера, синтезированного в плазме [1]. Однако, попытка использования этого метода с целью получения гидрофобных полимерных покрытий на поверхности мембран при использовании в качестве прекурсоров, не содержащих функциональные группы, не привела к положительным результатам [2, 3]. Проведенные исследования показали, что на поверхности осажденных покрытий 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 полимерных покрытий 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 проведено исследование морфологии поверхности и химической структуры наноразмерных покрытий из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ), осажденных на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны (ПЭТФ ТМ) методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления (МР) исходных полимеров в вакууме.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 95 нм (плотность пор $1,3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$) и 65 нм (плотность пор $3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$), полученных на основе полимерной пленки Лавсан (Россия) с номинальной толщиной 10,0 мкм. Для получения мембран исходную пленку облучали ускоренными на циклотроне положительно заряженными ионами криптона с энергией $\sim 3 \text{ МэВ/нуклон}$. Химическое травление облученных пленок проводили при температуре 75°C в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л. Покрытия из СВМПЭ и ПТФЭ на поверхность мембран наносили осаждением из активной газовой фазы методом ВЧ магнетронного распыления полимеров в вакууме. В качестве рабочего газа использовали аргон, скорость потока которого составляла $100 \text{ см}^3/\text{мин}$. 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 из СВМПЭ составляла 0,85 нм/час, а из ПТФЭ – 6,0 нм/мин. Схема установки и методика осаждения покрытия подробно описаны в [4].

Характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик. Эффективный диаметр пор рассчитывали, используя формулу Кнудсена [5], на основе значений величины газопроницаемости (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеренных с помощью поплавкового расходомера при заданном перепаде давления. 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 (АСМ) NTEGRA Prima (NT-MDT, Spectrum Instruments, Russia). Сканирование проводили в прерывисто-контактном режиме с использованием кремниевых зондов НА_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 ($AlK\alpha = 1486,6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику C1s (284,6 эВ) [6]. Обзорные спектры регистрировали при окне пропускания 100 эВ с шагом по спектру 0,5 эВ, региональные спектры – при окне пропускания 20 эВ с шагом 0,05 эВ. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью программы Avantage.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений характеристик исходной ПЭТФ ТМ и мембран после нанесения покрытий методом магнетронного распыления СВМПЭ и ПТФЭ в вакууме на ее поверхность представлены в таблице 1. Из приведенных данных следует, что осаждение слоя полимеров вызывает уменьшение эффективного диаметра пор мембран. Это означает, что диаметр пор в осажденном слое полимера меньше диаметра пор в исходных ПЭТФ ТМ. Исследование поверхности модифицированных мембран с помощью метода АСМ (рис. 1) показывает, что по мере увеличения толщины осажденного слоя полимера происходит более значительное уменьшение диаметра пор на поверхности мембран. Из данных АСМ также следует, что диаметр пор на обратной стороне композиционных мембран остается неизменным. Это свидетельствует о том, что осаждение полимера происходит лишь на стороне мембраны, подвергнутой модифицированию. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя полимеров методом магнетронного распыления 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].

Таблица 1.

Изменение характеристик ПЭТФ ТМ при нанесении полимерных покрытий различной толщины на ее поверхность

Осажденный полимер	Толщина осажденного полимерного слоя, нм	Эффективный диаметр пор мембраны, нм		Поверхностная шероховатость, нм		Угол смачивания, град
		исходный	после обработки	площадь сканирования 1×1 мкм ²	область без пор	
СВМПЭ	50	65	62	13,8	4,0	78
СВМПЭ	75	65	60	8,0	2,8	82
СВМПЭ	100	65	57	5,2	3,5	94
ПТФЭ	60	95	90	8,9	4,2	112
ПТФЭ	120	95	80	6,4	4,5	111
ПТФЭ	180	95	70	5,0	4,2	110

Исследование методом АСМ топографии поверхности композиционных мембран показывает, что осаждение пленки полимеров на поверхности ПЭТФ ТМ приводит к изменению ее шероховатости. Так, для исходной мембраны с диаметром пор 65 нм величина R_{ms} , рассчитанная по всем точкам скана площадью 1×1 мкм², равна 23,2 нм. Относительно высокое значение этой величины обусловлено как наличием пор на поверхности мембраны, так и способом изготовления ТМ, включающим 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} 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 с диаметром пор 65 нм величина R_{ms} в этом случае составляет 5,4 нм, что значительно меньше, чем при выборе поля сканирования большей величины. Осаждение на поверхности трековой мембраны покрытий приводит к сглаживанию неровностей. Величина R_{ms} для модифицированных образцов мембран, рассчитанная по всем точкам скана площадью 1×1 мкм², заметно уменьшается при увеличении времени осаждения (рис. 2а). Данный результат объясняется осаждением полимера в каналах пор на некоторой глубине от входа и перекрытием пор на поверхности модифицированных мембран. В то же время осаждение покрытий на поверхности мембран без пор вызывает менее заметные изменения величины R_{ms} (рис. 2б). Так, например, при осаждении покрытия из СВМПЭ толщиной 50 нм величина R_{ms} при выборе поля сканирования 1×1 мкм² уменьшается на 12,0 нм, тогда как на поверхности без пор среднее квадратичное отклонение профиля поверхности уменьшается всего на 1,4 нм. Уменьшение величины R_{ms} на поверхности без пор в процессе осаждения также свидетельствует о том, что полимерные покрытия имеют более гладкую поверхность по сравнению с поверхностью исходной мембраной и величина ее поверхностной шероховатости мало зависит от продолжительности процесса осаждения.

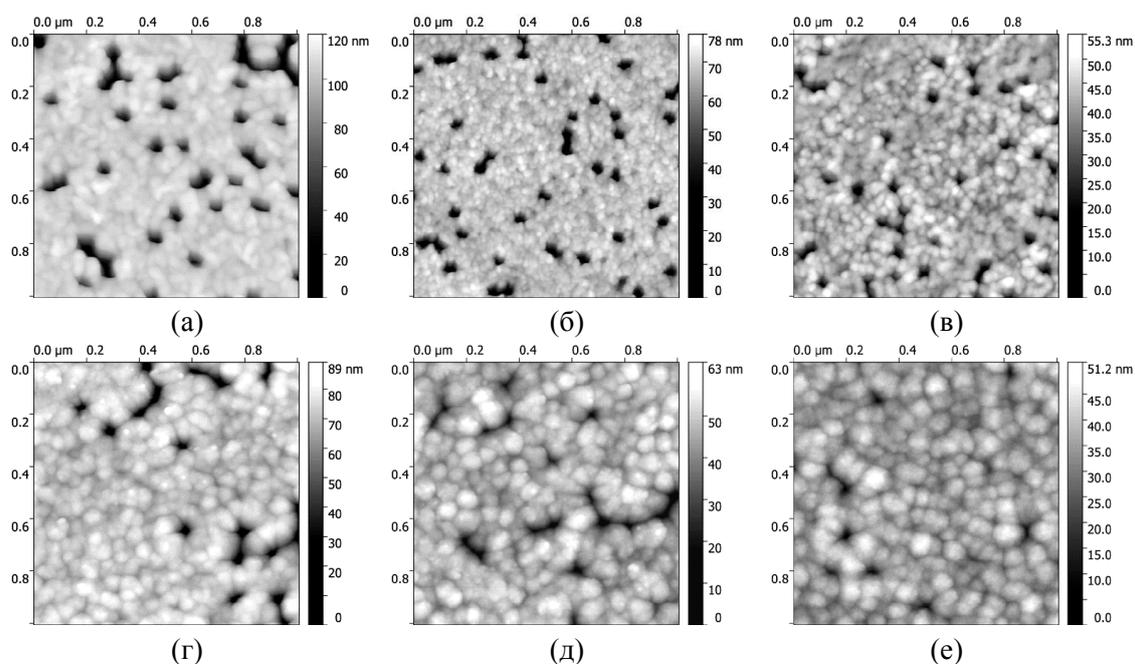


Рис. 1. АСМ изображения поверхности ПЭТФ ТМ после нанесения покрытий из СВМПЭ толщиной 50 (а), 75 (б) и 100 нм (в) и покрытий из ПТФЭ толщиной 60 (г), 120 (д) и 180 нм (е), полученных ВЧ МР исходных полимеров.

Исследование поверхностных свойств композиционных мембран показывает, что осаждение покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ 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 из СВМПЭ 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° . Осаждение слоя полимера, полученного магнетронным распылением ПТФЭ приводит к более заметной гидрофобизации поверхности исходной мембраны. Величина угла смачивания поверхности ДКМ в этом случае в среднем составляет 111° . Обусловлено это более низкой поверхностной энергией

ПТФЭ, в сравнении со СВМПЭ. Так, для ПТФЭ поверхностная энергия составляет $18,3$ мДж/м², а для СВМПЭ эта величина равна $33,0$ мДж/м². Следует заметить, что значения краевых углов для данных покрытий ниже, чем для покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ, полученных методом электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) [7]. Подобные изменения, скорее всего, обусловлены различием в химической структуре полимерных покрытий.

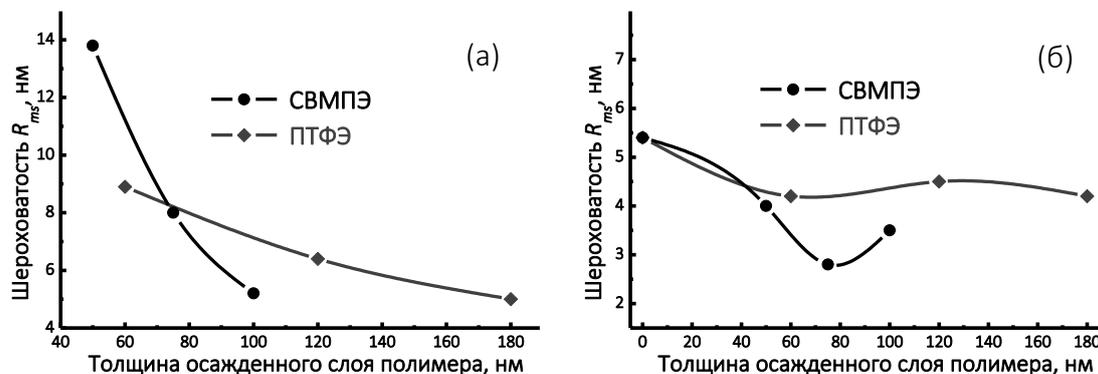


Рис. 2. Изменение среднеквадратичного отклонения профиля поверхности R_{ms} при нанесении покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ на поверхность ПЭТФ ТМ при сканировании поверхности площадью 1×1 мкм² (а) и поверхности, не содержащей пор (б).

Для получения информации о химической структуре ДКМ были проведены исследования методом РФЭС. Анализ спектра поверхностного слоя исходной ПЭТФ ТМ показал присутствие линий, связанных с атомами углерода и кислорода, концентрация которых составляет 74,5% и 25,5%, соответственно. Разложение линии спектра $C1s$ ПЭТФ ТМ на компоненты позволило сделать заключение, что он имеет сложный характер [7]. 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.

Исследование методом РФЭС химической структуры покрытий из СВМПЭ, осажденных методом ВЧ МР, показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и кислорода (табл. 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, присутствует один интенсивный пик с максимумом энергии связи 285,0 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе связей С–С и С–Н [8]. В спектрах покрытий, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления данного полимера, присутствуют четыре компонента: интенсивный с максимумом энергии связи 285,0 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе связей С–С и С–Н, и компоненты меньшей интенсивности: с максимумом энергии связи 286,0 эВ, который соответствует углероду в составе связей С–О; с максимумом энергии связи 287,5 эВ, соответствующий углероду в составе функциональных групп С=О, и с максимумом энергии связи 289,1 эВ, который соответствует углероду в составе групп О=С–О. 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 [8].

Таблица 2.

Данные РФЭС по элементному составу полимерных покрытий

Осажденный полимер	Толщина осажденного полимерного слоя, нм	Содержание атомов, ат. %				Соотношение атомов	
		F	C	O	N	O/C	F/C
СВМПЭ	50	—	85,8	14,2	—	$1,65 \times 10^{-1}$	—
СВМПЭ	75	—	88,9	11,1	—	$1,25 \times 10^{-1}$	—
СВМПЭ	100	—	84,9	15,1	—	$1,80 \times 10^{-1}$	—
ПТФЭ	60	47,8	47,5	3,6	1,1	$7,55 \times 10^{-2}$	1,0
ПТФЭ	120	49,8	45,7	3,4	1,1	$6,80 \times 10^{-2}$	1,1
ПТФЭ	180	49,7	45,9	3,4	1,0	$6,80 \times 10^{-2}$	1,1

Анализ спектров РФЭС покрытий из ПТФЭ показывает присутствие пиков, связанных с атомами углерода, фтора, а также незначительным содержанием азота и кислорода. Появление последнего возможно, как в связи с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере, так и с последующим окислением ПТФЭ при выносе образцов на воздух. Для ПТФЭ отношение числа атомов фтора к углероду равно 2. Для полимеров, полученных его магнетронным распылением в вакууме, это отношение ниже (табл. 2), что свидетельствует об удалении части фтора в процессе формирования покрытий. Детальный анализ спектров атомов C1s покрытий из ПТФЭ показывает, что они в отличие от спектра исходного ПТФЭ имеют более сложный характер. В спектре исходного ПТФЭ [9] присутствуют два компонента: интенсивный с максимумом энергии связи 292,1 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе групп CF₂, и компонент малой интенсивности с максимумом энергии связи 284,5 эВ, который соответствует углероду в составе связей C–C. Парциальные концентрации этих состояний равны 98,5% и 1,5%, соответственно. Согласно литературным данным спектр C1s политетрафторэтилена содержит один компонент, отвечающий группе CF₂ с максимумом энергии связи при 292,1 эВ. По-видимому, присутствие в спектре слабоинтенсивного пика (284,5 эВ) может быть связано с наличием в составе полимера некоторого количества углеводородных примесей. Для полимеров, полученных методом ВЧ МР политетрафторэтилена наблюдается уширение спектров, что свидетельствует о суперпозиции нескольких линий, соответствующих различным химическим состояниям атома углерода. Аппроксимация спектров выявила три дополнительных пика с энергией связи 286,6, 293,3 и 288,9 эВ, которые соответственно можно отнести к группам C*–CF, CF₃ и связи C–F. Это свидетельствует о протекании процессов деструкции ПТФЭ, происходящих в разряде. Наличие в полимере групп CF₃ указывает на присутствие макромолекул с короткими цепями [10]. Концентрация фторсодержащих групп, соответствующих различным химическим состояниям углерода в пленках ПТФЭ различной толщины, как показывают экспериментальные данные, колеблется незначительно [9]. Следует отметить, что наличие пика, соответствующего энергии связи 286,6 эВ, может свидетельствовать о присутствии в полимере кислородсодержащих химических групп C–OH и C–OR. Это означает, что часть атомов углерода связана с кислородом, и более низкая величина угла смачивания (равная в среднем 111°) по

сравнению с исходным ПТФЭ, для которого $\Theta = 120^\circ$, объясняется образованием некоторого количества полярных кислородсодержащих групп.

ВЫВОДЫ

Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ, полученных магнетронным распылением исходных полимеров, приводит, таким образом, к образованию композиционных мембран, состоящих из двух слоев, одним из которых является исходная мембрана, характеризующаяся наличием на поверхности концевых карбоксильных групп и имеющая средний уровень гидрофильности. Угол смачивания по воде для этого слоя составляет 65° . Второй слой имеет гидрофобную природу, величина угла смачивания которого, в зависимости от его толщины, изменяется для покрытий из СВМПЭ от 78° до 94° , для покрытий из ПТФЭ от 110° до 112° . Сравнение полученных экспериментальных данных с результатами исследования полимерных покрытий, осажденных методом электронно-лучевого диспергирования [7], показывает, что полимеры, полученные методом ЭЛД, по химическому составу более близки к исходным полимерам. Для них наблюдаются более высокие концентрации химических связей, образующих СВМПЭ и ПТФЭ, 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. Kravets L.I., Gilman A.B., Dinescu G. Modification of polymer membrane properties by low-temperature plasma. // *Rus. J. Gener. Chem.* 2015. Vol. 85. № 5. P. 1284–1301.
2. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Altynov V.A., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Synthesis of bilayer composite nanomembranes with conductivity asymmetry. // *Rus. J. Electrochem.* 2011. Vol. 47. № 4. P. 470–481.
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. Satulu V., Mitu B., Pandeale 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.
5. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999, 514 с.
6. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. Chichester: John Wiley & Sons, 1992. 295 p.
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. Kravets L.I., Altynov V.A., Gainutdinov R.V., Lizunov N.E., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Hydrophobization of track membrane surface by magnetron sputter deposition of ultra-high molecular weight polyethylene. // *Plasma Physics and Technology.* 2020. Vol. 7. № 1. P. 10–15.
9. Satulu V., Mitu B., Altynov V., Lizunov N., Kravets L., Dinescu G. Synthesis and characterization of porous composite membranes with hydrophilic/hydrophobic sides based on the PTFE layers deposited by magnetron sputtering. // *Thin Solid Films.* 2017. Vol. 630. P. 92–99.
10. Bismark A., Schulz A., Zell H., Springer J., Tahhan R., Klapotke T.M., Michaeli W. Influence of fluorination on the properties of carbon fibers. // *J. Fluorine Chem.* 1997. Vol. 84. P. 27–134.