

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа объёмом 93 страницы, 27 рисунков, 18 таблиц, 44 источников, 2 приложения.

Ключевые слова: мембрана, латентные треки, асимметричная мембрана, полимер, сквозные поры, разделение, массоперенос, электрическое поле.

Объектом исследования является асимметричные трековые мембраны (АСТМ) из полиэтилентерефталатных пленок (ПЭТФ) и влияние электрического поля на разделение растворов солей при помощи мембранной фильтрации.

Целью диссертационной работы являлось разработка методов получения асимметричных трековых мембран для проведения исследований селективного разделения солей металлов в растворах под действием электрических полей.

В результате исследования сформированы латентные треки в полимере ПЭТФ при облучении ионами $^{40}\text{Ar}^{8+}$; изучен процесс химического травления в ПЭТФ, синтезирована АСТМ; создан лабораторный стенд для исследования процесса электромембранного разделения растворов; исследовано влияние электрического поля на структуру неорганического раствора CaCl_2 и MgCl_2 , проходящего через АСТМ; получены экспериментальные зависимости электрического напряжения от направления тока; рассчитаны коэффициенты разделения (K_r) растворов с заданной концентрацией.

Степень внедрения: получены ТМ с диаметрами пора 85-400 нм, АСТМ эффективным диаметром пор 63,5 - 37,5 нм и с асимметричным биполярным слоем 10^5 - 10^8 см⁻². Разработана и реализована в лаб. №16 каф. ТФ лабораторная установка с АСТМ для разделения ионов в растворах солей металлов.

Область применения: химическая очистка и разделение растворов малых концентраций.

Экономическая эффективность/значимость работы: разработка эффективных способов электромембранного разделения растворов низких концентраций с низкими энергозатратами.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	1
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	8
1.1 Трековые полимерные мембраны	8
1.2 Потери энергии и пробег ускоренных ионов в полимерной плёнке	9
1.3 Формирование латентных треков в полимерах при облучении заряженных частиц и методы их исследования	10
1.3.1 Ассиметричные трековые мембраны	12
1.3.2 Одностороннее травление облученной пленки	12
1.3.3 Ассиметричные трековые мембраны, получаемые методом двустороннего травления	13
1.4 Методы модификации поверхности полимерных мембран	13
1.5 Механизм электромембранного разделения неорганических растворов при действии внешних электрических полей	15
1.5.1 Массоперенос через мембраны	16
1.5.2 Погрешности при измерении электрической проводимости	17
2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	19
2.1 Исходный полимерный материал	19
2.2 Выбор метода реактивного магнетронного распыления	19
2.3 Выбор материала катода для магнетронного распыления на поверхность ПЭТФ ТМ	21
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	22
3.1 Вычисление потерь энергий и пробегов ионов $^{40}\text{Ar}^{8+}$ в полимере ПЭТФ	22
3.2 Получение латентных треков в ПЭТФ пленке с помощью циклотрона типа Р-7М	24
3.3 Формирование сквозных пор в облученной пленке	25
3.4 Методика магнетронного нанесения диоксидов на поверхность ТМ матрицы	27

3.5	Разработка лабораторной установки для получения ассиметричных трековых мембран	28
3.6	Определение характеристик мембран и растворов	30
3.6.1	Определение количества полимера, осажденного на мембране	30
3.6.2	Определение плотности пор	30
3.6.3	Измерение толщины и силы трения мембран	31
3.6.4	Измерение краевого угла смачивания водой	31
3.6.5	Титриметрический метод	32
3.7	Исследование морфологии поверхности ТМ и фазового состава нанесенных пленок до фильтрации и после растворов.	33
3.8	Исследования оптических и электрофизических свойств растворов солей металлов после разделения	34
3.9	Исследование процесса электромембранного разделения ионов CaCl_2 и MgCl_2 в растворе с помощью ассиметричной трековой мембраны	35
4	РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	36
4.1	Исследование процесса осаждения слоя полимера, образованного при магнетронном распылении на поверхности мембран	36
4.2	Исследование гидрофильности поверхности модифицированных мембран и структуры оксидов, синтезированных при магнетронном распылении	39
4.3	Оптические и электрофизические свойства растворов солей металлов после разделения	41
4.4	Измерение вольт-амперных характеристик мембран	42
6	Социальная ответственность	45
6.1	Анализ опасных и вредных производственных факторов	45
6.2	Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на электроустановке и ПЭВМ.....	47
6.2.1	Организационные мероприятия.....	47
6.2.2	Технические мероприятия.....	48
6.2.3	Условия безопасной работы.....	50

6.3 Химическая безопасность	52
6.4 Электробезопасность	54
6.5 Пожарная и взрывная безопасность	57
ВЫВОДЫ	59
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	60
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ	61
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	63
ПРИЛОЖЕНИЕ А <u>A</u> STUDY OF SEMICONDUCTING PROPERTIES OF ASYMMETRIC TRACK MEMBRANES FOR SELECTIVE SEPARATION OF METAL SALTS IN SOLUTION UNDER THE INFLUENCE OF ELECTRIC FIELDS	67
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	81

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ ОБОЗНАЧЕНИЙ

SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter

АСБМ - асимметричные биполярные мембраны

АСТМ – асимметричная трековая мембрана

БМ - биполярные мембраны

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия;

ПЭТФ - полиэтилентерефталат

ТМ - трековые мембраны

ВВЕДЕНИЕ

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. 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, состоящие из двух слоев с антиполярной проводимостью. Главной отличительной особенностью таких мембран является анизотропия их структуры и физико-химических свойств, что приводит к эффектам асимметрии транспортных свойств. Наибольший интерес вызывает изучение свойств биполярных мембран (БМ). Это связано с рядом их уникальных свойств. Так, при определенной ориентации в электрическом поле БМ генерируют ионы H^+ и OH^- , что позволяет использовать их для получения кислот и щелочей, а также для осуществления других химических превращений с участием ионов водорода и гидроксила [1].

Для БМ [2], характерно присутствие катионов в катионообменных и анионообменных слоях, что приводит впоследствии к загрязнению получаемых продуктов ионами соли [4]. Изменяя толщины монополярных слоев БМ, возможно управлять данным процессом [2]. Мембраны, с различными катиона- и анионообменными слоями будет называть асимметричными биполярными мембранами (АСБМ). При нанесении на поверхность полимерной мембраны слой антиполярного ионполимера позволяет сохранить проницаемость и способность разлагать воду [1, 2]. Достоинством АСБМ является вероятность регулирования функциями транспорта ионов солей и образование продуктов при диссоциации воды при этом подбирая толщины одного из слоёв, составляющих АСБМ.

Наличие у АСБМ [4] выпрямляющих свойств приводит к созданию на их основе полупроводниковых устройств. Способность [3] селективно

пропускать ионы в зависимости от знака и величины заряда делает возможным их использование при создании различного рода химических сенсоров [5, 6]. Поэтому несомненный интерес представляет разработка новых методов [7] получения АСБМ и усовершенствования уже известных [8-10].

Цель работы: разработка методов получения асимметричных трековых мембран для проведения исследований селективного разделения солей металлов в растворах под действием электрических полей..

В соответствии с поставленной целью было необходимо провести следующие исследования:

1. Изучить основные закономерности процессов химического травления пленок полиэтилентерефталата облученного ускоренными тяжелыми ионами аргона

2. Исследовать режимы травления треков и определить оптимальные условия для избирательного травления сквозных треков в пленках полиэтилентерефталата.

3. Получить экспериментальные образцы полиэтилентерефталатных трековых мембран с цилиндрическими и асимметрическими порами, и изучить их селективные свойства

4. Изучить влияние оксидных слоев на селективные свойства трековых мембран при разделении растворов солей

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Трековые полимерные мембраны

Мембраны представляют собой новое поколение трековых мембран, обеспечивающие высокие тактико-технические характеристики, чем существующие аналоги. Преимуществом трековых мембран являются высокая пористость, селективность, достигаемые за счет совершенства микроструктуры – изотропного распределения треков в заданном интервале телесных углов и калиброванного размера пор цилиндрической формы.

Трековые мембраны (ТМ) представляют собой полимерные пленки толщиной ~ 5 - 25 мкм. Мембраны по структурному составу делятся на:

- однородные;
- асимметричные;
- композитные.

Однородные мембраны имеют по всей толщине однородный состав, и могут быть пористыми, или плотными.

Асимметричные трековые мембраны (АСТМ) могут иметь как однослойную (с асимметричными диаметрами пор на входе и выходе), так и двухслойную структуру, которая состоит из полупроницаемой пленки на поверхности трековой основы. Диапазон размеров пор в пористых мембранах различных типов лежит в пределах от $15 \cdot 10^{-10}$ до 10^{-5} м.

Также мембраны разделяются на: пористые, непористые, симметричные (изотропные), асимметричные (анизотропные), составные, композиционные, импрегнированные (рисунок 1-2) [26].

Симметричные мембраны различаются по агрегатному состоянию. Они могут быть твердыми и жидкими и различаться по природе основного мембранного материала. Например, мембраны из материала животного происхождения, т.е. биологические мембраны. Также мембраны могут отличаться по форме пор. Поры АСТМ могут быть плоские, трубчатые или конусные, половоконные и капиллярные мембраны.



Рисунок 2 - Схематическое изображение структуры ассиметричных мембран

Размеры пор трековых мембран лежат в диапазоне от нескольких единиц до нескольких сот нанометров [12]. В последнее время ТМ применяются для очистки природных вод, для очистки жидкостей, а также газов [13 - 17].

Используя ТМ с диаметром 0, 2- 0,4 мкм для фильтрации Вы можете быть абсолютно уверены, что ни одна бактерия или микрочастица, несмотря на то, что превышает этот размер, она не проскочит через фильтр.

1.2 Потери энергии и пробег ускоренных ионов в полимерной плёнке

Для образования латентных треков ионы аргона двигаясь, вещества теряют энергию. С уменьшением скорости иона время его пребывания вблизи атома увеличивается вероятность ионизации, и потери быстро растут.

В соответствии с определением макроскопического дифференциального сечения величина $n_0 \frac{d\sigma}{dQ} = \Sigma(E; Q)$ - это дифференциальное сечение рассеяния с энергией E_0 при переданной энергии (Q). Оно равно среднему числу столкновений на единице пути с потерей энергии Q в каждом. Но тогда $Q \Sigma(E; Q)$ - это средняя энергия, потерянная частицей на единице пути в веществе при столкновениях. Учитывая столкновения с различными потерями энергии, получим следующее выражение:

$$-\frac{dE}{dx} = \int_0^{Q_{\max}} Q \Sigma(E, Q) dQ, \frac{MэВ}{см} \quad (1)$$

Изменения энергии частиц при движении в веществе от начальной энергии E_0 до 0 примет следующий вид: вид

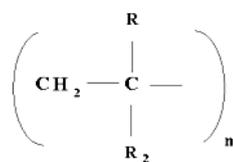
$$R_0(E_0) = \int_0^{E_0} \frac{dE}{(-dE/dx)} \quad (2)$$

который называется *средним пробегом* частицы с энергией E_0 в веществе. Величина $R(E_0)$, которая вычисляется со средними потерями энергии на единице пути, имеет одно и то же значение для всех частиц с энергией E_0 . Но число столкновений, которое испытает каждая частица с атомами вещества различное и потерянная энергия в каждом столкновении, значит, и пробеги частиц в веществе должны отличаться друг от друга. $R(E_0)$ определяет среднюю длину пути, который прошла бы частица в процессе замедления в неограниченной и однородной среде при условии, что она непрерывно теряет энергию вдоль всего пути в соответствии с тормозной способностью $(-dE/dx)$ [18].

1.3 Формирование латентных треков в полимерах при облучении заряженных частиц и методы их исследования

Тяжелый ион, проходя через пленку, облученную ускоренными ионами, образует радиационное повреждения. В полученных каналах в результате радиационного повреждения, молекулы, облучаемого полимера разрываются и

распадаются на радикалы. При этом изменяется химическая связь при разрыве или сшивке молекулярных цепей [24]. К разрыву подвержены полимеры, имеющие такую структуру:



При взаимодействии тяжелого иона с облучаемым веществом, тяжелый ион теряет энергию, образуя при этом радиационное нарушение вещества вдоль трека. В результате данного воздействия формируется область с измененной структурой вещества, которая обладает химической растворимостью. Образовавшаяся область называется латентным треком [25]. Полимер является стабильным. При воздействии температуры и влажности среды, область латентного трека сохраняется в течение нескольких лет.

Разрыв молекулярных цепей происходит вследствие изменения свойств вещества в латентном треке. Это приводит к уменьшению молекулярной массы, увеличению растворимости полимера, уменьшению температуры размягчения, ухудшению механических свойств. Так как полимер является чувствительным к изменениям химической структуры это приводит к модификации полимера. При этом модифицированный полимер будет различаться от исходного полимера прочностью, вязкостью [12]. Дальнейшее воздействия химическими травителями на полимеры сквозными латентными треками приводит к образованию конических или цилиндрических форм пор.

Известна трековая мембрана, образованная сквозными цилиндрическими порами. Ядерные ТМ со сквозными цилиндрическими порами имеют диапазон диаметров пор 0,1 – 1 мкм. Такие трековые мембраны не подходят для процессов ультра – и нанофильтрации. Избирательное растворение деструктурированного ионизацией материала превращает исходную пленку в микрофильтрационную мембрану со сквозными порами цилиндрической формы, то есть при последующем травлении обработанной

ионами пленки в растворе щелочи на месте треков образуются строго одинаковые сквозные отверстия - поры.

Для разделения высокомолекулярных соединений и деминерализации воды нужны мембраны с селективным слоем, у которых поры в диапазоне 0,5 - 10 нм. Такая мембрана может быть создана на основе ТМ с асимметричной структурой пор.

1.3.1 Ассиметричные трековые мембраны

Ассиметричные трековые мембраны (АСТМ) – мембраны на трековой основе, обладающие улучшенными транспортными и селективными характеристиками. При формировании [23] нанесении на одной из поверхностей трековой мембраны полупроницаемого слоя мембрана должна приобрести свойства асимметрии, так как полупроницаемый слой должен закрыть поры с одной стороны. Селективный слой с порами 5 – 15 нм, нанесенный на поры трековой мембраны 0,2 – 0,4 мкм, позволит осуществить нанофильтрацию.

Процессы получения мембраны с асимметричными порами более сложные. Данные процессы требуют использование более точных приборов и инструментов.

Методы получения трековых мембран с асимметричными порами:

1. Процесс одностороннего травления;
2. Процесс двухстороннего травления;

1.3.2 Одностороннее травление облученной пленки

Процесс одностороннего травления осуществляется при помощи воздействия на мембрану с одной стороны раствором. Для этого пленка изначально облученная ускоренными ионами, устанавливается в ячейке для травления так, чтобы с одной её стороны находился травильный раствор, а с другой стороны нейтрализующий раствор. Таким образом, можно получать

конусообразные формы пор с различными диаметрами пор, варьируя время травления с помощью различных щелочей и изменения концентрации.

1.3.3 Ассиметричные трековые мембраны, получаемые методом двустороннего травления

Процесс двустороннего травления заключается в том, что мембрана с латентными треками подвергается процессу травления с двух сторон. Двустороннее травление наиболее рентабельно в отличие от одностороннего травления. Методы двустороннего травления можно разделить на следующие различные группы:

1. На одну из сторон, облученной ускоренными тяжелыми ионами пленки наносят «защитный» слой, чтобы замедлить скорость травления треков.

2. На одну из сторон облученной пленки перед травлением наносят слой сшитого полимера. Условия обработки подбираются так, чтобы скорость травления треков с двух сторон мембраны различалась.

3. При создании асимметричной трековой мембраны нужно правильно подобрать условия облучения пленки. Для этого поглощенная доза излучения, которая зависит от энергии иона и определяет степень деструкции полимера в сердцевине трека должна различаться. Анизотропия поглощенной дозы может быть получена с помощью вариации величин: толщины пленки и энергии падающей частицы на нее. При этом происходит изменение продольной скорости травления трека. Этому способствует образование пор с различными диаметрами.

Таким образом, подбирая условия облучения пленки можно получить нужную форму пор.

1.4 Методы модификации поверхности полимерных мембран

На сегодняшний день мембранные процессы применяются во многих областях науки и техники. К таким как газоразделение, разделение и выделение

ионов в растворах, фильтрация биологически активных веществ и обессоливание воды [19].

Среди множества мембран, используемых в таких процессах, важное место занимают полимерные мембраны. Но не всегда свойства таких мембран соответствует требованиям технологических процессов. Для экспансии сферы применения производимых мембран осуществляются работы по модифицированию их свойств.

Модификация это изменение состава и структуры полимерного материала, улучшающая их свойства. Модификацию можно разделить на структурную и химическую. При структурной модификации происходит изменение структуры материала, при этом состав поверхности полимера остается без изменения. В случае химической модификации происходит изменение химического строения поверхностного слоя полимера при введении в макромолекулы различные фрагменты иной природы.

Существуют различные методы модификации свойств полимерных материалов на основе физических и химических воздействий [20]. К наиболее часто используемым методам модификации относят обработку полимеров травящими растворами или парами реагентов, тепловую обработку, обработку с помощью плазмы или пламени, а также прививку мономера на ее поверхность. Для проведения модификации в качестве активных агентов используют потоки электронов, ионов или нейтральных молекул, радикалы или возбужденные частицы, а также различные излучения, стимулирующие протекание химических реакций в поверхностных слоях материалов. Путем модификации поверхности создают эффективные защитные покрытия, улучшают механические свойства образующихся композиционных материалов, изменяют в нужном направлении смачиваемость, а также сорбционные, адгезионные и электрические характеристики материалов.

Наиболее простым и часто используемым методов модификации поверхности является обработка химическими реагентами [21]. Травление полимеров обычно приводит к образованию тонкого поверхностного

модифицированного слоя с большим числом реакционноспособных групп. При проведении модификации для каждого полимера подбирают соответствующий травящий раствор и оптимальные условия травления.

Наибольшее распространение для модификации поверхности полимерных мембран получил метод обработки в низкотемпературной плазмы, важным преимуществом которого является возможность модификации свойств тонкого поверхностного слоя, приводящего к изменению целого ряда свойств мембран – адсорбционные, транспортные и селективные, поскольку он позволяет существенно расширить области использования мембран. Основная масса матрицы мембран при обработке в плазме при этом не изменяется, что, несомненно, важно с точки зрения сохранения их механических и физико-химических свойств. Модификация поверхности полимерных материалов с помощью низкотемпературной плазмы зависит от способа создания плазмы, давления и состава газа, температуры обрабатываемой поверхности, мощности разряда, продолжительности его воздействия и ряда других параметров [20]. Низкотемпературная плазма может быть создана при помощи низкочастотного (НЧ), высокочастотного (ВЧ) и микроволнового (СВЧ) разрядов, а также разряда постоянного тока. Для создания плазмы при помощи тлеющего разряда в системе требуется поддерживать небольшой вакуум, поэтому такой способ применяется чаще для исследовательских целей. В промышленности же для быстрой модификации поверхности полимерных материалов используется коронный разряд при атмосферном давлении или ВЧ-разряд.

1.5 Механизм электромембранного разделения неорганических растворов при действии внешних электрических полей

Магнитные поля используются для очистки морской воды на мембранном модуле от коллоидных твердых частиц и биологических загрязняющих примесей. Это позволяет снизить энергетические затраты на 18%, а также ускорить процесс очистки воды. Под действием магнитных полей ускоряются процессы коагулирования и соосаждения примесей.

Ионитовые мембраны это полиэлектролиты (набухшие пленки) с положительными или отрицательными зарядами. Плотность зарядов внутри макромолекулы создает пространственный заряд. В мембране, как известно содержится небольшое количество подвижных ионов с одинаковым знаком заряда, которые называются катионами. При взаимодействии мембраны с разбавленным раствором катионы не участвуют в переносе тока.

Действия на мембрану постоянного электрического поля способствует направленному движению противоионов или электромиграцию. Мембрана при полностью вымокнутом состоянии является проводником. Удельное сопротивление (R) изменяется в диапазонах двух порядков: от $1 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ [24].

В сухом состоянии мембраны не проводят ток, и их относят к диэлектрикам: $R = 10^{-7} - 10^{-6}(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$

Одной из важнейших электрохимических свойств электромембран является селективность.

Таким образом, можно сказать, что высокая электропроводность и идеальная селективность мембран является основным транспортным свойством, обеспечивающие высокую производительность электромембранного процесса разделения.

1.5.1 Массоперенос через мембраны

Влияние внешнего поля на раствор возбуждает массоперенос в объеме раствора. Различие электроинерционных свойств сольватированных ионов приводит к изменению структуры раствора, и в его области формируются области содержанием нескольких типов ионов. В результате через некоторое время в каждой из областей пробоотбора образуются сольватированные ионы одного типа. После этого раствор становится обогащенным ионами одного из двух типов в определенной области. Создаются условия для отбора из объема раствора смеси двух солей только тех ионов, которые необходимы. Для этого необходимо производить отбор из “подходящей” точки в объеме раствора [38].

В порах мембраны перенос вещества осуществляется конвективным потоком, а в сплошном материале мембраны – диффузионным потоком.

Конвективный перенос достаточно правильно описывается уравнением Хагена-Пуазейля:

$$G_k = \frac{\varepsilon \cdot r^2 \cdot \Delta P}{8\eta \cdot \tau \cdot l}, \quad (3)$$

где ε – пористость поверхности мембраны, т.е. отношение площади пор к площади мембраны;

r – средний радиус пор;

η – вязкость проникающей жидкости;

τ – фактор извилистости пор, который увеличивает длину пути;

l – толщина мембраны;

ΔP – разность давлений по обе стороны мембраны.

Диффузия происходит в результате беспорядочного движения молекул (рисунок 3)

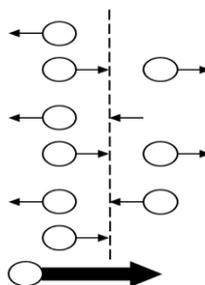


Рисунок 3 - Диффузионный поток

Из рисунка 3, видно, что наблюдается перенос из-за разности концентраций растворов по обе стороны мембраны. При повышении давления не произойдет перенос ионов через мембрану, а в случае газа перенос усилится вследствие повышения концентрации

1.5.2 Погрешности при измерении электрической проводимости

1. При прохождении переменного тока через жидкость происходит изменение концентрации;

2. Частота изменений пропорциональна частоте переменного тока;

При помощи электрического сопротивления жидкости можно определить силу тока, проходящего по ней.

При подаче напряжения электрическое сопротивление жидкости определяет силу тока.

Величина поляризационного сопротивления, следовательно, и величина погрешности, которое вносится в измеряемое сопротивление или электрическую проводимость, зависят от большого числа различных параметров системы: материал электрода, состав и концентрация раствора, частота. В некоторых случаях погрешность от поляризационного сопротивления достигает 20%. Наименьшая погрешность наблюдается при измерении с платинными платинированными электродами, которая при частоте 3000 Гц равна погрешности измерения, следовательно, этой величиной можно пренебречь. Теория явлений, происходящих на поверхности электрода при прохождении переменного тока, и связь этих явлений со свойствами активной поверхности и величиной поляризационного сопротивления ещё не разработана.

2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходный полимерный материал

Выбор материала для изготовления трековых мембран обусловлен рядом требований. Основными являются: доступность материала, высокая прочность, химическая стойкость, стабильность механических свойств в широком диапазоне температур, дешевизна и другие.

Исходным материалом для изготовления ТМ служила пленка из ПЭТФ производства Владимирского химического завода комбината с номинальной толщиной 10,0 мкм и с шириной 320 мм [7].

Преимущества ПЭТФ пленки:

- Полимерный гибкий материал. Если сравнивать с полиэтиленовыми плёнками, плёнка ПЭТФ обладает более высокой механической прочностью и прозрачностью;
- Прочная, очень гибкая и долговечная пленка;
- При растяжении, пленка ПЭТФ довольно трудно разрывается. Она отличается особой влагостойкостью и необыкновенной стойкостью к большинству химикатов. Интервал выдерживаемых температур (-70 -150°C);
- Выпускается в рулонах шириной 900 мм, весом до 200 кг. Также её производят в роликах шириной от 10 мм и более с шагом 5 мм;
- Срок хранения - 12,5 лет со дня изготовления.

2.2 Выбор метода реактивного магнетронного распыления

Так как необходимо было создать биполярный слой на поверхности ТМ выбирался метод нанесения. В большинстве случаев для получения покрытий применяются вакуумные технологии осаждения такие, как газотермическое, плазмо-химическое, молекулярная эпитаксия и другие уступают магнетронному осаждению при создании проводящих и диэлектрических тонкопленочных материалов [27]. Основной недостаток этих технологий заключается в протекании неоднородных газовых потоков в вакуумном объеме,

что приводит к повышению пористости пленки и неравномерному распределению осаждаемых элементов по ее толщине.

Стабильными электрофизическими свойствами пленок достигается при применении реактивного магнетронного распыления материалов.

Данный метод дает возможность осаждать композиционно градиентные пленки и формировать неравновесные составы, позволяет наносить пленки с высокой равномерностью по толщине на больших площадях. Регулируя расход аргона и кислорода, электрическую мощность на мишени, температуру подложки можно управлять этим процессом.

Однако, с помощью метода реактивного распыления с постоянной силой тока не возможно получить пленки оксидов при высокой скорости распыления из-за резкого окисления катода-мишени [28]. В этом целесообразно применять высокочастотное магнетронное распыление, реализующее возможность распыление диэлектрических материалов магнитном поле без изменения стехиометрического состава при увеличенной скорости испарения. Несмотря на некоторые преимущества непосредственного распыления диэлектриков ВЧ-магнетроном, этот способ отличается незначительной скоростью конденсации и, вследствие этого, низкой производительностью [29]. Имеются определенные трудности в согласовании источника питания магнетрона с нагрузкой при работе на высоких частотах; кроме того, источник питания должен быть снабжен системой гашения дуговых разрядов, являющихся причиной нестабильности рабочих параметров магнетронной распылительной системы.

Преимущества магнетронного распыления:

- высокую скорость осаждения пленок
- низкие температуры подложки;
- хорошая однородность;
- хорошая управляемость;
- относительно дешевый метод осаждения;
- возможность нанесение покрытия сложного состава;

- возможность наносить покрытия на большие площади;

Обеспечивая высокую скорость осаждения пленок, метод позволяет получать пленки с высокой химической чистотой, плотностью, адгезией к подложке и равномерностью физических свойств по площади поверхности подложки. Вследствие выше перечисленных преимуществ применение данного метода в экспериментальных исследованиях данного проекта является наиболее подходящим.

2.3 Выбор материала катода для магнетронного распыления на поверхность ПЭТФ ТМ

Выбор данных порошков диоксидов титана и кремния обосновывается своей высокой фотокаталитической активностью, которая может найти потенциальное применение для фотоиндуцированного очищения от вредных органических сложных соединений в воздухе и в воде [30].

На сегодняшний день особый интерес представляет синтез SiO_2 и TiO_2 в тонкопленочном состоянии. Получения оксидных пленок разной стехиометрии формируются непосредственно в процессе осаждения.

Как известно [29], диэлектрические пленки SiO_2 и TiO_2 , полученные при распылении в атмосфере аргона, имеют высокую плотность и гладкую поверхность при толщинах более 1,5 мкм. В случае, если пленка имеет толщину ≤ 1 мкм структура ее получается пористая, размер пор 5-10 нм.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Вычисление потерь энергий и пробегов ионов $^{40}\text{Ar}^{8+}$ в полимере ПЭТФ

Ионы, при взаимодействии с ядрами и электронами вещества мишени теряют энергию, при этом происходит отклонение этих частиц от начальной траектории. Чем больше начальная энергия частиц, тем больше значение пробега этих частиц в облучаемом веществе. Пробег ионов [20] в веществе, так же как их поперечный и продольный разброс зависят от начальной энергии ионов

Для расчета параметров энергии и пробега, использовали программу SRIM. В основе этой программы лежит расчет траекторий полета ионов методом Монте – Карло. Этот метод, позволяет рассчитывать энергии и потери ионов в интервале от 10 эВ до 2 ГэВ [36]. Для расчета пробегов и потери $^{40}\text{Ar}^{8+}$ ПЭТФ задавались начальные условия: энергия налетающих ионов, состав, облучаемого материала (полимера ПЭТФ), плотность вещества. Строились графики по расчетным значениям R_p , dE/dx , полученные в результате SRIM расчетов [37].

На рисунке 4 представлены графики зависимости потерь энергии ионов $^{16}\text{O}^{8+}$, при столкновении dE/dx ядерной (а) и dE/dx электронной (б) ПЭТФ пленки, рассчитанной по программе SRIM.

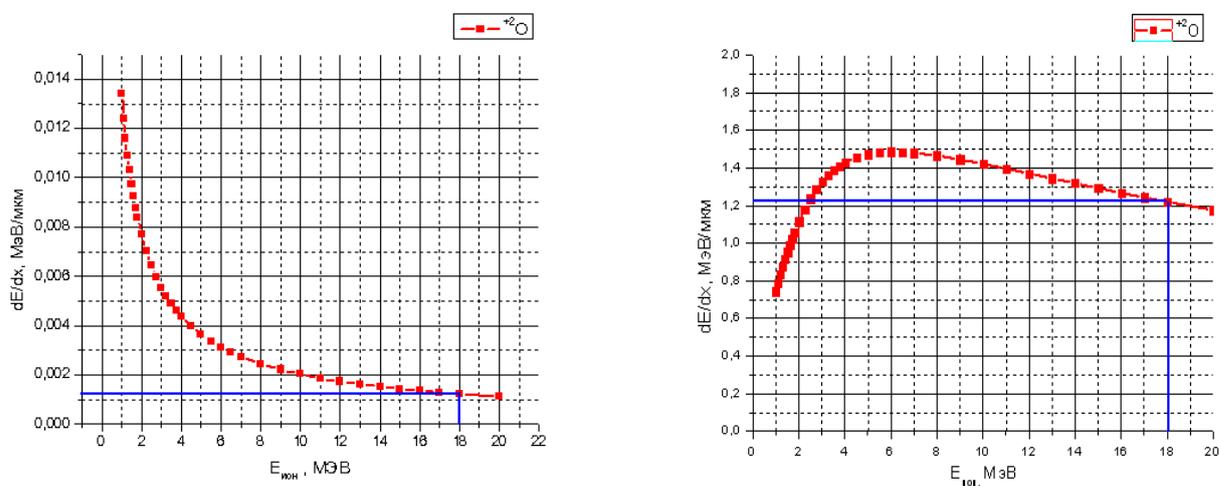


Рисунок 4- Потери энергии иона $^{16}\text{O}^{2+}$ на ядрах мишени при столкновении с

ядрами (а) и электронами (б)

График потери полной энергии $^{16}\text{O}^{2+}$ изображен на рисунке 5.

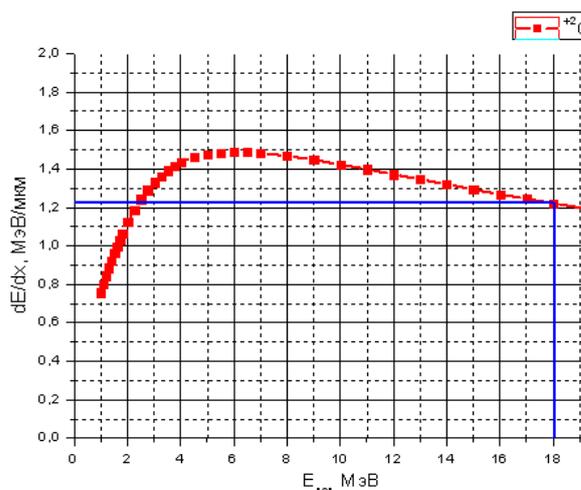


Рисунок 5 - dE/dx кислорода в ПЭТФ

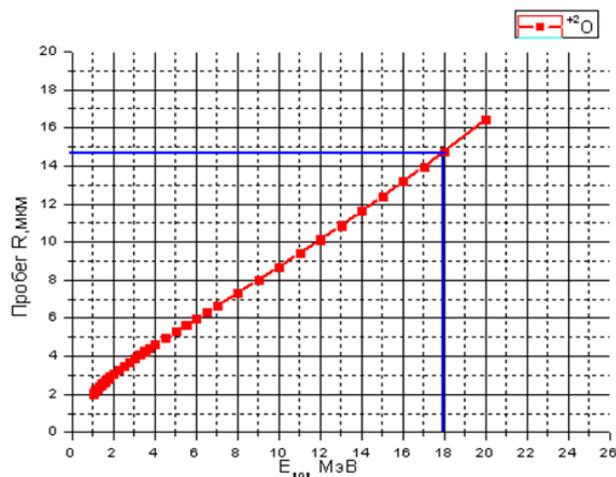


Рисунок 6 – R_p кислорода в ПЭТФ

Из графика (5) следует, что кислород с энергией 18 МэВ не прострелит насквозь лавсановую пленку. Кроме того самые большие нарушения, облучаемой структуры происходит в конце пробега ионов. Поэтому необходимо, чтобы пробег ионов при облучении лавсана для ТМ был большей толщиной пленки.

На рисунке 6 представлен график зависимости проецированного пробега иона кислорода в ПЭТФ.

Проведен расчет R_p , dE/dx для $^{40}\text{Ar}^{8+}$ с энергией 41 МэВ. На рисунке 7 представлена зависимость зависимости проецированного пробега иона $^{40}\text{Ar}^{8+}$ в ПЭТФ.

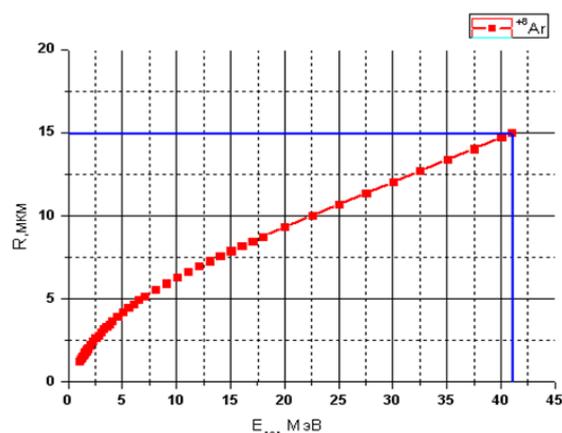
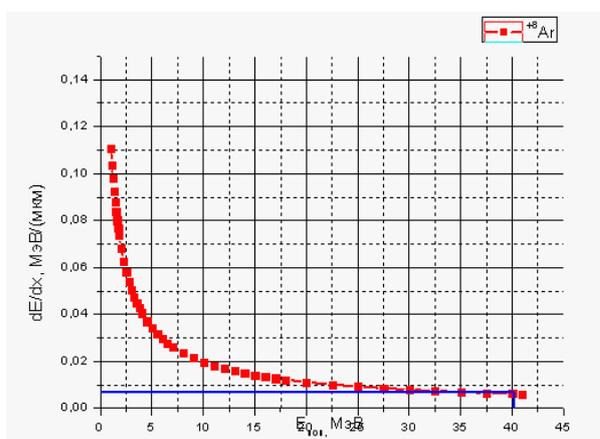


Рисунок 7 - Потери энергии иона $^{40}\text{Ar}^{8+}$ на ядрах мишени

Рисунок 8 - Средний пробег иона $^{40}\text{Ar}^{8+}$

Зависимость среднего пробега иона аргона от энергии налетающей частицы изображена на рисунке 8.

Таким образом, для получения сквозных латентных треков на всю глубину наиболее подходящим ионом является $^{40}\text{Ar}^{8+}$.

3.2 Получение латентных треков в ПЭТФ пленке с помощью циклотрона типа Р-7М

Для получения трековых мембран использовали полимерную пленку ПЭТФ производство Владимирского комбината, толщиной 10,0 мкм. Пленки облучали ускоренными ионами аргона с энергией 41 МэВ на циклотроне Р-7М в ФГНУ НИИЯФ г. Томск. Пленку облучали вакуумной камере с лентопротяжным механизмом. Ускоренный пучок ионов аргона выводился из ускорительной камеры с помощью электростатического дефлектора и через канал, в котором находились система для равномерной развертки ионного пучка, поступало в специальную камеру облучения ПЭТФ. Развертка пучка в горизонтальном направлении осуществлялась с использованием схемы электростатической развертки (рисунок 9). В качестве отклоняющего напряжения применялось синусоидальное напряжение с частотой 300 Гц и амплитудой до 15 кВ. Пучок ионов аргона, после прохождения через систему развертки, поступал в камеру, схематически показанную на рисунке 9. Размер пучка ограничился размером валика и составлял 60 × 300 мм.

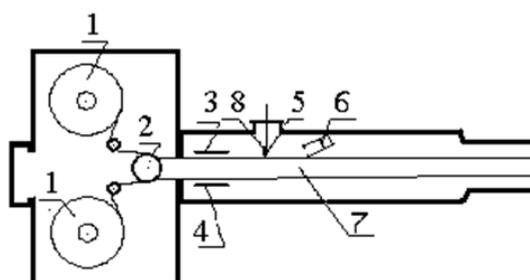


Рисунок 9 - Камера облучение пленки

1 - Рулон с пленкой, 2 – валик , 3 – экран с люминофором, 4 – экран

с измерительными электродами, 5 – мишень, 6 – полупроводниковый детектор ионов, 7 – ионный пучок, 8 – образцовый альфа – источник.

Для измерения энергии и энергетического распределения ионного пучка использовался спектрометр с Au/Si детектором, который регистрировал рассеянные ионы от мишеней, в качестве которых использовались тонкие слои Co, Ni, Au на кремневой подложке. Для калибровки энергетической шкалы детектора использовали образцовый альфа – источник, укрепленный на одном из штоков с мишенями.

Варьируя флюенс ионов при облучении можно получить пористость в диапазоне $5 \cdot 10^6$ - $2 \cdot 10^9$ с точностью (5–8) %. При таком уровне пористости образцы мембран являются достаточно прочными и практически не содержат кратные (перекрывающиеся) поры.

3.3 Формирование сквозных пор в облученной пленке

После воздействия пучка ионов аргона, пленка ПЭТФ подвергалась дополнительному облучению ультрафиолетом на установке для дополнительной деструкции лавсана в облученных областях.

Пленка движется по валикам между люминесцентными лампами типа Э – 300 с длиной волны $\lambda = 300 - 320$ нм и общая длина одновременно облучаемой пленки ПЭТФ. Пленка может двигаться с различной скоростью определяемой экспериментально. При облучении ультрафиолетом происходит сенсбилизация латентной области облученной ПЭТФ [31].

Для получения сквозных асимметричных пор используется 0.1 М раствор гидроксида натрия. Облученные образцы с латентными треками выдерживали в данном растворе в промежутке времени от 6 до 10 минут, при температуре 70°C . При увеличении времени травления происходит закупоривание пор, следовательно, такая мембрана становится неработоспособной

Выбор температуры обусловлен тем, что именно при таком значении травление мембраны наиболее эффективно. При повышении температуры

ускорение процесса травления не наблюдается. Следовательно, нецелесообразно использовать интервалы температур, превышающих 70⁰С.

В результате избирательного химического травления треки «визуализируются», а конечная форма пор в трековой мембране определяется главным образом двумя величинами V_T и V_B или их отношением:

$$\beta = \frac{V_T}{V_B} \quad (4)$$

которая служит критерием селективности травления [22].

Здесь V_T – скорость травления треков;

V_B – скорость травления однородных участков пленки, где нет радиационных дефектов.

Для сравнения треков выбрали время травления 40 и 80 мин. На рисунках 10 и 11 представлены зависимости диаметров пор ТМ от времени травления и времени УФО.

где D_e – диаметр единичных пор;

D_m – диаметр массовых пор;

Q – проницаемость по воздуху.

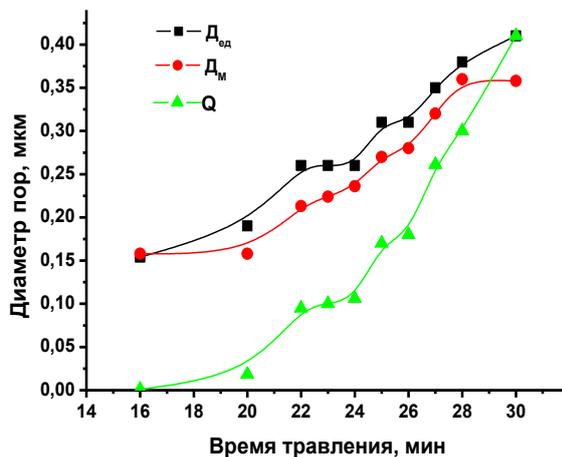


Рисунок 10 - График зависимости диаметров пор ТМ от времени травления для 40 мин УФО

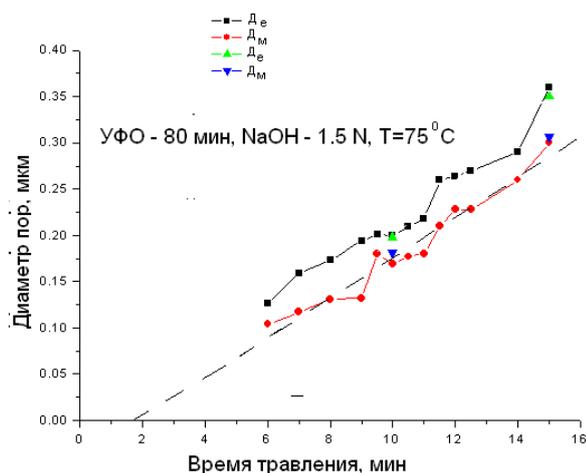


Рисунок 11 - График зависимости диаметров пор ТМ от времени травления для 80 мин УФО

Как видно из графика наиболее оптимальное время травления для получения сквозных цилиндрической формы пор является 40 мин. Далее по этим графиком мы выбирали режимы облучение УФО и травление ПЭТФ для рулонов ТМ.

Лавсановая облученная ионами $^{40}\text{Ar}^{8+}$ пленка, подвергшая, односторонней обработке показала, что радиальная скорость травления треков на обработанных и не обработанных сторонах резко различаются, что видно из выше представленных графиков

3.4 Методика магнетронного нанесения диоксидов на поверхность ТМ матрицы



Рисунок 12 - Комплект вакуумного оборудования

На поверхность АСТМ наносили диоксид кремния и диоксид титана (SiO_2 и TiO_2) осаждением из активной газовой фазы методом магнетронного распыления в вакууме на установке ВУП-5М (рисунок 12). Процесс осаждения был произведен в ТПУ на кафедре водородной энергетики и плазменных технологий. 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 во время его проведения $\sim 6,8 \times 10^{-3}$ мбар. Процесс осаждения проводили при мощности разряда 50 Вт. В качестве мишени использовали пластину диоксида кремния и диоксида титана толщиной 2,5 см и размером 3,5×3,5 см. Скорость распыления покрытия составляла 6 нм/мин. Время проведения процесса варьировали в зависимости от заданной толщины.

3.5 Разработка лабораторной установки для получения ассиметричных трековых мембран

При разработки установки для разделения растворов, прежде всего, необходимо было выбрать материалы химически стойкие, тип конструкции мембранного модуля, определить его габаритные и характеристические размеры, а также подобрать основные комплектующие детали для сборки мембранного аппарата: корпус, уплотнительные и соединительные элементы, элементы крепления и т.п.

Исследование при изучении процессов, воздействия внешнего электрического поля на растворы солей, проводилось в гомеотропной геометрии: направление вектора напряженности электрического поля перпендикулярно плоскости электродов. Экспериментальная лабораторная установка включает в себя двухсекционную ячейку (рисунок 13). Размеры ячейки: длина: ширина: высота – 10:10:10 см. Внутренний объем – 40 дм³. Между секциями расположены изолированные от раствора мембрана, которую можно было легко менять. В качестве материала для изготовления секций, был выбран полистирил, который имеет высокую электрическую прочность, инертен в различных средах (в том числе агрессивных) и технологичен. Толщина боковых стенок ячейки составляла 30 мм. Такая толщина позволила исключить неравномерное сжатие ячейки при сборке и, таким образом, обеспечивалась необходимая герметичность. Для уплотнения соединений секций и мембран применялись силиконовые прокладки толщиной 0,5 мм. На рисунке 13 представлена одна из секций, составляющую часть ячейки.

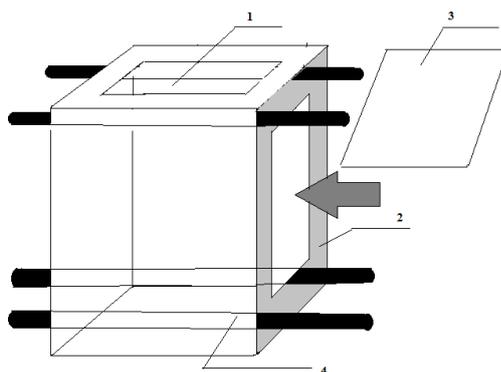


Рисунок 13 - Схема сечения: 1 – отверстие для подачи и отбора раствора; 2 – силиконовая подкладка; 3 – полимерная пленка; 4 – гайки для сбора ячейка

Ячейка собиралась при помощи четырех стальных шпилек (рисунок. 14). Гайки увеличенной длиной для возможности более сильной стяжки ячейки. С целью исключения возможности электрического контакта металлических шпилек с электродами из Pt их основная часть, находилась ближе к наружному краю ячейки и была изолирована.



Рисунок 14 - Фотография сконструированной ячейки для травления

В верхней части ячейки имеется отверстие для подачи и отбора раствора, также на боковых стенках имеются отверстия под шпильки для сборки двух секций ячейки. Наружные размеры секции: длина – 100 мм, ширина – 100 мм, толщина – 20 мм. Внутренние размеры: 70x70 мм.

Преимуществами установки являются:

1. Малые габаритные размеры;
2. Простота изготовления;
3. Относительная дешевизна материала.

Небольшой размер ячейки позволяет свободно транспортировать устройства без применения, каких либо инструментов. Для проведения исследований электромембранного разделения был создан регулируемый источник постоянного тока с визуализацией напряжения по стрелочному прибору. В схеме было предусмотрено возможность изменения полярности при подачи напряжения на Pt электродах ячейки. Так как для проведения исследований нам необходимо использовать мембрану с разными порами конструированная установка позволяла достаточно просто заменять мембрану без ее разрушения.

Следует отметить отличительную особенность этой установки: в ней проводилось одностороннее травление латентных треков облученного полимера, а также исследовался процесс электромембранного разделения растворов.

3.6 Определение характеристик мембран и растворов

3.6.1 Определение количества полимера, осажденного на мембране

В процессе исследования разделения растворов оказалось, что на одной из сторон мембраны осаждался осадок в виде гелия. Количество осадка, осажденного на мембране, определяли гравиметрическим методом [33] по привесу массы мембраны, используя соотношение:

$$Q_g = (m_g - m_o) \cdot 100 / m_o, \quad (5)$$

где m_o – масса исходной мембраны;

m_g – масса мембраны после обработки в плазме.

3.6.2 Определение плотности пор

Плотность пор в образцах ТМ со сквозными порами определяли с помощью микроскопических исследований на сканирующем электронном микроскопе НІТАСНІ-1000. На электронном микроскопе получали

микрофотографии поверхности мембраны, затем подсчитывали числа пор на определенной площади. Статистическая погрешность при определении плотности треков данными методами составляла, как правило, менее 5%.

3.6.3 Измерение толщины и силы трения мембран

Толщину мембран определяли при помощи оптиметра “ИКВ-3”, погрешность измерений $\pm 0,2$ мкм. В случае более точных измерений применяли электронный измеритель толщины “Теза Модуль” (Австрия), погрешность измерений при этом составляла $\pm 0,1$ мкм.

С помощью Высокотемпературного трибометр (PC-Operated High Temperature Tribometer ТНТ-S-АХ0000) провели измерения коэффициента трения, износостойкости, интенсивности износа ПЭТФ ТМ. С помощью вычислительной программы «High Temperature Tribometer» контролировали работу прибора. Программное обеспечение производит расчет износа образца и свидетеля.

3.6.4 Измерение краевого угла смачивания водой

Краевой угол смачивания водой (θ) определяли гониометрическим методом [26], заключающегося в проектировании нанесенной на исследуемую поверхность капли воды на экран и измерении ее радиуса и высоты по проекции капли. Для измерений использовали дистиллированную воду. Для расчета величины краевого угла в случае $\theta < 90^\circ$ применяли формулу 9, в случае $\theta > 90^\circ$ использовали формулу:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2 \cdot r \cdot h}{r^2 - h^2} \quad (6)$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\sqrt{2 \cdot h \cdot r - h^2}}{r - h} \quad (7)$$

где r – радиус капли;

h – высота капли. Погрешность измерений краевого угла смачивания данным методом не превышает 5%.

3.6.5 Титриметрический метод

После исследование процесса электромембранного разделения ионов CaCl_2 и MgCl_2 в растворе через АСТМ с помощью автоматического титратора определялась концентрация модельных растворов, как исходных, так и исследуемых. Метод основан на образовании в растворе ионами кальция и магния комплексного соединения с металлиндикатором хром темно-синим и мурексидом, окрашенного в сиреневый цвет, которое с введением трилона Б гидролизует с образованием более прочного соединения ионов кальция и магния. Выделившийся свободный индикатор изменяет свою окраску в эквивалентной точке из сиреневой в голубую [34].

Концентрацию в растворе Ca^{2+} определяли по следующей формуле:

$$C = \frac{20,04 \cdot K \cdot M \cdot V_{\text{Тр.Б}} \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}, \text{ мг / л} \quad (8)$$

где 20,04 – масса моля количества вещества эквивалента кальция ($1/2 \text{Ca}^{2+}$), г/моль;

M – молярная концентрация раствора трилона Б, моль/л КВЭ;

$V_{\text{Тр.Б}}$ – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, мл;

$V_{\text{пр.}}$ – объем пробы воды, взятый для титрования, мл.

Пересчет концентрации кальция из мг/мл в моль/л КВЭ:

$$C_2 = \frac{C_1}{20,04}, \text{ моль / лКВЭ} \quad (9)$$

Пересчет концентрации кальция из моль/л в н КВЭ:

$$C_3 = \frac{C_2}{1000}, \text{ н} \quad (10)$$

Концентрацию в растворе Mg^{2+} определяли по формуле Ж [35] воды:

$$Ж = \frac{V \cdot K \cdot M \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}, \text{ } ^\circ\text{Ж} \quad (11)$$

$$Ж \cdot 12,26 \quad (12)$$

где Ж - жесткость воды, $^\circ\text{С}$;

12,26 - масса моля количества вещества эквивалента Mg^{2+} , г/моль.

3.7 Исследование морфологии поверхности ТМ и фазового состава нанесенных пленок до фильтрации и после растворов.

Для изучения морфологии и структуры поверхности покрытий использовался сканирующий электронный микроскоп «S – 3400 N HITACHI» (Лаборатория электронно-оптической диагностики МИНОЦ кафедры геоэкологии и геохимии, ТПУ), оснащенный рентгенофлуоресцентным микроанализатором с программным обеспечением

Исследование микроструктуры образцов, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа с разрешением 10 нм. Топографическая съемка проводилась в режиме фокуса при увеличениях $M = 5000-10000$. Основная часть фотографий получена в режиме отраженных электронов.

В некоторых случаях проводили просмотр поперечных сколов образцов, что позволяло определять форму каналов пор. Для получения четкого скола с образцов мембран их предварительно подвергали воздействию УФ-излучения с целью разрушения исходной полимерной матрицы.

Более точно диаметр пор в ТМ определялся метод пузырька и вычислялся по формуле:

$$d = \frac{0,65}{P} \quad (13)$$

где d - диаметр пор, мкм; P – давление, кг/см².

На микрофотографиях, полученных образцов выбиралась определенная область, и проводился рентгенофлуоресцентный анализ с заданной области. В основу метода положено сканирование электронным лучом в X- и Y-направлениях поверхности объекта (использовались детекторы рентгеновского излучения). Исследования проводились в рабочем вакууме $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па. Область сканирования располагалась перпендикулярно главной оптической оси.

3.8 Исследования оптических и электрофизических свойств растворов солей металлов после разделения

Оптические исследования полупроводниковых растворов хлоридов кальция и магния проводились на спектрофотометре с помощью спектрофотометра «СПЕКС ССП- 310», в следующих диапазонах длин волн: $\lambda = (210 - 1000)$ нм. Снимались спектральные зависимости коэффициента пропускания $T(\lambda)$.

Для измерения оптических спектров пропускания и отражения образцов в диапазоне 200 – 1000 нм служили два измерительных стенда, в которых использованы спектрометры. Диапазон измерения на каждом стенде ограничивался источником излучения. У одного стенда диапазон измерений 200 – 400 нм обеспечивала дейтериевая лампа ЛД₂ (D). Другой позволял измерять спектры отражения и пропускания в диапазоне 400 – 1000 нм, в нем источником излучения служила галогеновая лампа.

Для измерения спектра отражения в стенде использован специальный разветвленный световод, через который световой поток от лампы подавался на образец через центральное оптоволокно, а отраженный – через шесть волокон, смонтированных вокруг центрального. По спектрам $T(\lambda)$ в видимом диапазоне определялись частотные дисперсии показателей преломления и поглощения, а также толщины пленок. Относительная погрешность не превышала 5 %.

У полученных растворов были измерены оптические характеристики. С целью определения влияния времени разделения ионов через электромембранные процессы и других параметров на оптические свойства растворов, измерялся их коэффициент поглощения как функция длины волны.

3.9 Исследование процесса электромембранного разделения ионов CaCl_2 и MgCl_2 в растворе с помощью асимметричной трековой мембраны

В процессе электромембранного разделения растворов происходит изменение электрохимических свойств. Эти изменения контролировались методами вольт-амперометрии.

Измерение вольт-амперных характеристик растворов проводили на постоянном токе в диапазоне от 0 до +7 В по методике [32] при помощи потенциостата. Для измерений была использована двухкамерная ячейка с Pt электродами, содержащая водный раствор хлористого кальция и магния с одинаковой концентрацией справа и слева от мембраны. Объем каждой камеры составлял 150 мл, рабочая площадь мембраны – 10 см². Электроды были погружены в раствор электролита каждой из камер на расстоянии 7 мм от поверхности мембраны. Для подавления явления электродной поляризации электроды использовались с большой поверхностью. Концентрацию раствора хлористого кальция и магния составляла 0,5 моль/л.

Концентрация раствора в той и другой ванне контролировалась с помощью метода титрования, как на начальном этапе экспериментов, так и при дальнейшем проведении экспериментальных исследований по электромембранной фильтрации. В качестве индикаторов для титрования Mg^{2+} был использован эриохром чёрный Т с аммиачное буферным раствором и индикатор тимоловый синий, а в качестве нейтрализующего раствора – ЭДТА 0.1 н. Для титрования Ca^{2+} в качестве индикатора был использован мурексид и 8% гидроксид натрия и нейтрализующий раствор – ЭДТА 0.1 н.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

4.1 Исследование процесса осаждения слоя полимера, образованного при магнетронном распылении на поверхности мембран

Исследование процесса модификации ПЭТФ ТМ при магнетронном распылении SiO_2 и TiO_2 показывает, что с ростом времени обработки наблюдается прирост массы образцов (таблица 1), связанный с осаждением оксидов на поверхность образца. При этом толщина мембран увеличивается, а эффективный диаметр пор уменьшается. Это свидетельствует о том, что осаждение оксидов происходит как на поверхности мембран, так и на стенках ее пор. Электронно-микроскопическое исследование поверхности модифицированных мембран (рисунок 15) показывает, что осаждение оксидов в разряде при выбранных параметрах происходит преимущественно на поверхности образцов. Причем для мембраны с диаметром пор 85 нм, обработанной в течение 2 мин наблюдается лишь незначительное уменьшение диаметра пор на поверхности, а мембраны обработанные в течение 6 мин значительно уменьшается. Поры, данных мембран, обработанные в течение 2 мин в этом случае открыты (рисунок 15 а), толщина осажденного слоя полимера на поверхности мембраны с исходным диаметром пор 85 нм равна 63,5 нм, а для мембраны, обработанной в течение 6 мин составляет 37,5 нм. Для мембран с диаметром пор 85 нм, обработанных в течение 2 и 6 мин, толщина осажденного слоя полимера возрастает в 1,7 раза. Исследование поверхностей (рисунок 15) и поперечных сколов (рисунок 16) таких мембран с помощью электронной микроскопии показало, что на их поверхности образуется слой SiO_2 и TiO_2 , которые частично перекрывают поры.

В результате исследований установлено, что пленки оксидами кремния и титана, полученные методом магнетронного распыления отличаются друг от друга. Они различаются как по внешнему виду, так по свойствам. Например, пленки покрытые диоксидом кремния матовые, белого цвета, проводящие, а

пленки напыленные на поверхности диоксидом титана имеют вид блестящей пленки коричневого цвета имеют высокое электрическое сопротивление.

Таблица 1 - Изменение характеристик мембран

Параметры	Исходная ПЭТФ ТМ	Мембрана, обработанная в разряде	
		2 мин	6 мин
Увеличение массы образца, %	23	34,66	64,02
Толщина осажденного слоя полимера, нм	10,0	60	120
Эффективный диаметр пор, нм	85	63,5	37,5
Пористое покрытие SiO, TiO ₂ , см ⁻²	-	10 ⁵	10 ⁸
Краевой угол смачивания, град	90	60	40

Увеличение длительности нанесения диоксидов кремния и титана до 2 мин мембраны с исходным диаметром пор 85 нм и до 6 мин приводит к возрастанию толщины осажденного слоя полимера, что вызывает более существенное уменьшение величины газопроницаемости (таблица 1). Проведенные расчеты показывают, что эффективный диаметр пор мембран, на поверхности которых формируется полупроницаемый слой оксидов, существенно уменьшается. Это означает, что диаметр пор нанесенного магнетронным распылением слоя SiO₂ и TiO₂ намного меньше диаметра пор исходных мембран и составляет, по-видимому, всего несколько единиц нм.

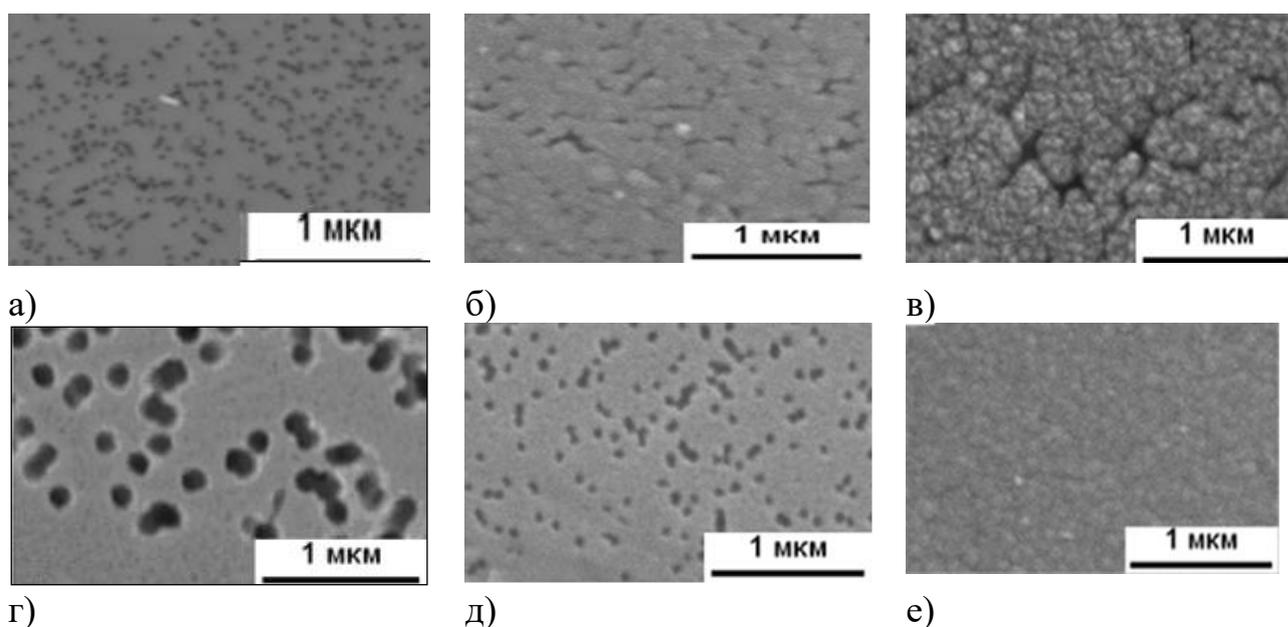
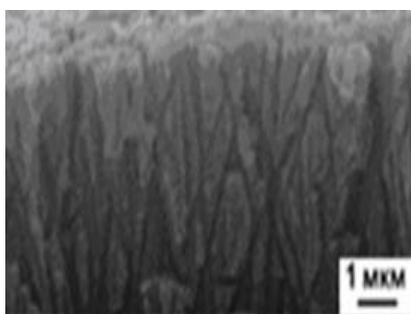


Рисунок 15 - Электронные микрофотографии поверхности исходной ПЭТФ ТМ с диаметром пор 85 нм (а, г) и образцов мембран, напыленных на поверхность магнетронным распылением слоя SiO₂ в течение 2 (б), 6 (в) и TiO₂

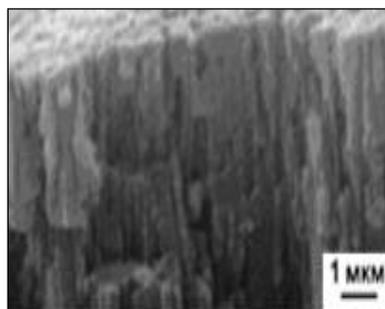
в течение 2 (д), 6 (е) мин

Из данных электронной микроскопии, представленных на рисунках 15 можно видеть, что оксидная пленка, образованная при распылении, сравнительно быстро увеличивается в толщине и при проведении процесса распыления SiO_2 и TiO_2 уже в течение 6 мин для мембраны с исходным диаметром пор 85 нм частично закрывает поры на поверхности. Однако, из этих данных, трудно определить, какой фазовый состав оксида, образовался при напылении, распределяется внутри пор мембран. Также трудно определить геометрию пор в слое оксида, осажденного на мембранной поверхности. Мы можем только предполагать, как эти процессы происходят на самом деле.

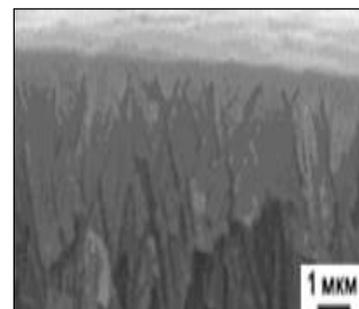
Мы полагаем, что SiO_2 и TiO_2 осаждаются в каналах пор на некоторой глубине от входа, но это невозможно видеть на микрофотографиях поперечных сколов мембран. При обработке в течение короткого времени (2 и 6 мин для мембраны с диаметром пор 85 нм) наблюдается формирование тонкой пленки оксида на поверхности мембран и внутренней поверхности пор на некоторой глубине от входа пленки на их поверхности и дальнейшее уменьшение диаметра пор в осажденном слое оксида. Длительное время обработки вызывает дальнейший рост оксида на поверхности мембраны, что приводит к частичному закрытию каналов пор в осажденном слое. При дальнейшем увеличении времени обработки происходит сглаживание поверхности осажденного слоя и поверхность мембран становится ровной.



а)



б)



в)

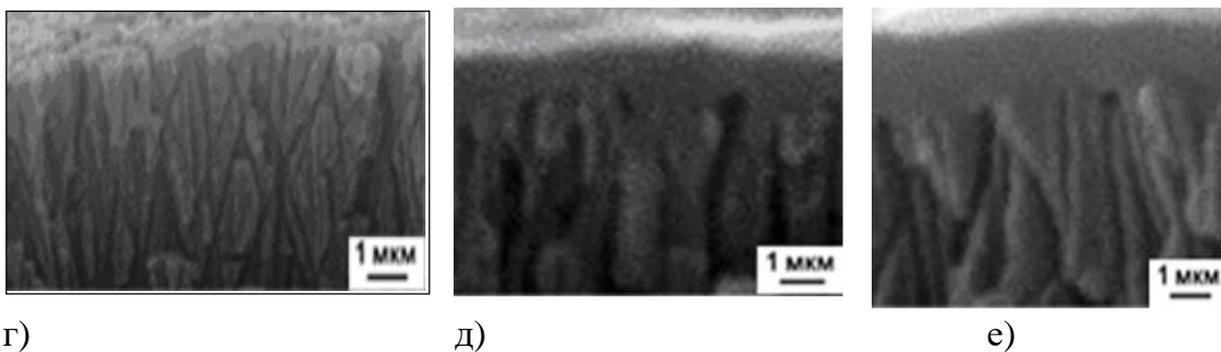


Рисунок 16 - Электронные микрофотографии поперечных сколов исходной ПЭТФ ТМ с диаметром пор 85 нм (а) и мембран, напыленных на поверхность магнетронным распылением слоя SiO_2 в течение 2 (б), 6 (в), и TiO_2 в течение 2 (д), 6 (е) мин

Как показали дальнейшие рентгенофлуоресцентные исследования, они отличаются и по своей структуре.

Были изучены структуры полученных пленок. На рисунке 15 (а, б) представлены электронно-микроскопические снимки поверхности пленок SiO_2 и TiO_2 . Анализ микроструктуры показал, что пленки оксида кремния и титана, полученные методом магнетронного распыления имеет пористую структуру.

4.2 Исследование гидрофильности поверхности модифицированных мембран и структуры оксидов, синтезированных при магнетронном распылении

Исследование поверхностных свойств исходных мембран показывает, что они характеризуется практически одинаковой степенью гидрофильности. Действительно, величина краевого угла смачивания (Θ) для мембраны с диаметром пор 85 нм равна 90° . Распыление SiO_2 и TiO_2 на ПЭТФ ТМ приводит к гидрофобизации их поверхности. Как показали проведенные исследования, для мембран со слоем распыления SiO_2 и TiO_2 значения Θ примерно одинаковы и составляют в среднем 50° . Это означает, что во всех случаях, вне зависимости от величины относительного увеличения массы мембран, происходит полное или частичное закрытие исходной поверхности слоем осажденных оксидов.

Для установления природы полимера со слоем SiO_2 и TiO_2 , на полимер, было проведено исследование его химической структуры методами ИК-

спектроскопии и рентгенофлуоресцентным микроанализом. Исследование структуры образца методом ИК-спектроскопии (рисунок 17 а) показывает наличие ряда полос поглощения, которые характерны для политетрафторэтилена. Так, в спектре присутствует полосы при 1650 см^{-1} , которые соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям CH_2 в политетрафторэтилене; полосы $1383\text{-}1456\text{ см}^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям CH_3 ; полосы поглощения в области $1400\text{-}1450\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям связи C–C углеводородной цепи, 1768 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям винильной группе C=O, а также полосы средней интенсивности при $870, 1080\text{-}1210\text{ см}^{-1}$, соответствующая симметричным и асимметричным валентным колебаниям групп C–O–C.

Анализ спектра ИК-спектроскопии напыленного слоя SiO_2 и TiO_2 показывает присутствие пиков, связанных с атомами углерода, кремния, титана и незначительным содержанием кислорода (рисунок 17 а, б). Появление кислорода связано как в связи с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере, так и с последующим окислением ПЭТФ при выносе образцов на воздух.

Детальный анализ C_{1s} -спектра образца ПЭТФ (рисунок 17) показывает, что он имеет сложный характер, связанный с присутствием в полимере связей C–C/C–H ($284,2\text{ эВ}$), а также незначительным количеством связей. Последнее, скорее всего, существуют в качестве концевых групп на макромолекулах полимера. Анализ O_{1s} -спектра образца ПЭТФ (рисунок 17 б) показывает наличие связей O=C ($531,1\text{ эВ}$), O=C–O ($533,7\text{ эВ}$), а также ионов O^{2+} ($528,5\text{ эВ}$). Это также означает, что часть атомов углерода связана с кислородом. По-видимому, эти группы атомов существуют в виде концевых функциональных групп.

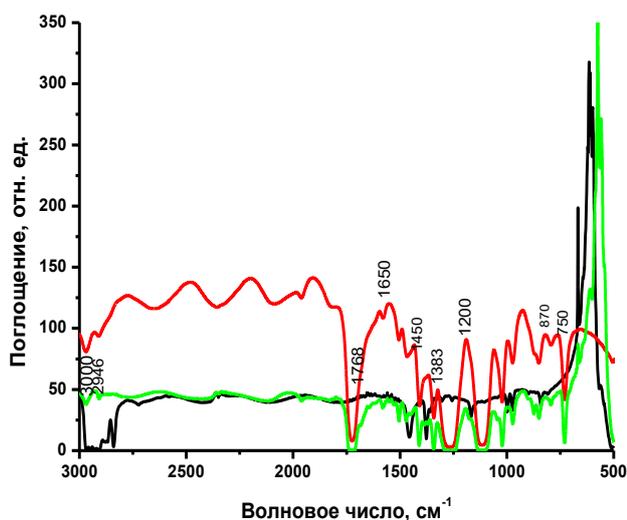


Рисунок 17 – Кривая ИК-спектрометрии для исходной ПЭТФ ТМ (а), со слоем TiO_2 (б) и SiO_2 (в)

Для исследования химического состава пленок использован метод рентгенофлуоресцентного микроанализа. Измерение рентгенофлуоресцентного микроанализа выполнено на сканирующем электронном спектрометре HITACHI.

Исследование показало содержание следующих элементов в процентном содержании (таблица 2):

Таблица 2 - Относительное содержание атомов в образцах ПЭТФ ТМ

Время распыления, мин	Содержание атомов, %							
	C	O	Cl	Mg	Ca	Na	Si	Ti
Исходная ПЭТФ ТМ	79,73	19,37	0,02	0,17	0,25	0,07	-	-
2	55,87	32,13	0,2	0,20	0,42	0,62	0,28	-
6	66,36	20,13	0,4	0,32	1,33	0,70	-	8,46

4.3 Оптические и электрофизические свойства растворов солей металлов после разделения

УФ-спектроскопия выявила спектры пропускания длин волн для стандартных растворов CaCl_2 и MgCl_2 . Полученные данные показали, что полученные растворы не пропускают свет, длина волны которых находится в ультрафиолетовой области. Пропускание начинается в видимой области

спектра в диапазоне между 350-380 нм и достигает максимального значения 70-80 % в конце видимого диапазона рядом с инфракрасной областью.

4.4 Измерение вольт-амперных характеристик мембран

Результаты измерения вольт-амперных характеристик мембран показывают, что электрическая проводимость исходных ПЭТФ ТМ не зависит от направления тока (рисунок 19 а). Напротив, анализ вольт-амперных характеристик мембран, модифицированных оксидами, показывает, что их проводимость зависит от направления тока (рисунок 19 б, в). Это означает, что осаждение слоя оксидов при магнетронном распылении приводит к появлению у композитных мембран асимметрии проводимости – выпрямляющего эффекта.

Анализ полученных данных показывает, что для АСБМ сопротивление переноса ионов в порах по мере увеличения толщины осажденного магнетронным распылением слоя полимера возрастает, что может быть объяснено сужением каналов пор, а также увеличением общей толщины мембраны, что подтверждается меньшими значениями геометрической емкости композитных мембран. Увеличение сопротивления переноса ионов в порах композитных мембран может быть также объяснено гидрофобной природой нанесенных покрытий, что подтверждается меньшими значениями, возникающего на границе раздела мембрана/электролит. Для АСБМ также наблюдается существенное возрастание сопротивления переноса ионов через межфазную границу. Скорее всего, величину R_b для модифицированных мембран следует рассматривать как сопротивление переноса ионов через межфазную границу мембрана/электролит, объединенное с сопротивлением переноса ионов через межфазную границу между исходной мембраной и слоем напыленного оксида. Более значительная величина R_b при этом наблюдается для мембраны с толщиной осажденного слоя оксида кремния для которой составляет 60 нм, и для мембраны с толщиной осажденного слоя полимера для которой составляет 120 нм.

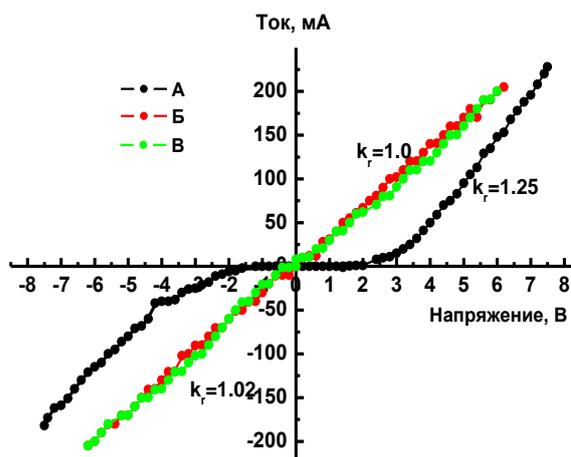


Рисунок 18 - Вольт-амперные характеристики растворов CaCl_2 и MgCl_2 с концентрациями 0,25 моль/л (а) и растворов через ПЭТФ ТМ с напыленным слоем SiO_2 (б) и TiO_2 (в)

При подачи воздействия электрического поля на растворы CaCl_2 и MgCl_2 концентрация значительно меняется, что подтверждает титриметрический метод. Содержания в растворах солей металлов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} составило: 7815,6 мг/л (Ca^{2+}) и 6201,6 мг/л (Mg^{2+}), а $C(\text{CaCl}_2)=0,39$ н и $C(\text{MgCl}_2)=0,45$ н. Это свидетельствует о частичном обессоливания раствора. Изменения концентрации происходит из-за переноса ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} через асимметричную трековую мембрану. Перенос ионов Ca^{2+} идет быстрее, чем ионов Mg^{2+} . При этом происходит частичное обессоливание раствора.

Полученные результаты измерений при воздействии электрического поля током 300 мА, напряженностью 7,5 В на раствор хлоридов кальция и магния представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Изменение концентрации растворов солей металлов после разделения ионов в растворах

U, В	$C(\text{Ca}^{2+})$, моль/л	$C(\text{Mg}^{2+})$, моль/л
1	0,5	0,5
2	0,39	0,45
4	0,35	0,4
5	0,3	0,3
6	0,23	0,2
7	0,17	0,15
7,5	0,12	0,1

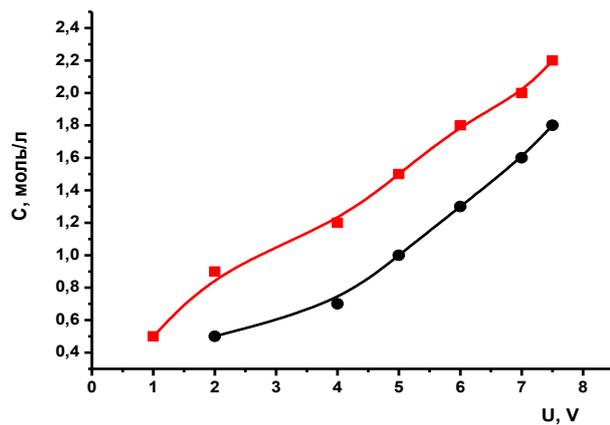


Рисунок 19 - Зависимость изменения концентрации проходящих ионов магния и кальция от напряжения

6 Социальная ответственность

Охрана труда – это система законодательных, социально-экономических, организационных, технологических, гигиенических и лечебно-профилактических мероприятий и средств, обеспечивающих безопасность, сохранение здоровья и работоспособности человека в процессе труда [41].

В данном разделе рассмотрены условия работы на электродиализной установке и ПЭВМ, выделены опасные и вредные производственные факторы, а также существующие средства и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, проводимые перед началом работы.

Опасным производственным фактором, согласно [42], называется такой производственный фактор, воздействие которого в определенных условиях приводят к травме или другому внезапному, резкому ухудшению здоровья.

Вредным производственным фактором называется такой производственный фактор, воздействие которого на работающего в определенных условиях приводит к заболеванию или снижению трудоспособности.

6.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические, психофизиологические.

Настоящий диссертационный проект представляет собой исследование процессов дрейфа ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в водных растворах солей с помощью селективной фильтрации через полимерную мембрану с асимметричными порами. При проведении данного исследования, работники сталкиваются с воздействиями физически опасных и вредных производственных факторов.

В таблице 6.1 приведены основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы.

Таблица 6.1 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы.

Наименование видов работ и параметров производственного процесса	ФАКТОРЫ ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Приготовление растворов CaCl ₂ , MgCl ₂ , NaOH.	Химические, токсические		ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества.
Работа с электронными приборами: УФО, вольт - амперметр, спектрофотометр, электронный микроскоп (источник питания); циклотрон. Обработка экспериментальных данных на ПК.		Электрический ток	ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность.
	Воздействие радиации (ВЧ, УВЧ, СВЧ)		СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. «Гигиенические требования к ПЭВМ и организация работы».
Реактивы, замыкания в блок питания, несоблюдение правил пожарной безопасности		Пожароопасность	Федеральный закон от 22.07.2013 г. №123 – ФЗ. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.

При работе в лаборатории, на инженера воздействуют следующие опасные и вредные факторы:

1. физические:

- температура и влажность воздуха;
- шум;
- статическое электричество;
- электромагнитное поле низкой частоты;
- наличие излучения;
- освещённость;

2. химические (токсические) вредные вещества: органические растворители (дихлорэтан), бытовые химикаты (уксусная кислота), соли тяжелых металлов, токсические газы, аэрозоли;

3. психофизиологические.

Психофизиологические опасные и вредные производственные факторы, делятся на: физические перегрузки и нервно-психические перегрузки.

6.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на электроустановке и ПЭВМ

6.2.1 Организационные мероприятия

Весь персонал обязан знать и строго соблюдать правила техники безопасности. Обучение персонала технике безопасности и производственной санитарии состоит из вводного инструктажа и инструктажа непосредственно на рабочем месте ответственным лицом.

Проверка знаний правил техники безопасности проводится квалификационной комиссией или лицом ответственным за рабочее место после обучения на рабочем месте. После чего сотруднику присваивается соответствующая его знаниям и опыту работы квалификационная группа по технике безопасности и выдается удостоверение специального образца.

Лица, обслуживающие электроустановки не должны иметь увечий и болезней, мешающих производственной работе. Состояние здоровья устанавливается медицинским освидетельствованием.

В данной работе использовались источники ионизирующего излучения циклотрон Р-7М. При правильной организации работ с источниками ионизирующих излучений дозовые нагрузки для лиц соответствующих категорий от источников внутреннего и внешнего облучения не должны превышать установленных значений.

Таблица 6.2 - Основные пределы доз

Нормируемые величины*	Пределы доз		
	Персонал		Население
	группа А	группа Б	
Эффективная доза	20 мЗв (2 бэр) в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 50 мЗв (5 бэр) в год.	5 мЗв (0.5 бэр) в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 12.5 мЗв (1.25 бэр) в год.	1 мЗв (0.1 бэр) в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 5 мЗв (0.5 бэр) в год.
Эквивалентная доза за год: в хрусталике глаза в коже в кистях и стопах	150 мЗв (15 бэр) 500 мЗв (50 бэр) 500 мЗв (50 бэр)	37.5 мЗв (3.75 бэр) 125 мЗв (12.5 бэр) 125 мЗв (12.5 бэр)	15 мЗв (1.5 бэр) 50 мЗв (5 бэр) 50 мЗв (5 бэр)

6.2.2 Технические мероприятия

Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации. То, что требуется для выполнения работ чаще должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства, как показано на рисунке 6.1.

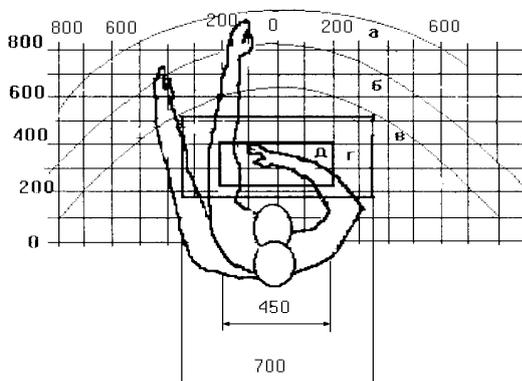


Рисунок 6.1 — Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости: а – зона максимальной досягаемости рук; б – зона досягаемости пальцев при вытянутой руке; в – зона легкой досягаемости ладони; г – оптимальное пространство для грубой ручной работы; д – оптимальное пространство для тонкой ручной работы.

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук:

- дисплей размещается в зоне а (в центре);
- клавиатура – в зоне г/д;
- системный блок размещается в зоне б (слева);

- принтер находится в зоне а (справа);
- документация размещается в зоне легкой досягаемости ладони – в (слева) – литература и документация, необходимая при работе; в выдвижных ящиках стола – литература, не используемая постоянно.

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования.

Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680 - 800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается клавиатура, должна быть 650 мм. Рабочий стол должен быть шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной – не менее 500 мм, глубиной на уровне колен – не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног – не менее 650 мм.

Рабочее кресло должно быть подъёмно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а так же расстоянию спинки до переднего края сиденья. Рекомендуется высота сиденья над уровнем пола 420 – 550 мм. Конструкция рабочего кресла должна обеспечивать: ширину и глубину поверхности сиденья не менее 400 мм; поверхность сиденья с заглублённым передним краем.

Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии 500-600 мм. Согласно нормам угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45° к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30°. Кроме того должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

- по высоте 3 см;
- по наклону от 10 до 20 градусов относительно вертикали;
- в левом и правом направлениях.

Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края. Нормальным положением клавиатуры является её размещение на уровне локтя оператора с углом наклона к горизонтальной

плоскости 15°. Более удобно работать с клавишами, имеющими вогнутую поверхность, четырёхугольную форму с закруглёнными углами. Конструкция клавиши должна обеспечивать оператору ощущение щелчка. Цвет клавиш должен контрастировать с цветом панели.

При однообразной умственной работе, требующей значительного нервного напряжения и большого сосредоточения, рекомендуется выбирать неяркие, малоконтрастные цветочные оттенки, которые не рассеивают внимание (малонасыщенные оттенки холодного зеленого или голубого цветов). При работе, требующей интенсивной умственной или физической напряженности, рекомендуются оттенки тёплых тонов, которые возбуждают активность человека.

6.2.3 Условия безопасной работы

Основные параметры, характеризующие условия труда, – это микроклимат, шум, вибрация, электромагнитное поле, излучение, освещённость.

Воздух рабочей зоны (микроклимат) производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Оптимальные и допустимые значения характеристик микроклимата устанавливаются в соответствии с [43] и приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.3 – Оптимальные и допустимые параметры микроклимата

Период года	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный и переходный	23 – 25	40 – 60	0,1
Тёплый	23 – 25	40	0,1

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в производственном помещении относятся: правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может

осуществляться естественным и механическим путём. В помещение должны подаваться следующие объёмы наружного воздуха: при объёме помещения до 20 м^3 на человека – не менее 30 м^3 в час на человека; при объёме помещения более 40 м^3 на человека и отсутствии выделения вредных веществ допускается естественная вентиляция.

Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление. Параметры микроклимата в используемой лаборатории регулируются системой центрального отопления, и имеют следующие значения: влажность – 40 %, скорость движения воздуха – 0,1 м/с, температура летом – 20 - 25°C, зимой – 13-15 °С.

Шум и вибрация ухудшают условия труда, оказывают вредное воздействие на организм человека, а именно, на органы слуха и на весь организм через центральную нервную систему. В результате этого ослабляется внимание, ухудшается память, снижается реакция, увеличивается число ошибок при работе. Шум может создаваться работающим оборудованием, установками кондиционирования воздуха, осветительными приборами дневного света, а также проникать извне. При выполнении работы на ПЭВМ уровень шума на рабочем месте не должен превышать 50 дБ.

Экран и системные блоки производят электромагнитное излучение. Основная его часть происходит от системного блока и видеокабеля. Согласно [43] напряженность электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг экрана по электрической составляющей должна быть не более:

- в диапазоне частот 5 Гц-2 кГц – 25 В/м;
- в диапазоне частот 2 кГц-400 кГц – 2,5 В/м.

Плотность магнитного потока должна быть не более:

- в диапазоне частот 5 Гц-2 кГц – 250 нТл;
- в диапазоне частот 2 кГц-400 кГц – 25 нТл.

Существуют следующие способы защиты от ЭМП:

– увеличение расстояния от источника (экран должен находиться на расстоянии не менее 50 см от пользователя);

– применение приэкранных фильтров, специальных экранов и других средств индивидуальной защиты.

При работе с компьютером источником ионизирующего излучения является дисплей. Под влиянием ионизирующего излучения в организме может происходить нарушение нормальной свертываемости крови, увеличение хрупкости кровеносных сосудов, снижение иммунитета и др. Доза облучения при расстоянии до дисплея 20 см составляет 50 мкбэр/час. По нормам [43] конструкция ЭВМ должна обеспечивать мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от экрана не более 100 мкР/час.

Утомляемость органов зрения может быть связана как с недостаточной освещенностью, так и с чрезмерной освещенностью, а также с неправильным направлением света.

6.3 Химическая безопасность

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать требования техники безопасности по [44]. Рабочие столы и вытяжные шкафы, предназначенные для работы с кислотами и щелочами – должны быть покрыты антикоррозионным материалом.

Лаборатория, в которой проводились эксперименты, характеризуются наличием значительного количества вредных для человеческого организма паров, газов и пыли различных химических веществ. Вредные вещества, их основные свойства, характер воздействия на организм человека, класс опасности и предельно-допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны (ПДК р.з.) приведены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – ПДК химических веществ

№ п/п	Наименование	Основные свойства	ПДК р.з., мг/м ³
1	Кальций хлористый, CaCl ₂	Белые кристаллы плотностью 2,15 г/см ³ , t _{пл} - 772°С. Обладает высокими гигроскопическими свойствами. Растворимость (г на 100 г Н ₂ О): 74 (20°С) и 159 (100 С). Водные растворы хлорида кальция замерзают при низких температурах (20%-ный – при -18,57 С, 30%-ный– при -48 С).	2
2	Магний хлористый, водный, MgCl ₂ ·6 Н ₂ О	Бесцветные кристаллы, плотность - 2,316 г/см ³ , t _{пл} – 713°С, t _{кип} – 1412 С. Хлорид магния весьма гигроскопичен; растворимость в воде при 20 С – 35,3 % по массе. Хлорид магния образует кристаллогидраты с 1, 2, 4, 6, 8 и 12 молекулами воды.	0,3
3	Гидроксид натрия, NaOH	Белое твёрдое вещество, сильное химическое основание. Сильно гигроскопичен, на воздухе «расплывается», активно поглощая пары воды из воздуха. Плотность - 2,13 г/см ³ , t _{пл} - 323°С, t _{кип} -1403°С.	0,5
4	Уксусная кислота, х.ч. ледяная, CH ₃ COOH	Органическое вещество, слабая, предельная одноосновная карбоновая кислота. Плотность- 1,0492 г/см ³ , t _{пл} -16,75°С, t _{кип} -118,1°С	5

Нормальные для работы условия в лабораториях обеспечиваются при создании приточно-вытяжной вентиляции, поддержании температуры воздуха в цехе в летнее время в пределах 18-20° С и хорошем освещении.

Многие химические реактивы ядовиты, огнеопасны, взрывоопасны; поэтому при работе с ними необходимо соблюдать меры предосторожности.

Очень осторожно следует обращаться с хлорной кислотой, так как пары ее взрываются при соприкосновении с органическими веществами и легко окисляющимися соединениями. Соли хлорной кислоты также способны взрываться, иногда даже без видимой причины. Все эти вещества требуют особых условий хранения. В лаборатории не должно быть большого запаса таких веществ.

Правила безопасности при работе с едкими веществами:

1. При работе с химическими веществами все работающие обязаны пользоваться спецодеждой (халат), предохранительными очками и резиновыми перчатками.

2. Выполнение работ с едкими веществами без предохранительных очков запрещается.

3. Бутыли с едкими веществами следует хранить в корзинах или обрешетках, переносить только вдвоем.

4. Для приготовления кислотных и щелочных растворов необходимо прилить тонкой струей кислоту и щелочь в воду.

5. Отработанные кислоты и щелочи необходимо нейтрализовать. После чего их можно сливать в канализацию.

6. Набирать химические реактивы только специальными приборами.

7. Разлитые щелочи и кислоты необходимо нейтрализовать и лишь после этого проводить уборку. В случае, когда бутылка со щелочью разбивается, осколки собирают при помощи щетки и совка, а при необходимости и надевают противогаз.

Таким образом, лабораторное помещение, помимо общей приточно-вытяжной вентиляции, должны быть оборудованы вентиляционными устройствами для отсоса воздуха из установки для УФО и установки для травления пленки. Рабочие столы и вытяжные шкафы, предназначенные для работы с кислотами и щелочами – должны быть покрыты антикоррозионным материалом. Перед уходом из лаборатории необходимо убрать за собой рабочее место, проверить выключены ли все нагревательные приборы, электроприборы.

6.4 Электробезопасность

Согласно требованиям электробезопасности [45] все электрооборудование и приборы должны находиться на специально отведенных местах и заземлены.

Так как на рабочем месте имеются электроприборы с напряжением 220В, то к работам по монтажу и настройке УОМИ допускаются лица,

прошедшие первичный инструктаж и имеющие квалифицированную категорию по электробезопасности не ниже третьей

В данной работе исследования проводились на электроустановках с напряжением 1-15В, что не вызывает опасности для риска жизни. Все электрооборудование и приборы находятся на специально отведенных местах и заземлены

Электронасыщенность лаборатории формирует электрическую опасность, источником которой могут быть электрические сети, электрифицированное оборудование и инструмент, вычислительная и организационная техника, работающая на электричестве.

Существуют два вида поражения организма электрическим током: электрические травмы и электрические удары.

Электрические травмы – это местные поражения тканей и органов. К ним относятся электрические ожоги, электрические знаки и электрометаллизация кожи, механические повреждения в результате непроизвольных судорожных сокращений мышц при протекании тока (разрыва кожи, кровеносных сосудов и нервов, вывихи суставов, переломы костей), а также электроофтальмия – воспаления глаз в результате воздействия ультрафиолетовых лучей электрической дуги.

Электрический удар представляет собой возбуждение живых тканей организма проходящим через него электрическим током, сопровождающееся непроизвольным сокращением мышц.

Поражение человека электрическим током может произойти при прикосновениях:

- к токоведущим частям, находящимся под напряжением;
- к отключенным токоведущим частям, на которых остался заряд или появилось напряжение в результате случайного включения;
- к металлическим нетоковедущим частям электроустановок после перехода на них напряжения с токоведущих частей.

Характер и последствия поражения человека электрическим током зависят от ряда факторов, в том числе и от электрического сопротивления тела человека, величины и длительности протекания через него тока, рода и частоты тока, схемы включения человека в электрическую цепь, состояния окружающей среды и индивидуальных особенностей организма.

Основными техническими средствами защиты являются защитное заземление и защитное отключение.

Защитное заземление предназначено для устранения опасности поражения электрическим током в случае прикосновения к корпусу и к другим нетоковедущим частям электроустановок, оказавшимся под напряжением вследствие замыкания на корпус и по другим причинам. При этом все металлические нетоковедущие части электроустановок соединяются с землей с помощью заземляющих проводников и заземлителя.

Для заземления оборудования в первую очередь используют естественные заземлители: железобетонные фундаменты, а также расположенные в земле металлические конструкции зданий и сооружений.

Системой защитного отключения называется быстродействующая защита, обеспечивающая автоматическое отключение электроустановки при возникновении в ней опасности пробоя на корпус.

Системы защитного отключения обеспечивают наибольшую электробезопасность при прикосновении к корпусам электроустановок. Но применяются они только в сочетании с защитным заземлением и защитным занулением.

Поэтому при работе с электрооборудованием для защиты от поражения электрическим током следует выполнять следующие правила техники безопасности:

- запрещается работать с незаземлённым электрооборудованием;
- категорически запрещается работать на неисправном оборудовании и приборах с оголённой проводкой;

– обо всех неисправностях, замеченных в работе сообщать руководителю или ответственному за данное оборудование.

6.5 Пожарная и взрывная безопасность

Согласно в зависимости от характеристики используемых в производстве веществ и их количества, по пожарной и взрывной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В, Г, Д. Так как помещение по степени пожаровзрывоопасности относится к категории В, т.е. к помещениям с твердыми сгорающими веществами, необходимо предусмотреть ряд профилактических мероприятий.

Возможные причины загорания:

- неисправность токоведущих частей установок;
- работа с открытой электроаппаратурой;
- короткие замыкания в блоке питания;
- несоблюдение правил пожарной безопасности;
- наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, изоляция кабелей

Для безопасной эвакуации в случае пожара, проектирование путей эвакуации строго нормируется для обеспечения оптимального людского потока и высокой скорости эвакуации. К таким мерам можно отнести то, что допустимое расстояние от рабочего места до точки эвакуации в зависимости от категории помещения должно быть минимально возможным, а также должно быть предусмотрено не менее двух эвакуационных выходов.

При начальной стадии пожара могут быть эффективно использованы следующие средства пожаротушения: пожарные краны, огнетушители и песок. Данные средства пожаротушения устанавливаются на видном месте с целью легкого обнаружения в случае возникновения пожара.

В качестве средства первичного пожаротушения нашли широкое применение огнетушители, благодаря простому использованию и легкости переноски к очагу пожара.

Согласно требованиям пожарной безопасности на этаже находится 2 огнетушителя ОП-3, лестничные пролеты оборудованы гидрантами, имеется кнопка пожарной сигнализации.

План эвакуации изображен на рисунке 6.2.

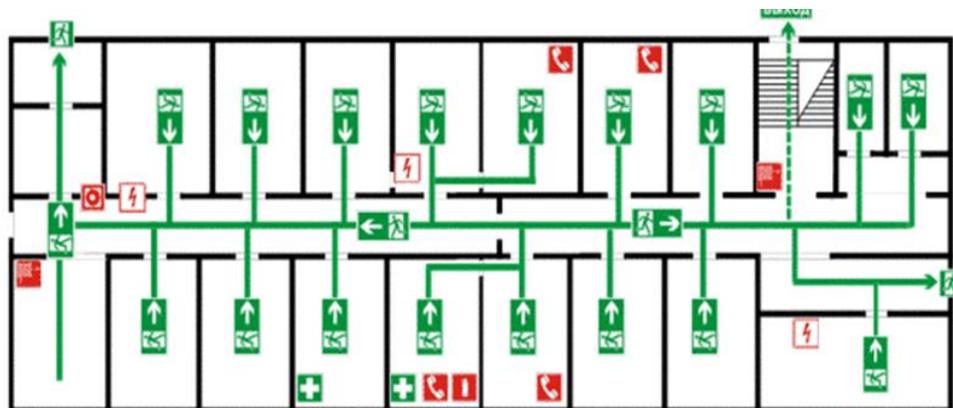


Рисунок 6.2 – План эвакуации

Огнетушители в свою очередь могут различаться по рабочему веществу, это обусловлено неодинаковой эффективностью пожаротушения разными моделями огнетушителей в зависимости от условий и места возникновения пожара. Углекислотные огнетушители в основном предназначены для тушения электроустановок до 1000В, к таким огнетушителям относятся: ОУ-2А; ОУ-5; ОУ-8. Порошковый огнетушитель служит для тушения небольших очагов возгорания щелочных металлов и электроустановок, к ним относят: ОПС-6, ОПС-10. Химический пенный огнетушитель используют для ликвидации возгораний твердых материалов и горючих жидкостей при малых площадях, на практике наибольшее распространение получил огнетушитель ОХП.

При возникновении аварийной ситуации необходимо:

1. Сообщить руководству (дежурному).
2. Позвонить в соответствующую аварийную службу или МЧС – тел. 112.
3. Принять меры по ликвидации аварии в соответствии.

ВЫВОДЫ

1. По технологии классических трековых мембран была создана асимметричная мембрана путём одностороннего травления облучённого ускоренными ионами аргона полимерная пленка ПЭТФ.

2. Разработан способ модификации поверхности трековых мембран методом магнетронного распыления, позволяющий получать асимметричные трековые мембраны с повышенной селективностью и производительностью.

3. Установлено, что с помощью метода магнетронного распыления диоксидов кремния и титана можно направленно изменять структуру поверхности и диаметров пор мембран и получать асимметричные трековые мембраны, обладающие селективностью и прочностью. Варьирование толщины нанесенных слоев дает возможность получать асимметричные трековые мембраны с широким спектром характеристик.

4. Показано, что при исходных концентрациях растворов CaCl_2 и MgCl_2 перенос ионов Ca^{2+} через асимметричную мембрану при приложении к катоду напряжения идет быстрее, чем перенос ионов Mg^{2+} . При смене полярности увеличивается перенос ионов Mg^{2+} .

5. Исследования показали, что композитная мембрана обладает асимметрией проводимости - выпрямляющим эффектом и может быть использована при разделении растворов в электромембранных процессах фильтрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены результаты экспериментальных исследований режимов травления на форму и размеры пор полимерных пленок ПЭТФ, облученных на циклотроне ФТИ ТПУ ионами $^{40}\text{Ar}^{8+}$ с энергией 41 МэВ.

Показано, что проводимость исходной ПЭТФ ТМ в растворах не зависит от направления тока источника.

Созданы экспериментальные образцы композитной трековой мембраны из ПЭТФ пленки с тонкими полупрозрачными слоями оксидов титана и кремния на её поверхности.

Установлено, что нанесение диоксидов на поверхность ТМ приводит к созданию композитной мембраны с асимметрией проводимости. Это связано, во-первых, с уменьшением диаметра пор, за счет напыления, и во-вторых, возникновением межфазной границы раздела между поверхностью ТМ и слоем оксида.

Проведены исследования разделения растворов CaCl_2 и MgCl_2 через композитную ТМ при приложении электрического поля.

Установлено, что скорость ионов магния зависит от полярности электролита. Из экспериментальных результатов определен коэффициент разделения равный 1,0.

По результатам исследований при выполнении магистерской диссертации опубликовано 7 статей в отечественных журналах реферируемых в РИНЦ, сделано 6 докладов на научно - практических и международных конференциях, отмеченных дипломами 1 и 3 степени.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Ахметшарипова Т.К, Кравец Л.И., Свойства полиэтилентерефталатных трековых мембран с полимерным слоем, полученным магнетронным распылением политетрафторэтилена в вакууме // Вакуумная техника, материалы и технология: XI Международная научно-техническая конференция, Москва, 12 – 14 Апреля 2016. - Москва, КВЦ «Сокольники»2016 – С. 190 – 194
2. Ахметшарипова Т.К. , Дюсембекова А.А. Ассиметричные трековые мембраны с контролируемыми параметрами [Электронный ресурс] // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине: сборник тезисов докладов VII Международной научно-практической конференции, Томск, 3-6 Июня 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 216
3. Дюсембекова А.А. , Ахметшарипова Т.К. Влияние облучения на формирование свободных радикалов на фторсодержащие полимерные пленки ПВДФ [Электронный ресурс] // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине: сборник тезисов докладов VII Международной научно-практической конференции, Томск, 3-6 Июня 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 221-222
4. Ахметшарипова Т. К., Дюсембекова А.А. Формирование ассиметричных трековых пор в полимерной матрице облученной ионами аргона // Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов III Всероссийского конкурса научных докладов студентов, Томск, 26-27 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 47
5. Ахметшарипова Т.К. Плазмохимическая модификация поверхности трековой мембранной матрицы ПЭТФ для синтеза анизотропной мембраны на ее основе [Электронный ресурс] // Ресурсоэффективным технологиям - энергию и энтузиазм молодых: сборник научных трудов VI Всероссийской конференции, Томск, 22-24 Апреля 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 221
6. Дюсембекова А.А., Ахметшарипова Т. К., Иль А.П. Радиационно химическая – модификация фторсодержащего полимера «Фторопласт- 2М» для

придания протонопроводящих свойств [Электронный ресурс] // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Апреля 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 962-964

7. Ахметшарипова Т.К. Формирование асимметричных трековых пор в полимерной матрице, облученных ионом аргона // Вестник НЯЦ РК. Периодический научно-технический журнал Национального ядерного центра республики Казахстан Выпуск 3(63), сентябрь 2015- С.17-19

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Electrochemical characterization of polymer ion-exchange bipolar membranes / S. Mafe, P. Ramirez // *Acta Polymer.* - 1997. - Vol. 48, № 7. - P. 234-250.
2. Мельников С.С. Электрохимические свойства асимметричных биполярных мембран / С.С. Мельников, В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов // *Конденсированные среды и межфазные границы.* - 2010. - Т. 12. - С.143.
3. Ion transport and ion dissociation in bipolar ion exchange membranes / I.C. Bassignana, H. Reiss. // *J. Membr. Sci.* - 1983. - Vol. 15, № 1. - P. 27-41.
4. Preparation of bipolar membranes via radiation peroxidation grafting / X. Zhili [et al.] // *Radiat. Phys. Chem.* - 1993. - Vol. 42. - P. 963-966.
5. Preparation of a mono-sheet bipolar membrane by simultaneous irradiation grafting polymerization of acrylic acid and chloromethylstyrene / R. Fu [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2003. - Vol. 90. - P. 572-576.
6. Bipolar membrane prepared by grafting and plasma polymerization / Ch.-L.Hsueh [et al.] // *J. Membr. Sci.* - 2003. - Vol. 219. - P. 1-13.
7. Флеров Г.Н. Синтез сверхтяжелых элементов и применение методов ядерной физики в смежных областях / Г.Н. Флеров // *Вестник АН СССР.* – 1984, № 4. - С. 35-48.
8. Получение двухслойных композитных наномембран с асимметрией проводимости / Л.И. Кравец [и др.] // *Электрохимия.* - 2011. - Т. 47, № 4. - С. 499-510.
9. Структура и электрохимические свойства трековых мембран, модифицированных в плазме тетрафторэтана / Л.И. Кравец [и др.] // *Мембраны и мембранные технологии.* - 2011. - № 2. - С. 126-138.
10. Ясуда Х. Полимеризация в плазме / Х. Ясуда. - М.: Мир, 1988. - 376 с.
11. Березкин В.В. О трековых мембранах / В.В. Березкин, А.Б. Васильев, А.И. Березкин, Б.В. Мchedlishvili // *Природа: Академ изд-во центр «Наука» РАН,* 2013, № 11. – 37-44 с.

12. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Дж. Уайтсайдс, Д. Эйглер, Р. Андерс пер. с англ.; ред.: М.К. Роко, Р.С. Уильямс, П. Аливисатос. - М.: Мир, 2002. – 292 с.
13. V.V. Ovchinnikov. Suitability of polyethylene terephthalate heavy-ion track membrane for protecting the environment in clean rooms and sterile closed apparatus / V.V. Ovchinnikov, I.A. Belushkina, E.D. Vorobiev, V.D. Shestakov // Separation Technol. - 1992. 2 July. - P. 106-113.
14. R.L Fleischer. Nuclear Tracks in Solids / R.L Fleischer, P.B. Price, RM Walker // Principles and Applications. Berkely. - 1975. - P. 151.
15. Апель П.Ю. Кондуктометрические исследования структуры треков многозарядных ионов в различных полимерах // Химия высоких энергий. - 1991. - Т. 25, № 2. - С.132-137.
16. Исследование структуры треков ионов Хе в полиэтилентерефталате / Б.В. Мчедлишвили, А.И. Виленский, В.А. Олейников // Химия высоких энергий. - 1992. - Т. 26, № 4. - С.300-304.
17. Track structure in some heavy-ion irradiated plastic films / P.Yu. Apel [et al.] // Nucl. Tracks. Radiat. Meas. - 1990. - Vol.17. - P.191-193.
18. Головков В.М. Получение микро- и наноострийных структур на массивной основе с помощью осаждения металла в поры трековой мембраны / В.М. Головков, В.Г. Мирончи, В.В. Сохорева // Мембраны. – 2007. Материалы всероссийской научной конференции - Москва, 4-8 октября 2007. - Москва: Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева, 2007. - С. 35.
19. Брок Т. Мембранная фильтрация / Т. Брок. - М.: Мир, 1987. - 462 с.
20. F. Garbassi. Polymer surface from physics to technology / F. Garbassi, M. Morra, E. Ochiello. - New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994. - 594 p.
21. Etching of polymeric surfaces: a review / J. S. Mijovic, J. A. Koutsky // Polym. Plast. Technol. Eng. - 1977. - Vol. 9, No. 2. - P. 139-179.
22. Plasma modification of aromatic polyamide reverse osmosis composite membrane surface / Sh. Wu [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. - 1997. - Vol. 64, № 10. - P. 1923-1926.

23. Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma / M. Ulbricht, G. Belfort // J. Appl. Polym. Sci. - 1995. - Vol. 56, № 3. - P. 325-343.
24. Особенности получения трековых мембран с помощью циклотрона типа У-120 / В.М. Головков [и др.] // Изв. вузов. Физика. - 1998 - №4. – С. 187-192.
25. Апель П.Ю. Изучение процессов травления следов тяжелых заряженных частиц кондуктометрическим методом. / П.Ю. Апель, С.П. Третьякова // Приборы и техника эксперимента. – 1980. - №3 - С. 58-61.
26. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер - М.: Мир, 1999. -513 с.
27. Ключева В.А. Обзор методов нанесения кремниевых покрытий / В.А. Ключева // Молодой ученый. - 2016. - №10. - С. 236-246.
28. Киселева Е.С. Исследование состава, оптических свойств покрытий на основе диоксида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления / Е.С. Киселева, Н.Н. Никитенков, В.Ф. Пичугин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – №.12. – С. 21-25.
29. Possible impact of heterogeneous photocatalysis on the global chemistry of the Earth's Atmosphere / K.I. Zamaraev, M.I. Khramov V.I., Parmon Catal // Rev.-Sci. Eng. - 1994. - Vol.36. - P. 617.
30. Phase-pure TiO₂ nanoparticles anatase, brookite and rutile / D. Reyes-Coronado [et al.] // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19, N 14. – P. 145605.
31. Track membranes with optimized structure (TMOS) / V.I. Kuznetsov, L.V. Kuznetsov, V.D. // Shestakov - Radiat. Meas. -1995. – Vol. 25, N 1-4. – P. 735-738.
32. Лукомский Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург // Долгопрудный: Интеллект. 2008. - 424 с.
33. Крешков А.П. Основы аналитической химии. - М.: Химия. 1971. Т.2. - 456 с.
34. ГОСТ ИСО 7980-1986. Качество воды. Определение кальция и магния. Атомно-абсорбционный спектрометрический метод. – Введ. 2002-01-27. – М., 2002. - I, 10 с.

35. ГОСТ 31954-2012. Вода питьевая. Метода определения жесткости. – Введ. 2014-01-01. – М., 2014. – IV, 15 с.
36. Колесов Ю. Моделирование систем. Объектно-ориентированный подход / Ю. Колесов, Ю. Синеченков // Из-во: ВHV, 2006 г.- 192 с.
37. Применение высокодозной ионной имплантации для синтеза кристаллических преципитатов InAs в Si / Ф.Ф. Комаров [и др.] // Известие высших учебных заведений. Физика. - 2008.- №11.- С. 31-37.
38. Действие асимметричного электрического поля высокой частоты на водные растворы солей / В.И. Бойко, М.А. Казарян, И.В. Шаманин, И.В. Ломов // Известия ТПУ. - 2006. - №1. - С. 81-85
39. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. – Л.: Химия. – 1985. – 176 с.
40. Остапенко А.Л. Влияние электрического поля на динамическую вязкость жидких диэлектриков// Журнал технической физики. – 1998. – Т.68 – № 1.
41. ГОСТ 12.0.002-80. Система стандартов безопасности труда. Термины и определения. – Введ. 2002.01.02. – М: 2002. – I, 5 с.
42. Об основах охраны труда в Российской Федерации: Федеральный закон от 17 июля 1999 №181 – ФЗ // Российская газ. – 1999. – 24.07
43. ГОСТ 12.0.003-74. Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. – Введ.1976.01.01. – М.: 1976, 34 с.
44. ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Введ. 01.01.76.- М: 1976, 7 с.
- ГОСТ 12.1.019-2009/ ССБТ. Электробезопасности. Общие требования и номенклатура видов защиты. – Введ. 2011.01.01. – М.: 2011, 13 с.

STUDY OF SEMICONDUCTING PROPERTIES OF ASYMMETRIC TRACK MEMBRANES FOR SELECTIVE SEPARATION OF METAL SALTS IN SOLUTION UNDER THE INFLUENCE OF ELECTRIC FIELDS

Properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes with polymer layer formed by magnetron sputtering of silicon dioxide in vacuum and plasma polymerization for the selective separation of metal salts in solution under the influence of electric fields are studied.

Introduction

Study of the properties of composite membranes, particularly bilayer membranes which is the feature of the structure having two layers with different chemical structures and properties of functional groups has received considerable attention recently. This is due to the prevalence of such systems. So, for bilayer membranes are biological membranes, membranes with a modified surface, ion exchange membrane, two cationite or anionic layers of different nature, as well as the bipolar membrane consisting of two layers with antipolar conductivity. The main feature of bilayer membranes is an anisotropy of their structure and physical-chemical properties, which leads to the effects of asymmetry of transport properties. The greatest interest is the study of the properties of bipolar membranes (BM). This is due to the number of their unique properties. So, at a certain orientation in the electric field BM generate ions H^+ and OH^- , which allows their use for obtaining of acids and alkalis, as well as for the realization of other chemical transformations with participation of hydrogen ions and hydroxyl [25]. BM the presence of rectifying properties leads to creation on their basis semiconductor devices. The ability to selectively pass ions depending on the sign and magnitude of the charge makes possible their use in the creation of various kinds of chemical sensors. Therefore an undeniable interest in the development of new methods of BM obtaining and improving is already known. If the originally BM was obtained by pressing or by

cross-linking cation and anion exchange membranes [2], in the last few years BM is obtained by modification of industrially produced membranes. For this purpose use, various physical and chemical methods: chemical [43] or radiation-chemical inoculation of polymers [9], preliminary activation of the surface in the plasma with a subsequent grafting of polymer from solution [14], etc. Studies in this direction are connected with the formation on one side of the membrane of the polymer layer containing oppositely charged functional groups. For this purpose you can use the method of plasma chemical deposition, in this case the polymer layers on the membrane surface are obtained via polymerization of monomer vapors in a discharge. The use of plasma has a number of significant advantages: the ability to control the thickness of the polymer layer deposited on the membrane surface, its high adhesion, a short time of the process and the opportunity to apply for modification of a wide range of organic and organoelement compounds.

In this regard, of great interest is the development of methods of creation of two-layer composite membranes in which one layer has a hydrophobic nature, as well as the study of electric transport properties of such systems. The most suitable material for making membranes with controlled transport properties are TM, initially irradiated by a beam of high-energy heavy ions and subsequent chemical etching of tracks of these particles [8], the distinguishing feature of which is the high uniformity of pore size. However, studies have shown that the treatment of PET TM in the plasma of organic compounds not containing functional groups in the acetylene [17] and 1,1,1,2-tetrafluorethane [18], leads to the formation of composite membranes, which have precipitated in the plasma polymer layers contain a carboxyl group. The formation of oxygen-containing functional groups, in particular COOH groups in the polymers obtained in the plasma, due to the presence of residual oxygen in the vacuum reaction chamber and oxidation at carrying out on air samples [3]. The resulting asymmetry from the two-layer composite membranes of this type are primarily caused by the contact of two layers having different concentrations of carboxyl groups in the surface layer. In this regard, the search for new methods of

making composite membranes in which one layer has a hydrophobic nature is very important.

In this paper, to obtain double-layer composite membranes containing a hydrophobic layer on one side of the porous substrate, which was used of PET TM, by magnetron sputtering of silicon dioxide in vacuum was applied thin layers of polymer and precipitated on its surface a thin semi-permeable layers of dielectrics of silicon dioxide and silicon nitride (SiO_2 and Si_3N_4), synthesized by plasma polymerization in vacuum. The latter was chosen due to the possibility of obtaining a polymer coating having hydrophobic properties.

I. The modification of the structure and surface properties of polymer membranes based on the physical and chemical effects

1.1. General characteristics of the surface modification of polymeric membranes methods

Currently, membrane processes have found wide application in many fields of science and technology, such as gas separation, desalination of water, pervaporation, separation and isolation of individual components of solutions purification and concentration of biologically active substances, etc [3].

Among the variety of the membranes used in these processes, an important place is occupied by the polymer membrane. However, the properties of existing membranes often do not meet the requirements of technological processes, since the range of polymers suitable for their production, is limited. To expand the scope of application of industrially produced membranes work on the modification of their properties. Under the modification purposeful change in the composition and structure of polymeric materials is realized, leading to the improvement of their properties. The modification is divided into the structural and chemical. When structural modifications provide essentially changing the structure of the material, while the composition of the surface can remain unchanged. In the case of chemical modification changes the chemical structure of the surface layer of polymers by the introduction of a macromolecule into fragments of a different nature.

There are various methods of modification of properties of polymer materials on the basis of physical and chemical influences [28]. The most frequently used methods of modification include processing of polymers etching solutions or pairs of reagents, thermal (in particular) treatment, plasma treatment or flame the inoculation of monomers to the surface. For carrying out modifications as active agents the flow of electrons, ions or neutral molecules, radicals or excited particles are used, as well as various kinds of radiation, stimulating the chemical reactions in the surface layers of materials. By modifying the surface to create an effective protective coating, improve the mechanical properties of the resulting composite materials, change in the

right direction wettability and sorption, adhesion and electrical characteristics of materials.

One of the simplest and frequently used methods of surface modification is treatment with chemical reagents [26]. Etching of polymers usually leads to the formation of a thin surface modified layer with a large number of reactive groups. When carrying out modifications for each polymer choose an appropriate etching solution and optimal conditions of etching.

Of great interest is the surface modification of polymeric materials, including membranes, using electric discharges in different gases or flames [26, 40]. Typically, modification of polymers used relatively low-temperature plasma with a large difference of electron and ion temperatures. Plasma has properties of quasi-neutrality - concentrations of particles of opposite sign are approximately equal. The concentration of electrons and ions in the plasma is about 10^{11} particles/cm² and electron energy of 5 eV. The gas flame is considered as a kind of plasma with electron density of about 10^8 particles/cm² and energy of about 0.5 eV, but with higher temperature of ions and neutral particles. The chemical reaction initiated by heat, are characterized by a high degree of excitation of the molecules which makes their increased reactivity. This leads to an increase in the rate of the reaction and allows performing the reaction at lower temperatures.

The greatest distribution for the surface modification of polymer membranes has received treatment method in low-temperature plasma, an important advantage is the possibility of properties modification of a thin surface layer, leading to a change of a number of properties of membrane – adsorption, transport, and selective, since it allows to significantly expand the use of membranes. The bulk of the membrane matrix during processing in the plasma does not change, which is undoubtedly important from the point of view of preserving their mechanical and physical-chemical properties.

Surface modification of polymeric materials with low temperature plasma depends on the method of creation of plasma, pressure and gas composition, temperature of the workpiece, the discharge power, the duration of its effects and a

number of other parameters [12]. Low-temperature plasma can be generated with low-frequency (LF), high frequency (HF) and microwave (UHF) discharge and DC discharge. To generate plasma with glow discharge in the system is required to maintain a small vacuum, so this method is used most often for research purposes. In industry, for rapid surface modification of polymeric materials using corona discharge at atmospheric pressure or RF discharge. Currently details developed not only the methods of plasma modification of surface properties of polymeric membranes, but the plasma-chemical methods of obtaining a variety of cation - and anion-exchange mosaic membranes, and fluorine-containing membranes that are able to replace the well-known membrane “Nafion” in fuel cells.

1.2. Modification of properties of polymer membranes under the influence of low-temperature plasma

Processing of low-temperature plasma includes a number of physical-chemical processes, depending on the type of the discharge (plasma frequency) and nature of gas used, which allow directionally regulate the structure and chemical composition of the surface layer polymer membranes. Chemical processes occurring during modification in the surface layers of the membranes are determined mainly by the composition of the gas phase plasma. Using two types of plasma: the plasma of simple gases that do not lead to formation of polymers (not polymerizing gases – H₂, NO, Ag, O₂, N₂, air, Halogens), and the plasma in the atmosphere of vapors of any organic or organoelement compound that leads to the formation of the polymer.

The main process occurring during the processing of the membranes in the plasma low-frequency discharge of inert gases is the stitching of the surface layer of the polymer [35] or cyclization of macromolecules [33] that significantly increases the chemical resistance of the modified membranes. During processing of polymeric membranes in high-frequency plasma (including ripple) and microwave discharges in the environment of non-polymerizing gas is etching (physical sputtering or oxidation of the polymer matrix, the rate of which depends on the composition of the plasma gas. For example, in the processing of membranes in plasma of inert gases or

hydrogen etching of the surface layer, which occurs due to the physical sputtering slightly [4], whereas in plasma of nitrogen, oxygen, or air in the same conditions, the etching rate (mostly oxidative) is several times higher [16, 7, 41]. The etching rate depends on the discharge parameters (as a rule, it is proportional to its power [16]) nature and degree of crystallinity of the polymer (the etching rate of the amorphous regions is slightly higher due to their lower density and greater diffusion of the reaction gases [7, 41]). Due to the difference of the speeds of etching of amorphous and crystalline regions of the polymer changes the nature of the surface relief - it becomes rougher (Fig. 1b) [37]. This greatly improves the adhesion characteristics of membranes [21]. The result of etching the surface layer of the membranes is an increase in pore diameter [7, 16, 41]. After the influence of oxygen-containing plasma on TM, in which the pores are cylindrical channels, change in shape can be seen. Thus, depending on the selected parameters of the discharge, the etching can be carried out either in the part of the channel or along the entire length of channels [19, 39]. In both cases the formed asymmetric track membranes have improved porosity. The performance of the filtration process when using such membranes is considerably increased. Etching of the polymer matrix also reduces the mass fraction of low molecular weight products (oligomers) in the membrane [20] because most of them are located on the surface of the polymer. Surface modification of membranes by this method can be used for the filtration of organic solvents.

The impact of non-polymerizing gas plasma on the polymer membrane also causes changes in the chemical composition of the surface layer. Thus, the effect of plasma of oxygen or air causes the formation of surface oxygen-containing functional groups, including carboxyl, the appearance of which is associated with the oxidation of end groups arising from the rupture of chemical bonds [7, 16, 41]. This provides significant hydrophilization of the membrane surface, which significantly improves their performance for a number of applications. Under the influence of the plasma of hydrogen or of inert gases, the formation of oxygen-containing groups occurs mainly at the place of formation of polymer radicals in the degradation process and is carried out by subsequent oxidation of the polymer when bringing it to the air [23]. When

processing in nitrogen-containing plasma (N_2 , NH_3) in addition to etching and formation of macro radicals is observed the introduction of nitrogen into surface layers of the membrane with the formation of nitrogen-carbon chemical bonds [7, 1]. Modification in plasma of water vapor [1] or carbon dioxide [21] modifies the surface morphology of the polymer matrix and its chemical structure – the formation of oxygen-containing functional groups, particularly carboxyl.

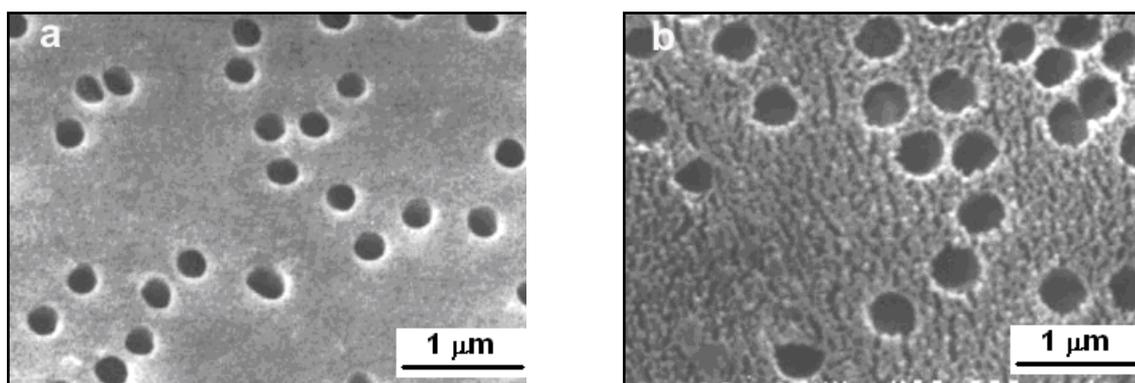


Figure 1 - Electron micrograph of the surfaces of a polyethylene terephthalate track membrane with a pore diameter of 0.2 microns (a) and the membrane treated in air plasma for 10 minutes

In the latter case on the surface is deposited a thin semipermeable layer that fully covers the pores. The ability to control the thickness deposited in a plasma layer, which determines the selective properties of membranes, and a wide variety of organic compounds to carry out such process makes the method particularly promising. It should be noted that the structure and properties of precipitated plasma polymer layer are substantially different from the polymer obtained with traditional chemical methods of polymerization. The last macromolecules composed of repeating units of the original monomer and are quite mobile in the surface layer. Obtained in plasma polymer is a structure with a high degree of crosslinking, the mobility of which is difficult. This determines the characteristic changes of the transport properties of plasma modified membranes and primarily, their permeability and selectivity.

Surface properties of composite membranes obtained by plasma modification depend on the used chemical compounds. For example, if as a plasma-forming gas

are hydrocarbons or fluorinated organic compounds on the membrane surface is deposited a durable, chemically resistant polymer film having no functional groups [1]. Such influence allows obtaining a hydrophobic composite membrane with high mechanical and chemical durability, which are widely used in distillation processes. Modification of the membranes in the plasma of a mixture of hydrocarbons with nitrogen leads to the introduction of nitrogen atoms in the polymer film with the formation of nitrogen-carbon bonds [21, 34]. As a result the membrane surface acquires the hydrophilic character. For example, treatment of a membrane of polytetrafluoroethylene, the initial wetting angle of which amounts to 126 °C, in the plasma of a mixture of acetylene with nitrogen leads to a decrease in wetting angle to 34 °C [34]. This greatly improves the hydrodynamic properties of the obtained composite membrane. Improvement of the hydrodynamic properties of the membranes of polythene was observed after deposition on its surface of thin polymeric film in a plasma mixture of cyclohexane with nitrogen [21]. The reduction in the concentration of COOH-groups on the surface did not cause a significant reduction in the magnitude of the permeability of the modified membrane, which led to the increase in the volume of the filtrate.

When using acrylic acid for precipitate polymer layers are formed of hydrophilic composite membrane with a high concentration of carboxyl groups in the surface layer [15, 20]. The wettability of the membranes is increased dramatically and in addition the resulting membranes are characterized by high cation-exchange capacity and selectivity of separation. In the processing of membrane in the plasma of allylamine, butylamine, diaminocyclohexane, of acrylamide and of dimethylaniline on the surface deposited polymer film which includes nitrogen-containing functional groups (NH₂, NH, etc.) [11, 22, 32, 38]. Such composite membrane having hydrophilic surface, is characterized by a high biocompatibility, with blood and a decrease in the adsorption of proteins from solution. When processing a membrane of polyvinylidene fluoride in the plasma of a mixture of tetramethylsilane and ammonia is deposited on the surface of the organosilicon film containing a substantial amount of amino groups [27]. This leads to the formation of a composite membrane that has

high anion-exchange capacity and separation selectivity. The deposition of the polymer film on the membrane surface in the plasma allyl alcohol causes an improvement in the hydrodynamic properties of the obtained hydrophilic composite membranes [7]. The high concentration of hydroxyl groups in the surface layer, in addition, significantly increases the immobilization of biologically [10]active compounds.

To increase the adhesion of the deposited plasma polymer layer from the membrane surface is used in a plasma pretreatment no polymerizing gases leading to the formation of the surface layer of the polymer membrane macro radicals. Thus in [38] process prior to the polymerization of acrylic acid and allylamine vapors polyethylene membrane was treated in oxygen plasma and [13] used for this purpose, argon. It has been shown that this method is most effective for creating composite materials based on the hydrophobic membrane, since significantly increases the adhesion of the polymer layer deposited in the plasma. In [38] pre-activated surface polyethersulfone membrane was used argon, and [27] for depositing silicon film on the surface membrane of polyvinylidene fluoride used in the oxygen plasma processing.

The pretreatment in oxygen plasma is used not only to activate the surface of polyethylene terephthalate track membranes [7]. It has been shown that as a result of such exposure membrane formed asymmetrical with increased porosity. Deferred on its surface a thin layer of polymer of allyl alcohol in the plasma leads to the creation of a composite asymmetric membrane having enhanced performance through the water over a wide pH range. The use of the membranes allows to significantly improving the efficiency of filtration processes.

Preliminary activation of the membrane in plasma non polymerizing gases is also used for the subsequent immunizations polymer by means of conventional polymerization techniques from chemical gas or liquid phase. This so-called post-process whereby the polymer grafting to the surface of the membrane is carried out by means of the active centers resulting from exposure to the plasma. Depending on the properties of the monomer used in this manner may be prepared as hydrophobic

composite membrane (grafting polystyrene) [42] and membrane with a hydrophilic surface [5]. The result of grafting polyacrylic acid on the surface membranes of polyethersulfone and polyacrylonitrile were obtained hydrophilic composite membrane [37]. Using this type of membranes in separation processes of biologically active substances for reduce their loss during filtration.

Using the method of surface plasma activation followed by traditional chemical grafting polymer can be obtained by composite pervaporation and ion exchange membrane. In the first case, the grafting should be sufficient to complete closure of pores on the surface [36] and in the second case, should be selected a hydrophilic monomer polymerization which would lead to the formation of a polymer with a high ionic capacity. Thus, by grafting polyglycerylmethacrylate the surface membranes of polypropylene and polyethylene authors' hydrophilic composite membranes were prepared at a high cation exchange capacity, having high selectivity of separation [18]. The authors work to create a composite cation and anion exchange membranes based on polyethylene after the preliminary activation was conducted in the plasma adsorption of polyelectrolytes from aqueous solution, which is also possible to obtain membranes with high separation selectivity.

Direct inoculation method previously adsorbed on the surface membranes of polyether sulfone [29] or polypropylene [24] polymer (polyethylene glycol) in the not polymerized plasma gas (nitrogen or air) was used to create composite membranes hydrophilic. In this way we reached a solid surface for immobilization of the polymer, resulting in substantially increased wettability.

1.3 Track polymer membranes

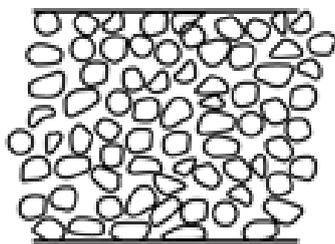
The membranes are a new generation of track membranes and provide higher performance characteristics than existing analogues. Qualitatively new features are a high porosity (up to 15%) and unique selectivity achieved at the expense of perfection of the microstructure - isotropic distribution of tracks in a given interval of solid angles and the pore size of the calibrated cylindrical shape.

Track Membranes (TM) - porous crystalline thin layers of metal foil or a polymeric film (usually a thickness of 5 - 25 microns). From other membranes they are distinguished by peculiarities of structure of the system namely, the generally cylindrical shape of the pores a certain number of pores per unit area of membrane and their size. These features TM a consequence of the method of their formation.

A wide variety of requirements for membrane separation processes for the preparation of membranes methods and materials to determine their diversity. Membranes are different:

1. According to the structure (Figure 2-3)

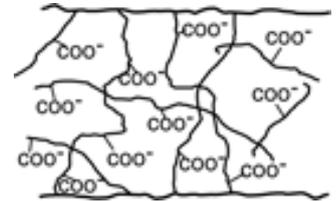
- porous (able to separate particles by size);
- non-porous (able to separate molecules from each other about the same size);
- symmetric (isotropic);
- asymmetric (anisotropic);
- component, composite;
- impregnated (liquid membrane on the porous substrate).



isotropic porous membrane

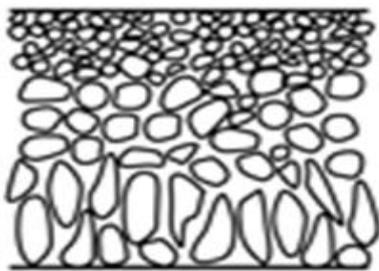


non-porous (dense) membrane

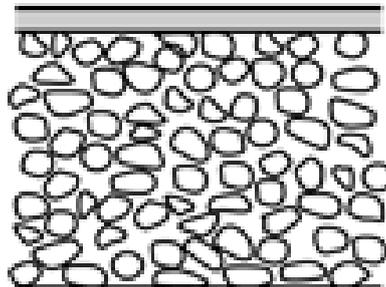


A charged membrane

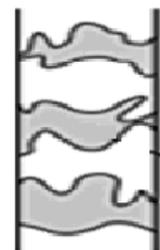
Figure 3 - Schematic representation of the asymmetric membrane structure



Anisotropic membrane



The thin film composite membrane



Liquid membrane on a porous substrate

Figure 4 - Schematic representation of the asymmetric membrane structure

2. By the nature of the membrane material:

- materials animal or vegetable - biological membrane (wall of the internal organs, cell membranes);
- polymers naturally occurring (cellulose, its modification products, chitin) and synthetic;
- combined or composite materials (polymer resin, liquid-polymer, polymer-inorganic compound)

3. Geometrical shape:

- flat (fabric, sheets, strips)
- tubular membrane (cylinders with diameter of 5-15 mm and a length of 2 m):
- hollow, which are subdivided into a hollow fiber (inner diameter 0.5 mm) and the capillary membranes (inner diameter of 0.5 to 5 mm),

4. Appearance:

- Solid,
- Liquid (transport with a carrier).

From the definition of the membrane it is possible to formulate the signs which characterize the membrane is identified it from many others.

1. The separation process for which the membrane is intended, i.e. which of the phases it separates.

2. The membrane material, i.e. the formed phase of the membrane. One of the main distinctive properties of track membranes is:

- TM all the pores are "graded". None of the materials for microfiltration has no such property Essentially for TM typical mechanism for delaying the set micro particles. Therefore TM is used as a reference in determining the selectivity of other types of filters.

- TM is characterized by a small dispersion of pore size (5-10%) high selectivity and performance have a low adsorption capacity.

- Small thickness and high uniformity of pore size. This structure determines the main advantages of TM - low resistance to flow of the filtered medium high

filtration selectivity, low adsorption of dissolved substances, retention of individual particles on the membrane surface and the ease of regeneration, transparency and a light weight high strength and elasticity.

TM is formed in two main stages. First of all the initial non-porous materials irradiated with high-energy particles (accelerated multiply charged heavy ions at the accelerator or by fission fragments of heavy nuclei in a nuclear reactor), or through a mask by a beam of synchrotron radiation. As a result, the material will have zones of destruction (disruption of the structure of the material) directed along the rectilinear trajectories of the bombarding particles - latent tracks. Then the tracks are chemically etched prior to formation of through pores of a given diameter, the value of which is set by modes of the radiation and etching. In this case the nature of the Etchant is determined by the material of the irradiated film. For example, for etching of tracks in the most common for the production of TM in Russia, the polyethylene terephthalate used alkaline solutions. This stage of turning exposed film into the membrane and gave the term track membrane.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



VIII МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В НАУКЕ,
ПРОМЫШЛЕННОСТИ И МЕДИЦИНЕ»

1–3 июня 2016 г.

ДИПЛОМ

III степени

награждается

Ахметшарипова Тамина Канатовна

за доклад на секции
«Радиационные и пучково-плазменные технологии
в науке, технике и медицине»

Ректор ТПУ



П.С. Чубик



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ДИПЛОМ

III степени

Награждается

АХМЕТШАРИПОВА ТАМИНА КАНАТОВНА

студент группы 0AM44

Физико-технического института
Томского политехнического университета

за доклад «Ассиметричные трековые мембраны
с контролируемыми параметрами»,
представленный на VII Международной научно-практической
конференции «Физико-технические проблемы в науке,
промышленности и медицине»

Июнь 2015 г. Томск



ЧУБИК
Петр Савельевич
Ректор



СТИПЕНДИАЛЬНАЯ ПРОГРАММА
ВЛАДИМИРА ПОТАНИНА

БЛАГОТВОРИТЕЛЬНЫЙ
ФОНД В. ПОТАНИНА



Диплом

УЧАСТНИК II ТУРА КОНКУРСНОГО ОТБОРА СТИПЕНДИАЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ В. ПОТАНИНА

Ахметшарипова Тамара Канатовна

Национальный исследовательский

Томский политехнический университет

Генеральный директор
О. И. Орачева

28.01.2015



Диплом

НАГРАЖДАЕТСЯ

**Ахметшарипова Тамина
Канатовна**

За лучшее выступление среди
внеконкурсных работ в рамках
XIV конференции-конкурса
НИОКР молодых ученых и
специалистов РГП НЯЦ РК

Председатель СМУС НЯЦ РК
Миниязов А.Ж.



г. Курчатов 2015



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



VIII МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В НАУКЕ,
ПРОМЫШЛЕННОСТИ И МЕДИЦИНЕ»

СЕРТИФИКАТ

участника конференции

Ахметшарипова Тамина Канатовна



Ректор ТПУ

П.С. Чубик

1-3 июня 2016 года
г. Томск

Национальный исследовательский Томский политехнический университет



СЕРТИФИКАТ

№ 1507

Настоящий сертификат выдан

АХМЕТШАРИПОВОЙ ТАМИНЕ КАНАТОВНЕ

студентке Физико-технического института
Томского политехнического университета

за участие в VII Международной научно-практической
конференции «Физико-технические проблемы в науке,
промышленности и медицине»

Июнь 2015 г. Томск

Ректор ТПУ



П.С. Чубик

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

ЭТУ ТПУ ЭЛИТНОЕ
ТЕХНИЧЕСКОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ
Томский политехнический университет

**ХОББИ
ЦЕНТР**
Томская областная детская общественная
организация

VI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
РЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ-
ЭНЕРГИЮ И ЭНТУЗИАЗМ МОЛОДЫХ

СЕРТИФИКАТ

вручается

**Ахметшариповой Тамине
Канатовне**

за участие в конференции с докладом
«Плазмохимическая модификация
поверхности трековой мембранной
матрицы ПЭТФ для синтеза
анизотропной мембраны на её основе»

Начальник ОЗО
Солодобникова О.М.

Руководитель
ТОДОО «Хобби - Центр»
П.И. Мозгалева



Солодобникова

Мозгалева

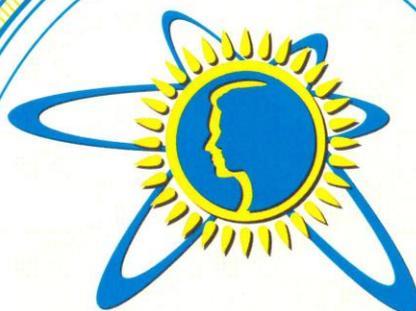
22 - 24 апреля 2015



ЭТО

**ХОББИ
ЦЕНТР**





Настоящий сертификат выдан

АХМЕТШАРИПОВОЙ

Тамине Канатовне

участнику XIV конференции-конкурса
НИОКР молодых ученых и специалистов
Национального ядерного центра
Республики Казахстан

Генеральный директор
РГП НЯЦ РК, д.ф.-м.н.,
профессор, академик

Батырбеков Э.Г.



г. Курчатов, 2015

