

**ФОРМИРОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН
ГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО
ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ВАКУУМЕ**

**FORMATION OF HYDROPHOBIC COATINGS ONTO THE SURFACE OF TRACK-
ETCHED MEMBRANES BY ELECTRON-BEAM DEPOSITION OF POLYVINYL
CHLORIDE IN VACUUM**

Л.И.Кравец¹(ORCID: 0000-0001-8468-4259) / kravets@jinr.ru,
М.А.Ярмоленко², А.А.Рогачев², Р.В.Гайнутдинов³, В.А.Алтынов¹, Н.Е.Лизунов¹

L.I.Kravets, M.A.Yarmolenko, A.A.Rogachev, R.V.Gainutdinov, V.A.Altynov, N.E.Lizunov

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

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

³Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН,
г.Москва

Проведено исследование химической структуры и физико-химических свойств покрытий, осажженных на поверхности гидрофильной полиэтилентерефталатной трековой мембраны с помощью метода электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме. Показано, что применение данного метода при использовании в качестве мишени для диспергирования поливинилхлорида позволяет получать на поверхности мембран гидрофобные покрытия. Мембраны подобного образца могут быть использованы в процессах опреснения морских вод методом мембранной дистилляции.

The chemical structure and physicochemical properties of coatings deposited onto the surface of a hydrophilic poly(ethylene terephthalate) track-etched membrane by electron-beam deposition of polymers in a vacuum are studied. It is shown that the use of the polyvinyl chloride as a target material allows obtaining the hydrophobic coatings onto the membrane surface. Membranes of this type can be used in the process of the desalination of sea water by the method of membrane distillation.

Ключевые слова: *трековая мембрана, электронно-лучевое диспергирование полимеров в вакууме, поливинилхлорид, гидрофобизация, композитные мембраны, мембранная дистилляция*

Key words *track-etched membrane, electron-beam sputtering of polymers in vacuum, polyvinyl chloride, hydrophobization, composite membranes, membrane distillation*

ВВЕДЕНИЕ

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, концентрирование и очистка 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, в том числе наноразмерных, слоев полимеров иной химической природы. Такое модифицирование, приводящее к

образованию двухслойных композиционных мембран (ДКМ), позволяет в широких пределах изменять поверхностные свойства исходных мембран.

Существуют различные методы нанесения полимерных покрытий на поверхность изделий. Наибольший интерес представляет метод формирования покрытий из активной газовой фазы, получаемой диспергированием полимеров под воздействием пучка ускоренных электронов [1]. Данный метод является высоко технологичным, производительным и позволяет регулировать структуру и состав осаждаемых покрытий в широком диапазоне. Возможность регулирования толщины осаждаемого слоя, определяющего селективные свойства мембран, и широкий выбор полимеров, используемых для проведения процесса, делает этот метод особенно перспективным. Свойства поверхности композиционных мембран при этом в значительной степени зависят от свойств и структуры использованного для диспергирования полимера. Возможность с помощью рассматриваемого метода получения гидрофобных, а также супергидрофобных покрытий на поверхности твердых тел делает его особенно перспективным в целях получения композиционных мембран (КМ) для обессоливания морской воды методом мембранной дистилляции. Так, в ряде публикаций последних лет показано, что использование ДКМ, состоящих из пористой гидрофильной основы и тонкого микропористого слоя, обладающего гидрофобными свойствами, позволяет значительно повысить эффективность данного процесса [2–4]. В этой связи поиск новых методов синтеза двухслойных полимерных мембран, в составе которых один из слоев имеет гидрофильную основу, а второй гидрофобную природу, является весьма актуальным.

В данной работе проведено исследование химической структуры и физико-химических свойств наноразмерных покрытий из поливинилхлорида (ПВХ), осаждаемых на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны (ПЭТФ ТМ) методом электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) исходного полимера в вакууме.

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 по методике [5]. Покрытия из ПВХ 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 при плотности тока 0,01–0,03 А/см². Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере составляло 4×10^{-3} Па, температура поверхности подложки ~ 300 К. Мишенью для нанесения покрытий служил порошок ПВХ со среднемассовой молекулярной массой $M_w = 62000$ г/моль (Aldrich). Контроль толщины осаждаемых покрытий осуществляли с помощью кварцевого измерителя толщины. Схема установки и методика обработки подробно описаны в [6].

Характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик. Количество полимера, осаждаемого 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 [7], рассчитывали эффективный диаметр пор. Исследование микроструктуры образцов, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения “НИТАСНИ” 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 5×5 мкм² с разрешением 512×512 точек на изображение. Для того чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, исследовали сканы площадью 1×1 мкм², не содержащие пор.

Исследование химической структуры ПЭТФ ТМ и полимерных покрытий из ПВХ, осажденных на ее поверхности, проводили методами Фурье-ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). ИК-спектры регистрировали с помощью Фурье-ИК-спектрометра Vertex-70 (Bruker). Анализ производили с помощью метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Сканирование проводили в диапазоне $4000\text{--}500$ см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Для обработки спектров использовали пакет ПО Bruker OPUS 7.0. Отнесение полос поглощения проводили согласно [8]. 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) [9]. 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 Advantage.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений характеристик исходной ТМ с диаметром пор 250 нм и мембран после нанесения покрытий методом электронно-лучевого диспергирования ПВХ в вакууме на ее поверхность представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Изменение характеристик ПЭТФ ТМ при нанесении на ее поверхность покрытий из ПВХ, полученных методом ЭЛД исходного полимера

Параметры	Исходная мембрана	Толщина осажденного слоя ПВХ, нм			
		50	150	250	350
Увеличение массы образца, %	—	1,9	5,0	9,3	12,9
Поток воздуха при $\Delta P = 10^4$ Па, мл/мин см ²	300	260	165	115	65
Эффективный диаметр пор, нм	250	240	210	190	160
Угол смачивания, град	65	90	92	95	96
Поверхностная шероховатость, нм (площадь сканирования 5×5 мкм ²)	58,9	67,2	64,7	60,4	68,4
Поверхностная шероховатость, нм (площадь сканирования 1×1 мкм ²)	7,8	1,00	0,80	0,65	0,55

Из приведенных данных следует, что осаждение слоя полимера вызывает прирост массы образцов мембраны. При этом толщина образующихся композиционных мембран увеличивается, а величина газопроницаемости и, следовательно, эффективный диаметр пор уменьшаются. Это свидетельствует об осаждении полимера как на поверхности исходной мембраны, так и на стенках ее пор. Электронно-микроскопическое исследование поверхности модифицированных мембран (рис. 1) показывает, что осаждение полимера происходит преимущественно на поверхности образцов, и по мере увеличения его толщины диаметр пор уменьшается. Из данных электронной микроскопии 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 полимера методом ЭЛД приводит, таким образом, к формированию КМ, 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 [10].

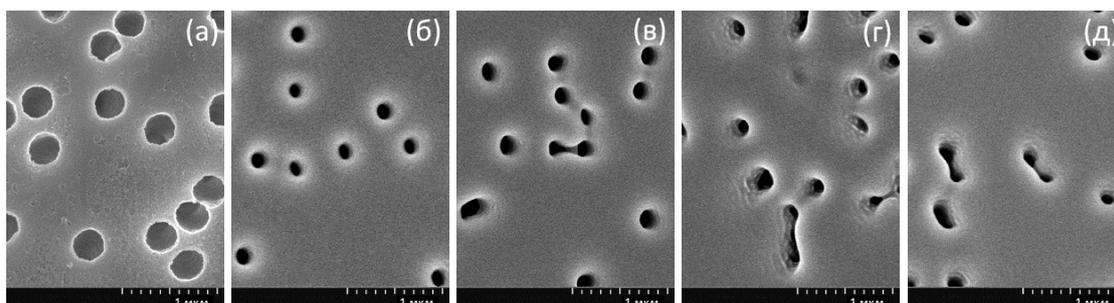


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран с покрытием из ПВХ толщиной 50 (б), 150 (в), 250 (г) и 350 нм (д), полученным методом ЭЛД исходного полимера.

Исследование методом атомно-силовой микроскопии морфологии поверхности КМ показывает, что осаждение пленки полимеров на поверхности мембраны не приводит к заметным изменениям ее шероховатости. Экспериментальные данные показывают, что для типичной площади сканирования $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ величина среднеквадратичного отклонения профиля поверхности R_{ms} модифицированных образцов мембран, рассчитанная по всем точкам скана, в среднем практически совпадает со значением поверхностной шероховатости для исходной мембраны (табл. 1). В то же время осаждение пленки ПВХ на поверхности мембраны без пор при сканировании поверхности образца площадью $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ вызывает уменьшение величины R_{ms} . Это дает основание полагать о том, что пленка ПВХ имеет более гладкую поверхность по сравнению с поверхностью исходной мембраны и величина поверхностной шероховатости осажденных покрытий мало зависит от продолжительности проведения процесса (таблица 1).

Исследование смачиваемости модифицированных мембран показывает, что осаждение на поверхности трековой мембраны покрытий из ПВХ, получаемых электронно-лучевым диспергированием исходного полимера в вакууме, приводит к ее гидрофобизации. Если исходная мембрана характеризуется величиной угла смачивания по воде (Θ), равной 65° , то для ПЭТФ ТМ с покрытием из ПВХ величина угла смачивания в среднем составляет 93° .

Для установления химической структуры поверхностного слоя исходной трековой мембраны из полиэтилентерефталата и полимерных покрытий, осажденных электронно-лучевым диспергированием ПВХ, были проведены исследования методом Фурье-ИК-спектроскопии. В ИК-спектре исходной мембраны (рис. 2) в области $2000\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ имеются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ (1712 см^{-1}), валентных колебаний связей $\text{C}-\text{C}$ бензольного кольца (1585 см^{-1}), деформационных колебаний бензольного кольца в плоскости кольца (1505 см^{-1}), симметричных деформационных колебаний метиленовых групп в плоскости Н-атомов (1470 см^{-1}), симметричных деформационных колебаний метиленовых групп перпендикулярно плоскости Н-атомов (1340 и 1409 см^{-1}), валентных колебаний связи $\text{C}-\text{O}$ в сложнэфирных группах (1244 см^{-1}), валентных колебаний связи $\text{C}-\text{O}$ (1096 и 1120 см^{-1}), деформационных колебаний бензольного кольца в плоскости кольца (1017 см^{-1}),

деформационных колебаний связей С–Н бензольного кольца перпендикулярно плоскости кольца (871 см^{-1}) и деформационных колебаний карбонильной группы С=О в плоскости С-атомов (924 см^{-1}).

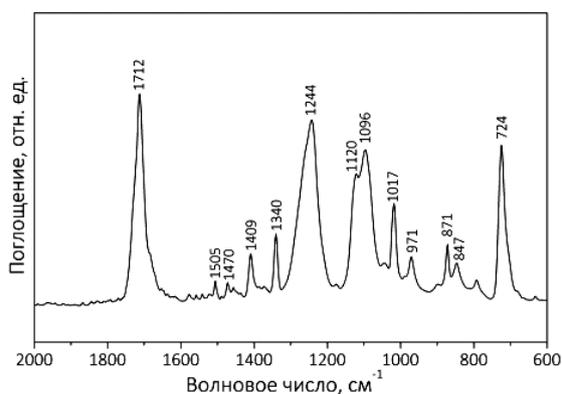


Рис. 2. ИК-спектр ПЭТФ ТМ.

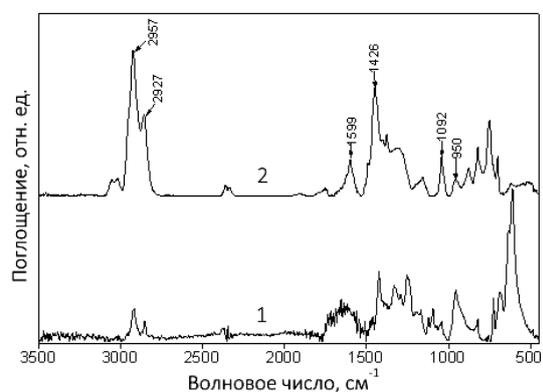


Рис. 3. ИК-спектр ПВХ: 1 – исходный полимер; 2 – покрытие, осажденное методом ЭЛД исходного полимера.

Анализ ИК-спектра покрытия из ПВХ, осажденного методом электронно-лучевого диспергирования (рис. 3, кривая 2), показывает, что он существенно отличается от ИК-спектра исходного полимера (рис. 3, кривая 1). Так, в ИК-спектре исходного полимера в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ наблюдаются две интенсивные полосы поглощения при 2957 и 2927 см^{-1} , отвечающие асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи С–Н в группе CH_2 . В спектре также присутствуют две интенсивные полосы при 1426 и 950 см^{-1} , которые относятся к внеплоскостным деформационным и маятниковым колебаниям CH_2 -групп соответственно, и полоса поглощения вблизи 1092 см^{-1} , которая может быть отнесена к асимметричным валентным колебаниям связи С–С. Для ИК-спектра ПВХ характерен также ряд полос поглощения в области $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$, отвечающих валентным колебаниям связи С–Cl. Для осажденного покрытия характерна интенсивная полоса поглощения при 1599 см^{-1} , которая может быть отнесена колебаниям связи С=С. Исходный ПВХ не содержит атомов кислорода. Однако, наличие полосы поглощения при 1730 см^{-1} в спектре полимера, соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы, свидетельствуют об окислении образующегося полимера. В ИК-спектре покрытия из ПВХ, кроме того, практически отсутствует поглощение в области валентных колебаний $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о том, что в процессе электронно-лучевого диспергирования ПВХ и последующего осаждения покрытия из газовой фазы летучих продуктов протекают процессы дехлорирования и образования сопряженной молекулярной структуры. О протекании процессов деструкции полимерных макромолекул в процессе диспергирования свидетельствует также изменение цвета мишени: изначально белый цвет полимера под действием электронного пучка становится черным. При этом фиксируется резкое возрастание давления в вакуумной камере без заметного изменения частоты кварцевого измерителя, регистрирующего толщину покрытия. Эти процессы как раз указывают на деструкцию макромолекул ПВХ, обусловленную разрушением связи С–Cl, следствием которой является выделение хлора.

Для получения более детальной информации о составе функциональных групп на поверхности исходной ПЭТФ ТМ и модифицированных мембран были проведены измерения спектров РФЭС. Анализ спектра РФЭС поверхностного слоя исходной ПЭТФ ТМ (рис. 4а) показывает присутствие линий, связанных с атомами углерода и кислорода, атомные концентрации которых составляют $74,5\%$ и $25,5\%$, соответственно. Разложение линии спектра $\text{C}1s$ ПЭТФ ТМ на компоненты показывает, что он имеет сложный характер. Наиболее интенсивный компонент спектра с максимумом энергии связи при $284,6\text{ эВ}$,

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 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 2.

Данные РФЭС по элементному составу покрытий из ПВХ различной толщины, осажденных методом ЭЛД исходного полимера

Толщина покрытия, нм	Содержание атомов, ат. %			Соотношение атомов	
	С	Cl	О	Cl/C	О/C
50	98,3	—	1,70	—	$1,70 \times 10^{-2}$
150	97,4	0,10	2,50	$1,05 \times 10^{-3}$	$2,55 \times 10^{-2}$
250	96,9	0,15	2,95	$1,55 \times 10^{-3}$	$3,05 \times 10^{-2}$
350	97,8	0,10	2,10	$1,00 \times 10^{-3}$	$2,55 \times 10^{-2}$

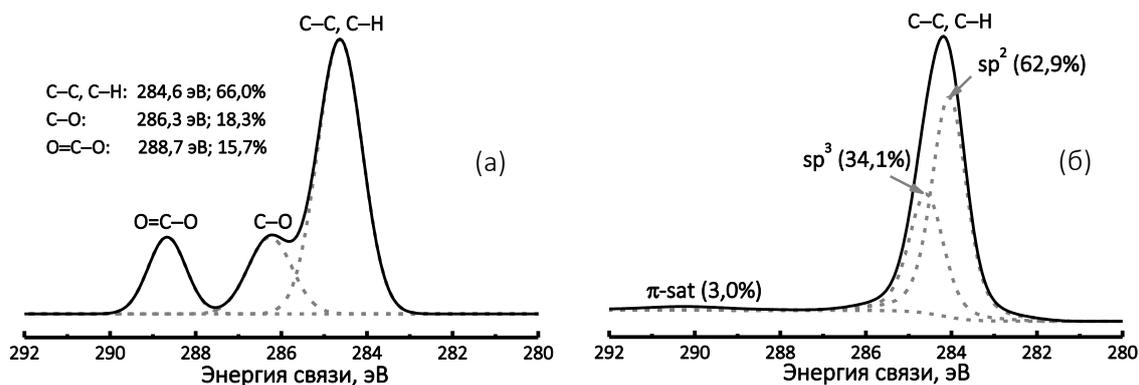


Рис. 4. Спектры РФЭС атомов С1s исходной ПЭТФ ТМ (а) и пленки толщиной 150 нм, осажденной электронно-лучевым диспергированием ПВХ в вакуум (б).

Изучение методом РФЭС химической структуры поверхностного слоя покрытий из ПВХ, осажденных методом ЭЛД, показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и кислорода (табл. 2). Присутствие кислорода в составе полимеров, концентрация которого в среднем составляет 2,3%, указывает на то, что сформированные покрытия подтверждены окислению. Анализ покрытия из ПВХ толщиной 50 нм методом РФЭС не обнаружил присутствие в его молекулярной структуре С–Cl связей. При увеличении толщины покрытия концентрация С–Cl связей в молекулярной структуре составляет всего 0,10–0,15%. Детальный анализ спектра С1s покрытия из ПВХ, полученного из продуктов диспергирования ПВХ представлен одним асимметричным пиком при 284,2 эВ и его π-сателлитом при 290,2 эВ (рис. 4б). Подобный спектр имеют проводящие материалы и напоминает спектр графита. Основной компонент линии С1s, согласно общепринятым методам, можно разложить на компоненты $sp^2 + sp^3$, т.е. на два Гауссиана. Пик с максимумом энергии связи при 284,1 эВ соответствует углероду в связи С–С (sp^2 -гибридизация) и характерен для графита и графитоподобных структур или для полимеров с сопряженными двойными связями. Пик с максимумом энергии связи при 284,6 эВ может быть отнесен к углероду в химической связи, характерной для высокомолекулярных предельных углеводородов (sp^3 -гибридизация) или разупорядоченного углерода. Исследование химической структуры покрытия из ПВХ методом РФЭС, таким образом,

также показывает, что под действием электронного пучка происходит разрыв связей C–Cl, присущих полимеру, и образование новых, которые для него не характерны.

ВЫВОДЫ

Исследование химической структуры поверхностного слоя исходной трековой мембраны из полиэтилентерефталата и осажденного на ее поверхности слоя полимера, полученного электронно-лучевым диспергированием ПВХ, показывает, что в процессе модифицирования происходит образование 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 осажденный слой имеет гидрофобную природу, величина угла смачивания которого в среднем составляет 93°. Недостаточно высокие значения углов смачивания этого слоя обусловлены наличием кислородсодержащих функциональных групп в его химической структуре. Мембраны подобного образца могут быть использованы в процессах опреснения морских вод методом мембранной дистилляции.

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. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Лучников П.А. и др. Микро- и наноконпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы. / Под ред. А.В. Рогачева. 2016. Москва: Радиотехника. 424 с.
2. Yang Ch., Li X.-M., Gilron J., Kong D.-F., Yin Y., Oren Y., Linder Ch., He T. CF₄ Plasma-modified superhydrophobic PVDF membranes for direct contact membrane distillation. // J. Membr. Sci. 2014. Vol. 456. P. 155–161.
3. Gancarz I., Bryjak M., Kujawski J., Wolska J., Kujawa J., Kujawski W. Plasma deposited fluorinated films on porous membranes. // Mater. Chem. Phys. 2015. Vol. 151. P. 233–242.
4. 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.
5. Apel P.Yu., Dmitriev S.N., Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams. // Adv. Natur. Sci.: Nanoscience and Nanotechnology. 2011. Vol. 2. № 013002.
6. Xiao J., Rogachev A.V., Yarmolenko V.A., Rogachev A.A., Liu Y., Jiang X., Sun D., Yarmolenko M.A. Formation features, structure and properties of bioactive coatings based on phosphate-calcium layers, deposited by a low energy electron beam. // Surf. Coat. Technol. 2019. Vol. 359. P. 6–15.
7. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999. 514 с.
8. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров (Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров). М.: Физматлит. 2001. 656 с.
9. Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. D. Briggs, J.T. Grant (eds.), Chichester: IM Publ. 2003. 505 p.
10. 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.