

P18-2000-114

Л.И.Кравец, С.Н.Дмитриев, П.Ю.Апель

**ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ
ДЛЯ МИКРО- И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ
ХИМИЧЕСКИ АГРЕССИВНЫХ СРЕД**

Направлено в журнал «Высокомолекулярные соединения»

Введение

Фильтрация представляет собой эффективный путь достижения чистоты технологических сред [1]. Среди фильтрующих материалов, используемых в этом процессе, важное место занимают трековые мембраны (ТМ), изготавливаемые облучением полимерных пленок пучком заряженных частиц и последующим химическим травлением материала области треков этих частиц до получения сквозных пор [2, 3]. Основными отличительными свойствами трековых мембран являются малая толщина, высокая селективность разделения и легкость регенерации. Это обуславливает их широкое применение в электронной промышленности, медицине, биотехнологии и других областях техники и народного хозяйства. Вместе с этим, изготавливаемые ныне промышленно трековые мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната (ПК) имеют ряд ограничений по химической и термической стойкости. Так, они легко растворимы в концентрированных растворах щелочей и минеральных кислот. Это затрудняет использование трековых мембран в ряде процессов современной технологии, в частности, в производстве изделий электронной промышленности, где требуется проводить тонкую очистку химически активных сред. Кроме того, относительно низкая пористость не обеспечивает для ряда задач необходимой производительности процессов фильтрации. Поэтому исследования в области создания высокоэффективных трековых мембран на основе химически и термически стойких материалов являются актуальными. В этой связи в качестве исходного полимера для изготовления трековых мембран привлекает внимание полипропилен (ПП), главным образом благодаря своей химической стойкости.

Цель настоящего исследования состояла в разработке методов получения полипропиленовых трековых мембран для очистки химически агрессивных сред. Поставленная цель определяет решение целого комплекса задач, о которых будет сказано ниже.

Методика эксперимента

Объектами исследований служили полипропиленовые пленки "Torayfan" типов T2372 и T2400 производства фирмы "Toray" (Япония) с номинальной толщиной 10.0 и 10.2 мкм соответственно. По данным изготовителя, пленки имеют двухосную ориентацию и состоят из изотактического полимера. Плотность материала пленок составляет около 0.92 г/см^3 , что соответствует 80% степени кристалличности. Измерение электронных спектров оптического поглощения образцов показало, что оба типа пленок содержат фенольный антиоксидант "Irganox 1010". Содержание антиоксиданта в пленке типа T2372 составляет 0.5%, в пленке типа T2400 – 0.1%. Облучение полипропиленовых пленок ускоренными ионами проводили в вакууме на циклотронах У-300, У-400 Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований. Условия облучения приведены в [4]. Использовали пучки ионов ксенона и криптона с энергией ~ 1 и 3 МэВ/нуклон соответственно. Энергия ионов была достаточной для создания сквозных треков в исследуемых пленках. После облучения образцы хранили на воздухе при обычных условиях.

Исследование процесса травления образцов ПП-пленок проводили кондуктометрическим методом, как описано в [5]. Продольную скорость травления треков V_t измеряли по времени образования сквозных пор, определяемому в момент появления электропроводимости. Скорость травления необлученного полимера V_b оценивали по уменьшению толщины образца или по уменьшению его массы. Среднюю радиальную скорость травления V_r , а также диаметр пор на поверхности мембран определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 (JEOL), перед просмотром образцы напыляли в вакууме тонким слоем золота. При исследовании структуры пор делали сколы мембран, для чего мембраны предварительно охлаждали до температуры жидкого азота. Форму пор мембран исследовали методом металлических реплик, в качестве материала реплик использовали медь [6]. Примесь хрома в ППТМ определяли разрушением поверхностного хромсодержащего слоя обработкой 30% водным раствором пероксида водорода при кипячении и последующим спектрофотометрическим измерением концентрации шестивалентного хрома в образовавшемся растворе. Использовали спектрофотометр "Specord M-40" (Carl Zeiss Jena). Чувствительность метода определения содержания хрома составляла $2 \cdot 10^{-3} \%$. Изменения в поверхностном слое пленок и мембран изучали с помощью метода МНПВО (многократного нарушенного полного внутреннего отражения) ИК-спектроскопии [7, 8]. В качестве элемента МНПВО использовали призмы из Ge и стекла KRS-5 с углами 45 и 55° и числом отражений соответственно 24 и 14. Использовали спектрофотометр "Specord M-80" (Carl Zeiss Jena).

Характеристики мембран определяли при помощи ряда взаимодополняющих методик. Изменение толщины регистрировали с помощью электронного из-

мерителя толщины "Теза Модуль" (точность измерений ± 0.1 мкм). Газопроницаемость мембран (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при заданном перепаде давления, из величины которой затем по соответствующей программе [9] рассчитывали эффективный диаметр пор. Погрешность при определении эффективного диаметра пор не превышала 3 %. Распределение пор по размерам и средний размер пор оценивали на приборе "Coulter Porometer II" (Coulter Electronics Ltd). В последнем случае получали информацию о диаметре в наиболее узком сечении каналов пор [1], в качестве смачивающей жидкости применяли "Porofil." Погрешность при измерении среднего диаметра пор составляла не более 2 %. Краевой угол смачивания определяли гониометрическим методом [10], для измерений использовали свежеперегнанную дистиллированную воду (точность измерений $\pm 5^\circ$). Механическую прочность мембран определяли по перепаду давления, при котором образец, помещенный в держатель с круглым отверстием 1 см^2 , разрушается. Устойчивость мембран к окислению характеризовали изменением их механической прочности при воздействии света и тепла [11]. Проницаемость для воды измеряли на стандартной фильтрационной установке ФМО-2 [12] при заданном перепаде давления на образцах площадью 254 мм^2 (использовали предварительно очищенную фильтрацией через ПЭТФ ТМ дистиллированную воду). Точность при определении водопроницаемости составляла $\pm 0.1 \text{ мл/мин}\cdot\text{см}^2$.

Обработку мембран в плазме проводили на плазмохимической установке, осуществляющей ВЧ-разряд на частоте 13.56 МГц. Процесс проводили в динамическом режиме. Перед подачей паров плазмообразующего газа камеру предварительно вакуумировали до остаточного давления 10^{-2} Па. Образцы пленок размерами $10 \times 10 \text{ см}$, закрепленные на плоском держателе, размещали в вакуумной камере установки в зоне действия плазмы. Воздействию плазмы подвергали одну сторону мембран. В качестве плазмообразующего газа использовали азот и воздух. Параметры разряда (давление газа, мощность разряда) и длительность его воздействия варьировали. Методика обработки и схема плазмохимической установки подробно описаны в работе [13].

Результаты измерений обрабатывали, используя методы математической статистики; доверительный интервал соответствует значению надежности 0.95 [14].

Результаты и их обсуждение

Одной из задач на пути создания трековых мембран на основе полимеров является исследование процесса травления треков в них, включающее в себя поиск оптимального состава травящего раствора и выбор условий химического травления. Выбор состава травителя и режима обработки определяются главным образом природой полимера: для каждого полимерного материала подби-

раются соответствующий травящий раствор и оптимальные условия травления, обеспечивающие образование трековых мембран. Основными параметрами, определяющими эффективность травящего состава, являются избирательность травления треков (отношение продольной и радиальной скоростей травления треков или, что то же самое, отношение продольной скорости травления треков к скорости травления неповрежденного материала), скорость травления треков, определяющая время формирования сквозных пор и, следовательно, время изготовления трековой мембраны в целом, доступность реагента и возможность регенерации травителя. Для получения высококачественных мембран, имеющих цилиндрические поры с минимальной дисперсией диаметров по величине, необходимо, чтобы скорость травления вдоль треков бомбардирующих частиц была на несколько порядков выше скорости травления неповрежденного полимера, то есть чтобы избирательность травления треков представляла собой значительную величину (как правило, более 300). Данное условие реализуется подбором соответствующих условий травления – температуры, концентрации химического реагента.

Благодаря своему химическому строению ПП является химически стойким материалом. Он инертен к органическим растворителям и маслам, на него слабо действуют минеральные кислоты и гидроксиды щелочных металлов [15]. В связи с этим выбор химических травителей для ПП весьма ограничен. Анализ имеющихся источников информации [16-21] показал, что наиболее эффективными травителями для химически устойчивых полимеров, в частности полиолефинов, являются растворы сильных окислителей, таких как соединения шестивалентного хрома и семивалентного марганца. Так, авторы работ [16, 17] для травления полипропилена использовали сернокислые растворы бихромата калия $K_2Cr_2O_7$. В [18] для травления ПП применены водные и сернокислые растворы хромового ангидрида CrO_3 . В качестве реагентов для селективного травления ПП предлагаются также сернокислые или фосфорнокислые растворы перманганата калия $KMnO_4$ [19, 20]. С этой же целью возможно применение различных окислителей. Состав раствора для травления треков в полипропилене – бихромат калия в 30 % водном растворе серной кислоты – впервые был предложен в работе [21]. В работах [22, 23] с помощью указанного выше травителя в этом полимере получены конические поры путем травления облученного ускоренными на циклотроне ионами ПП марки "Torayfan" (Япония) толщиной 10.0 мкм. Недостаточная избирательность травления, обусловленная низкой эффективностью травителя данного состава, не позволила авторам рассматриваемых работ получить ППТМ с цилиндрическими порами. Кроме того, изготовленные мембраны обладали неоднородными по размерам порами, что также вызвано незначительной избирательностью травления треков. Поэтому поиск более эффективных составов травителей является весьма актуальной задачей.

Эксперименты, проведенные авторами работы [22], показали, что для полипропиленовых пленок, облученных ионами азота (заряд ядра $Z = 7$), аргона ($Z = 18$), криптона ($Z = 36$) и ксенона ($Z = 54$), при фиксированных условиях травления обнаруживается монотонно возрастающая зависимость избирательности травления треков от заряда ядра. В связи с этим пленки, облученные ионами ксенона, для которых наблюдается наибольшая избирательность травления, являются наиболее подходящим исходным материалом для изготовления трековых мембран на основе полипропилена. Поэтому в нижеописанных экспериментах для облучения мы в основном применяли пучки ионов ксенона. Исследуемые нами ПП-пленки являлись аналогами пленок, использованных в работах [22, 23]. Выбор данных пленок был обусловлен тем, что по результатам предварительных испытаний они характеризовались наилучшей однородностью механических и физико-химических свойств и, следовательно, обеспечивали хорошую воспроизводимость результатов.

Результаты исследования травления треков ионов ксенона в полипропилене растворами различного состава представлены в табл. 1. Анализ экспериментальных данных приводит к следующему заключению. Наиболее перспективной для травления треков в ПП является обработка в растворах, содержащих соединения шестивалентного хрома (табл. 1, № 1-3). Обработка в окислительных смесях, содержащих соединения семивалентного марганца (табл. 1, № 4, 5), вызывает интенсивное травление поверхностного слоя полипропилена, травления пор при этом не происходит. Варьирование соотношения реагирующих компонентов в данных растворах, как показывают эксперименты, не приводит к положительным результатам – избирательного травления треков не наблюдается. При травлении в водных растворах пероксида водорода H_2O_2 , хлорноватой кислоты $HClO_3$ и персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ (табл. 1, № 6-8) наблюдается значительное окисление полипропилена, что выражается в снижении механической прочности пленки. Травления пор в этом случае также не происходит.

Изучение процесса травления полипропилена в растворах, содержащих соединения шестивалентного хрома, позволило выявить следующие закономерности. Воздействие этого реагента на необлученную пленку приводит к изменению ее поверхностных свойств. Так, при обработке пленки хромовой смесью состава № 1 (табл. 1) при $70^\circ C$ в течение 30 мин краевой угол смачивания уменьшается от 98 до 65° , то есть происходит гидрофилизация поверхности полимера. Подобная гидрофилизация свидетельствует о том, что при травлении полимера происходит окисление его поверхности с образованием новых полярных групп. Анализ ИК-спектров образцов, снятых методом МНПВО с призмой из германия, подтверждает этот вывод. На ИК-спектрах протравленных образцов обнаружены новые полосы поглощения 1720 и 3460 см^{-1} , интенсивность которых растет по мере увеличения времени травления. Указанные полосы могут быть отнесены к валентным колебаниям карбонильных и гидроксильных групп [7],

Таблица 1. Травление ПП Т2372 в различных средах; пленка облучена ионами ксенона (плотность пор 10^8 см^{-2})

№	Состав травящего раствора	Температура травления, °С	Время травления, мин	Толщина после обработки, мкм	Эффективный диаметр пор, мкм
1	Раствор H_2SO_4 с $\rho = 1.44 \text{ г/см}^3$ + 50 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	60	120	9.6	0.10
		80	70	9.6	0.10
2	Раствор H_2SO_4 с $\rho = 1.30 \text{ г/см}^3$ + 250 г/л CrO_3	80	10	9.7	0.15
		90	6	9.7	0.15
3	Водный раствор CrO_3 , 1000 г/л	60	30	9.8	0.30
		80	10	9.8	0.25
4	Раствор H_2SO_4 с $\rho = 1.83 \text{ г/см}^3$ + 25 г/л KMnO_4	20	180	8.0	Поры не обнаружены
		30	150	8.2	
5	Раствор H_3PO_4 с $\rho = 1.69 \text{ г/см}^3$ + 20 г/л KMnO_4	25	150	8.4	Поры не обнаружены
		30	120	8.5	
6	H_2O_2 ($\rho = 1.11 \text{ г/см}^3$)	60	90	10	Поры не обнаружены
7	HClO_3 ($\rho = 1.08 \text{ г/см}^3$)	50	120	10	Поры не обнаружены
8	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 20%	85	60	10	Поры не обнаружены

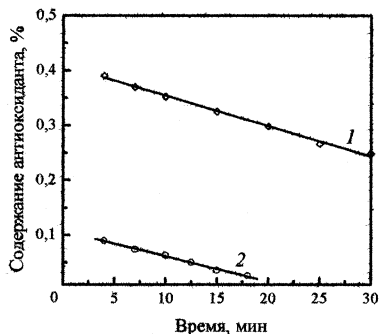


Рис. 1.

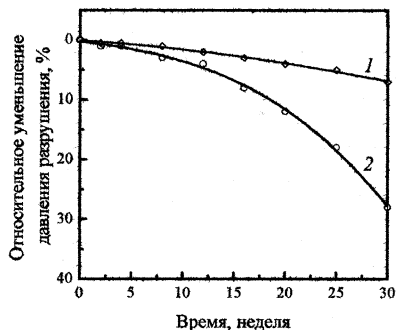


Рис. 2.

Рис. 1. Изменение содержания антиоксиданта в процессе травления ПП-пленки Т2372 (1) и Т2400 (2) в растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л, температура травления 80 °С. Пленки облучены ионами ксенона (плотность пор 10^8 см^{-2})

Рис. 2. Относительное уменьшение давления разрушения ППТМ с диаметром пор 0.3 мкм (плотность пор 10^8 см^{-2}), полученных на основе пленки Т2372 (1) и Т2400 (2) при старении в естественных условиях на свету

образующихся в результате окисления полипропилена. Кроме того, наблюдается уменьшение интенсивности полос 1168 и 998 см^{-1} , связанных с кристаллической фазой полипропилена, что указывает на аморфизацию полимера при травлении. Последнее объясняется деструкцией макромолекул в процессе травления и образованием низкомолекулярных фракций полимера. Подобных изменений не обнаруживается на ИК-спектрах, записанных как на призме *KRS-5*, так и обычным способом. Это свидетельствует об образовании нарушенного слоя в тонком поверхностном слое полимера. По оценке авторов [24], глубина подобного слоя составляет около 10 нм . При варьировании условий травления глубина поверхностного нарушенного слоя, как было установлено в [16], изменяется.

Аналогичные данные были получены нами при травлении облученного ионами PP . При этом образование аморфизированного поверхностного слоя в этом случае, очевидно, происходит и на стенках пор, что влияет на механические характеристики образующихся мембран. Например, при травлении облученной ионами ксенона PP -пленки с плотностью треков $5 \cdot 10^8\text{ см}^{-2}$ в указанном выше травителе до образования пор с эффективным диаметром 0.10 мкм получается трековая мембрана, которая разрушается при давлении $0.25 \cdot 10^5\text{ Па}$. Это, по-видимому, накладывает ограничение на максимальную плотность пор в полипропиленовых трековых мембранах. В процессе травления, кроме того, наблюдается расходование антиоксиданта (рис. 1), причем уменьшение его содержания в пленках обоих типов происходит с приблизительно равными скоростями: $5 \cdot 10^{-3}\text{ \% / мин}$. Существенное различие в содержании антиоксиданта в исходных полипропиленовых пленках определяет различную устойчивость ППТМ, полученных на их основе. Так, трековые мембраны, полученные на основе пленки "*Torayfan*" T2372, характеризуются большей устойчивостью к окислению по сравнению с мембранами, полученными на основе пленки T2400 (рис. 2). Пленка типа T2372 в этой связи выгодно отличается от пленки типа T2400 и может быть рекомендована для изготовления ППТМ.

Образование нарушенного поверхностного слоя и уменьшение концентрации антиоксиданта в процессе травления сказывается на свойствах мембран. Параметры ППТМ, полученных травлением в растворах шестивалентного хрома различного состава, приведены в табл. 2. Время травления в каждом эксперименте выбрано таким, чтобы оно приводило к образованию мембран с диаметром пор на поверхности 0.30 мкм . Можно видеть, что мембраны, полученные травлением в сернокислотном растворе бихромата калия, имеют самую низкую механическую прочность. Это объясняется большим временем травления (70 мин), необходимым для их изготовления. Длительное травление приводит к образованию нарушенного слоя значительной глубины, при этом существенная доля объема матрицы мембраны, очевидно, оказывается деструктурированной, что вызывает снижение прочности. Длительное травление, кроме того, приводит к практически полному расходованию антиоксиданта. В отсутствие антиоксидан-

та образуются мембраны, неустойчивые к окислению. Они легко разрушаются даже при непродолжительном воздействии света и тепла (рис. 3, кривые 1).

Уменьшение концентрации серной кислоты и использование хромового ангидрида, обладающего большей растворимостью в воде по сравнению с бихроматом калия, позволяют повысить концентрацию шестивалентного хрома в растворе, что, на порядок увеличивая скорость, сокращает время травления. Это приводит к повышению механической прочности мембран (табл. 2, № 2) и устойчивости их к окислению – время до полного разрушения мембран при ста-

Таблица 2. Травление ПП Т2372 в растворах, содержащих соединения шестивалентного хрома; пленка облучена ионами ксенона (плотность пор 10^8 см^{-2})

№	Состав травящего раствора	Время травления при 80 °С, мин	Диаметр пор на поверхности мембраны, мкм	Эффективный диаметр пор, мкм	Разрушающее давление, 10^5 Па
1	Раствор H_2SO_4 с $\rho = 1.44 \text{ г/см}^3$ + 50 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	70	0.30	0.10	0.95
2	Раствор H_2SO_4 с $\rho = 1.30 \text{ г/см}^3$ + 250 г/л CrO_3	15	0.30	0.25	1.90
3	Водный раствор CrO_3 , 1000 г/л	10	0.30	0.30	2.40
4*	Водный раствор CrO_3 , 1000 г/л	4	0.30	0.30	2.85

*Мембрана № 4 при 80 °С была протравлена до диаметра пор 0.10 мкм, затем – до 0.30 мкм травлением при 20 °С

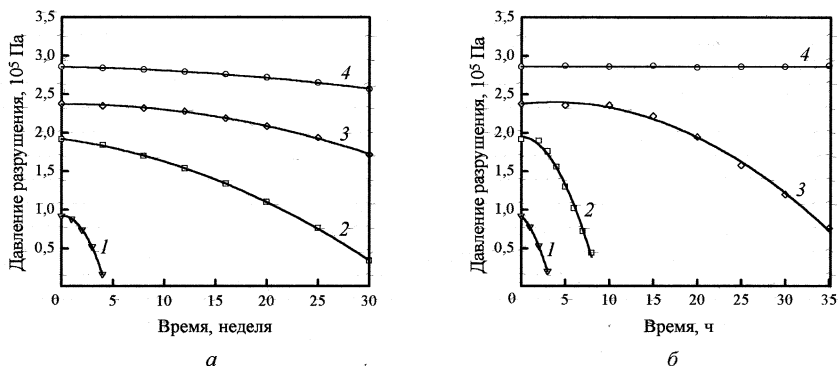


Рис. 3. Изменение механической прочности ППТМ, полученных травлением в различных средах (нумерация кривых соответствует нумерации мембран в табл. 2), при старении в естественных условиях на свету (а) и на воздухе при 140 °С (б)

рении увеличивается (рис. 3, кривые 2). Объясняется это тем, что в данных условиях травления образуется нарушенный поверхностный слой меньшей глубины, а в матрице мембраны сохраняется некоторое количество антиоксиданта. Исключение из состава травителя серной кислоты способствует не только повышению растворимости хромового ангидрида, но и снижению, как установлено в [16], степени окисления полипропилена, что приводит к дополнительному увеличению механической прочности полипропиленовой мембраны (табл. 2, № 3). Однако подобные мембраны все же недостаточно устойчивы к окислению (рис. 3, кривые 3). Вызвано это, по-видимому, тем, что время травления, необходимое для их изготовления, все-таки велико. Очевидно, для улучшения эксплуатационных характеристик мембран время травления при повышенной температуре следует сокращать. Для этого нами применена следующая методика травления [25]. На первой стадии кратковременным травлением при повышенной температуре в облученной пленке создавали сквозные каналы с возможно малым диаметром пор (табл. 2, № 4). На второй стадии травлением при пониженной температуре в мембране получали поры заданного размера. Использование данной методики позволило получить мембраны, практически не уступающие по прочности известным полиэтилентерефталатным ТМ (рис. 4) и устойчивые к окислению (рис. 3, кривые 4). Появление подобных свойств у мемб-

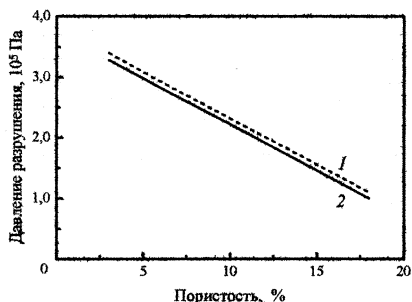


Рис. 4. Зависимость механической прочности от пористости трековых мембран из полиэтилентерефталата (1) и полипропилена (2)

Таблица 3. Химическая устойчивость ППТМ с диаметром пор 0,25 мкм (плотность пор $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$); время воздействия агрессивных сред 30 суток

Параметр	Контрольная мембрана	Среда, мас. %				
		NaOH, 20%	H ₂ SO ₄ , 96%	HNO ₃ , 56%	HCl, 35%	HF, 35%
Газопроницаемость, л/ч·см ²	230	235	245	240	235	240
Давление разрушения, 10 ⁵ Па	2,75	2,65	2,55	2,50	2,70	2,65

ран может быть объяснено следующим. В результате малого времени травления на первой стадии на поверхности полипропиленовых мембран образуется небольшой окисленный слой, а в полимере сохраняется достаточное количество антиоксиданта (~0.4%). Травление на второй стадии получения ППТМ, не вызывая дополнительного окисления, ведет к травлению образовавшегося на первой стадии поверхностного окисленного слоя. Очевидно, длительность второй стадии должна быть достаточной для удаления окисленного слоя. Отсутствие поверхностного нарушенного слоя и высокая концентрация антиоксиданта в мембранах обеспечивают повышение прочности и устойчивости к окислению. Мембраны, полученные в этих условиях, кроме того, характеризуются рядом других качеств. Так, максимальная рабочая температура мембран увеличивается до 140 °С, что делает возможным их стерилизацию обработкой водяным паром. Повышается устойчивость в агрессивных средах. Как показывают экспериментальные данные (табл. 3), воздействие концентрированных растворов минеральных кислот и гидроксида натрия в течение достаточно длительного срока (30 суток) при комнатной температуре практически не изменяет таких характеристик мембран, как газопроницаемость, прочность на разрыв. ППТМ, таким образом, становятся устойчивыми в растворах с широким интервалом рН.

Получение полипропиленовых трековых мембран с улучшенными свойствами достигается лишь в том случае, если стадии химического травления при повышенной и пониженной температурах выполняются в указанной последовательности. Изменение порядка стадий не приводит к желаемому результату, так как проведение травления при повышенной температуре на второй стадии вызывает не уменьшение, а увеличение толщины деструктурированного слоя, что влечет за собой ухудшение качества мембран. Вместе с этим, травление при повышенной температуре является необходимой стадией, позволяющей проводить процесс с высокой скоростью и эффективностью. Оптимизация параметров процесса травления для каждой из стадий приводит к следующим результатам. Травление на первой стадии следует проводить при температуре от 60 до 100 °С. Данный интервал температуры характеризуется наибольшей избирательностью травления треков (рис. 5). При температуре ниже 60 и выше 100 °С избирательность травления резко снижается, что приводит к ухудшению структурных характеристик мембран: поры приобретают конусообразную форму.

Оценка скорости и избирательности травления треков для исследованных травящих растворов шестивалентного хрома (табл. 4) приводит к следующим результатам. Уменьшение концентрации серной кислоты и использование хромового ангидрида, позволяя повысить концентрацию шестивалентного хрома в растворе, приводит к увеличению избирательности травления треков. Водный раствор хромового ангидрида с концентрацией реагента 1000 г/л обладает наибольшей избирательностью травления. Достигнутое значение $V_t/V_b = 285$ в слу-

чае ионов ксенона (табл. 4, № 3) обеспечивает формирование цилиндрических каналов диаметром 0.3 мкм, о чем свидетельствует совпадение эффективного диаметра пор и диаметра пор на поверхности мембраны (табл. 2, № 3). Применение травителя данного состава позволяет также использовать для облучения пучки ионов с меньшей атомной массой. Так, избирательность травления треков ионов криптона равна 165 (табл. 4, № 4), что может служить основой для промышленного изготовления полипропиленовых трековых мембран с цилиндрической формой пор диаметром 0.5 мкм и выше.

Исследование влияния содержания хромового ангидрида в травящем растворе на процесс травления треков показывает: зависимость избирательности травления от концентрации реагента характеризуется широким максимумом в об-

Таблица 4. Избирательность травления треков ионов в ПП Т2372 при 80 °С; пленка облучена ионами ксенона (№ 1-3), криптона (№ 4)

№	Состав травящего раствора	Скорость травления неповрежденного материала, нм/мин	Продольная скорость травления треков, мкм/мин	Избирательность травления треков, V_t / V_b
1	Раствор H_2SO_4 с $\rho = 1.44$ г/см ³ + 50 г/л $K_2Cr_2O_7$	2.0	0.085	40
2	Раствор H_2SO_4 с $\rho = 1.30$ г/см ³ + 250 г/л CrO_3	12.0	1.45	120
3	Водный раствор CrO_3 , 1000 г/л	15.0	4.25	285
4	Водный раствор CrO_3 , 1000 г/л	15.0	2.50	165

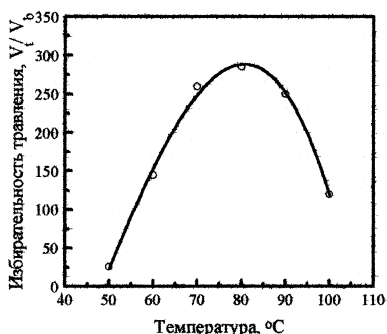


Рис. 5.

Рис. 5. Зависимость избирательности травления треков ионов ксенона в пленке Т2372 от температуры травления в растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л

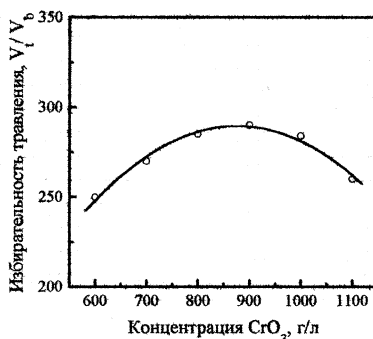


Рис. 6.

Рис. 6. Зависимость избирательности травления треков ионов ксенона в пленке Т2372 от концентрации хромового ангидрида в растворе; температура травления 80 °С

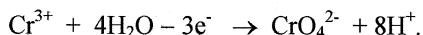
ласти 800-1000 г/л (рис. 6), при использовании для травления треков в ПП водных растворов хромового ангидрида с концентрацией выше 1000 г/л происходит снижение избирательности травления, что обусловлено повышением скорости травления неповрежденного полимера. Экспериментальное определение скоростей травления, оцениваемых из графиков зависимости толщины пленки от времени травления, подтверждает этот вывод. Так, скорость травления полипропилена при температуре 80 °С для водного раствора CrO_3 с концентрацией 1000 г/л равна $1.50 \cdot 10^{-2}$ мкм/мин, для раствора CrO_3 с концентрацией 1100 г/л на 30 % выше – $1.95 \cdot 10^{-2}$ мкм/мин. Тем не менее наличие индукционного периода, в течение которого травления поверхностного слоя ПП-пленки не происходит, позволяет применять в технологическом процессе растворы хромового ангидрида с концентрацией до 1100 г/л. Повышение скорости травления треков при этом приводит к значительному возрастанию избирательности травления. Оценка избирательности травления в этом случае дает следующие результаты: для ионов ксенона $V_i/V_r = 600$, для ионов криптона – 350 (в расчетах использованы средние значения радиальных скоростей, определение которых было проведено из данных электронной микроскопии).

В большинстве случаев травление на первой стадии достаточно вести в течение 2-15 мин. Выбор данного интервала обусловлен следующим. При меньшем времени травления образования сквозных каналов не происходит; большее значение использовать нецелесообразно, так как травление при повышенной температуре в этом случае может привести к образованию окисленного поверхностного слоя значительной толщины. На второй стадии травление необходимо проводить при возможно более низкой температуре. Проведение повторного травления при температуре ниже 10 °С, однако, нерационально, так как при этом значительно увеличивается время травления и весь процесс становится малоэффективным. При температуре выше 40 °С степень термоокислительной деструкции резко возрастает, что приводит к увеличению толщины поверхностного нарушенного слоя. Время травления на второй стадии определяется конечным значением диаметра пор мембраны. Очевидно, травление на данной стадии должно проводиться с достаточной скоростью, так как при малой скорости травления будет преобладать процесс окисления. Использование для травления раствора хромового ангидрида с концентрацией 1100 г/л, по сравнению с раствором концентрации 1000 г/л, позволяя повысить скорость травления пор, приводит к сокращению времени травления. Травление в этом случае, в зависимости от температуры, достаточно вести от 5 до 60 мин.

Сопоставительный анализ полученных результатов приводит к заключению, что из рассмотренных составов травителей для практической реализации в технологическом процессе изготовления трековых мембран на основе полипропилена наиболее перспективным является использование водного раствора

хромового ангидрида с концентрацией от 1000 до 1100 г/л. Скорость травления треков ионов ксенона на первой стадии травления в этом случае составляет $V_t = 4.25$ мкм/мин, избирательность травления $V_t/V_r = 600$ (температура травления 80 °С). Это обеспечивает формирование цилиндрических пор диаметром 0.2 мкм и позволяет значительно сократить время производства мембран для микрофильтрации. Применение травителя данного состава для травления на второй стадии изготовления ППТМ также позволяет проводить процесс с достаточной скоростью и эффективностью. Преимуществами данного однокомпонентного состава травителя, кроме того, являются доступность химического реагента, простота приготовления раствора и контроля его качества, возможность регенерации.

Регенерация травителя заключается в электролитическом анодном окислении [26] образующихся в процессе травления ионов трехвалентного хрома согласно схеме



При полном окислении ионов Cr^{3+} и корректировке травителя по воде, вызванной ее расходом в данном процессе, травитель полностью восстанавливает свою химическую активность. Периодическое проведение процесса регенерации данного травителя (по мере накопления в растворе трехвалентного хрома) позволяет использовать его в течение нескольких лет, в связи с чем снижаются материальные затраты, вызванные расходом реагента – хромового ангидрида. Восстановление травителя достигается за счет введения в применяемый раствор свинцовых анодов и стального катода и пропусканием постоянного тока. Условия проведения процесса: соотношение поверхностей анода и катода 10:1; необходимая анодная плотность тока $i_A = 1-2$ А/дм²; время проработки, в зависимости от концентрации накопившегося в растворе трехвалентного хрома, составляет от 5 до 10 часов.

Найденный нами состав травителя и определение оптимальных условий травления треков в полипропилене, как было отмечено, позволяет создавать микрофильтрационные ППТМ. Для получения ультрафильтрационных мембран с цилиндрической формой пор на уровне 0.1 мкм и ниже избирательность травления следует повышать. Это достигается введением стадии сенсibilизации треков, состоящей в физико-химическом воздействии на полимер, которое приводит к образованию микропустот в треках, способствующих быстрому проникновению травителя при последующем травлении. Использование сенсibilизирующей обработки, приводя к повышению избирательности травления треков, улучшает однородность и форму пор мембран.

Следует заметить, что предложенный нами способ сенсibilизации [27, 28], состоящий в том, что облучение тяжелыми заряженными ионами полипропиленовой пленки проводят при температуре жидкого азота, хотя и ведет к повыше-

нию избирательности травления треков, не позволяет все же создавать полипропиленовые трековые мембраны с цилиндрическими порами на уровне 0.1 мкм. Кроме того, аппаратное оформление и внедрение данного метода в промышленность сопряжено с рядом трудностей. Не позволяет получать ультрафильтрционные мембраны с цилиндрическими порами указанного выше размера и метод сенсибилизации, предложенный в [29], который заключается в термообработке при температуре от 80 до 105 °С на воздухе облученной ускоренными ионами ПП-пленки. Поэтому поиск более эффективных методов сенсибилизации треков в полипропилене является немаловажной задачей на пути создания ППТМ высокого качества.

Для ПЭТФ недавно был предложен принципиально иной метод сенсибилизации треков при помощи воздействия растворителем [30], заключающийся, по мнению авторов, в том, что микропустоты в треках образуются в результате происходящей индуцированной растворителем кристаллизации [31, 32]. Данный метод достаточно эффективен и позволяет не только значительно повысить избирательность травления треков тяжелых ионов в ПЭТФ, но и использовать для получения трековых мембран пучки ускоренных ионов с малыми атомными номерами. В этой связи представляется, что наиболее перспективным направлением поиска метода сенсибилизации треков в полипропилене следует считать поиск растворителей, воздействие которых на треки ионов в данном полимере может привести к повышению их травимости. В отличие от мнения авторов работы [30], мы считаем, что увеличение свободного объема в области трека, которое обуславливает повышение его травимости, происходит в основном за счет удаления продуктов радиолиза, образующихся в результате радиационно-химических процессов при воздействии ускоренных ионов на полимер [33, 34]. Принимая данный механизм сенсибилизации и распространяя его на другие полимеры, естественно предположить, что для каждого из исследуемых полимеров сенсибилизирующим будет являться такой растворитель, который достаточно хорошо растворяет продукты радиолиза в зоне трека. В данной работе мы предприняли попытку поиска органических растворителей, приводящих к сенсибилизации треков ионов в полипропилене, а также определения оптимальных условий проведения процесса сенсибилизации. Для проведения экспериментов был выбран ряд растворителей, относящихся к различным классам органических соединений (алифатические углеводороды и их смеси, хлорпроизводные алифатических углеводородов, ароматические и гидроароматические углеводороды, спирты, кетоны), растворяющих низкомолекулярные гомологи полипропилена. Методика изготовления ППТМ с применением метода сенсибилизации растворителем [35] состояла в следующем. Облученные ускоренными ионами ПП-пленки обрабатывали в течение определенного времени в растворителе. Температуру обработки варьировали. После выдержки в растворителе образцы высушивали на воздухе и подвергали травлению. Можно видеть (табл. 5), что у

Таблица 5. Данные о травлении полипропиленовых пленок "Torayfan", обработанных растворителями при температуре 20 °С

Марка полипропилена	Растворитель, применяемый для обработки	Время обработки в растворе, мин	Время травления при T=80 °С, мин	Толщина мембраны, мкм	Газопроницаемость при $\Delta P = 2 \cdot 10^4$ Па, мл/мин	Эффективный диаметр пор, мкм
T2372	Контрольный образец	–	10	9.9	0	Сквозных пор нет
	Бензин	5	10	9.7	52.0	0.160
	Гептан	5	10	9.7	56.0	0.165
	м-Ксилол	5	10	9.7	60.0	0.170
	Четыреххлористый углерод	5	10	9.7	54.0	0.160
T2400	Контрольный образец	–	20	9.8	2.0	0.095
	Уайт-спирит	10	20	9.6	58.0	0.335
	Керосин	10	20	9.5	64.0	0.340
	Бензин	10	20	9.6	60.0	0.335
	Тетралин	10	20	9.5	65.0	0.340

Примечание. Травление ПП марки T2372 (плотность пор 10^8 см^{-2}) производилось в растворе серной кислоты с $\rho = 1.303 \text{ г/см}^3$, содержащем 250 г/л хромового ангидрида, марки T2400 (плотность пор 10^7 см^{-2}) – в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л

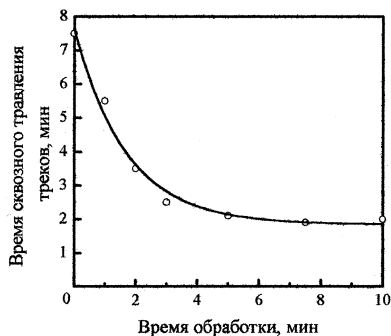


Рис. 7.

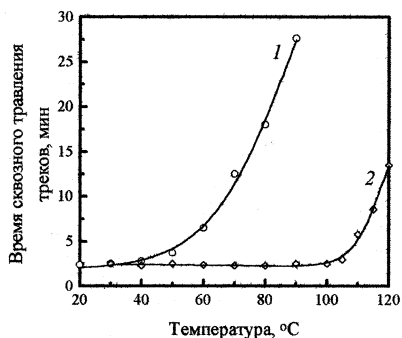


Рис. 8.

Рис. 7. Зависимость времени сквозного травления трек ионов ксенона в ПП-пленке T2400 от длительности обработки в бензине при температуре 20 °С; температура травления 80 °С

Рис. 8. Зависимость времени сквозного травления трек ионов ксенона при 70 °С в ПП-пленке T2400, сенсibilизированной в бензине, от температуры термообработки при проведении данной стадии в один этап (1) и два этапа (2); время термообработки для каждого этапа 15 мин

мембран, изготовленных с применением данной методики, наблюдается увеличение проницаемости по сравнению с не обработанным в растворителе образцом. Это позволяет сделать вывод о повышении травимости трекгов. То есть обработка облученных тяжелыми ионами пленок полипропилена в выбранных растворителях приводит к сенсбилизации трекгов, что, по-видимому, подтверждает предположение об увеличении свободного объема в области трекгов за счет удаления продуктов деструкции макромолекул полимера, образующихся при радиоллизе.

Используемые органические растворители, хотя и различаются по физико-химическим и термодинамическим свойствам (параметр растворимости отличается более чем вдвое), весьма эффективны, они растворяют низкомолекулярные фракции полипропилена при низких температурах. Поэтому эффект сенсбилизации проявляется уже при комнатной температуре за довольно короткое время обработки. Причем все растворители приводят к одной и той же величине эффекта сенсбилизации, так как эффективный диаметр пор мембран для каждого типа полипропилена примерно одинаков. Повышение температуры, как показывают экспериментальные данные, не вызывает увеличения сенсбилизующего эффекта: дальнейшего уменьшения времени сквозного травления трекгов не наблюдается.

На рис. 7 приведены данные о влиянии времени обработки в бензине при комнатной температуре (аналогичные результаты наблюдаются для всех исследованных растворителей) на скорость травления трекгов ионов ксенона в полипропилене, позволяющие установить его оптимальное значение: 3-5 мин. Выбор данного интервала объясняется следующим. За меньшее время обработки сенсбилизация малоэффективна, использование же большего значения не является целесообразным, поскольку это не приводит к увеличению сенсбилизующего эффекта. Кроме того, длительная обработка полипропиленовых пленок в органических растворителях может привести к их значительному набуханию или даже частичному растворению. Таким образом, оптимальный режим химической сенсбилизации, приводящий к повышению травимости трекгов в полипропиленовых пленках, облученных ускоренными тяжелыми ионами, заключается в обработке органическими соединениями, растворяющими низкомолекулярные гомологи полипропилена, при комнатной температуре в течение 3-5 мин.

Характерно, что после обработки растворителями возрастает скорость травления пленок с поверхности (табл. 5). Это обусловлено тем, что применяемые растворители, вызывая набухание полипропилена, приводят к его пластификации. Увеличение скорости травления поверхностного слоя материала снижает избирательность травления трекгов, в результате чего происходит формирование конусных пор. С целью удаления абсорбированного растворителя из матрицы полимера введена стадия термообработки. Проведение термообработки сенсбилизированных в растворителе полипропиленовых пленок, однако, при темпе-

ратуре выше 40 °С, как показывают экспериментальные данные, приводит к регрессии треков: время их сквозного травления увеличивается (рис. 8, кривая 1). Это, по-видимому, связано с тем, что растворитель, не удаленный из зоны трека, при быстрой десорбции, происходящей при высокой температуре, вызывает "залечивание" треков. В результате образующиеся мембраны либо не имеют сквозных пор, либо сформированные поры имеют значительную конусность. Вместе с этим, исследованный диапазон температур от 20 до 40 °С не позволяет полностью удалять растворитель из матрицы полимера, полная десорбция его происходит лишь при более высокой температуре. Для наиболее полного удаления растворителя стадию термообработки нами предложено проводить в два этапа: кратковременной обработкой при температуре не выше 40 °С растворитель удаляется из зоны треков, последующей обработкой при повышенной температуре достигается удаление растворителя из полимерной матрицы. Оптимизация параметров второго этапа стадии термообработки приводит к следующим результатам: обработку сенсibilизированных в растворителе полипропиленовых пленок, облученных тяжелыми ионами, следует проводить при температуре от 85 до 105 °С в течение 10-15 мин. Проведение непродолжительной по времени термообработки при температуре меньшей, чем 85 °С, на данном этапе не приводит к полной десорбции растворителя, проведение же термообработки при температуре выше 105 °С вызывает регрессию треков (рис. 8, кривая 2).

В табл. 6 приведены данные о влиянии сенсibilизации растворителем на избирательность травления треков ионов ксенона в полипропилене. Видно, что сенсibilизация растворителем ведет к повышению избирательности травления в 4-5 раз. Достигнутое значение $V_t/V_r = 600$ для пленки "Torayfan" T2372 при использовании травителя указанного состава позволяет получать полипропиленовые трековые мембраны с цилиндрическими порами диаметром на уровне 0.2 мкм. Для сравнения укажем, что избирательность травления для этой же марки ПП при использовании метода сенсibilизации, рассмотренного в работе [29], вдвое ниже. Повышение избирательности травления до указанного уровня, кроме того, приводит к уменьшению разброса диаметров пор по величине (рис. 9), то есть изготавливаемые согласно данной методике сенсibilизации мембраны обладают более высокой однородной структурой. Применение в качестве травителя водного раствора хромового ангидрида с концентрацией реагента 1000 г/л в разработанном нами методе сенсibilизации приводит к более значительному повышению избирательности травления, величина которой составляет в этом случае около 1000. Это позволяет получать ППТМ с цилиндрическими порами диаметром на уровне 0.1 мкм и менее. Избирательность травления треков ионов ксенона в полипропилене марки T2400 несколько ниже, что, по-видимому, обусловлено его химическими и структурными особенностями. Максимальное значение $V_t/V_r = 165$ в этом случае позволяет получать трековые мембраны с цилиндрическими порами диаметром 0.5 мкм и выше.

Таблица 6. Влияние сенсibilизации растворителем на избирательность травления треков ионов ксенона в полипропилене; температура травления 80 °С

Марка полипропилена	Условия сенсibilизирующей обработки	Время сквозного травления треков	Продольная скорость травления треков, мкм/мин	Радиальная скорость травления треков, нм/мин	Избирательность травления треков, V_t/V_r
T2372*	Контрольный образец	3'30"	1.45	12.0	120
	Бензин (5 мин при 20 °С), термообработка (5 мин при 30°С и 15 мин при 95 °С)	45"	6.60	11.0	600
T2400**	Контрольный образец	3'	1.70	40.0	40
	Бензин (5 мин при 20 °С), термообработка (5 мин при 30°С и 15 мин при 95 °С)	50"	6.10	37.0	165

* Травление образцов ПП марки T2372 производилось в водном растворе серной кислоты ($\rho = 1.30 \text{ г/см}^3$), содержащем 250 г/л хромового ангидрида

** Травление образцов ПП марки T2400 производилось в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л

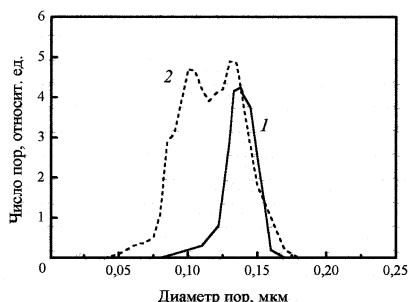
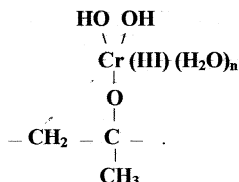


Рис. 9. Кривые распределения пор по величине диаметров сенсibilизированной, $V_t/V_r = 600$ (1) и несенсibilизированной, $V_t/V_r = 40$ (2) ППТМ

Использование в технологическом процессе изготовления ППТМ в качестве травителя растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома, имеет, однако, существенный недостаток, связанный с тем, что травление полипропилена в указанном травителе приводит к хемосорбции соединений хрома на его поверхности [18, 36]. Авторами работы [18] с помощью методов МНПВО ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлена структура образующегося комплексного соединения:



Данное соединение, как показано в [36], представляет собой стабильную систему, оно прочно связано химическими связями с полимерной поверхностью и не удаляется при промывке водой. В результате полимер оказывается загрязненным примесью хрома. Исследование кинетики образования адсорбционного хромсодержащего слоя на поверхности ППТМ (рис. 10) показывает наличие максимума, обусловленного существованием индукционного периода, в течение которого травления поверхности пленок не происходит. Количество хрома в ПП-пленках на этой стадии процесса растет со временем, достигая максимального значения примерно через 20 мин после начала травления. По окончании индукционного периода в результате возникновения конкурирующего процесса травления поверхностного слоя наблюдается уменьшение концентрации хрома. Содержание хрома в поверхностном слое ППТМ при этом существенно зависит от типа используемой пленки и температуры травления. Анализ экспериментальных данных приводит к следующим выводам. Для пленки T2400 характерны более низкие значения концентрации хрома по сравнению с пленкой T2372. Это обусловлено более высокой скоростью травления ПП данной марки и более коротким индукционным периодом травления. Последнее связано с меньшим содержанием антиоксиданта. При понижении температуры травления содержание хрома в поверхностном слое мембран убывает (рис. 11).

Наличие примеси хрома на поверхности ППТМ является помехой при их использовании. Как показывают экспериментальные данные, при фильтрации агрессивных жидкостей (концентрированных растворов минеральных кислот и гидроксидов щелочных металлов), способных разрушать сорбированные соединения хрома, происходит загрязнение фильтратов, что является недопустимым для реактивов, применяемых в электронной промышленности, ввиду возможности легирования полупроводников. Примесь хрома, кроме того, ускоряет процессы окислительной деструкции макромолекул полимера [37], что значительно сокращает срок эксплуатации мембран. Воздействием восстановителей (сульфат двухвалентного железа, бисульфит натрия) на ППТМ, как показывает эксперимент, достигается лишь незначительное уменьшение количества сорбированного хрома на поверхности мембран. С целью удаления хромсодержащего слоя на поверхности полипропилена в [18] применена обработка в концентрированных растворах минеральных кислот. Разрушение комплексного соединения в этом случае достигается в процессе гетерогенной реакции окисления хрома (III) до хрома (VI). Использование данного метода для очистки поверхности полипропиленовых ТМ позволило снизить их загрязненность примесью хрома в три раза (табл. 7, № 2). Однако применение минеральных кислот, таких как серная или азотная, представляющих собой сильные окислители, приводит к деструкции макромолекул полимера, вследствие чего механическая прочность мембран, как можно видеть, снижается. Попытки разрушения адсорбированного хромсодержащего слоя с помощью использованного нами окислителя пероксида водо-

рода [38], хотя и приводят к более существенной очистке полимерной матрицы от примеси хрома, также вызывают снижение механической прочности мембран (табл. 7, № 3). Очевидно, что с целью сохранения качества полипропиленовых трековых мембран для удаления соединений хрома следует использовать реагент, не вызывающий окисления полипропилена. В этой связи перспективным оказалось применение растворов гидроксидов щелочных металлов [39], при воздействии которых на ППТМ разрушение хромосодержащих соединений достигается в результате гидролитической реакции. Удаление соединений хрома с поверхности мембран происходит при последующей промывке водой. Данный метод, практически не вызывая уменьшения прочности полипропиленовых трековых мембран, существенно снижает в них содержание хрома (табл. 7, № 4).

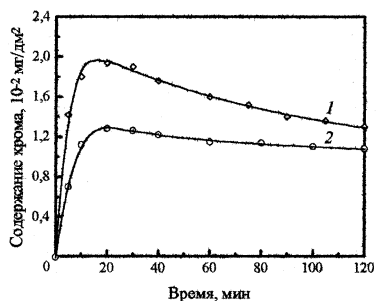


Рис. 10.

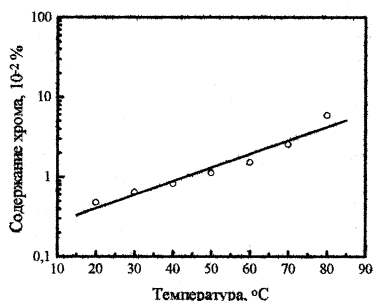


Рис. 11.

Рис. 10. Изменение содержания хрома на поверхности мембраны в процессе травления ПП-пленки "Torayfan" T2372 (1) и T2400 (2), облученной ионами ксенона (плотность пор 10^8 см^{-2}) при 80°C в растворе хромового ангидрида с концентрацией 850 г/л

Рис. 11. Зависимость содержания хрома в поверхностном слое ППТМ от температуры травления при травлении ПП-пленки "Torayfan" T2372 (плотность пор 10^8 см^{-2}) в растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л; время травления 15 мин

Таблица 7. Очистка полипропиленовых трековых мембран с диаметром пор 0.3 мкм от примеси хрома

№	Реагент, мас. %	Условия обработки		Содержание хрома, %	Давление разрушения, 10^5 Па
		температура, $^\circ\text{C}$	время, мин		
1	Контрольная мембрана	—	—	0.084 ± 0.008	2.95
2	HNO_3 , 50%	70	30	0.028 ± 0.003	1.55
3	H_2O_2 , 3%	80	30	0.012 ± 0.002	1.25
4	NaOH , 5%	60	10	0.007 ± 0.002	2.75
5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 2% KOH	40	20	Не обнаружено	2.85
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 80% + 4% NaOH	50	15	Не обнаружено	2.80
7	Изопропиловый спирт; NaOH , 10%	25	5	Не обнаружено	2.75
		40	10		

Использование водных растворов щелочей, имеющих высокое поверхностное натяжение, не позволяет, однако, производить глубокую очистку поверхности ППТМ с малыми значениями диаметров пор. Так, при обработке мембран с диаметром пор на уровне 0.2-0.4 мкм водным раствором гидроксида натрия поверхность пор не смачивается вследствие гидрофобных свойств ППТМ (значение краевого угла смачивания составляет 115-120°) и удаление соединений хрома происходит лишь с внешней поверхности мембран. Введение в водный раствор щелочи спирта (или использование спиртового раствора щелочи) снижает поверхностное натяжение применяемых растворов, что способствует проникновению гидролизующего агента (ионов OH^-) в области пор. В результате этого происходит полная очистка матрицы мембраны от примеси хрома (табл. 7, № 5, б). Решение рассматриваемой задачи возможно также при реализации описываемой стадии путем последовательной обработки в спирте и водном растворе гидроксидов щелочных металлов (табл. 7, № 7). Причем изготовление ПП-мембран, не содержащих на своей поверхности сорбированных соединений хрома, возможно только в том случае, если растворы химической обработки следуют в указанной последовательности. Изменение данного порядка используемых растворов не приводит к желаемому результату, так как предшествующая обработка в водном растворе гидроксидов щелочных металлов не вызывает проникновения агента гидролиза в поры матрицы мембраны и полного разрушения соединений хрома не происходит.

Оптимизация параметров процесса очистки ППТМ от примеси хрома приводит к следующим результатам. Обработку мембран следует проводить в спирте, смеси спиртов или водно-спиртовом растворе спирта, содержащем спирт или смесь спиртов в концентрации от 80 до 100 мас.% в течение 2-20 мин при температуре от 20 до 70 °С и (или) водным раствором или водно-спиртовым раствором с концентрацией спирта от 80 до 100 мас.%, содержащим гидроксид щелочного металла в концентрации от 0.5 до 20 мас.% в течение 5-30 мин при температуре от 40 до 70 °С. Выбранные интервалы времени, температуры и концентрации компонентов растворов, применяемых для химической обработки, определяются следующими факторами. В большинстве случаев обработку в растворе спиртов или их смесей с водой необходимо вести в течение 2-20 мин. При меньшем времени обработки растворитель не успевает проникнуть в матрицу полимера вдоль пор, использование же времени большего, чем указано в диапазоне, нецелесообразно, так как не приводит к дальнейшему росту положительного эффекта. Обработку в растворах, содержащих спирты или их смеси, необходимо проводить при температуре не выше 70 °С, ибо в противном случае происходит чрезмерное набухание матрицы полимера, что приводит к ухудшению качества изготавливаемых мембран. Использование водных растворов, содержащих спирт в концентрации меньшей указанного диапазона, как показывает опыт, не является эффективным.

Необходимое время (5-30 мин) обработки в растворах, содержащих гидроксиды щелочных металлов, определяется требованием достижения наиболее полного разрушения соединений хрома, более продолжительная обработка не является эффективной. Диапазоны температуры и концентрации гидроксидов щелочных металлов в растворе определяются исходя из того, чтобы достигалась наиболее высокая скорость реакции. Более низкие значения указанных параметров даже при продолжительном времени обработки не приводят к достижению поставленной задачи, поскольку скорость реакции гидролиза незначительна. Граница интервала температуры химической обработки 70 °С определена исходя из того, чтобы не снижалось качество изготавливаемых мембран. Более высокие значения данного параметра даже при непродолжительной обработке вызывают деструкцию макромолекул полимера, что приводит к снижению механической прочности мембран. Использование растворов гидроксидов щелочных металлов в концентрации большей указанного диапазона неэффективно.

Предлагаемая технологическая схема травления треков высокоэнергетических ионов в полипропилене, таким образом, включает следующие стадии:

- 1) сенсбилизация латентных треков путем воздействия растворителем;
- 2) термообработка в два этапа: при температуре от 20 до 40 °С, затем при температуре от 85 до 105 °С;
- 3) травление треков в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000-1100 г/л при температуре от 60 до 100 °С до образования сквозных каналов малого размера;
- 4) травление в водном растворе хромового ангидрида указанной выше концентрации при температуре от 10 до 40 °С до создания пор заданного диаметра;
- 5) промывка в дистиллированной воде;
- 6) разрушение обработкой в щелочных растворах (водных или водно-спиртовых) адсорбированных на поверхности мембран хромсодержащих соединений.

По окончании химической обработки мембраны подвергают промывке в дистиллированной воде и сушке в токе теплого воздуха. В разработанном методе, в отличие от традиционного, процесс травления состоит из двух стадий, что позволяет улучшить ряд важных характеристик мембран: повысить их термостойкость и устойчивость к окислению. Проведение травления при пониженной температуре на второй стадии процесса химического травления, кроме того, позволяет понизить загрязненность поверхности мембран примесью хрома. Применение метода сенсбилизации растворителем приводит к повышению однородности размеров пор по величине, что обеспечивает более высокую селективность разделения. Повышению качества полипропиленовых трековых мембран способствует также введение дополнительной стадии удаления адсорбированных соединений хрома. В настоящее время в Лаборатории ядерных реакций Объеди-

ненного института ядерных исследований налажен полупромышленный выпуск полипропиленовых трековых мембран. Характеристики и свойства изготавливаемых мембран приведены в табл. 8.

На рис. 12 представлены микрофотографии поверхности и скола полипропиленовой трековой мембраны с диаметром пор 0,2 мкм. Можно видеть: ППТМ имеют ровную и гладкую поверхность. Это определяет их преимущество перед трековыми мембранами из полиэтилентерефталата, для которых характерно наличие большого количества поверхностных дефектов. Из основных преимуществ полипропиленовых трековых мембран также следует отметить следующие. Полипропиленовые мембраны являются биологически пассивными, им

а *б*
Рис. 12. Электронные микрофотографии поверхности (*а*) и скола (*б*) полипропиленовой трековой мембраны с диаметром пор 0,2 мкм, полученной химическим травлением облученной ионами ксенона ПП-пленки Т2372

Таблица 8. Параметры и свойства полипропиленовых трековых мембран

Параметр	Величина
Толщина мембраны, мкм	10,0
Размер мембраны	В виде дисков стандартного размера
Диаметр пор, мкм	0,1 – 3,0
Плотность пор, см ²	10 ⁶ – 2·10 ⁸
Пористость, %	8 – 10
Максимальная рабочая температура, °С	140
Краевой угол смачивания, град	115 – 120
Способ стерилизации	В атмосфере водяного пара в течение 2 ч при 120 °С
Рабочий диапазон рН	0 – 14
Химическая стойкость	Устойчивы в концентрированных растворах минеральных кислот и гидроксидов щелочных металлов, в растворах органических растворителей

свойственна малая зольность. Высокая химическая устойчивость ППТМ в концентрированных растворах минеральных кислот делает возможным использование их для микрофильтрационной очистки сред, применяемых в технологии изготовления изделий электронной промышленности. Возможность стерилизации делает их пригодными для использования в медицине.

Как уже было отмечено, получаемые согласно разработанной методике ППТМ характеризуются гидрофобными свойствами. Это сдерживает их использование в процессах микро- и ультрафильтрации водных растворов. Сказанное делает актуальным проведение работ по модификации мембран с целью гидрофилизации их поверхности. Нами исследован процесс модификации полипропиленовых трековых мембран в плазме неполимеризирующихся газов. В качестве плазмообразующего газа использован азот и воздух. Выбор плазмохимического метода обусловлен тем, что он является наиболее удобным для практической реализации процесса модификации. Характеристики мембран, образующихся при воздействии плазмы исследуемых газов на ППТМ, приведены в табл. 9. Можно видеть, что для всех обработанных в плазме образцов ППТМ при выбранных параметрах разряда наблюдается уменьшение их толщины и увеличение эффективного диаметра пор. Это свидетельствует о том, что при воздействии плазмы происходит травление как внешней поверхности мембран, так и поверхностного слоя (стенок) пор. Изменение состава плазмообразующего газа влияет на скорость травления. Так, замена азота на воздух повышает скорость травления: эффективный диаметр пор мембран, получаемых травлением в плазме воздуха, на 15-20% выше диаметра пор аналогичных мембран, образуемых в плазме азота. Введение кислорода в состав плазмообразующего газа, таким образом, повышает активность плазмы. Скорость травления, оцененная из графика зависимости эффективного диаметра пор от времени травления, в плазме воздуха равна $2.5 \cdot 10^{-2}$ мкм/мин, в плазме азота примерно в три раза ниже – $9.6 \cdot 10^{-3}$ мкм/мин (измерения проведены при давлении газа в вакуумной камере 22.5 Па и мощности разряда 250 Вт). Повышение параметров разряда вызывает увеличение скорости травления пор в плазме. Так, при давлении газа в вакуумной камере 22.5 Па и мощности разряда 400 Вт скорость травления пор в плазме азота равна $1.5 \cdot 10^{-2}$ мкм/мин, в плазме воздуха – $3.4 \cdot 10^{-2}$ мкм/мин.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при воздействии плазмы ВЧ-разряда в исследуемых газах происходит модификация структуры мембран – форма их пор изменяется. Так, для мембраны № 2 (табл. 9) средний диаметр пор остается на исходном уровне, то есть травление в порах этой мембраны произошло на глубине, не превышающей половину их длины. Часть канала пор в этом случае имеет исходные размер и форму, а часть, как показывают данные электронно-микроскопического изучения сколов мембран и изучение формы пор методом металлических реплик, представляет собой конус с основанием на стороне, подвергнутой обработке в плазме. Увеличение времени травления в

плазме азота (табл. 9, № 3) или использование более активной плазмы воздуха (табл. 9, № 4) приводит к росту среднего диаметра пор. Очевидно, травление произошло на глубине, превышающей половину длины пор; часть слоя этих мембран все же остается не затронутой в процессе травления, так как средний диаметр их пор меньше диаметра пор на поверхности исходной мембраны. Для мембраны № 5 имеем: средний диаметр ее пор выше диаметра пор на поверхности не обработанной в плазме мембраны. Это свидетельствует о том, что травление произошло вдоль всего канала пор. Несовпадение эффективного и среднего диаметров пор в этом случае указывает на формирование каналов с формой в виде усеченного конуса. Обработка трековых мембран в плазме неполимеризующихся газов, таким образом, приводит к образованию асимметричных мембран. Аналогичные результаты были получены нами при исследовании процесса воздействия плазмы неполимеризующихся газов на полиэтилентерефталатные трековые мембраны [13, 40]. Асимметричные трековые мембраны с

Таблица 9. Изменение характеристик ППТМ с эффективным диаметром пор 0.185 мкм (диаметр пор на поверхности мембраны составляет 0.2 мкм) в процессе обработки в плазме; параметры разряда: $P_{\text{газ}} = 13.5 \text{ Па}$, $W = 400 \text{ Вт}$

№	Плазмо-образующий газ	Время обработки в плазме, мин	Толщина, мкм	Диаметр пор, мкм		Пористость, %	Краевой угол смачивания, град	Водопроницаемость, $\Delta P = 4.5 \cdot 10^4 \text{ Па}$, мл/мин·см ²
				эффективный	средний (MFP)			
1	—	—	10.0	0.185	0.175	4.8	120	0
2	Азот	1	9.9	0.220	0.175	6.8	60	1.6 ± 0.2
3	Азот	5	9.9	0.240	0.195	8.1	55	2.0 ± 0.2
4	Воздух	1	9.9	0.245	0.190	8.5	65	2.5 ± 0.3
5	Воздух	5	9.8	0.285	0.245	11.4	60	4.6 ± 0.4

а

б

Рис. 13. Электронные микрофотографии поверхностей исходной ППТМ с диаметром пор 0.185 мкм (а) и модифицированной в плазме воздуха (б) при давлении газа в вакуумной камере 13.5 Па и мощности разряда 400 Вт; длительность воздействия плазмы 1 мин

различными характеристиками могут быть получены как варьированием параметров разряда (давления плазмообразующего газа и мощности разряда), так и изменением времени обработки при определенных параметрах разряда. Использование экспериментальных значений скорости травления пор позволяет получать трековые мембраны с заданной конфигурацией пор.

На рис. 13 представлены микрофотографии поверхностей исходной и модифицированной в плазме воздуха ППТМ. Можно видеть, что обработка в плазме неполимеризующихся газов полипропиленовых трековых мембран, так же как и в случае ПЭТФ ТМ, имеет равномерный характер: очертания пор на поверхности модифицированной в плазме мембраны сохраняют свою форму. Измерение распределения пор по размерам подтверждает этот вывод: исходная мембрана и мембрана, обработанная в плазме, характеризуются идентичными порогрармами (рис. 14). Воздействие плазмы неполимеризующихся газов на ППТМ не вызывает эрозии их поверхности. При варьировании параметров разряда мы не наблюдали изменения морфологии поверхностного слоя, что, видимо, обусловлено высокой степенью кристалличности данного полимера. Напротив, при обработке в плазме ПЭТФ трековых мембран наблюдаются значительные морфологические изменения. На первоначально гладкой полимерной поверхности появляются многочисленные кратеры (окисленно-деструктурированные области). Поверхность мембран становится шероховатой. Развитие эрозии в этом случае объясняется тем, что окисление в аморфных и кристаллических областях полиэтилентерефталата, степень кристалличности которого составляет 40%, идет с различной скоростью [41].

Воздействие плазмы (как азота, так и воздуха), кроме того, приводит к повышению смачиваемости поверхности ППТМ: величина краевого угла смачивания существенно уменьшается, что улучшает эксплуатационные характеристики мембран. Например, повышение смачиваемости мембран, связанное в данном случае с образованием полярных гидрофильных групп на полимерной поверхности [42-44], способствует проникновению молекул воды в поры. Так, если контрольная ППТМ, как показывают экспериментальные данные, не проницаема для воды при перепаде давления $4.5 \cdot 10^4$ Па, то обработанные в плазме мембраны оказываются водопроницаемы (табл. 9). Несовпадение значений водопроницаемости для модифицированных мембран обусловлено, главным образом, различием в их эффективном диаметре пор. Использование в качестве плазмообразующего газа воздуха вызывает более значительные изменения в структуре мембран, что существенно увеличивает их производительность при фильтрации.

Следует отметить, что смачиваемость полипропиленовых трековых мембран, достигнутая газоразрядной обработкой, несколько уменьшается при хранении образцов, что обусловлено протеканием релаксационных процессов [45], вызывающих переориентацию функциональных полярных групп в объем поли-

мерной матрицы. Скорость переориентации функциональных поверхностных групп зависит от температуры, при повышении температуры данный процесс значительно ускоряется. Так, после обработки полипропиленовых ТМ при температуре 100 °С в течение двух часов поверхность мембран вновь приобретает ярко выраженные гидрофобные свойства (величина краевого угла смачивания составляет 110-120°). Поверхностный слой при этом, по-видимому, вновь содержит углеводородные сегменты, которые и обуславливают низкую смачиваемость мембран. Из сказанного можно заключить, что обработка в плазме непони-меризующихся газов вызывает увеличение конформационной подвижности сегментов макромолекул поверхностного слоя.

Для практических целей, однако, важно не только то, чтобы величины краевого угла смачивания, характеризующие мембраны непосредственно после обработки в плазме, были минимальными, но и то, чтобы эти величины мало изменялись в зависимости от времени хранения. Для достижения поставленной задачи нами применена обработка в растворах полимеров, в частности в 2 % вод-

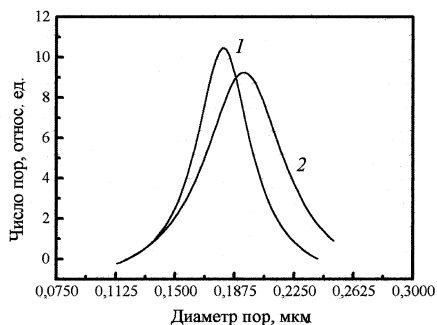


Рис. 14. Кривые распределения пор по величине их диаметров исходной ПП ТМ (1) и модифицированной в плазме воздуха (2) при мощности разряда 400 Вт и давлении газа в вакуумной камере 13.5 Па; длительность воздействия плазмы 1 мин

Таблица 10. Изменение механической прочности и устойчивости к окислению полипропиленовых трековых мембран в процессе воздействия плазмы азота; параметры разряда: $P_{\text{газ}} = 22.5 \text{ Па}$, $W = 250 \text{ Вт}$

№	Время обработки в плазме, мин	Эффективный диаметр пор, мкм	Разрушающее давление, 10^3 Па	Содержание антиоксиданта в ППТМ, %	Время до полного разрушения мембраны при 140 °С, ч
1	—	0.185	2.95	0.44 ± 0.04	48
2	1	0.205	2.75	0.42 ± 0.04	42
3	2	0.215	2.60	0.36 ± 0.04	36
4	3	0.225	2.45	0.32 ± 0.04	28
5	5	0.245	1.90	0.26 ± 0.03	16
6	10	0.290	0.65	0.08 ± 0.02	4

ном растворе поливинилпирролидона. Как показывают экспериментальные данные, поверхность мембран в этом случае остается гидрофильной в течение длительного срока, повышение температуры не вызывает процесса гидрофобизации. Обработка модифицированных в плазме мембран в растворах полимеров, таким образом, вызывает снижение конформационной подвижности сегментов макромолекул.

Увеличение эффективного диаметра пор ПП трековых мембран при обработке в плазме, приводя к повышению объемной пористости, вызывает снижение их механической прочности. Значения разрушающего давления для мембран, модифицированных в плазме, несколько ниже таковых для немодифицированных мембран той же пористости. Подобный эффект объясняется наличием поверхностного нарушенного слоя (содержащего макромолекулы с низким молекулярным весом), образующегося в процессе плазменной обработки [40, 43]. Кроме того, длительное воздействие плазмы на ППТМ (более 5 мин), вызывая значительное расходование антиоксиданта, снижает устойчивость мембран к окислению (табл. 10, № 5-6). Это следует учитывать при проведении обработки в плазме. Вопрос выбора режимов травления ППТМ в плазме ВЧ-разряда, таким образом, имеет два аспекта. С одной стороны, он связан с установлением параметров разряда, при которых изменения в поверхностном слое и структуре пор мембран приводили бы к требуемому повышению их удельной производительности. С другой стороны, необходимо выбирать параметры разряда, при которых в процессе травления не происходило бы значительного снижения механической прочности мембран и их устойчивости к окислению. Выбор оптимальных режимов обработки (табл. 10, № 2-4) позволяет получать химически устойчивые модифицированные ППТМ, что делает возможным использование их в микрофильтрационных процессах по очистке водных химически агрессивных сред. При использовании мембран подобного типа, однако, следует учитывать, что они имеют одну рабочую сторону (подвергнутую воздействию плазмы).

Заключение

Разработана новая технология получения химически стойких трековых мембран на основе полипропилена, включающая в себя следующие основные стадии: сенсбилизацию треков воздействием растворителей в облученных высокоэнергетичными тяжелыми ионами ПП-пленках и избирательное химическое травление треков ионов. Изучен процесс химического травления треков тяжелых ионов в полипропилене растворами различного состава. Установлено, что наиболее эффективным для травления треков в полипропилене является обработка в растворах, содержащих соединения шестивалентного хрома. Предложен оптимальный состав травителя: водный раствор хромового ангидрида с концентрацией 1000-1100 г/л, позволяющий производить травление с высокой скоростью и избирательностью. Разработан новый метод химического травления треков тя-

желых ионов в полипропилене, включающий две стадии: травление при повышенной температуре от 60 до 100 °С для создания сквозных каналов с возможно меньшим диаметром и последующее травление при пониженной температуре от 10 до 40 °С до получения пор заданного размера. Показано, что применение разработанного метода травления позволяет повысить теплостойкость и устойчивость к окислению изготавливаемых полипропиленовых трековых мембран.

Показано, что воздействие ряда органических соединений, растворяющих низкомолекулярные гомологи полипропилена, приводит к сенсбилизации треков тяжелых ионов в данном полимере. Установлено, что последующей необходимой стадией процесса сенсбилизации является термообработка, применяемая с целью удаления абсорбированного растворителя. В качестве оптимальных условий проведения процесса сенсбилизации предложены следующие режимы: обработка в органических растворителях при комнатной температуре в течение 3-5 мин и термообработка, проводимая в два этапа: обработка при температуре от 20 до 40 °С для удаления растворителя из зоны треков и последующая обработка при температуре от 85 до 105 °С до полного удаления растворителя из матрицы полимера. Показано, что использование разработанного метода сенсбилизации приводит к значительному повышению избирательности травления треков тяжелых ионов в полипропилене, что позволяет получать микро- и ультрафильтрационные ППТМ.

Показано, что в целях улучшения качества ППТМ в технологический процесс их получения необходимо ввести стадию удаления адсорбированных в процессе травления на поверхности мембран хромсодержащих соединений. С целью разрушения адсорбционного хромсодержащего слоя предложена химическая обработка в растворах, содержащих спирт (или смесь спиртов) в концентрации от 80 до 100 мас.% при температуре от 20 до 70 °С, и (или) водно-спиртовых растворах с указанной выше концентрацией спирта (или смеси спиртов), содержащих гидроксид щелочного металла от 0.5 до 20 мас.% при температуре от 40 до 70 °С. Показано, что использование разработанного метода разрушения адсорбционного хромсодержащего слоя, практически не вызывая уменьшения механической прочности мембран, приводит к полной очистке матрицы ППТМ от примеси хрома.

Разработан метод модификации структуры и поверхности полипропиленовых трековых мембран в плазме неполимеризующихся газов, позволяющий получать гидрофильные асимметричные трековые мембраны с повышенной пористостью. Использование мембран подобного типа приводит к значительному повышению производительности процессов фильтрации.

Авторы благодарят О.Л. Ореловича за помощь в проведении электронно-микроскопических измерений и сотрудников МАТИ-РГТУ им. К.Э. Циолковского В.В. Слепцова и В.М. Елинсон за помощь в проведении экспериментов по обработке образцов мембран в плазме.

Литература

1. Брок Т. Мембранная фильтрация. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 462 с.
2. Catalog Lab. 50. Nuclepore Corporation. Pleasanton. 1980. P. 1-88.
3. Флеров Г.Н. // Вестн. АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
4. Апель П.Ю., Кравец Л.И., Кузнецов В.И., Дидык А.Ю. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 4. С. 327.
5. Апель П.Ю., Третьякова С.П. // Приборы и техника эксперимента. 1980. № 3. С. 58.
6. Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н. // Препринт ОИЯИ № Р18-98-366. Дубна, 1998. 14 с.
7. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. ИК-спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 300 с.
8. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения М.: Мир, 1970. 266 с.
9. Овчинников В.В., Селезнев В.Д. // Измерит. техника. 1989. № 3. С. 12.
10. Путилова И.Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М.: Мир, 1958. 280 с.
11. Grassie N., Scott G. // Polymer Degradation and Stabilisation. Cambridge University Press, 1985. 446 p.
12. Григоров О.Н., Козьмина З.П., Маркович А.В., Фридрихсберг Д.А. Электрокинетические свойства капиллярных систем. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1956. 246 с.
13. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V. // Nucl. Instrum. and Meth. 1998. V. 142B. P. 43.
14. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. 168 с.
15. Полипропилен. Под ред. Пилиповского В.И., Ярцева И.К. Л.: Химия, 1967. 364 с.
16. Brewis D.M., Briggs D. // Polymer. 1981. V. 22. № 1. P. 7.
17. Briggs D., Brewis D. M., Konieczko M.B. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. № 5. P. 1270.
18. Briggs D., Brewis D. M., Comyn J., Dahm R.H., Grenn M.A., Konieczko M.B. // Surf. Interface Anal. 1980. V. 2. № 3. P. 107.
19. Olley R.H., Hodge A.M., Bassett D.C. // J. Polymer Sci.: Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. P. 627.
20. Rybnikar F. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 1949.
21. Besson H., Monnin M., Sanzelle S. // Compt. Rend. 1967. V. 264B. № 6. P. 175.
22. Апель П.Ю., Ширкова В.В., Соболева Т.И., Кузнецов В.И., Шестаков В.Д. // Высокочистые вещества. 1990. № 2. С. 105.
23. Апель П.Ю., Кузнецов В.И., Шестаков В.Д. // Сборн. докл. 2-й конференции ассоциации инженеров по контролю микрозагрязнений. Суздаль, 12-16 окт., 1992.
24. Апель П.Ю., Березкин В.В., Васильев А.Б., Виленский А.И., Кузнецов В.И.,

- Мчедlishvili B.B., Орелович О.Л., Загорский Д.Л.* // Коллоидн. журн. 1992. Т. 54. № 4. С. 220.
25. *Апель П.Ю., Кравец Л.И., Оганесян Ю.Ц.* Способ изготовления полипропиленовых трековых мембран. // Патент РФ № 2056151. Б.И. № 8. 1996.
 26. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1965. 509 с.
 27. *Apel P.Yu., Didyk A.Yu., Kravets L.I., Kuznetsov V.I., Fursov B.I.* // Nucl. Tracks Radiat. Meas. 1993. V. 22. P. 93.
 28. *Apel P.Yu., Didyk A.Yu., Fursov B.I., Kravets L.I., Nesterov V.G., Zhdanov G.S.* // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. 1995. V. 105B. P. 91.
 29. *Апель П.Ю.* // Приборы и техника эксперимента. 1994. № 6. С. 80.
 30. *Luck H.B., Matthes H., Gemende B., Heinrich B., Pfestorf W., Seidel W., Turuc S.* // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. 1990. V. 50B. P. 395.
 31. *Desai A.B., Wilkes G.L.* // J. Polymer Sci.: Polymer Symp. 1974. V. 46. P. 291.
 32. *Jameel H., Walldman J., Rebenfeld L.* // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 6. P. 1795.
 33. *Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Кравец Л.И., Кузнецов В.И., Орелович О.Л.* // Препринт ОИЯИ № P12-84-773. Дубна, 1984. 11 с.
 34. *Апель П.Ю., Кравец Л.И., Кузнецов В.И., Дидык А.Ю.* // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. С. 327.
 35. *Апель П.Ю., Кравец Л.И.* Способ изготовления полипропиленовых трековых мембран. // Патент РФ № 2056150. Б.И. № 8. 1996.
 36. *Petrov V. Chr., Baewa S.B.* // Galvanotechnik. 1972. V. 63. № 1. S. 19.
 37. *Chien J., Kiang J.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 2. P.280.
 38. *Кравец Л.И., Апель П.Ю., Алтынов А.В.* Способ получения микрофильтрационной мембраны. // Патент РФ № 2039587. Б.И. № 20. 1995.
 39. *Апель П.Ю., Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Оганесян Ю.Ц.* Способ изготовления полипропиленовых трековых мембран. // Патент РФ № 2062642. Б.И. № 18. 1996.
 40. *Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Слепцов В.В., Симакина Н.В., Орелович О.Л.* // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 4. С. 286.
 41. *Чалых А.Е., Петрова И.И., Василенко Ж.Г., Герасимов В.И., Брусенцова В.Г.* // Высокомолек. Соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1289.
 42. *Dmitriev S.N., Kravets L.I., Simakina N.V., Sleptsov V.V.* // Nucl. Tracks Radiat. Meas. 1995. V. 25. № 1-4. P. 723.
 43. *Виленский А.И., Березкин В.В., Мчедlishvili B.B.* // Коллоидн. журн. 1991. Т. 53. № 1. С. 117.
 44. *Гильман А.Б., Ршнина Л.А., Визен Е.И., Шибряева Л.С., Сосновская Л.Н., Потанов В.К.* // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 5. С. 393.
 45. *Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С.* Структура и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. 190 с.

Рукопись поступила в издательский отдел
24 мая 2000 года.

Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Апель П.Ю.

P18-2000-114

Полипропиленовые трековые мембраны для микро- и ультрафильтрации химически агрессивных сред

Разработана технология изготовления трековых мембран на основе химически стойкого полимера — полипропилена. Проведено исследование всех этапов формирования полипропиленовых трековых мембран: изучены основные закономерности процесса химического травления облученного ускоренными ионами полипропилена, подобран наиболее эффективный состав травителя для избирательного травления треков тяжелых ионов, проведена оптимизация параметров травления. Разработан метод сенсбилизации латентных треков в полипропилене воздействием растворителей, с помощью которого достигается значительное повышение избирательности травления. Разработан способ разрушения адсорбционного хромосодержащего слоя на поверхности полипропиленовых трековых мембран, образуемого в процессе травления. Получены опытные образцы мембран для микро- и ультрафильтрации и изучены их свойства при эксплуатации в химически агрессивных средах. С целью модификации свойств мембран применен плазмохимический метод.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2000

Перевод авторов

Kravets L.I., Dmitriev S.N., Apel P.Yu.

P18-2000-114

Polypropylene Track Membranes for Mikro and Ultrafiltration of Chemically Aggressive Agents

A production process for track membranes on the basis of chemically resistant polymer — polypropylene has been developed. Research in all stages of the formation of the polypropylene track membranes has been conducted: the main principles of the process of chemical etching of polypropylene irradiated with accelerated ions have been investigated, the most effective structure of the etchant for a selective etching of the heavy ion tracks has been selected, the parameters of etching have been optimized. A method for sensibilization of latent tracks in polypropylene by effect of solvents has been developed. It helps to reach a significant increase in etching selectivity. A method for destruction of an adsorbed chromocontaining layer on the surface of polypropylene track membranes formed during etching has been elaborated. Experimental samples of the membranes for micro and ultrafiltration have been obtained and their properties have been studied in course of their exploitation in chemically aggressive agents. For the purpose of updating the properties of the membranes, a plasma-chemical method was applied.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2000

Редактор Е.В.Калинникова. Макет Н.А.Киселевой

Подписано в печать 14.06.2000

Формат 60 × 90/16. Офсетная печать. Уч.-изд. листов 2,49

Тираж 270. Заказ 52074. Цена 2 р. 99 к.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
Дубна Московской области