

Влияние ВЧ плазменной обработки на характеристики полисульфонамидных мембран и интенсивность разделения водомасляных эмульсий

А. В. Федотова^а, *В. О. Дряхлов^а, И. Г. Шайхиев^а, И. Р. Низамеев^б, Г. Ф. Гараева^а

^аФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия, *e-mail: vladisloved@mail.ru

^бФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева»,
ул. К. Маркса, 10, г. Казань, 420111, Россия

Проведена обработка полисульфонамидных мембран с массой отсекаемых частиц 20 кДа (размер пор – 0,01 мкм) в потоке высокочастотной (ВЧ) емкостной плазмы пониженного давления тлеющего разряда в среде аргона и азота при напряжении анода $U_a = 1,5$ кВ в течение $t = 1,5$ мин. Инструментальными методами анализа выявлено изменение структуры поверхности мембраны – снижение шероховатости, уменьшение краевого угла смачивания с $59,6^\circ$ до $47,9^\circ$, а также образование кислородсодержащих функциональных групп в результате плазмообработки при обозначенных параметрах. Проведены эксперименты по мембранному разделению 3% водомасляной эмульсии, на основании которых показана интенсификация процесса с использованием плазмообработанных полисульфонамидных мембран.

Ключевые слова: полисульфонамидная мембрана, плазма, обработка, водомасляная эмульсия, эффективность разделения.

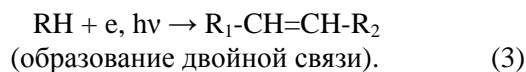
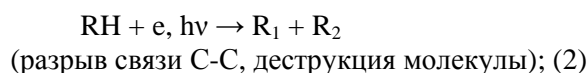
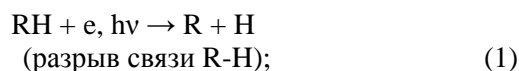
УДК 537.525; 628.33

Физические и механические свойства материалов, из которых изготавливаются изделия и инструменты для промышленности, во многом не удовлетворяют современным требованиям, в связи с чем возникает необходимость их модификации с целью улучшения их потребительских и технологических характеристик. Возможности изменения свойств этих материалов традиционными методами практически исчерпаны. Поэтому в настоящее время интенсивно исследуются новые технологии, основанные, в частности, на применении заряженных частиц в качестве обрабатывающего инструмента. Одним из способов такого воздействия является применение газового разряда плазмы [1]. Последняя представляет собой частично или полностью ионизированный газ, образованный из нейтральных атомов, молекул и заряженных частиц. Главной особенностью плазмы является квазинейтральность, это означает, что объемные плотности положительно и отрицательно заряженных частиц, из которых она образована, оказываются почти одинаковыми.

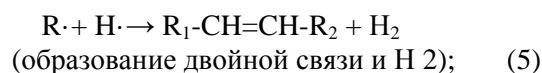
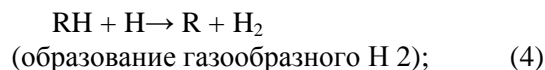
Основным воздействием неполимерообразующей плазмы на поверхность полимера является изменение контактных свойств – смачиваемости и адгезии, трансформация которых основана как на очистке от загрязнений и модификации поверхности, так и на образовании функциональных групп различной химической природы, состав и структура которых зависят от хими-

ческой структуры полимера и параметров плазмообработки.

Активными элементами в процессе плазмохимической модификации являются электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также ультрафиолетовое излучение [2]. Соответствующие первичные химические реакции могут быть представлены следующими уравнениями:



Активные первичные продукты могут вступать во вторичные реакции:



Под воздействием такого количества активных частиц на поверхности полимеров наблюдается целый ряд процессов: травление, окисление и окислительное травление, деструкция и сшива-

ние, разрыв связей с образованием полярных групп, образование полярных групп при взаимодействии с газовой фазой плазмы, прививка в плазме к модифицируемой поверхности тонких пленок различной химической природы и т.п., которые практически невозможно разделить на последовательные стадии.

При травлении полимеров в плазме происходит разрушение поверхностного слоя, который, как правило, является более дефектным, чем его основная масса, и удаление образующихся при этом газообразных продуктов. Скорость травления зависит как от вида газа, в атмосфере которого оно проводится, так и от структуры и свойств полимера.

Окисление поверхностного слоя полимеров в плазме воздуха и кислорода наблюдается для очень широкого круга полимерных материалов и приводит к гидрофилизации за счет образования полярных кислородсодержащих групп, существенно изменяющих энергетические свойства поверхности. Процесс плазмохимической модификации является многоканальным и, как правило, указанные выше направления сосуществуют одновременно с единым результатом – изменением структуры и поверхностных свойств полимерного материала [3–4].

На сегодняшний день ввиду своей полифункциональности плазмохимическая модификация широко используется для решения научных и практических задач. В частности, одним из направлений использования плазмохимической обработки является обработка полимерных мембран для улучшения некоторых механических и эксплуатационных характеристик, таких как смачиваемость, твердость, проницаемость, адгезия, коэффициент трения, бактерицидные свойства, поверхностная проводимость и биосовместимость. Указывается, что низкотемпературная плазма способствует образованию на поверхности некоторых полимеров функциональных группировок, таких как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOR}$, $>\text{C}=\text{O}$ и $-\text{NH}_2$ [5–11].

Изучение явлений, происходящих при взаимодействии потока высокочастотной (ВЧ) плазмы с поверхностью твердого тела, дает возможность спрогнозировать, как изменятся свойства материала или его поверхности после воздействия плазмы [12].

В частности, исследовалось влияние плазмы, образованной в атмосфере NH_3 и $\text{NH}_3/\text{аргон}$, на поверхность полисульфоновой мембраны. Проведенными экспериментами определено, что плазмообработка в атмосфере аммиака с аргоном способствует более глубоким изменениям поверхностного слоя полимера. Воздействие плазмы, полученной в атмосфере аммиака,

вызывало, наоборот, эффект очищения поверхности и расширения пор мембраны, что приводит к увеличению производительности фильтроэлемента [13].

В связи с вышеизложенным в продолжение ранее проведенных исследований [14–17] в данной работе инструментальными методами анализа – электронной микроскопией, сидячей каплей, ИК-спектрометрией и дифрактометрией – исследовалось влияние высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления тлеющего разряда на поверхностные и структурные характеристики полисульфонамидных (ПСА) мембран. В качестве последних использовались плоские круглые фильтроэлементы марки «УПМ-20» толщиной 0,12–0,13 мкм с площадью поверхности $1,735 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ и массой отсекаемых частиц 20 кДа (размер пор $\approx 0,01$ мкм) (согласно калибровке производителя ЗАО НТЦ «Владипор»), что соответствует наименьшему размеру частиц дисперсной фазы эмульгированных сред.

Структура полимерной цепи ПСА приведена на рис. 1. Представленный полимер является умеренно гидрофобным, химически стойким, рабочий диапазон pH составляет 2–12, имеет хорошую температурную стабильность до 100°C , термопластичен, растворим в органических растворителях.

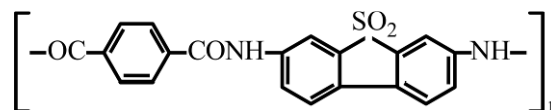


Рис. 1. Структурная формула полисульфонамида.

Обработка плазмой осуществлялась в газовой среде аргона и азота в объемном соотношении 70:30 при следующих параметрах:

- напряжение на аноде (U_a) – 1,5 кВ;
- время плазмообработки (t) – 1,5 мин;
- сила тока на аноде (I_a) – 0,5 А;
- расход газовой смеси (G) – 0,04 г/сек;
- давление (P) – 26,6 Па;
- рабочая частота – 13,56 МГц;
- температура – не более 30°C .

Качественным показателем воздействия плазмы на поверхность мембраны является визуальная идентификация деформации поверхности обрабатываемого материала. В этой связи методом атомно-силовой микроскопии с помощью зондового микроскопа марки «MultiMode V» получены изображения и гистограммы топографии поверхности исходной (необработанной) и обработанной плазмой (модифицированной) ПСА мембраны, представленные на рис. 2. Здесь и далее в качестве основного топографического параметра будет учитываться высота поверх-

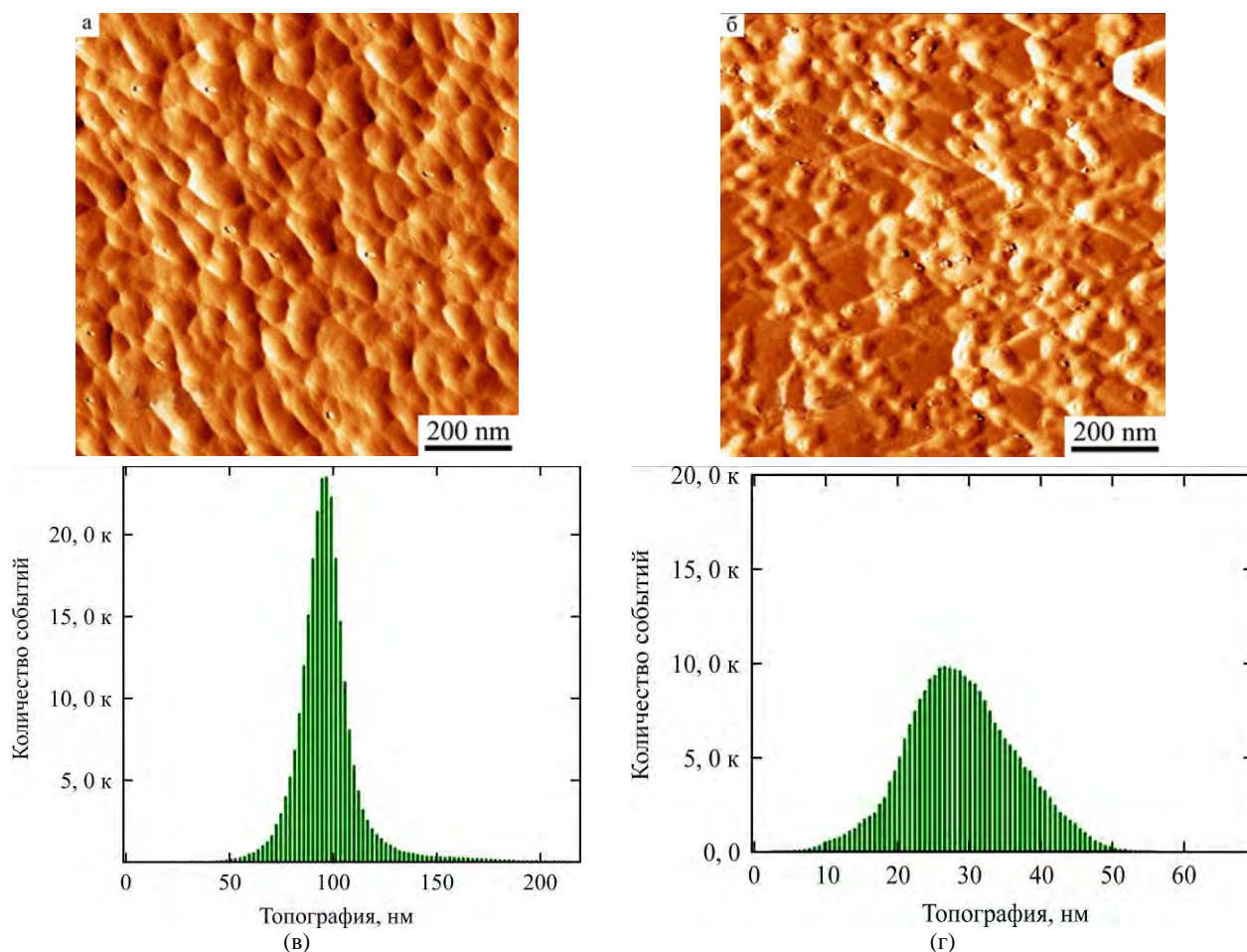


Рис. 2. Изображения поверхности с соответствующими топографическими гистограммами ПСА мембраны ($1 \times 1 \text{ мкм}^2$): (а) исходной; (б) плазмообработанной.

ности в определенной точке относительно базовой плоскости, которая в данном случае соприкасается с самой нижней точкой рассматриваемой поверхности.

Представленные изображения поверхностей мембран (рис. 2а,б) показывают наличие поверхностных деформаций, что подтверждает акт воздействия ВЧ плазмы пониженного давления и является следствием протекания вышеобозначенных физико-химических процессов травления, окисления и т.д.

Приведенные гистограммы (рис. 2в,г) представляют собой графики распределения выступов на поверхности мембраны. В результате плазмообработки происходит уменьшение шероховатости поверхности ПСА фильтроэлементов. Наиболее часто встречающееся значение высоты поверхности немодифицированной мембраны относительно базовой линии составляет 100 нм (рис. 2в). В данном случае эту величину условно можно принять за шероховатость поверхности. В то же самое время шероховатость поверхности плазмообработанной мембраны составляет 30 нм (рис. 2г). Таким образом, снижение шероховатости ПСА мембраны служит подтверждением протекания

процесса травления поверхности при воздействии плазмы.

Количественным показателем воздействия плазмы на поверхность мембраны является активация последней, что характеризуется изменением смачиваемости и соответственно поверхностной энергией. В этой связи методом сидячей капли проведены исследования краевого угла смачивания исходной и модифицированной мембран с использованием аппарата «Krusz DSA 20E». Исследования выявили снижение краевого угла смачивания каплей дистиллированной воды исходного ПСА фильтроэлемента в результате плазмообработки в газовой среде аргона и азота при $U_a = 1,5 \text{ кВ}$ и $\tau = 1,5 \text{ мин}$ с $59,6^\circ$ до $47,9^\circ$ (рис. 3).

Изменение смачиваемости мембраны в результате плазменной обработки является следствием изменения физико-химической структуры последней – образования функциональных групп на поверхности и в порах, изменение шероховатости, кристалличности, а также размера самих пор.

Известно, что с увеличением шероховатости поверхности смачиваемость увеличивается. Однако на основании представленных резуль-



Рис. 3. Изображения капли дистиллированной воды с соответствующими значениями краевого угла смачивания ПСА мембраны: (а) исходной; (б) плазмообработанной.

татов увеличение рассматриваемого параметра наблюдается при уменьшении выступов на поверхности фильтроэлемента, из чего следует, что шероховатость не является определяющим параметром при изменении смачиваемости в данном случае.

С целью выявления изменения химического состава полимерной матрицы ПСА мембраны в результате плазмообработки при вышеназванных режимах методом нарушенного внутреннего полного отражения (МНВПО) с использованием ИК (инфракрасного) Фурье-спектрометра марки «ИнфраЛЮМ ФТ-08» получены спектры исследуемых образцов мембран в интервале частот 600–4000 см^{-1} , представленные на рис. 4.

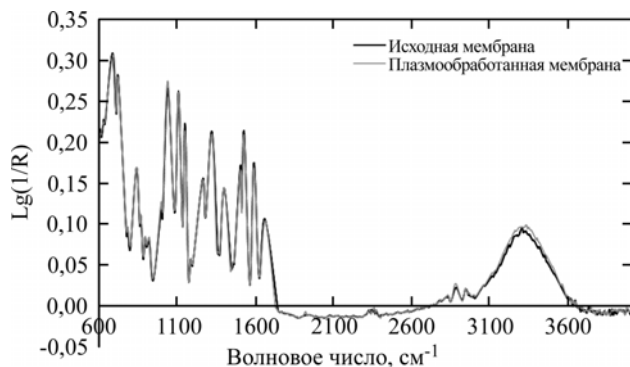


Рис. 4. ИК-спектры исходной и плазмообработанной мембраны.

В результате анализа данных ИК-спектроскопии (рис. 4) для необработанной мембраны отмечены полосы поглощения, характерные для структурных фрагментов полисульфонамида. К последним относятся валентные колебания связи С-Н в группе CH_2 – 2887 и 2937 см^{-1} ; S=O валентные колебания, симметричные и асимметричные – 1147 и 1319 см^{-1} соответственно. В группе арил-SO₂-арил C-S валентные колебания резонируют при 1106 см^{-1} ; C-O валентные в группе C-O-C – при 1260 см^{-1} , N-H деформационные – при 1526 см^{-1} , C-C валентные – при 835 см^{-1} , CH_2 маятниковые колебания – при 720 см^{-1} .

Наибольшее различие полос поглощения рассматриваемых спектров в результате плазмо-

обработки в среде аргона и азота ПСА мембраны – увеличение с 0,23 до 0,25 по $\text{Lg}(1/R)$ – наблюдается в области 1040 см^{-1} , характерной для групп C-O валентного колебания в -C-O-C- и -C-OH, вследствие наличия которых происходит увеличение количества адсорбированной воды, регистрируемой в области широкой полосы 3316 см^{-1} .

Методом рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра марки «Rigaku Ultima IV» проведены измерения степени кристалличности исходной и модифицированной ПСА мембран, на основании которых выявлено отсутствие изменения степени кристалличности в результате плазмообработки исследуемых образцов, искомый показатель для обоих фильтроэлементов составил $Y = 0,13$. Таким образом, как и в случае шероховатости, рассматриваемый параметр также не влияет на увеличение гидрофильности модифицированной мембраны.

Одним из методов определения размера пор мембран является проточная порометрия, основанная на зависимости удельной производительности от параметров пористости. На основании вышеизложенного, а также с целью обоснования практического применения плазменно-модифицированных фильтроэлементов, например для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, проведены эксперименты по разделению водомасляной эмульсии (ВМЭ) ПСА мембранами, обработанными в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления тлеющего разряда.

Эмульсия приготовлена на основе промышленного масла марки «И20-А» (дисперсная фаза) – 3% (по объему), стабилизирована ПАВ марки «Косинтол-242» – 0,3%. В качестве дисперсионной среды использована дистиллированная вода.

Процесс разделения осуществлен с использованием лабораторной установки мембранного модуля, выполненного в виде цилиндра высотой 150 мм с внутренним диаметром 47 мм, в нижней

части которого на подставке устанавливается мембрана, а сверху через крышку подается давление в виде сжатого воздуха, создаваемого компрессором. Разделяющая среда в количестве 50 см^3 заливается в лабораторную установку над поверхностью мембраны, одновременно с этим запускается перемешивающее магнитное устройство, создающее на поверхности фильтроэлемента тангенциальный поток «cross-flow». Модуль герметизируется системой зажимов, подается давление 2 атм ($\approx 0,2 \text{ МПа}$), обуславливающее начало процесса разделения.

Обработка плазмой осуществлялась в газовой среде аргона и азота в объемном соотношении 70:30 при следующих параметрах:

- напряжение на аноде (U_a) – 1,5; 3,5; 5,5 и 7,5 кВ;

- время плазмообработки (t) – 1,5; 4 и 7 мин.

Данные параметры определены в ходе ранее проведенных исследований [10–14]. Прочие параметры аналогичны, как и в случае вышепредставленных исследований поверхностных и структурных характеристик исходной и плазмообработанной ПСА мембран.

Основными показателями мембранного разделения являются производительность и эффективность. Первый показатель характеризуется отношением количества прошедшего через мембрану потока разделяемой среды к произведению времени процесса и площади мембраны. Эффективность определяется по изменению значений химического потребления кислорода (ХПК) эмульсии до и после процесса разделения. Результаты представлены на рис. 5 и в таблице.

Первоначально необходимо отметить характер представленных графических зависимостей (рис. 5) – увеличение производительности в течение 10–30 минут процесса мембранного разделения с последующим снижением рассматриваемого параметра. Данное обстоятельство является следствием постепенного заполнения всего объема пор мембраны и увеличением потока разделяемой среды в начальный период и явлением концентрационной поляризации частиц дисперсной фазы эмульсии на поверхности фильтроэлемента, в результате чего поток снижается.

Кроме того, на основании представленных данных показано увеличение производительности разделения ВМЭ в результате плазмообработки в среде аргона и азота ПСА мембран, при этом большее увеличение рассматриваемого параметра – от 5 до 10 раз – происходит при значениях $U_a = 5,5$ и $7,5 \text{ кВ}$.

При воздействии плазмы при $U_a = 1,5 \text{ кВ}$ и $t = 1,5 \text{ мин}$, при котором происходят увеличение

смачиваемости (рис. 3) и снижение краевого угла смачивания с $59,6^\circ$ до $47,9^\circ$, производительность увеличивается в 2 раза. На основании уравнения Пуазейля (8) при условии равенства вязкости (η), пористости (Π) и перепада давления (ΔP) в случае эксперимента с исходной и плазмообработанной мембранами радиус пор увеличивается (r) соответственно в 2 раза:

$$r = \frac{8\eta G}{\Pi \Delta P}. \quad (8)$$

Однако необходимо отметить упрощенность модели до представления мембраны как пористого тела с прямыми цилиндрическими порами. Принимаемые в методе допущения (о цилиндричности и неизвилистости пор, постоянстве сечения по всей длине отдельных пор, равенстве общей и эффективной, то есть участвующей в транспорте жидкости, пористости мембраны) вносят определенные погрешности в оценку среднего размера пор ультрафильтрационных мембран.

В результате анализа данных, представленных в таблице, выявлено снижение значений ХПК фильтратов, полученных разделением 3% ВМЭ мембранами, обработанными плазмой преимущественно при $U_a = 1,5$ и $3,5 \text{ кВ}$, по сравнению со значением ХПК фильтрата, образованного применением исходной мембраны. Значения рассматриваемого параметра для исходной и наиболее эффективной ПСА мембраны ($U_a = 1,5 \text{ кВ}$ и $t = 1,5 \text{ мин}$) составили 2311 мг и 376 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$, таким образом, эффективность равняется 89,8 и 98,4% соответственно, при этом происходит снижение содержания органических компонентов в 6,1 раза.

Необходимо отметить снижение эффективности плазмообработанных мембран при $U_a = 5,5$ и $7,5 \text{ кВ}$, для которых отмечено наибольшее увеличение производительности (рис. 5в,г). Данное обстоятельство, по всей видимости, является следствием травления плазмой селективного верхнего слоя ПСА мембраны, в результате чего резко снижается эффективность и увеличивается производительность до 5–10 раз вследствие уменьшения толщины мембраны, снижения диффузии и увеличения пор.

В то же время увеличение эффективности ПСА мембран при менее значительном повышении производительности до 2 раз (рис. 5а,б) при обработке плазмой при $U_a = 1,5$ и $3,5 \text{ кВ}$ является следствием активации поверхности фильтроэлемента, вызванной увеличением поверхностной энергии, обусловленной снижением краевого угла смачивания из-за окисления с образованием кислородсодержащих функциональных групп.

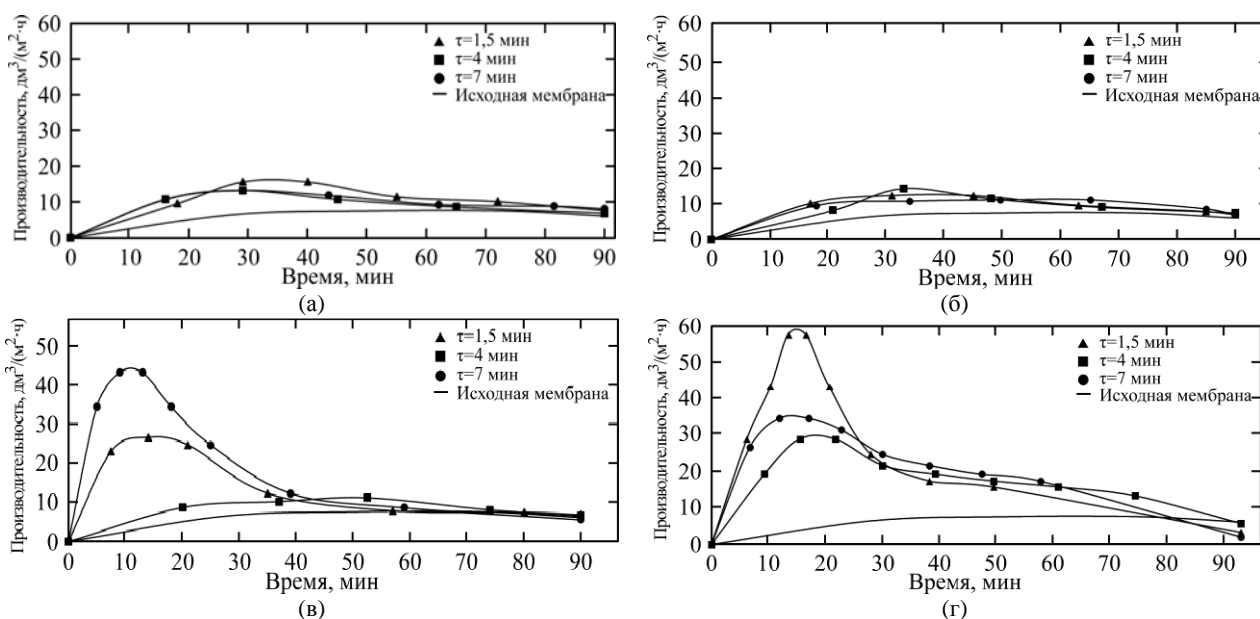


Рис. 5. Производительность разделения эмульсии полисульфонамидными мембранами с массой отсекаемых частиц 20 кДа, обработанных в потоке плазмы в газовой среде аргона и азота при значении анодного напряжения: (а) $U = 1,5$ кВ; (б) $U = 3,5$ кВ; (в) $U = 5,5$ кВ; (г) $U = 7,5$ кВ.

Таблица. Значения ХПК фильтратов, полученных при разделении эмульсии ПСА мембранами с массой отсекаемых частиц 20 кДа

Мембрана		ХПК, мг O_2/dm^3		
		τ , мин		
		1,5	4	7
U_a , кВ	1,5	376	451	940
	3,5	752	752	1354
	5,5	2654	2444	1880
	7,5	2068	2068	2632
Исходная мембрана		2311		
Эмульсия		22750		

ВЫВОДЫ

На основании результатов исследований, представленных в настоящей работе, выявлено:

1) в результате обработки ПСА мембраны в потоке ВЧ емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления тлеющего разряда при значении анодного напряжения 1,5 кВ и времени модификации 1,5 мин происходит деформация поверхности фильтроэлемента с уменьшением шероховатости на 70%, а также увеличение смачиваемости на 20%;

2) обработка плазмой ПСА мембран с массой отсекаемых частиц 20 кДа при $U_a = 5,5$ и 7,5 кВ способствует увеличению их производительности разделения 3% водомасляной эмульсии до 5–10 раз, а также повышению эффективности по показателю ХПК более чем в 12 раз при использовании ПСА мембраны, обработанной при $U_a = 1,5$ кВ, $\tau = 1,5$ мин.

ЛИТЕРАТУРА

- Abdullin I., Khubatkhuzin A., Khristoliubova V., Gafarov I. *Journal: news of science and education. ecology. agriculture. physics. chemistry and chemical. Technology.* 2014, **20**(20), 63–68.
- Ziegler J., Biersack J., Littmark J. *The stopping and range of ions in solids.* N.Y.: Pergamon Press, 1985. 156 p.
- Hirotsu T., Ohnishi S. *J Adhes.* 1980, (11), 57–67.
- Ricard A. *Reactive plasmas.* Paris: SFV, 1996. 180 p.
- Massines F. and Gouda G. *J Phys D Appl Phys.* 1998, **31**(24), 3411–3420.
- De Geyter N., Morent R., Leys C., Gengembre L. et al. *Surf Coat Technol.* 2007, **201**(16–17), 7066–7075.
- Cheng Yanling, Wang Yingkuan, Paul Chen, Shaobo Deng et al. *IJABE.* 2014, **7**(2), 1–9.
- O'Hare L-A., Leadley S., Parbhoo B. *Surf Interface Anal.* 2002, **33**(4), 335–342.
- Dorai R., Kushner M.J. *J Phys D Appl Phys.* 2003, **36**(6), 666–685.
- Molina R. *Carbohydr Polym.* 2014, (103), 472–479.
- Tamargo-Martínez K. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2013, (50), 102–109.
- Kahrizi M. *Micromachining techniques for fabrication of micro and nano structures.* Rijeka: InTech, 2012. 300 p.
- Bryjak M. *Eur Polym J.* 2002, **38**(4), 717–726.
- Shaikhiev I.G., Galikhanov M.F., Dryakhlov V.O., Alekseeva M.Yu. et al. *Chem Petrol Eng+.* 2016, **52**(5–6), 352–356.

15. Dryakhlov V., Shaikhiev I., Shaikhiev T., Zagidullina I. et al. *Bulgarian Chemical Communications*. 2015, **47**(B), 109–115.
16. Dryakhlov V.O., Nikitina M.Yu., Shaikhiev I.G., Galikhanov M.F. et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2015, **51**(4), 406–411.
17. Fazullin D.D., Mavrin V.G., Fedotova A.V., Dryakhlov V.O. et al. *IJPT*. 2016, **8**(2), 14366–14374.
18. Fedotova A.V., Shaikhiev I.G., Dryakhlov V.O., Nizameev I.R. and et al. *Petrol Chem+*. 2017, **7**(1), 50–56.

Поступила 13.01.17

Summary

Polysulfonamide membranes with the molecular weight cut-off 20 kDa (pore size 0.01 μm) were treated for 1.5 min. in a flow of the radio frequency (RF) capacitive plasma of a low pressure glow discharge in argon and nitrogen at a voltage of the anode $U_a = 1.5$ kV. Instrumental methods of the analysis revealed a change in the structure of the membrane surface: in topography – reduction of roughness, the decrease in the wetting angle from 59.6° to 47.9° , and the formation of oxygen-containing functional groups resulting from the plasma treatment at the indicated parameters. Experiments in of the membrane separation of 3% oil-water sludge, which were the base for the demonstration of the intensification of the process using plasma-modified polysulfonamide membranes.

Keywords: polysulfonamide membrane, plasma, treatment, oil-water sludge, separation efficiency.