

# ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПЛАЗМЕННОГО РАЗРЯДА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

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

*\*Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций  
им. Г.Н. Флерова, 141980 Дубна, Россия; \*\*МАТИ – Российский государственный  
технологический университет им. К.Э. Циолковского,  
121552 Москва, Россия [kravets@nrsun.jinr.ru](mailto:kravets@nrsun.jinr.ru)*

Исследовано воздействие высокочастотного плазменного разряда на структуру и свойства трековых мембран. Изучено влияние условий обработки в плазме на основные характеристики мембран: размер и форму пор, пористость, удельную производительность. Установлено, что воздействие плазмы как неполимеризующихся, так и полимеризующихся газов на исследуемые мембраны вызывает изменение их структурных и поверхностных свойств. Показано, что модификация свойств мембран в ряде случаев приводит к существенному улучшению их эксплуатационных характеристик.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили трековые мембраны (ТМ) на основе полиэтилен-терефталата (ПЭТФ), поликарбоната (ПК), полипропилена (ПП) и полиимида (ПИ), полученные облучением полимерных пленок ускоренными на циклотроне *У-400* (Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, ОИЯИ) ионами криптона с энергией  $\sim 3$  МэВ/нуклон и последующей физико-химической обработкой облученных пленок по стандартной методике [1]. В ряде экспериментов использовали ПЭТФ ТМ с измененным профилем пор, которые получали химическим травлением облученных ускоренными ионами ПЭТФ-пленок в растворе щелочи с добавлением поверхностно-активного вещества [2]. Обработку в плазме производили на плазмохимической установке, осуществляющей ВЧ-разряд на частоте 13.56 МГц (МАТИ-Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского). Методика обработки и схема плазмохимической установки приведены в [3]. Модификацию свойств мембран осуществляли варьированием состава плазмообразующего газа, параметров разряда (давления газа, мощности разряда) и длительности воздействия плазмы. Воздействию плазмы подвергали одну сторону мембран. В качестве плазмообразующего газа использовали неорганические газы: воздух и смесь азота с кислородом в различном соотношении. Для осаждения полимерных пленок на поверхность мембран использовали органические соединения. Характеристики мембран определяли при помощи ряда взаимодополняющих методик.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования воздействия плазменного разряда на трековые мембраны позволили установить следующий ряд закономерностей. Одним из основных процессов, протекающим при обработке мембран в плазме неполимеризующихся газов, является газоразрядное травление полимерной матрицы, который сопровождается уменьшением толщины мембран и увеличением размера пор [4]. Обработка ТМ в плазме ВЧ-разряда, таким образом, может быть использована в качестве безреагентного метода травления пор. Детальное исследование процесса травления пор в плазме [5, 6] показывает, что его скорость зависит от величины параметров разряда – повышение давления плазмообразующего газа ( $P_{\text{газ}}$ ) и мощности разряда ( $W$ ) приводит к увеличению скорости травления. Изменение состава плазмообразующего газа также влияет на величину скорости травления. Так, замена азота на воздух повышает скорость травления – эффективный диаметр пор мембран, полученных травлением в плазме воздуха, как правило, выше диаметра пор аналогичных мембран, образуемых в плазме азота. Скорости травления, оцененные из графика зависимости эффективного диаметра пор от времени

травления в плазме воздуха для ПЭТФ ТМ равна  $2.9 \cdot 10^{-3}$  мкм/мин, в плазме азота втрое ниже –  $1.0 \cdot 10^{-3}$  мкм/мин (измерения проведены при давлении газа 22.5 Па и мощности разряда 250 Вт). Для ПП ТМ скорости травления в аналогичных условиях на порядок выше:  $1.1 \cdot 10^{-2}$  мкм/мин в плазме азота и  $2.0 \cdot 10^{-2}$  мкм/мин в плазме воздуха. Варьирование соотношения азота и кислорода в составе плазмообразующего газа показывает, что при повышении концентрации кислорода (см. таблицу) происходит увеличение скорости травления. Введение кислорода в состав газа, таким образом, повышает активность плазмы. Использование же в качестве плазмообразующего газа чистого кислорода позволяет значительно повысить скорость травления, что дает возможность интенсифицировать процесс газоразрядного травления.

**Таблица.**

Изменение характеристик ПЭТФ ТМ в процессе травления  
в плазме различного состава при  $P_{\text{газ}} = 22.5$  Па и  $W = 400$  Вт

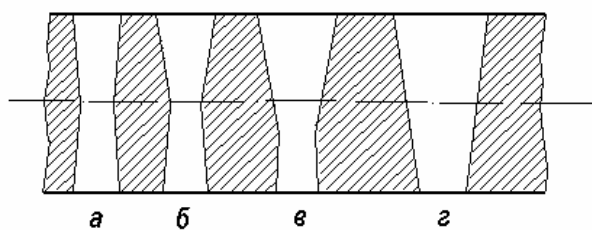
Плазмообразующий газ	Эффективный диаметр пор, мкм	Относительное увеличение эффективного диаметра пор, %	Пористость, %	Водопроницаемость при $\Delta P = 0.45$ ат, мл/мин·см <sup>2</sup>
–	0.395	–	6.9	5.4
N <sub>2</sub> (100%)	0.435	10.0	8.3	8.4
N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (3:1)	0.455	15.0	9.1	8.9
N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (1:1)	0.460	16.5	9.3	9.1
N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (1:3)	0.465	18.0	9.5	10.0
O <sub>2</sub> (100%)	0.540	35.0	12.8	17.9

Примечание: длительность обработки в плазме 5 мин.

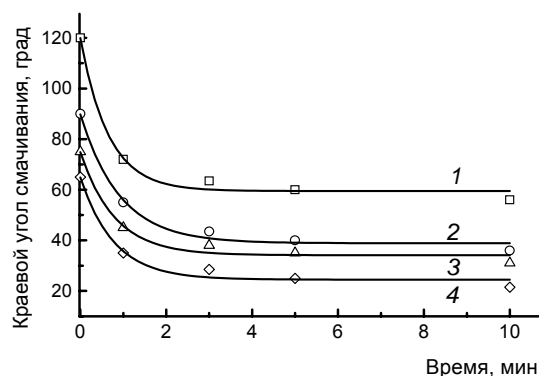
Результатом газоразрядного травления ТМ в плазме является снижение массовой доли низкомолекулярных продуктов в мембране [7] и формы пор трековых мембран [8]. Как показывают результаты исследований, воздействие плазмы неполимеризующихся газов на трековые мембраны приводит к образованию асимметричных мембран – форма пор мембран, образуемых в процессе газоразрядного травления, изменяется. Это служит основой для создания асимметричных ТМ. Причем, в зависимости от выбора параметров разряда травление можно производить либо в части канала, либо по всей длине каналов пор. В обоих случаях образуются трековые мембраны, обладающие повышенной удельной производительностью. Наибольший интерес представляют мембраны, у которых травлению подверглась только часть канала пор. В результате газоразрядного травления в слое таких мембран формируются конусообразные углубления, увеличивающие объемную пористость. Не затронутый в процессе травления слой, структура которого остается без изменения, определяет селективные свойства мембран. Незначительные изменения в данном слое при обработке в плазме не вызывают заметного снижения селективности разделения. Варьирование параметров разряда и длительности воздействия плазмы приводит к изменению как размера конусообразной части пор, так и толщины не затронутого в процессе травления слоя (рис. 1). Это дает возможность получать большой ассортимент асимметричных трековых мембран с различными характеристиками. Воздействие плазмы неполимеризующихся газов на трековые мембраны с измененным профилем пор [9] приводит к образованию асимметричных мембран, обладающих повышенной удельной производительностью, номинальный диаметр пор которых не изменяется в процессе обработки в плазме. Сохранение исходного диаметра пор мембран позволяет вести процессы фильтрации без снижения селективности разделения.

Другими процессами, протекающими при воздействии на ТМ плазмы неполимеризующихся газов и обусловленными происходящей деструкцией полимерных макромолекул, являются гидрофилизация поверхностного слоя мембран и образование свободных радикалов в нем. Гидрофилизация поверхности связана с образованием

функциональных, в частности карбоксильных групп [4], появление которых вызвано окислением концевых групп в местах разрыва химических связей. Образующиеся в этих процессах радикалы позволяют производить последующую прививку мономеров к поверхности мембран. Воздействие плазмы неполимеризующихся газов, кроме того, вызывает образование многочисленных кратеров – окисленно-деструктурированных областей, возникновение которых объясняется тем, что окисление в аморфных и кристаллических областях полимера идет с различными скоростями. Поверхность мембран при этом становится шероховатой. Развитие эрозии поверхности мембран и их гидрофилизация обуславливают повышение смачиваемости ТМ – величина краевого угла смачивания ( $\Theta$ ) существенно уменьшается, что в ряде случаев значительно улучшает эксплуатационные характеристики мембран. Исследование смачиваемости поверхности модифицированных мембран в зависимости от длительности воздействия плазмы показывает, что увеличение времени обработки приводит к первоначально резкому уменьшению  $\Theta$  и последующему плавному его спаду с выходом на плато (рис. 2). Подобный характер зависимости, по-видимому, является типичным для процессов плазмохимической модификации полимеров различной природы. Изменение параметров разряда влияет на величину предельного значения угла смачивания – уменьшение давления плазмообразующего газа и повышение мощности разряда способствует достижению меньшего значения  $\Theta$  [4]. Однако, как показывают результаты исследований, смачиваемость поверхности мембран, достигнутая газоразрядной обработкой, несколько уменьшается при хранении образцов: значения  $\Theta$  для всех модифицированных образцов с течением времени возрастают, что обусловлено протеканием релаксационных процессов, вызывающих переориентацию функциональных поверхностных групп в объем полимерной матрицы. Тем не менее, во всех случаях даже через три месяца после обработки в плазме поверхность модифицированных мембран остается достаточно гидрофильной. Так, угол смачивания для ПЭТФ мембран, обработанных при различных параметрах разряда, после трехмесячного хранения меньше  $45^\circ$ , что на 30% ниже, чем у исходной мембраны. Это позволяет использовать мембраны подобного типа в процессах микро- и ультрафильтрации водных растворов.



**Рис. 1.** Схема структуры пор исходной ТМ, полученной по стандартной методике (а), и модифицированных в плазме неполимеризующихся газов мембран (б-г).



**Рис. 2.** Зависимость краевого угла смачивания водой от времени экспозиции в плазме воздуха при  $P_{\text{газ}}=10.5$  Па и  $W=300$  Вт для ПЭТФ ТМ (1), ПК ТМ (2), ПИ ТМ (3) и ПЭТФ ТМ (4).

Результатом обработки мембран в плазме органических соединений является осаждение на их поверхности тонкой полимерной пленки, причем в зависимости от продолжительности экспозиции в плазме возможно получение ТМ как для микрофильтрации, ультрафильтрации, так и для обратного осмоса. В последнем случае на поверхности мембран осаждают тонкий полупроницаемый слой, который полностью перекрывает поры. Возможность регулирования толщины полимеризованного в плазме

слоя и широкий выбор органических соединений для изготовления мембран подобного типа делает перспективным данный метод для изготовления композитных ТМ. Новые свойства образующихся при этом мембран зависят от типа используемого химического соединения. Так, при использовании в качестве плазмообразующего газа углеводородов на поверхности мембран осаждается прочная, химически устойчивая алмазоподобная пленка, не имеющая функциональных групп [10]. Это позволяет получать гидрофобные композитные мембраны с повышенной механической и химической прочностью [6]. При осаждении полимерной пленки из разряда в гексаметилдисилозане образуются мембраны, обладающие бактерицидными свойствами [4].

Придание селективному слою положительного или отрицательного заряда за счет введения функциональных групп является дополнительным фактором, позволяющим регулировать характеристики мембран. Например, использование в качестве плазмообразующего газа винилпирролидона может служить основой для создания гидрофильных композитных мембран. Использование в качестве плазмообразующего газа аллилового спирта позволяет улучшить гидродинамические свойства образующихся при обработке в плазме трековых мембран [11]. Улучшение гидродинамических свойств мембран, образующихся при обработке трековых мембран в плазме неполимеризующихся газов, наблюдается при введении в состав плазмообразующего газа циклогексана. Осаждаемая на поверхности мембран тонкая алмазоподобная пленка изменяет поверхностные свойства асимметричной мембраны – величина краевого угла смачивания повышается и приобретает значение, сопоставимое с величиной краевого угла исходной мембраны. Уменьшение концентрации поверхностных функциональных групп в этом случае не вызывает столь резкого изменения величины водопроницаемости, что обуславливает более значительное повышение объема фильтрата [12]. При осаждении на поверхность ТМ полимерной пленки из разряда в бутилаmine образуются биполярные мембраны, имеющих два слоя с различной электропроводимостью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров Г.Н. // *Вестн. АН СССР*. 1984. № 4. С. 35.
2. Apel P.Yu., Blonskaya I.V., Didyk A.Yu., Dmitriev S.N., Orelovich O.L., Root D., Samoilova L.I., Vutsadakis V.A. // *Nucl. Instrum. and Meth. B*. 2001. V. 179. P. 55.
3. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V. // *Nucl. Instrum. and Meth. B*. 1998. V. 142. P. 43.
4. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Simakina N.V., Sleptsov V.V. // *Radiat. Meas.* 1995. V. 25. № 1-4. P. 723.
5. Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Слепцов В.В., Симакина Н.В., Орелович О.Л. // *Химия высоких энергий*. 1997. Т. 31. № 4. С. 286.
6. Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Слепцов В.В., Елинсон В.М., Потрясай В.В. // *Сообщ. ОИЯИ № 18-97-236*. Дубна, 1997. 16 с.
7. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M., Potryasai V.V. // *Report Commun. FLNR № E7-2001-173*. Dubna 2001. P. 227.
8. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V. // *Proc. of First European Congress on Chemical Engineering. Florence, Italy. 4-7 May, 1997. V. 2. P. 1285*.
9. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M. // *Proc. of 8<sup>th</sup> Intern. Conference on Radiation Curing «RadTech Asia'2001»*. 15-19 May, 2001. Kunming, China. P. 462.
10. Sleptsov V.V., Elinson V.M., Simakina N.V., Uksusov A.S. // *Diamond Relat. Mater.* 1992. V. 1. P. 546.
11. Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Левкович Н.В., Слепцов В.В., Елинсон В.М., Потрясай В.В. // *Химия высоких энергий*. 1992. Т. 32. № 4. С. 310.
12. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M., Potryasai V.V. // *Report Commun. FLNR № E7-2000-232*. Dubna 2000. P. 265.