

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P18-97-92

С.Н.Дмитриев, Л.И.Кравец, Н.В.Левкович,
В.В.Слепцов*, В.М.Елинсон*, В.В.Потрясай*

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ
ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН
В ПЛАЗМЕ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА

Направлено в журнал «Химия высоких энергий»

*Московский государственный авиационный технологический
университет им. К.Э.Циолковского

1997

Введение

Одним из наиболее перспективных технологических процессов разделения сложных смесей является мембранная фильтрация [1]. Среди используемых в них материалов важное место занимают трековые мембраны (ТМ), получаемые облучением полимерных пленок пучком высокоэнергетичных тяжелых ионов и последующим химическим травлением треков этих частиц до получения сквозных пор [2, 3]. Благодаря ряду свойств, прежде всего малой толщине и высокой однородности пор, ТМ имеют незначительное сопротивление течению фильтруемой среды, высокую селективность разделения, низкую адсорбцию растворенных веществ и легкость регенерации. Все эти свойства выгодно отличают ТМ от других фильтрующих материалов и обуславливают их широкое применение в медицине, биотехнологии, микроэлектронике и ряде других областей техники [3].

По мере становления технологии изготовления трековых мембран в последние годы получило развитие новое направление — модификация поверхности мембран, под которой понимают целенаправленное изменение состава и структуры поверхностного слоя мембран, приводящее к улучшению их свойств [4]. Существуют различные методы модификации свойств полимерных материалов на основе физических и химических воздействий [5]. Наибольшими преимуществами по сравнению с другими обладает плазмохимический метод [6], основным достоинством которого является возможность использования для модификации широкого ряда химических соединений (как

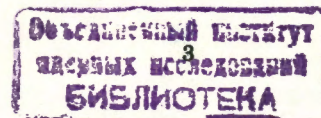
органических, так и неорганических). Тип химических реакций, происходящих при этом в плазменном разряде, и обуславливающих модификацию поверхности полимеров главным образом определяется составом плазмообразующего газа. При введении в плазму мономеров органических соединений происходит их полимеризация и осаждение полимерной пленки на подложку [7]. Новые свойства поверхности образующихся при этом композитных материалов в значительной мере зависят от типа химического соединения, используемого в качестве плазмообразующего газа. Нанесение тонкого полимерного слоя в плазме на поверхность мембран представляет особый интерес в целях получения микрофильтрационных мембран с высокими показателями характеристик.

Нами исследован процесс модификации поверхности полиэтилентерефталатных трековых мембран (ПЭТФ ТМ) в плазме аллилового спирта.

Методика эксперимента

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0,4 мкм (плотность пор $5.6 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$), полученные облучением ПЭТФ-пленок ускоренными на циклотроне У-400 (Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, ОИЯИ) ионами криптона с энергией $\sim 3 \text{ МэВ/нуклон}$ и последующей физико-химической обработкой по методике [3]. Осаждение аллилового спирта на поверхность мембран осуществляли в плазмохимической установке с использованием ВЧ-разряда переменного тока частотой 13,56 МГц. Образцы мембран размерами 10×10 см, закрепленные на рамке, размещали в вакуумной камере установки в зоне действия плазмы. Воздействию плазмы подвергали одну сторону мембран. Параметры разряда (давление плазмообразующего газа, мощность разряда) варьировали. Методика обработки и схема плазмохимической установки подробно описаны в работе [8].

Характеристики исходной и модифицированных в плазме мембран опреде-



ляли при помощи ряда взаимодополняющих методик. Изменение толщины мембран регистрировали с помощью электронного измерителя толщины "Теза Модуль" (Австрия), точность измерений ± 0.1 мкм. Газопроницаемость мембран (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при перепаде давления 0,01 МПа, из величины которой по соответствующей программе [9] рассчитывали эффективный диаметр пор. Распределение пор по размерам и средний размер пор оценивали на приборе *Coulter Porometer II (Coulter Electronics Ltd)*, в качестве смачивающей жидкости применяли "Porofil". Краевой угол смачивания водой определяли гониометрическим методом [10], для измерений использовали свежеперегнанную дистиллированную воду. Диаметр пор на поверхности мембран определяли с помощью сканирующего микроскопа *JSM-840 (JEOL)*, перед просмотром образцы напыляли в вакууме тонким слоем золота. Для исследования структуры пор делали сколы мембран, для чего мембраны предварительно охлаждали до температуры жидкого азота. Проницаемость для водных растворов измеряли на стандартной фильтрационной установке *ФМО-2* при перепаде давления 0.045 МПа на образцах площадью 254 мм². Использовали предварительно очищенные фильтрацией через ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.1 мкм водные растворы соляной кислоты и гидроксида натрия различной концентрации.

Результаты измерений обрабатывали, используя методы математической статистики [11], доверительный интервал соответствует значению надежности 0.95.

Результаты

Обработку образцов ПЭТФ ТМ в плазме аллилового спирта проводили при различных значениях мощности разряда и давления газа в течение 20 мин. Для улучшения адгезии осаждаемого полимерного слоя полиаллилового спирта поверхность мембран предварительно подвергали воздействию плазмы кис-

лорода. По окончании обработки исследовали изменения следующих характеристик мембран: толщины, диаметра пор, смачиваемости, водопроницаемости. Результаты измерений параметров мембран сведены в таблицу 1, где каждое приведенное экспериментально найденное значение представляет собой результат усреднения по крайней мере трех измерений.

Из приведенных в таблице 1 данных очевидно следует – каналы пор исходной мембраны имеют некоторую конусность, на что указывает различие значений эффективного ($D_{ЭФ}$) и среднего ($D_{МФР}$) диаметров пор. Заметим, что подобной конусности не наблюдается у мембран, полученных химическим травлением треков ионов ксенона, поры которой представляют собой цилиндрические каналы. Причиной этого является более низкая избирательность травления треков ионов криптона, которые имеют меньшие удельные потери энергии в полимере по сравнению с ионами ксенона.

Результаты электронно-микроскопического исследования исходного образца показывают, что поры мембраны имеют симметричную (несколько суживающуюся к середине) форму. При этом диаметр пор на поверхности мембраны ($D_{ЭМ}$) равен 0.450 мкм, диаметр же пор в середине слоя мембран, определяемый с помощью поромера, составляет 0.365 мкм. При обработке данной мембраны в плазме кислорода в процессе газоразрядного травления [12] происходит уменьшение толщины мембраны и увеличение эффективного диаметра пор (табл. 1, мембрана No 2). Структура мембраны, как показано в работе [13], при этом изменяется – поры приобретают асимметричную форму. При выбранных параметрах разряда травление происходит лишь в части канала пор (средний диаметр пор образующейся мембраны меньше диаметра пор на поверхности исходной мембраны), часть канала пор при этом остается незатронутой в процессе травления. Сравнение средних диаметров пор для исходной и модифицированной в плазме кислорода мембран позволяет приблизительно оценить глубину слоя, на котором произошло травление. Так, увели-

Таблица 1. Изменение характеристик мембран с диаметром пор 0,4 мкм в процессе обработки в плазме

No	Режим обработки	Толщина мембраны, мкм	Газопроницаемость при $\Delta P=0,01$ МПа, мл/мин·см ²		Диаметр пор, мкм		Красовой угол сканирования, град	Водопроницаемость (начальное значение) при $\Delta P=0,045$ МПа, мл/мин·см ²
			$\Delta P=0,01$ МПа, мл/мин·см ²	эффективный, Дэф	эффективный, Дэф	средний, D _{МФР}		
1	—	9,4	465	0,395	0,365	65	5,4	
2	Травление в плазме кислорода ($P_{газ}=22,6$ Па, $W=250$ Вт, $t=1$ мин)	9,3	750	0,465	0,425	30	11,4	
3	Обработка в плазме аллилового спирта ($P_{газ}=1,3$ Па, $W=300$ Вт, $t=20$ мин)	9,6	665	0,450	0,420	60	10,8	
4	Обработка в плазме аллилового спирта ($P_{газ}=13,3$ Па, $W=250$ Вт, $t=20$ мин)	9,6	635	0,445	0,405	75	5,2	
5	Обработка в плазме аллилового спирта ($P_{газ}=13,3$ Па, $W=500$ Вт, $t=20$ мин)	9,6	660	0,450	0,400	85	2,8	
6	Обработка в плазме аллилового спирта ($P_{газ}=22,6$ Па, $W=500$ Вт, $t=20$ мин)	9,6	640	0,445	0,410	95	1,5	

Примечание. Обработка в плазме аллилового спирта (мембраны No 3-6) проводилась после активации поверхности в плазме кислорода.

чение $D_{МФР}$ для обработанного в плазме образца указывает на то, что травление в этом случае произошло на глубине, превышающей половину длины канала пор.

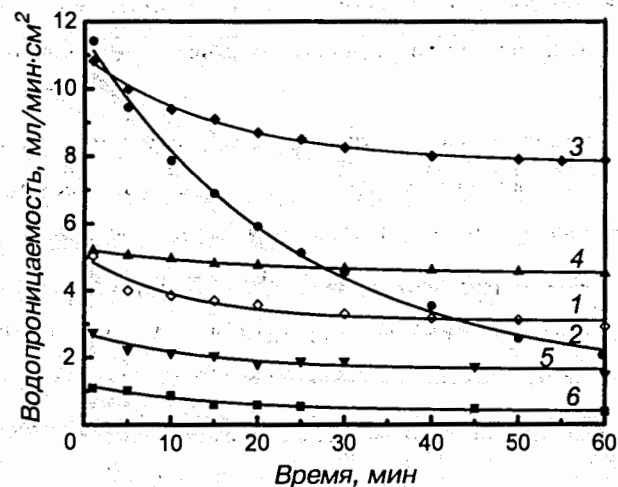
В результате газоразрядного травления таким образом в слое мембраны формируются конусообразные углубления, увеличивающие объемную пористость [13]. Увеличение пористости мембран вызывает повышение их удельной производительности – начальная скорость фильтрации, как показывают экспериментальные данные, асимметричной мембраны в два раза выше в сравнении с исходной (см. табл. 1). Незатронутый в процессе травления слой, структура которого остается без изменений, будет определять селективные свойства мембран. Сохранение исходного размера пор данного слоя не вызовет снижения селективности разделения, что определяет преимущества использования мембран подобного типа.

Увеличение концентрации поверхностных карбоксильных групп, однако, образующихся при обработке в плазме неполимеризующихся газов [14], приводит к повышению плотности отрицательного заряда поверхности пор [15]. Это отражается на поведении мембраны в процессе фильтрации – водопроницаемость мембраны, как можно видеть (рис. 1а, кривая 2), быстро уменьшается. Для количественного описания изменения водопроницаемости мембран в процессе фильтрации применяли уравнение

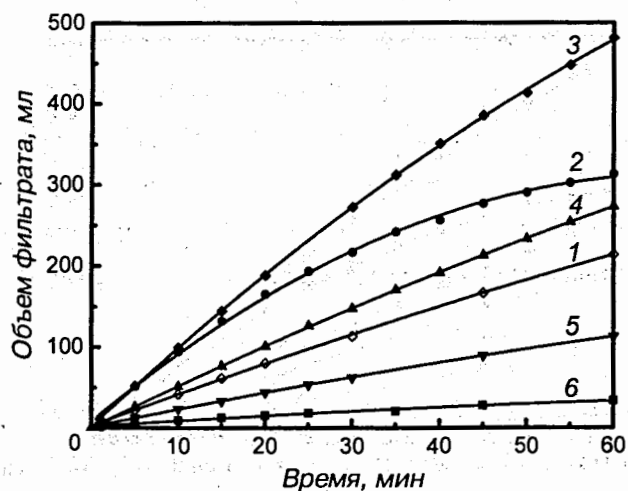
$$G_t = G_\infty + (G_o - G_\infty) \cdot e^{-k \cdot t},$$

где параметры G_o и G_∞ представляют собой начальное и аппроксимированное значение водопроницаемости, k – константа скорости процесса фильтрации. Значения параметров, рассчитанные путем обработки экспериментальных данных, представлены в табл. 2.

Результаты проведенных расчетов свидетельствуют о том, что используемая математическая модель достаточно точно описывает процесс фильтрации



а



б

Рис. 1. Изменение водопроницаемости (а) и объема фильтрата (б) модифицированных в плазме мембран (нумерация кривых соответствует нумерации мембран в табл. 1) в процессе фильтрации дистиллированной воды

воды через ПЭТФ ТМ. Как следует из экспериментальных данных, константа скорости фильтрации, а также предельное значение водопроницаемости зависят от поверхностных свойств мембран. Повышение плотности отрицательного заряда (мембрана No 2) вызывает уменьшение k и увеличение в соответствии с этим разности между начальным и предельным значениями водопроницаемости (ΔG). Это приводит к снижению скорости роста объема фильтрата (рис. 1б, кривая 2), что ухудшает эксплуатационные характеристики мембраны.

Таблица 2. Рассчитанные значения констант скорости процесса фильтрации и водопроницаемости модифицированных в плазме мембран

Мембрана No	k , мин ⁻¹	G_0 , мл/мин·см ²	G_∞ , мл/мин·см ²	$\Delta G = G_0 - G_\infty$, мл/мин·см ²
1	0.085±0.015	5.4±0.2	3.1±0.2	2.3
2	0.040±0.004	11.4±0.2	1.2±0.1	10.2
3	0.063±0.014	10.8±0.2	7.8±0.2	3.0
4	0.063±0.015	5.2±0.2	3.8±0.2	1.4
5	0.071±0.012	2.8±0.1	1.6±0.1	1.2
6	0.067±0.013	1.5±0.1	0.4±0.1	1.1

Примечание. Нумерация мембран аналогична табл. 1.

При последующей обработке асимметричной мембраны в плазме алилового спирта наблюдается увеличение толщины мембран (табл. 1, No 3-6), что свидетельствует об образовании на ее поверхности полимерного слоя полиаллилового спирта (ПАС). Уменьшение эффективного ($D_{эф}$) и среднего ($D_{МФ}$) диаметров данных мембран указывает на образование полимерного слоя и на стенках пор. Исследование сколов образцов мембран показало, что форма пор мембран при обработке в плазме алилового спирта остается асимметричной. Осажденный слой ПАС модифицирует поверхностные свойства ПЭТФ ТМ – величина краевого угла смачивания (Θ) изменяется. Эти изменения

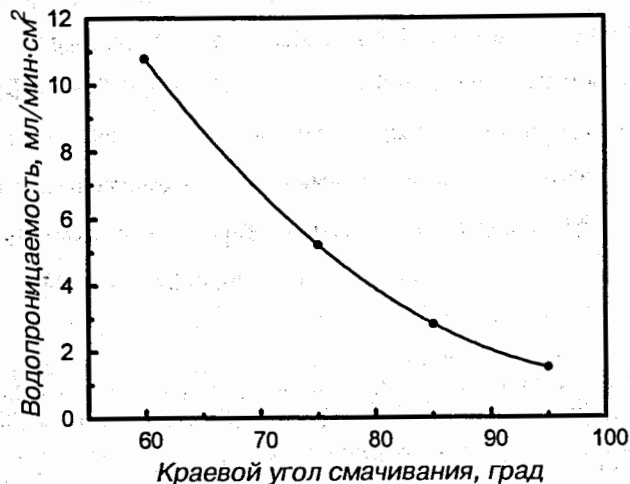


Рис. 2. Зависимость водопроницаемости модифицированных в плазме аллилового спирта ПЭТФ ТМ от величины краевого угла смачивания

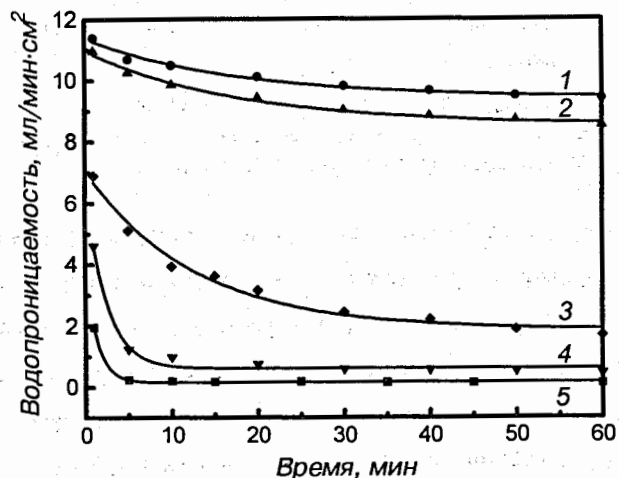


Рис. 3. Изменение водопроницаемости модифицированной в плазме аллилового спирта мембраны (параметры разряда: $P_{\text{газ}} = 1.3$ Па и $W = 300$ Вт) в процессе фильтрации растворов с рН, равными 1.1 (1), 3.5 (2), 8.4 (3), 9.2 (4), 11.1 (5)

существенно зависят от параметров разряда. Увеличение давления плазмообразующего газа и мощности разряда приводит к повышению Θ , что может быть связано с уменьшением числа поверхностных гидроксильных групп. Последнее, по-видимому, объясняется диссоциацией ОН-групп на атомы в плазме при высоких параметрах разряда (из-за возрастающего числа столкновений) и образованием в результате этого гидрофобной алмазоподобной пленки [8].

Модификация поверхностных свойств асимметричных мембран приводит к изменению их гидродинамических характеристик. Как показывают экспериментальные данные, водопроницаемость мембран, обработанных в плазме аллилового спирта, зависит от величины краевого угла смачивания (рис. 2) – повышение Θ вызывает уменьшение начальной скорости фильтрации. Константы скорости процесса фильтрации для мембран, модифицированных в плазме аллилового спирта, больше по сравнению с мембраной, обработанной в плазме кислорода, и принимают значения, сопоставимые со значением k для исходного образца (см. табл. 2). Различие между начальным и предельным значениями водопроницаемости для мембран подобного типа уменьшается, однако низкое значение G_0 для мембран, характеризующихся высоким значением краевого угла смачивания, обуславливает незначительное повышение объема фильтрата (рис. 1б, кривые 4-6).

Наибольший интерес представляет мембрана No 3, у которой поверхность остается гидрофильной. Начальное значение водопроницаемости для нее, достигнутое газоразрядным травлением, сохраняется, и изменение ее во времени носит менее резкий характер (рис. 1а, кривая 3) по сравнению с мембраной No 2. Это свидетельствует об образовании более электронейтральной поверхности. Т. е. осажденный полимерный слой полиаллилового спирта, содержащий менее полярные ОН-группы, существенно уменьшает плотность поверхностного заряда. Незначительное падение водопроницаемости во времени в

этом случае, по-видимому, объясняется тем, что осаждение ПАС при выбранных параметрах разряда происходит не по всей длине канала пор (MFP-диаметр практически не изменяется), т. е. в части канала пор сохраняется повышенная концентрация COOH-групп. Более подробное исследование гидродинамических характеристик данной мембраны показало, что ее проницаемость в значительной степени зависит от pH фильтруемого раствора, что также может быть связано с наличием поверхностных карбоксильных групп. При изменении pH меняется степень ионизации карбоксильных групп в водном растворе и, следовательно, величина заряда поверхности мембраны [16]. Это находит отражение на поведении мембраны в процессе фильтрации. Так, например, в кислой среде диссоциация COOH-групп подавляется, и мембрана переходит в нейтральную форму. И, как следствие этого, проницаемость мембраны сохраняется на высоком уровне (рис. 3, кривые 1, 2). При повыше-

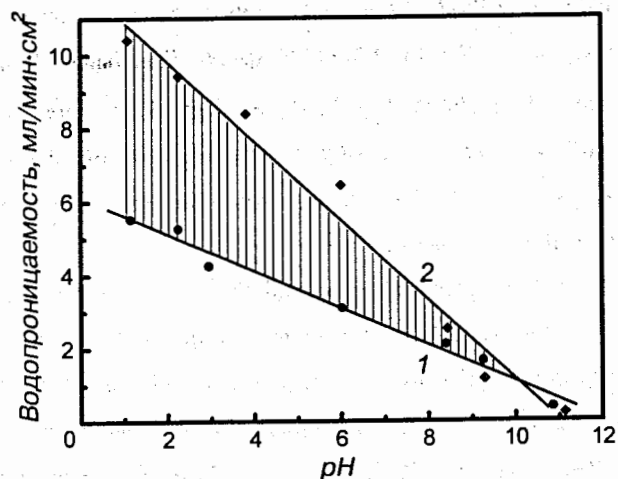


Рис. 4. Зависимость предельного значения водопрооницаемости от pH раствора для исходной мембраны (1) и асимметричной мембраны, модифицированной в плазме аллилового спирта при $P_{\text{раз}}=1.3$ Па и $W=300$ Вт (2)

нии pH происходит диссоциация COOH-групп (и тем большая, чем выше pH раствора), в результате чего на поверхности мембраны образуется отрицательный заряд. Наличие поверхностного заряда обуславливает снижение как начальной скорости фильтрации G_0 , так и предельной ее величины G_x (рис. 3, кривые 3-5). Причем предельное значение водопрооницаемости линейно уменьшается при повышении pH, аналогичная зависимость наблюдается и для исходной мембраны (рис. 4). Однако благодаря увеличенной пористости и модифицированной поверхности мембрана, обработанная в плазме, имеет больший ресурс работы при фильтрации в широком диапазоне pH (область pH, где модифицированная мембрана имеет преимущество, заштрихована).

Заключение

Проведенные исследования наглядно показывают преимущества использования обработки ПЭТФ ТМ в плазме аллилового спирта, предусматривающей предварительную активацию их поверхности в плазме кислорода, в процессе которой происходит образование асимметричной мембраны с повышенной пористостью. Осаждение тонкого полимерного слоя полиаллилового спирта на ее поверхность приводит к созданию композитной асимметричной мембраны, обладающей (в сравнении с исходной мембраной) повышенной производительностью по воде в широком диапазоне pH. Использование мембран подобного типа позволит значительно повысить эффективность процессов фильтрации. Обнаруженные эффекты могут быть предметом дальнейших более подробных исследований с целью оптимизации параметров разряда в плазме аллилового спирта для получения гидрофильных мембран с минимальной плотностью поверхностного заряда.

Авторы благодарят Янину И.В. за оказанную помощь в проведении измерений на поромере и Ореловича О.Л. в проведении работ на электронном микроскопе.

Список литературы

1. Брок Т. // Мембранная фильтрация. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 462 с.
2. Price P.V., Walker R.M. // Patent USA No 3303085, 1962.
3. Флеров Г.Н. // Вестн. АН СССР. 1984. No 4. С. 35.
4. Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. // Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. 190 с.
5. Garbassi F., Morra M., Ochiello E. // Polymer Surfaces. New York, USA. 1994. 462 p.
6. Осада И. // Высокомолек. соед. 1988. Т. 30А. No 9. С. 1815.
7. Ясуда Х. // Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 с.
8. Sleptsov V.V., Elinson V.M., Simakina N.V., Uksusov A.S. // Diamond and Related Materials. 1992. No 7. P. 546.
9. Овчинников В.В., Селезнев В.Д. // Измерит. техника. 1989. No 3. С. 12.
10. Путилова И.Н. // Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М.: Мир, 1958. 280 с.
11. Чарыков А.К. // Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. 168 с.
12. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Терехина Е.А., Титов В.А. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. No 4. С. 359.
13. Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Слепцов В.В., Симакина Н.В., Орелович О.Л. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. No 3. С. 204.
14. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Simakina N.V., Sleptsov V.V. // Nucl. Tracks Radiat. Meas. 1995. V. 25. Nos 1-4. P. 723.
15. Березкин В.В., Богдановская В.А., Виленский А.И., Гирина Г.П., Кокорекина В.А., Мчедlishvili Б.В., Тарасевич М.Р., Феоктистов Л.Г. // Коллоидн. журн. 1993. Т. 55. No 6. С. 10.
16. Дытнерский Ю.И. // Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986. 271 с.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 марта 1997 года.