

4. Кулик А. Я., Борисов Ю. С., Мнухин А. С., Никити М. Д. Газотермическое напыление композиционных порошков. //Машиностроение, Ленингр. отделение, 1985. –199с., ил.

СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН С ПОЛИМЕРНЫМ СЛОЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ВАКУУМЕ

Т.К АХМЕТШАРИПОВА¹, В.В СОХОРЕВА¹, Л.И КРАВЕЦ²

¹Томский политехнический университет

²Объединенный институт ядерных исследований,
Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова

E-mail: Tamina.Akhmetsharipova@mail.ru

PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) TRACK MEMBRANES WITH POLYMER LAYER FORMED BY MAGNETRON SPUTTERING OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE IN VACUUM

T.K. AKHMETSHARIPOVA, V.V. SOKHOREVA, L.I. KRAVETS

¹Tomsk Polytechnic University

²Joint Institute for Nuclear Research, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions

E-mail: Tamina.Akhmetsharipova@mail.ru

Annotation. The surface, structure and electrotransport properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes with a polymer layer obtained by magnetron sputtering of polytetrafluoroethylene in vacuum has been studied.

В настоящее время большой интерес представляет разработка методов создания двухслойных полимерных мембран, в которых один из слоев имеет гидрофобную природу, а также изучение электротранспортных свойств таких систем. Один из методов создания мембран подобного рода заключается в осаждении на пористую подложку слоя полимера, синтезированного в плазме. Использование плазмы имеет большие преимущества: возможность регулирования толщины осажденного слоя полимера, его высокую адгезию, малое время проведения процесса и возможность применения широкого круга органических и элементарноорганических соединений. С целью создания композитных мембран с гидрофобным слоем в [1, 2] были проведены исследования по модификации поверхности полиэтилентерефталатных трековых мембран в плазме органических соединений, не содержащих функциональные группы: ацетилене [1] и 1,1,1,2-тетрафторэтане [2]. Однако, как было показано авторами, обработка в плазме данных соединений приводит к формированию полимерных слоев, содержащих карбоксильные группы, образование которых связано с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере и с окислением при выносе образцов на воздух. В этой связи поиск новых методов синтеза двухслойных полимерных мембран, в составе которых один из слоев имеет гидрофобную природу, является весьма актуальным.

В данной работе с целью получения двухслойных композитных мембран, содержащих гидрофобный слой, на одну из сторон пористой подложки, в качестве которой была использована полиэтилентерефталатная трековая мембрана (ПЭТФ ТМ),

методом магнетронного распыления политетрафторэтилена (ПТФЭ) в вакууме наносили тонкие слои полимера. В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 95 нм, изготовленную на основе пленки толщиной 10.0 мкм. Для получения мембраны пленку облучали ускоренными на циклотроне ионами криптона (с энергией ~ 3 МэВ/нуклон). Флюенс ионов составлял 1.3×10^9 см². Химическое травление облученной пленки для получения сквозных пор проводили при температуре 75°C в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л, по методике [3].

Пленку ПТФЭ на поверхность мембраны наносили осаждением из активной газовой фазы методом магнетронного распыления полимера в вакууме [4]. В качестве рабочего газа использовали аргон, скорость потока которого составляла 100 см³/мин. Остаточное давление воздуха в вакуумной камере до начала проведения процесса составляло $\sim 10^{-4}$ мбар, рабочее давление аргона 6.8×10^{-3} мбар. Процесс осаждения проводили при мощности разряда 50 Вт. В качестве мишени использовали пластину ПТФЭ толщиной 2.5 см и размером 2.5×3.5 см. Скорость нанесения покрытия ПТФЭ составляла 6 нм/мин. Время проведения процесса варьировали. Характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик, подробно описанных в [1, 2].

Таблица 1- Изменение характеристик ПЭТФ ТМ при нанесении слоя ПТФЭ на ее поверхность

Параметры	Исходная мембрана	Время осаждения, мин		
		10	20	30
Увеличение массы образца, %	—	1.6	2.2	2.9
Толщина осажденного слоя ПТФЭ, нм	—	60	120	180
Поток воздуха при $\Delta P = 2 \times 10^4$ Па, мл/мин см ²	155	140	110	60
Эффективный диаметр пор, нм	95	90	80	70
Краевой угол смачивания, град	65	112	112	110

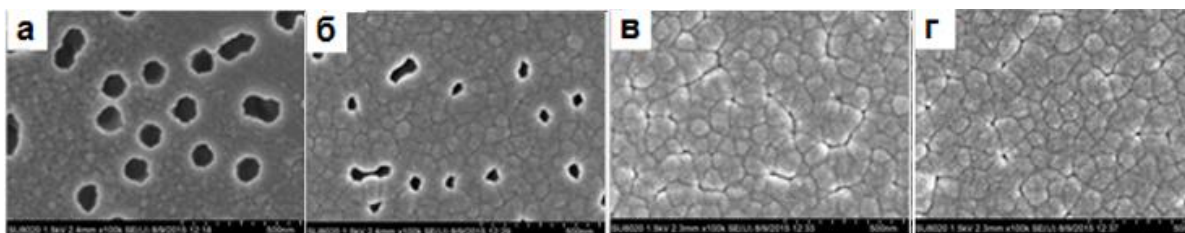


Рисунок 1 - Электронные микрофотографии поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран со слоем ПТФЭ толщиной 60 (б), 120 (в) и 180 нм (г)

Результаты измерений характеристик исходной ПЭТФ ТМ и мембран после нанесения слоя полимера методом магнетронного распыления ПТФЭ в вакууме на ее поверхность представлены в таблице 1. Из приведенных данных следует, что осаждение слоя ПТФЭ вызывает прирост массы образца мембраны. Толщина мем-

браны при этом увеличивается, а эффективный диаметр пор уменьшается. Это означает, что осаждение полимера происходит как на поверхности мембраны, так и на стенках пор. Например, при проведении процесса в течение 10 мин толщина осажденного слоя ПТФЭ составляет 60 нм, а эффективный диаметр пор полученной композитной мембраны уменьшается до 90 нм. Уменьшение эффективного диаметра пор композитных мембран означает, что диаметр пор в осажденном слое полимера меньше диаметра пор исходной ПЭТФ ТМ.

Электронно-микроскопическое исследование поверхности модифицированных мембран показывает, что осаждение полимера в разряде при выбранных параметрах происходит преимущественно на поверхности образцов. Причем для мембраны, обработанной в течение 10 мин, наблюдается лишь незначительное уменьшение диаметра пор (рис. 1б). Для мембран, обработанных в течение 20 и 30 мин уменьшение диаметра пор существенно (рис. 1в, г). Исследование поперечных срезов таких мембран с помощью электронной микроскопии показывает, что на их поверхности образуется сплошной слой ПТФЭ, который полностью перекрывает поры.

Таблица 2 - Данные РФЭС по элементному составу пленок ПТФЭ

Образец	Содержание атомов, ат. %			
	F	C	O	N
Исходный ПТФЭ	68.4	31.6	—	—
Пленка ПТФЭ толщиной 60 нм	47.8	47.5	3.6	1.1
Пленка ПТФЭ толщиной 120 нм	49.8	45.7	3.4	1.1
Пленка ПТФЭ толщиной 180 нм	49.7	45.9	3.4	1.0

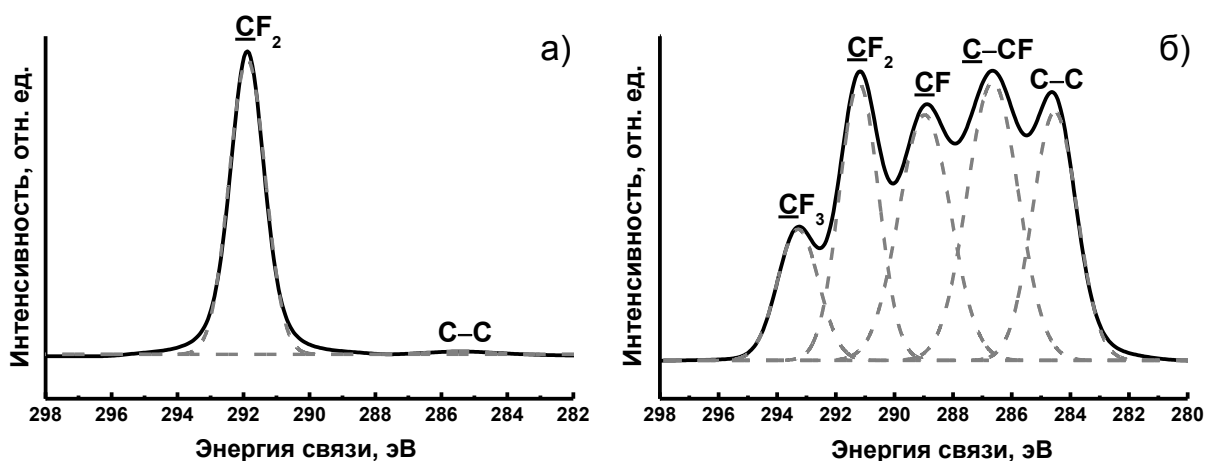


Рисунок 2 - Спектры РФЭС атомов C_{1s} исходного ПТФЭ (а) и пленки, осажденной его магнетронным распылением в вакууме в течение 10 мин (б)

Исследование поверхностных свойств композитных мембран показывает, что при осаждении пленки ПТФЭ происходит существенная гидрофобизация. Если исходная мембрана характеризуется величиной краевого угла смачивания по воде (θ) равной 65° , то для ПЭТФ ТМ со слоем ПТФЭ на поверхности θ составляет в среднем 111° . Для установления природы полимера, полученного методом магнетронного распыления ПТФЭ в вакууме, было проведено исследование его химической

структуры методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Анализ спектра РФЭС слоя ПТФЭ показывает присутствие пиков, связанных с атомами углерода, фтора, а также незначительным содержанием азота и кислорода. Появление последнего возможно, как в связи с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере, так и с последующим окислением ПТФЭ при выносе образцов на воздух. Для ПТФЭ отношение числа атомов фтора к углероду равно 2. Для полимеров, полученных его магнетронным распылением в вакууме, это отношение ниже (табл. 2), что свидетельствует об удалении фтора.

Детальный анализ C_{1s} -спектра образца ПТФЭ (рис. 2б) показывает, что он в отличие от спектра исходного ПТФЭ (рис. 2а) имеет более сложный характер. В исходном ПТФЭ присутствуют связи $C-F_2$ (291.2 эВ) и $C-C$ (284.5 эВ). Полимер, образованный магнетронным распылением ПТФЭ в вакууме, кроме этого, характеризуется наличием связей $C-CF$ (286.6 эВ), $C-F$ (288.9 эВ), а также незначительным количеством связей $C-F_3$ (293.3 эВ). Последние, скорее всего, существуют в качестве концевых групп на макромолекулах полимера. Концентрация химических связей в пленках ПТФЭ различной толщины колеблется незначительно (табл. 3). Следует заметить, что наличие пика, соответствующего энергии связи 286.6 эВ, может свидетельствовать также о присутствии в полимере кислородсодержащих связей $C-OH$ и $C-OR$. Это означает, что часть атомов углерода связана с кислородом. По-видимому, эти группы атомов существуют в виде концевых функциональных групп. Именно с образованием некоторого количества полярных кислородсодержащих групп связана более низкая величина θ , равная 111° по сравнению с исходным ПТФЭ, для которого $\theta = 120^\circ$.

Таблица 3 - Химический состав пленок ПТФЭ

Образец	Химические связи в пленках ПТФЭ, %				
	CF_2 291.2 эВ	$C-C$ 284.5 эВ	CF 288.9 эВ	$C-CF$ 286.6 эВ	CF_3 293.3 эВ
Исходный ПТФЭ	98.5	1.5	—	—	—
Пленка ПТФЭ толщиной 60 нм	20.0	20.4	23.4	26.2	10.0
Пленка ПТФЭ толщиной 120 нм	25.0	17.5	22.1	25.6	9.8
Пленка ПТФЭ толщиной 180 нм	22.2	14.6	24.5	27.9	10.8

Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя ПТФЭ, таким образом, приводит к образованию композитной мембраны, состоящей из двух слоев, одним из которых является исходная матрица ПЭТФ, характеризующаяся наличием на поверхности концевых карбоксильных групп [5] и имеющая средний уровень гидрофильности. pK_{COOH} для ПЭТФ составляет 3.6–3.7, т.е. в растворах хлористого калия ($pH = 6.0$) происходит их диссоциация. Это вызывает появление отрицательного заряда на сегментах макромолекул, наличие которого способствует набуханию поверхностного слоя мембраны и образованию полиэлектролитного геля. Второй слой, нанесенный методом магнетронного распыления ПТФЭ в вакууме, имеет гидрофобную природу. Содержание ионогенных функциональных групп на его поверхности незначительно.

Результаты измерения вольт-амперных характеристик мембран показывают, что электрическая проводимость исходной ПЭТФ ТМ не зависит от направления тока (рис. 3а). Напротив, анализ вольт-амперных характеристик мембран, модифицированных в разряде, показывает, что их проводимость зависит от направления тока (рис. 3 б-г). Это означает, что осаждение слоя ПТФЭ на поверхности ПЭТФ ТМ приводит к появлению у композитных мембран асимметрии проводимости – выпрямляющего эффекта, сходного с *p-n* переходом в полупроводниках. Величина этого эффекта характеризуется коэффициентом выпрямления (k_r), который рассчитывается как отношение значений тока при потенциалах -1 и $+1$ В. Так, например, k_r для мембраны, модифицированной в разряде в течение 30 мин в растворе КСl с концентрацией 10^{-1} моль/л равен 3.8, с концентрацией 10^{-2} моль/л – 3.6.

Суммируя полученные результаты, можно заключить, что если проводимость исходной ПЭТФ ТМ в растворах электролита не зависит от направления тока, то осаждение слоя полимера на ее поверхности методом магнетронного распыления ПТФЭ в вакууме приводит к созданию композитных мембран, обладающих в растворах электролитов асимметрией проводимости – выпрямляющим эффектом. Это обусловлено существенным уменьшением диаметра пор в слое полимера, осажденном в разряде, а также существованием межфазной границы раздела между исходной мембраной и слоем полимера, обладающих различным уровнем гидрофильности.

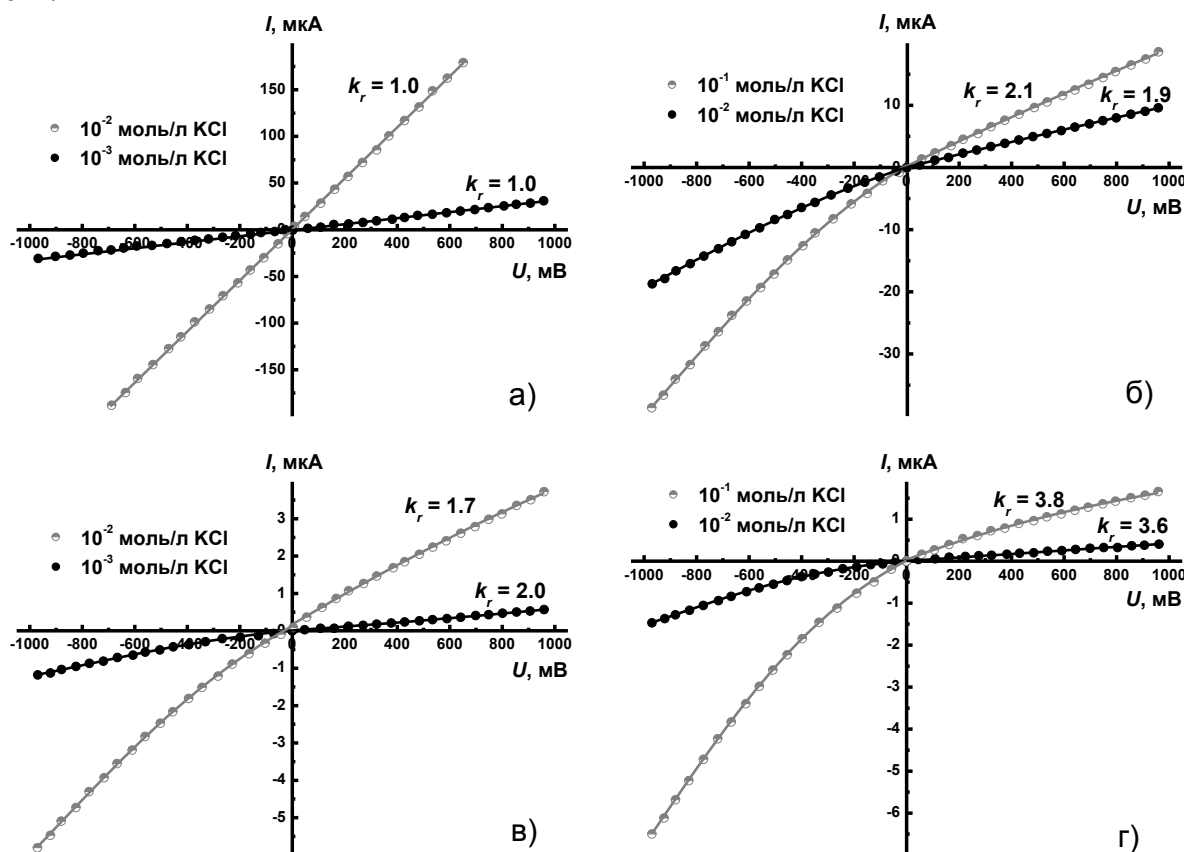


Рисунок 3 - Вольт-амперные характеристики исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран с нанесенным слоем ПТФЭ толщиной 60 (б), 120 (в) и 180 нм (г) в растворах КСl с различной концентрацией

Список литературы

1. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Алтынов В.А. и др. Получение двухслойных композитных наномембран с асимметрией проводимости. // Электрохимия. - 2011. - Т. 47. - № 4. - С. 499–510.
2. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Горячева Т.А. и др. Структура и электрохимические свойства трековых мембран, модифицированных в плазме тетрафторэтана. // Мембраны и мембранные технологии. – 2011.- № 2. - С. 126–138.
3. Apel P.Yu., Dmitriev S.N. Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams. // Advances in Natural Sciences – Nanoscience and Nanotechnology. - 2011. - Vol. 2. - No. 013002.
4. Панфилов Ю.В. Нанесение тонких пленок в вакууме. // Технологии в электронной промышленности. - 2007. - № 3. - С. 76–80.
5. Апель П.Ю., Кравец Л.И. Деструкция полиэтилентерефталата при облучении высокоэнергетичными тяжелыми ионами: выход и концентрация карбоксильных групп в треках. // Химия высоких энергий. - 1991.- Т. 25.-№ 2. - С. 138–143.