

## Изследване влиянието на вакуумната метализация върху характеристиките на полимерни мембрани

Виолета Славова

*Investigation of the influence of the vacuum metallization on the performance of the polymer membranes* : Were examined, the performance of the composite ultrafiltration membranes which are vacuum metallized using the magnetron sputtering chromium-nickel alloy. For the sake of good adhesion between the polymer membrane and the metal coating is performed prior modification of the polymer surface of the membrane. It is shown as the influence of the time of sputtering on the alloy and the selective transport properties of the membranes.

**Key words:** polymer membranes, vacuum metallization, ultrafiltration, Fe-Cr-Ni alloy.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Разделянето на системи от течности и газове на съставните им компоненти е една от най-важните задачи в технологичните процеси. За това се използват различни методи, базирани на някои специфични физикохимични параметри. Мембранните методи, за разлика от методите ректификация, екстракция и др., се провеждат без фазови превръщания, обикновено при температура на околната среда и запазват естествените свойства на разделяните продукти. Използваната апаратура при тези методи е проста и компактна, освен това те се оказват по-икономични и по-малко енергоемки в сравнение с другите методи.

Чрез методите за вакуумно метализиране на мембраните се получават материали, съчетаващи добрите експлоатационни свойства на металите и полимерите. В процеса на формиране на металното покритие, както и за неговите бъдещи свойства, от значение са редица технологични фактори, като физикохимичното състояние на повърхността на полимера и параметрите на режима на нанасяне на слоя [1,2].

В настоящата разработка са изследвани на транспортните и селективни характеристики на вакуумно метализирани композитни ултрафилтрационни мембрани, с цел да им бъдат предадени желани свойства, което да ги направи приложими за конкретни оптимизационни задачи.

### МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

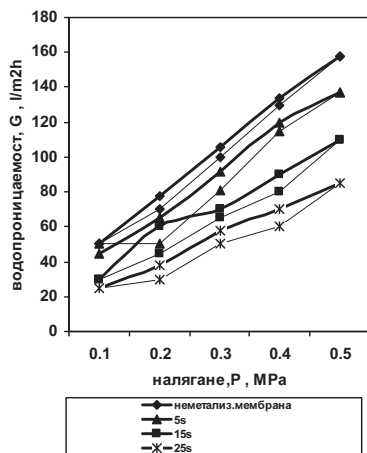
Използваните мембрани са тип УФ 60000. Те са получени в лабораторни условия по фазовоинверсионния метод, известен като метод на Loeb [3]. Металните покрития са получени във вакумна инсталация BUP-5 /Русия/, като е разпръсвана сплавна мишена на основата на хром-никел-титан в съотношение 18:9:1. Разстоянието между мишената и подложката е 180 mm. Извършено е магнетронно разпръсване на сплавната мишена с начален вакуум в камерата  $P_n = 1.10^{-3}$  Pa работна газова среда Ar с чистота 99,99 % при налягане  $P_p = 4.10^{-2}$  Pa и специфична мощност на разпръсване  $N_p = 5,4$  W/cm<sup>2</sup>. Времето на отлагане на покритията са 5, 10, 15, 20 и 25 s. Мощността на постоянно-токовия захранващ източник на магнетрона е 8 kW с плавно изменение на тока от 0 A до 10 A [5,6,7].

За определяне на работните характеристики на метализираните мембрани е използван лабораторен модул "Sartorius" тип SM-165 (Англия). За определяне селективността на мембраните е използван калибрантът "Albumin" - човешки серум ( $M_w = 67000$ ) "Fluka" с концентрация на изходния разтвор 1 g/l. Сепариращата способност на мембраната спрямо калибранта е определена с помощта на UV/VIS спектрофотометър "Unikam" - 8625 (Франция) при дължина на вълната  $\lambda = 280$  nm.

### ОБСЪЖДАНЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

Едно от условията за успешна метализация е предварителната модификация на полимерната повърхност с цел нейното активиране. Предварително бяха изследвани възможностите за обработка на полимерната структура с различни химически компоненти [8]. За нашия експеримент достатъчно ефективна се оказва водната система от 50 g/l  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 75 g/l  $\text{NaOH}$  и 90 g/l  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – нар.модифицираща система I и 100 g/l  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 50 g/l  $\text{HCl}$ -нар. модифицираща система II [4].

От друга страна тази предварителна химическа модификация на мембраните е необходимо условие за подобряване на адхезията между полимера и металното покритие [2].

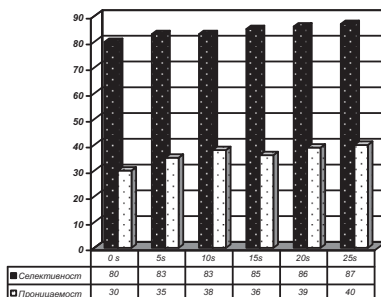


Фиг. 1. Водопроницаемост на мембрани, обработени с модифицираща система I, с и без нанесено вакуумно покритие от желязо-хром- никелова сплав.

При взаимодействие на разтвор на калай (II) сол с алкална основа се получава бяла утайка от калай (II) хидроокис, която се разтваря в излишък от основа до натриев трихидрооксостанит  $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$ , респ. до тетрахидрооксостанит  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ . Станитните разтвори се характеризират със значително по-силно изразени редуционни свойства [170], не са много стабилни и лесно се окисляват. Е. Собестър постига тяхното стабилизиране с помощта на калиевонатриев тартарат и предлага разтвор със следния състав в g/l:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -40,  $\text{NaOH}$ -150,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -175.

От фиг. 1 се вижда, че с нарастване на времената на отлагане на тънките слоеве върху мембраните от 5 s до 25 s водопроницаемостта им намалява. От площта на хистерезисните криви може да се заключи, че това са много стабилни структури и е указание за изравняване на порите с еднакъв радиус.

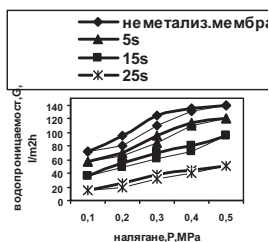
С нарастване времената на отлагане на никел-хромовата сплав от разпръшваната мишена се избиват по-голям брой атоми, които навлизат в селективния слой на мембраната.



Фиг.2. Селективност и проницаемост спрямо Albumin на мембрани, обработени с модифицираща система I, с и без нанесено вакуумно покритие от желязо-хром никелова сплав.

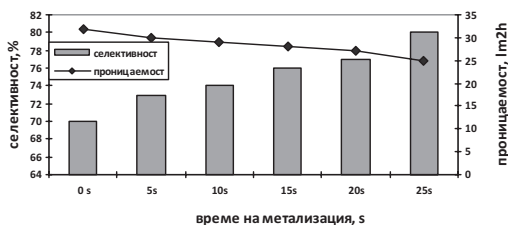
Това от своя страна предполага уплътняване на този слой, довеждащо до понижаване на водопроницаемостта на метализираните мембрани и респективно да нарастване на стойностите на специфичната селективност спрямо използвания калибратор. (фиг.2).

Изследвайки водопроизводителностите на модифицирани с киселия разтвор на станохлорида, се наблюдава закономерност, както и при използването на алкалния разтвор за активиране на полимерната повърхност, което освен че довежда до повишаване здравината на адхезионната връзка между полимера и металното покритие от метализиращата сплав, повишава и водопроницаемостта на мембраните. С този воден разтвор полимерната повърхност е активирана като присъединяването на Sn(II) към повърхността на полимера протича не в сенсibiliзиращия разтвор, а при последващата промивка на полимерната повърхност, когато в следствие на хидролиза:  $\text{SnCl}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$  се образува малко разтворимия продукт  $\text{Sn}(\text{OH})_{1.5}\text{Cl}_{0.5}$ . Той се установява на повърхността на мембраната в следствие на ламинарната коагулация, като може да образува слой с дебелина от няколко десетки до хиляда Å. Всичко това в корелация с вакуумното метализиране с желязо-хром-никелната сплав довежда до промяна на водопроницаемостта (фиг.3) на мембраните, следвайки общата тенденция показана и при първата модифицираща система (фиг.1)



Фиг.3. Водопроницаемост на мембрани, обработени с модифицираща система II, с и без нанесено вакуумно покритие от желязо-хром-никелова сплав.

Влиянието както на времената за отлагане на покритията от никел-хромовата сплав, така и на ролята на модифициращите разтвори (фиг. 4), водят до логични изменения в проницаемостите и селективностите на метализираните мембрани спрямо калибратора Albumin.



Фиг.4.Селективност и проницаемост спрямо Albumin на мембрани,обработени с модифициращ система II, с и без нанесено вакуумно покритие от желязо-хром-никелова сплав

Проницаемостта спрямо избрания калибрант леко намалява с нарастване времената на отлагане на тънките слоеве от сплавната мишена, което от своя страна предполага повишаване на селективността на мембраните. Наблюдаваната тенденция не зависи от състава на използваните модифициращи системи ( разтворите за предварителна активация на полимерната повърхност ), а от нарастващите времена на разпръскване на желязо-хром-никеловата сплав.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вакуумното метализиране може да се използва за създаване на композитни ултрафилтрационни полимерни мембрани, чиито структури ,транспортни и селективни характеристики зависят от предварителната модификация на полимерната повърхност и от времето на метализиране. Този вид модификация (вакуумната метализация) на мембраните се оказва достатъчно добра за промяна на характеристиките на мембраните, чрез промяна на тяхната структура, което ги прави приложими за решаването на конкретни задачи..

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] B. Wang et al. Metallization of liquid crystal polymer and by PVD using a nickel interlayer, Journal Adhesion Science Technology, Vol. 20, № 2-3, 2006, 176-182.
- [2] Charbonnier, M., M. Romand, J. Goepfert. Ni- direct electrolytic metallization of polymer by a new palladium-free process. Surface & Coating Technology, Vol. 200, Issue 16/17, 2006, 5028-5036.
- [3] Loeb S., S. Sourirajan – Adv. Chem. Ser. 1962.
- [4] Казанова Е.М., Г.А.Китаев, С.Г.Мокрушин, Коллоид. Ж.,22,23 (1960);Изв.вузов.Хим. и хим.технол.,4,412(1961)].
- [5] Кънев М., Ц. Узунов., С. Ховсепян., С. Тодорова., Д. Дочев Вакуумно метализиране.- София., Техника, 1986.
- [6] Липин, Ю. В. и др. Вакуумная металлизация полимерных материалов- Москва., Химия, 1987.
- [7] Орлинов, В. и др. Електронни и йонни методи и устройства за обработка и анализ на веществото.- София. Техника, 1982
- [8] Славова В. и др. " Изследване на характеристиките на ултрафилтрационни полимерни мембрани, вакуумно метализирани с хром-никел, В сб. Научна конференция, Тракийски университет, Стара Загора, 2007.

### За контакти:

Гл. ас.д-р Виолета Славова, Технически Университет София, Факултет и Колеж Сливен, тел.0895586631, e-mail:v\_slavova@mail.orbitel.bg

**Докладът е рецензиран**