

УДК 541.64:532.72

ПОЛИИМИДНЫЕ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ УЛЬТРА- И МИКРОФИЛЬТРАЦИИ¹

© 1994 г. А. И. Виленский*, В. А. Олейников*, Н. Г. Марков**,
Б. В. Мчедлишвили*, Э. П. Донцова**

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук
117333 Москва, Ленинский пр., 59

**Научно-производственное объединение "Пластик"
121059 Москва, Бережковская наб., 20

Поступила в редакцию 28.06.93 г.

Разработана новая технология изготовления трековых мембран из термо- и радиационностойкого материала – полиимида. Проведены исследования всех этапов формирования пор: изучено воздействие на полиимид высокоэнергетичных ионов (с энергией выше 0.3 МэВ/нуклон), показано, что в результате облучения происходит разрушение имидных циклов с образованием амидных групп и межмолекулярных сшивок; исследованы процессы травления пор и их структура. Найден новый, доступный и экологически чистый травитель (концентрированная перекись водорода), обладающий высокой избирательностью и по скорости травления треков в полиимиде не уступающий известным реагентам. Реализованы мембраны для ультрафильтрации (диаметры пор до 0.05 мкм) и микрофильтрации (поры 0.05 - 2.0 мкм).

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из наиболее широко распространенных технологических процессов разделения сложных смесей является мембранная фильтрация [1]. Среди материалов, используемых в этом процессе, важное место занимают трековые мембраны (ТМ) (ядерные фильтры), изготавливаемые путем облучения полимерных пленок пучком высокоэнергетичных ионов с последующим выявлением и развитием треков этих частиц до получения сквозных пор [2, 3]. Особенности ТМ, отличающими их от традиционных сетчатых мембран, являются высокая селективность по отношению к коллоидным частицам, определяемая высокой однородностью размеров и формы пор ТМ, их малая адгезионная способность, позволяющая регенерировать фильтрационные элементы, созданные на основе ТМ, инертность по отношению к большому количеству соединений, включая биологические объекты.

К настоящему времени освоен выпуск ТМ из ПК (Германия, Бельгия, Франция, США) и ПЭТФ (Россия) [4, 5]. Трековые мембраны на основе этих материалов позволяют создавать фильтрующие элементы, работающие с нейтральными и кислыми средами; диапазон рабочих температур достигает 100°C. Реализованы также устройства, допускающие стерилизацию в автоклаве [6]. Некоторые ограничения, связанные с нестойкостью этих полимеров в щелочных растворах, были сня-

ты в недавнее время разработкой ТМ из ПП [7, 8], расширившими возможности фильтрации сред на весь диапазон рН (1 - 14).

Существенным недостатком ТМ как фильтрующих элементов остается их недостаточная термическая и радиационная стойкость, требуемая, например, при решении задач, связанных с прецизионной очисткой веществ в электронной промышленности, атомной энергетике, а также при необходимости использования жестких методов стерилизации фильтров (сухожарная стерилизация, стерилизация жесткими видами излучения).

В табл. 1 представлены основные физико-химические характеристики полиимида ПМ в сравнении с используемыми для изготовления трековых мембран ПП, ПК и ПЭТФ [9 - 12]. Отметим, что механические и электрические прочностные характеристики всех представленных полимеров приблизительно эквивалентны. В то же время ПМ выделяется существенно более широким диапазоном рабочих температур -200 ... +300°C и исключительной радиационной стойкостью. Это ставит ПМ в ряд наиболее перспективных полимеров для создания трековых мембран.

Известны исследования воздействия на ПМ излучений различного типа: 1) жесткое УФ-излучение (длина волны 185 нм [13, 14]); 2) гамма-излучение (более 2000 Мрад [13, 15]); 3) пучки ионов H⁺, He⁺, V⁺, N⁺, Kr⁺, Xe⁺ с энергиями от 0.1 до 2 МэВ [16 - 20]; 4) низкотемпературной плазмы [21, 22].

¹ Работа финансируется Министерством науки Российской Федерации.

Заметные изменения структуры ПМ наблюдаются только при больших дозах и (или) достаточно высоких энергиях воздействующих частиц. Можно отметить ряд общих закономерностей. Характерными для этих видов воздействия являются разрушение имидных циклов, при этом в ряде работ [20, 22] отмечается, что число ароматических циклов не изменяется; газовыделение O_2 , N_2 , CO [13, 23]; изменение оптической плотности в видимом и УФ-диапазонах спектра [13, 14]; гидрофилизация и повышение адгезионной активности поверхности [21, 22]; увеличение электропроводности, связанное, вероятнее всего, с графитизацией полимера [14, 16, 17, 20].

По-видимому, эти процессы в той или иной мере могут проявиться и при воздействии на ПМ ионов высоких энергий (40 МэВ и выше). Особенностью этого воздействия является структурирование полимера, т.е. формирование локальных областей, окружающих треки, в которых данные процессы могут быть разделены пространственно. Указанные области могут играть существенную роль в изменении свойств обработанного высокоэнергетичными ионами полимера и определять характеристики создаваемых по этой технологии ТМ.

ВЛИЯНИЕ НА ПОЛИИМИД ОБЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ИОНАМИ

Полиимидные пленки

Использовали ПМ-пленки двух типов: серийную полиимидную пленку ПМ-1 (Россия) с остаточным содержанием растворителя 1.1% и ПМ-пленку, прошедшую дополнительную термообработку при 320°C в течение 2 ч, с остаточным содержанием растворителя 0.6%, что соответствует содержанию того же растворителя в ПМ-плен-

Таблица 1. Физико-химические свойства полимеров - матриц для изготовления ТМ

Полимер	Предел прочности при растяжении, σ , МН/м ²	Плотность, кг/м ³	Верхний предел рабочих температур, °С	Морозостойкость, °С	Поглощенная доза, при которой σ уменьшается в два раза, МГр
ПП	25 - 40	900 - 910	120 - 140	-5... -15	1
ПК	80 - 85	1200	135 - 150	-100	2
ПЭТФ	100 - 200	1380	140 - 150	-60	5
ПМ	100 - 160	1390 - 1420	300, 400*	-200	100

* Кратковременное воздействие.

ке "Kapton" фирмы "Du Pont" или "Uplex" фирмы "Ube Industries Co. Ltd". Толщина пленок составляла 10 и 20 мкм.

Условия облучения

ПМ-пленку облучали ионами аргона, криптона, вольфрама и осколками деления урана [24, 25]: облучение ионами аргона с энергией 40 МэВ (1 МэВ/нуклон) проведено на циклотроне Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург), использовали пленку толщиной 10 мкм; облучение ионами криптона с энергией 220 МэВ (2.6 МэВ/нуклон) - на циклотроне У-400 (г. Дубна), пленка толщиной 20 мкм; облучение ионами вольфрама с энергией 55 МэВ (0.3 МэВ/нуклон) - на ускорителе Института теоретической и экспериментальной физики (Москва), пленка толщиной 20 мкм; облучение осколками деления урана в Филиале НИФХИ им. Л.Я. Карпова (г. Обнинск).

Существенным отличием последнего способа облучения от облучения на ускорителях является широкий угловой разброс направлений треков ионов, являющийся результатом близости расположения ПМ-пленки от источника деления. Отметим, что при облучении на ускорителях треки ионов практически перпендикулярны поверхности ПМ-пленки.

Энергия ионов аргона и криптона была достаточной для создания сквозных треков. Расчетная длина пробега ионов вольфрама составляет 10 мкм, что при толщине исходной пленки 20 мкм было достаточно лишь для получения тупиковых треков.

Поверхностную плотность облучения варьировали в пределах $10^4 - 10^{12}$ ионов/см². Контроль плотности облучения осуществляли подсчетом числа треков на единицу площади образца после обработки травлением в подкисленном растворе $KMnO_4$ при 80°C в течение 5 ч [24].

Изменение структуры полиимида в результате его облучения высокоэнергетичными ионами

Исследование структурных изменений ПМ в ходе его обработки высокоэнергетичными ионами проводили с использованием ИК-спектроскопии по методикам [24, 27, 28].

На ИК-спектрах ПМ-пленок облученных высокоэнергетичными ионами аргона обнаружено уменьшение интенсивности основных полос поглощения, характерных для ПМ: 726 см⁻¹, 1380 см⁻¹, 1720 см⁻¹ и 1776 см⁻¹ (колебания групп, входящих в имидный цикл); 1244 см⁻¹ (простая эфирная связь); 1180 см⁻¹ и 1290 см⁻¹ (колебания сложноэфирных группировок); 1020 см⁻¹ и 1512 см⁻¹ (колебания бензольного кольца) и 885 см⁻¹ (аморфно-чувствительная полоса). Зависимости носят нелинейный характер, более резкое снижение ин-

тенсивности поглощения наблюдается при высоких плотностях облучения ($>10^9 \text{ см}^{-2}$).

На рис. 1 представлены зависимости изменения оптической плотности полосы 726 см^{-1} , обусловленной деформационными колебаниями связей $\text{C}=\text{O}$ имидных циклов, для термообработанного и нетермообработанного ПМ, от плотности облучения высокоэнергетичными ионами. Известно [13], что термообработка ПМ приводит к частичному разрушению имидных циклов, сопровождающемуся образованием межмолекулярных связей, что проявляется в уменьшении оптической плотности полосы 726 см^{-1} термообработанного полимера по отношению к нетермообработанному.

Оптическая плотность полосы 726 см^{-1} термообработанного ПМ практически не зависит от плотности облучения высокоэнергетичными ионами вплоть до $10^9 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что свидетельствует о его более высокой радиационной стойкости по сравнению с нетермообработанным полимером.

Уменьшение интенсивностей полос в области $900 - 1500 \text{ см}^{-1}$ указывает на то, что в результате облучения происходит разрушение сложноэфирных группировок и простых эфирных связей с удалением ароматических фрагментов молекул [13, 15]. Подобные изменения в ПМ наблюдаются при их прогревании выше 400°C [29]. Снижение значений оптической плотности аморфно-чувствительных полос 726 см^{-1} (рис. 1) и 885 см^{-1} , а также симбатное увеличение интенсивности кристаллочувствительной полосы 800 см^{-1} связаны со структурными изменениями в полимере. Вероятно, эти изменения обусловлены упорядочением полимерных цепей в результате разрушения имидных циклов и образования поперечных связей [15, 30].

На разрушение имидных циклов под действием пучка ионов аргона при плотности облучения $10^8 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$ указывает также появление новых полос поглощения $1680, 1660$ и 1550 см^{-1} , которые связаны с формированием амидных групп Амид-1 (1680 см^{-1}) и Амид-2 (1550 см^{-1}) [13], а также с образованием поперечных связей (1660 см^{-1}).

Исследование образования упорядоченных структур проводили путем измерения дихроичных отношений полос $726, 1380, 1512$ и 1776 см^{-1} для пленок, ориентированных нормально по отношению к падающему пучку и под углом 45° . Использовали нетермообработанную ПМ-пленку толщиной 20 мкм , облученную ионами криптона с энергией 2.6 МэВ/нуклон . Результаты измерения дихроизма представлены в табл. 2. Наблюдается общая тенденция: дихроичные отношения практически не зависят от плотности облучения ионами при нормальной ориентации пленки по отношению к падающему пучку ИК-излучения, но возрастают с увеличением плотности облучения ионами при ориентации

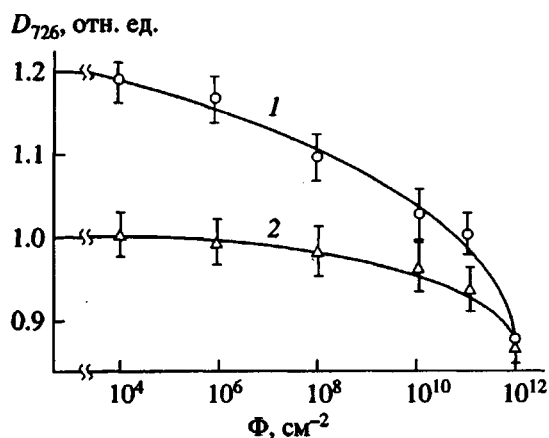


Рис. 1. Зависимость оптической плотности полосы поглощения 726 см^{-1} (деформационные колебания связей $\text{C}=\text{O}$ имидных циклов) от плотности облучения Φ для нетермообработанной (1) и термообработанной ПМ-пленки (2) ионами аргона.

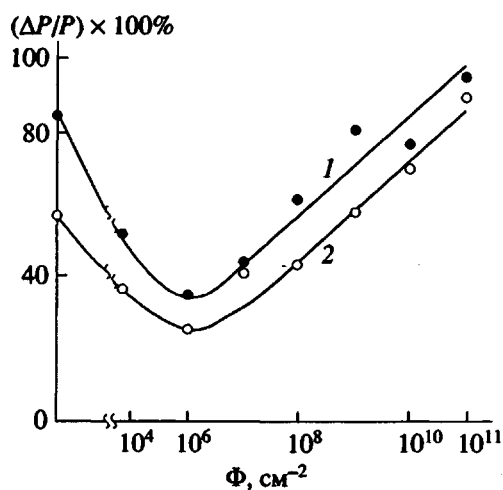


Рис. 2. Зависимость относительной потери массы нетермообработанной (1) и термообработанной ПМ-пленки (2) при травлении в 5%-ном растворе NaOH (температура 90°C , время обработки 3 мин) от плотности облучения ионами аргона.

образцов под углом 45° к пучку возбуждения. Это свидетельствует о том, что ориентация упорядоченных структур, формируемых в результате облучения ионами, не связана с вытяжкой пленки, а определяется направлением движения ионов сквозь полимер. Рост значений дихроичных отношений с увеличением поверхностной плотности облучения показывает, что ионы, проходя через полимер, дополнительно ориентируют макромолекулы вдоль оси треков.

Таким образом, в результате облучения ПМ высокоэнергетичными ионами в зоне действия ионов происходит разрушение имидных циклов с

образованием амидных групп и межмолекулярных сшивок. Образующиеся связи формируют структуры, ориентированные преимущественно параллельно осям треков ионов.

Химическая и механическая прочность облученных полиимидных пленок

На рис. 2 показана относительная потеря массы ПМ-пленок после выдержки ее в 5%-ном растворе NaOH при 90°C в течение 3 мин в зависимости от плотности облучения ионами аргона.

Стойкость термообработанного полимера выше, чем нетермообработанного, что связано с образованием дополнительных межмолекулярных сшивок в процессе термической обработки.

В результате облучения высокоэнергетичными ионами плотность межмолекулярных сшивок также возрастает, чем объясняется повышение стойкости облученного ПМ по отношению к исходному при плотностях облучения до 10^9 см⁻². При большей плотности облучения увеличивается содержание деструктурированного полимера в области сердцевин треков высокоэнергетичных ионов, что приводит к росту поверхности полимера, взаимодействующей с реагентом и, следо-

Таблица 2. Значения дихроизма (R/R_0) полос в спектрах ПМ (пленка толщиной 20 мкм, нетермообработанная), облученного ионами криптона. Пленка ориентирована нормально (R) и под углом 45° (R_0) к падающему пучку ИК-излучения

Плоско, см ⁻¹	Значения R/R_0 при поверхностной плотности облучения, см ⁻²			
	0	10^7	10^8	10^9
726	1.00	1.09	1.04	1.06
	0.91	0.95	1.17	1.17
1380	0.94	0.94	0.97	0.97
	0.96	1.20	1.20	1.25
1512	0.91	1.01	1.07	1.05
	0.90	1.47	1.35	1.50
1776	1.05	1.02	1.11	1.10
	1.05	0.97	1.16	1.20

Таблица 3. Механические свойства ПМ пленок (толщина 20 мкм), облученных ионами аргона

Плотность облучения, см ⁻²	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
0	110	34
10^7	114	35
10^8	114	35
10^9	112	37

вательно, снижению химической стойкости пленок. С этим связано появление минимума на кривой зависимости относительной потери массы ПМ-пленки при ее обработке в щелочи от плотности облучения (рис. 2). Отметим, что плотности облучения 10^{10} см⁻² средние расстояния между треками 100 нм, а радиус областей повреждений, при которых вероятность их перекрытия достигает 30%, составляет 15 нм [31, 32]. Это дает оценку радиуса зоны повреждений ПМ высокоэнергетичными ионами аргона.

Других существенных отличий в поведении термообработанных пленок по сравнению с нетермообработанными как в процессе облучения, так и при воздействии раствора NaOH не обнаружено.

Результаты исследования влияния облучения на механическую прочность ПМ (пленка толщиной 20 мкм), приведены в табл. 3. Установлено, что в диапазоне плотностей облучения 10^7 - 10^9 ионов/см², предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве изменяются незначительно.

Таким образом, установлено, что при плотностях облучения (10^4 - 10^9 ионов/см²) наблюдается повышение химической стойкости ПМ, связанное, вероятно, с образованием сшивок; при увеличении плотности облучения в результате возрастания содержания деструктурированного полимера в области непосредственного прохождения ионов скорость растворения ПМ возрастает. Механическая прочность ПМ пленки практически не зависит от плотности облучения высокоэнергетичными ионами в диапазоне до 10^9 см⁻².

ФОРМИРОВАНИЕ ПОР В ПОЛИИМИДЕ ХИМИЧЕСКИМ ТРАВЛЕНИЕМ

Травящие составы

Параметрами, определяющими выбор травящего состава, являются избирательность травления, т.е. отношение скорости травления вдоль трека высокоэнергетичного иона v_t к скорости травления неповрежденного материала v_b : $v = v_t/v_b$; скорость травления трека v_t , определяющая время формирования сквозных пор и, следовательно, время изготовления трековой мембраны в целом; экологическая безвредность и возможность регенерации; доступность и цена реагента.

Благодаря своему химическому строению ароматические ПМ являются химически стойкими материалами. Они инертны к органическим растворителям и маслам, на них слабо действуют разбавленные кислоты. В связи с этим выбор химических травителей для ПМ весьма ограничен. Интерес представляют следующие реагенты.

1. Смеси, содержащие сильные окислители: перманганат калия, бихромат калия; растворы в серной кислоте бихромата калия, перманганата

калия, персульфата аммония; смеси, содержащие перманганат калия и хлорноватую кислоту или перекись водорода. Впервые поры в ПМ были получены путем травления в водном растворе перманганата калия [33], позже подобные растворы были использованы в работах [26, 34].

2. Щелочи. Под действием щелочей ПМ гидролизуются [22, 13], что предопределило широкое распространение щелочей как травящих растворов для этого полимера. Эффективность гидролиза увеличивается при добавлении в раствор щелочи спиртов [35]. Получение пор в ПМ с использованием щелочных растворов описано в работе [36].

3. Органические растворители ПМ. Сюда относятся растворы на основе гидразингидрата и этилендиамина.

Травление полиимида в различных средах

В табл. 4 приведены результаты исследования травления треков в ПМ растворами различного состава. Использовали ПМ пленку из одной партии, облученную ионами аргона с энергией 1 МэВ/нуклон и плотностью облучения 10^8 см^{-2} .

Несмотря на то, что тип пленки, использованной в настоящей работе, идентичен пленкам, исследованным в работах [26, 34], а ионы Cu и S по массам и энергиям близки ионами Ag, воспроизвести результаты, приведенные в работах [26, 34], не удастся (табл. 4, опыты 1 и 2). При интенсивном разрушении поверхности ПМ, треки не травятся.

Обнаружено, что критическим параметром, влияющим на селективность травления треков по отношению к травлению неповрежденного полимера, является pH раствора (табл. 4, опыт 3). При $\text{pH} > 7$ селективного травления треков не происходит. После подкисления раствора картина кардинально изменяется: травление становится селективным, селективность травления, т.е. отношение скорости травления вдоль трека к скорости травления неповрежденного полимера, превышает 10^3 . Отметим, что в указанных условиях окислительный потенциал ионов MnO_4^- максимален.

В окислительных смесях, предложенных в работе [34] (табл. 4, опыты 4 - 6), скорость травления пор выше, чем в подкисленном растворе перманганата калия, но селективность заметно хуже.

Таблица 4. Травление ПМ в различных средах (толщина пленки 10 мкм; облучение ионами аргона: энергия 1 МэВ/нуклон, плотность облучения 10^8 см^{-2})

Опыт, №	Состав травящего агента	Температура, °С	Время обработки, ч	Толщина после обработки, мкм	Средний диаметр пор, мкм
1	25% раствор KMnO_4	100	4.5	5	Поры не обнаружены
2	19% раствор KMnO_4	100	8	9.9	»
		100	12	6.8	»
3	25% раствор KMnO_4 , подкисленный H_2SO_4	90	4.5		0.1
		90	8.5		0.2
4	25% H_2O_2 + 75% KMnO_4	100	15	2 - 3	0.4 - 0.6*
		100	15	2 - 3	0.5
5	50% H_2O_2 + 50% KMnO_4	100	15	5	0.33 - 0.35*
		100	15	9	0.5
6	75% H_2O_2 + 25% KMnO_4	100	15	9	0.2*
		100	15	9	0.3
7	24 N H_2SO_4 + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	90	0.08	4	0.15
8	5% раствор KOH	90	0.08	6.6	0.1
9	0.1 N раствор KOH в 80% пропанола	60	15	13	Поры не обнаружены
10	5% раствор KOH в этаноле	70	0.16	4	»
11	5% раствор KOH в 10% этанола	80	0.16	8	0.08
12	5% раствор KOH в 50% этанола	70	0.05	3	0.08
13	25% раствор гидразингидрата	70	0.05	6	0.1

* ПМ-пленка термообработана (320°C, 2 ч).

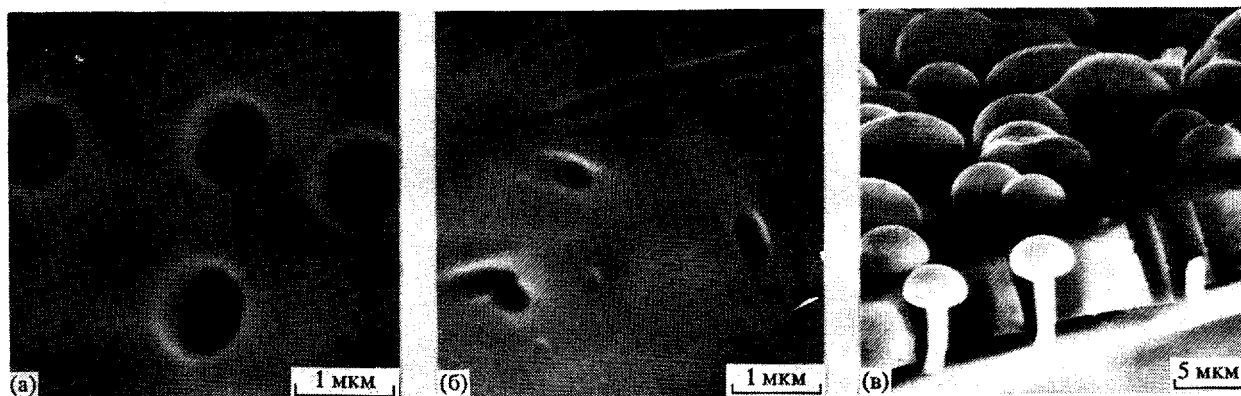


Рис. 3. Микрофотографии поверхности (а, б) и реплики (в) ПМ трековых мембран (электронный микроскоп BS-340, TESLA): а – ПМ-пленка, облученная ионами Кг; б – облучение осколками деления урана; в – облучение ионами Аг, материал реплики – медь.

Травление треков в хромовой смеси (табл. 4, опыт 7) идет достаточно быстро (3 - 6 мин). Однако селективность травления невысока, наблюдается интенсивное растравливание полимера.

В щелочных травителях (5%-ный раствор КОН в воде, растворы гидразингидрата и этилендиамина), в ряде случаев также обнаружено образование сквозных пор, но селективность травления в этих составах крайне низка.

Для всех исследованных нами травящих систем скорость травления термообработанных пленок несколько ниже, чем нетермообработанных.

Анализ полученных результатов приводит к заключению, что рассмотренные составы мало пригодны для практической реализации в технологическом процессе изготовления трековых мембран на основе ПМ. Щелочные травители недостаточно селективны. Травители на основе окислителей дают поровую структуру, но обладают высокой коррозионной активностью, токсичностью, требуют длительной промывки

мембран для удаления продуктов травления, отходы процесса экологически опасны. Более перспективным является использование нового травителя – перекиси водорода. Травитель доступен, экологически чист, использование его в технологическом процессе не требует длительной промывки мембран для удаления продуктов травления.

Формирование пор при травлении полиимида в перекиси водорода

В табл. 5 представлены результаты по травлению термообработанных и исходных пленок ПМ толщиной 10 и 20 мкм, облученных ионами Аг, Кг и W и обработанных в концентрированной перекиси водорода (30%).

Скорость травления треков в ПМ возрастает с увеличением массы высокоэнергетических ионов, в частности для ионов Аг, Кг и W средние значения радиальной скорости травления (в 30%-ном растворе H_2O_2 при $90^\circ C$) составляют соответственно 15, 23 и 60 нм/ч.

Электронно-микроскопические снимки характерных поверхностей ПМ-пленок после травления в 30%-ном растворе H_2O_2 при $90^\circ C$ в течение 10 ч и реплики, демонстрирующие внутреннюю структуру пор трековых мембран, представлены на рис. 3. ПМ-пленки были облучены ионами Кг (рис. 3а), осколками деления урана (рис. 3б) и ионами Аг (рис. 3в). Реплики готовили путем вакуумного напыления медного проводящего слоя на мембрану и последующего заполнения пор электролитическим осаждением меди из сернокислого электролита (рис. 3в).

В случае облучения полимера осколками деления урана поры имеют широкое угловое распределение, наблюдаются поры, почти параллельные поверхности пленки, хорошо видна цилиндричность формы пор. Варьируя геометрические

Таблица 5. Травление ПМ в перекиси водорода при $90^\circ C$

Условия облучения	Время обработки, ч	Средний диаметр пор, мкм
Ионы Аг, $5 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$, энергия 1 МэВ/нуклон, нетермообработанная	5	0.15
	10	0.35
Ионы Кг, 10^7 см^{-2} , энергия 2 МэВ/нуклон, нетермообработанная	5	0.25
	10	0.45
Ионы W, $4 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$, энергия 0.3 МэВ/нуклон, нетермообработанная	5	0.85
Ионы Аг, $5 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$, энергия 1 МэВ/нуклон, термообработанная	5	0.15
	10	0.35

характеристики облучения (расстояние от источника облучения, условия коллимации пучка), можно создавать мембраны с заданным угловым распределением пор, тем самым уменьшая вероятность образования двойных пор на всем их протяжении и, таким образом, улучшая селективные свойства мембран.

Необходимо также отметить, что внутренняя поверхность пор ПМ-мембран, приготовленных по данной методике, более совершенна (меньшее число дефектов и большая гладкость) по сравнению с поверхностью пор ТМ из ПЭТФ и ПК (рис. 3в). Это должно привести к их меньшей адгезии и в конечном счете к увеличению их ресурса фильтрации.

Использование нового травителя позволило реализовать ТМ для ультра- (диаметр пор до 0.05 мкм) и микрофильтрации (поры 0.05 - 2.0 мкм).

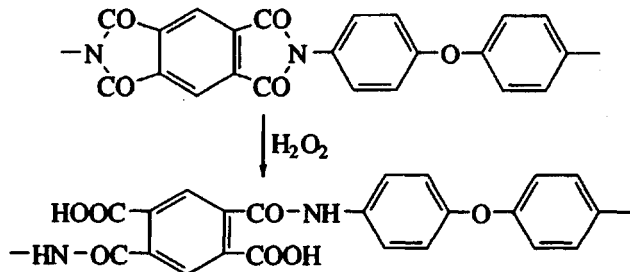
ПРОЦЕСС ТРАВЛЕНИЯ ТРЕКОВ И ФОРМА ПОР В ПОЛИИМИДЕ

Структура трека и процесс травления

Как было установлено (см. выше), при облучении ПМ высокоэнергетичными ионами происходит разрушение имидных циклов с образованием амидов. На ИК-спектрах это проявляется в уменьшении оптической плотности полос поглощения 1776 и 726 см⁻¹, связанных с валентными и деформационными колебаниями групп С=О имидных циклов, и в появлении новых полос поглощения, характерных для амидов: 1680 (Амид-1) и 1550 см⁻¹ (Амид-2).

Сходным образом проявляется изменение интенсивности этих полос и при обработке ПМ-пленок перекисью водорода. Воздействие этого реагента на необлученную ПМ-пленку приводит к появлению полос поглощения 1680 и 1550 см⁻¹, и уменьшению оптической плотности полос 1776 и 726 см⁻¹.

Процесс разрушения имидных циклов перекисью водорода, вероятнее всего, идет по механизму щелочного гидролиза. Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



Под воздействием перекиси водорода имидные циклы разрушаются, образуются амиды, удаляемые из полимера.

Зависимости изменения оптической плотности полосы 1776 см⁻¹ от времени травления ПМ в пе-

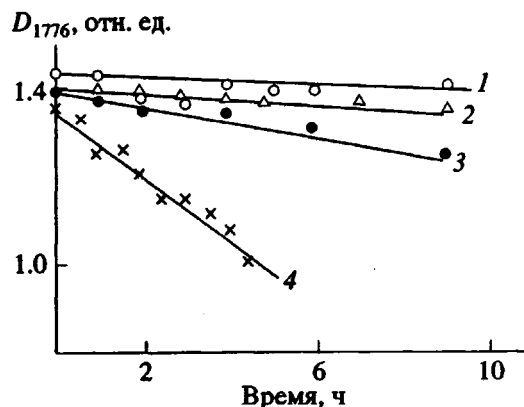


Рис. 4. Оптическая плотность полосы поглощения 1776 см⁻¹ от времени травления ПМ-пленки (толщина 10 мкм, остаточное содержание растворителя 0.6%): 1 - исходная пленка; 2, 3 - облучение ионами Ag (2) и Кг (3), плотность 10⁷ ионов/см²; 4 - облучение ионами Ag, плотность 10¹⁰ ионов/см².

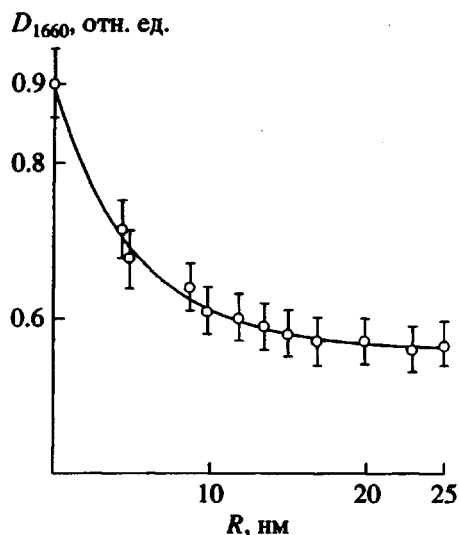


Рис. 5. Зависимость значения оптической плотности полосы 1660 см⁻¹, характеризующей количество межмолекулярных сшивок, от радиуса протравленных пор.

рекиси водорода для различных условий облучения приведены на рис. 4. Эти зависимости, а также зависимости оптической плотности полосы 726 см⁻¹, которые ведут себя аналогичным образом, коррелируют с изменением общей площади поверхности мембраны и, следовательно, определяются уменьшением количества полимера по мере его растворения.

Существенно иным образом изменяется зависимость оптической плотности полосы 1660 см⁻¹, характеризующей наличие межмолекулярных сшивок, от радиуса протравленных пор (рис. 5).

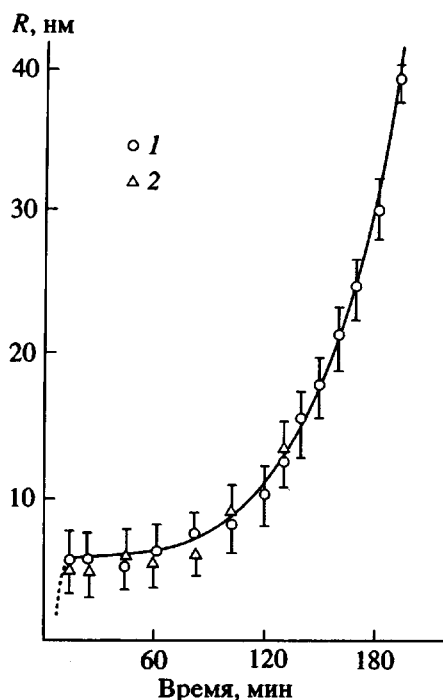


Рис. 6. Кинетика травления ПМ-пленки (толщина 20 мкм, остаточное содержание растворителя 1.1%, облучение ионами криптона с энергией 2.6 МэВ/нуклон и поверхностной плотностью 10^9 см⁻²) в перекиси водорода при 90°C. 1 – пленку переносили из травящего раствора в ячейку для определения радиусов пор гидродинамическим методом без высушивания; 2 – после каждого шага травления полимер высушивали.

Наиболее интенсивное снижение оптической плотности этой полосы наблюдается при радиусе пор ниже 5 - 15 нм. Далее значение оптической плотности полосы изменяется существенно медленнее. Таким образом, межмолекулярные связи формируются в цилиндрических областях радиусом 5 - 15 нм, окружающих треки.

Непосредственным подтверждением этому являются результаты исследования кинетики травления пор. На рис. 6 представлена зависимость радиуса пор, образующихся при травлении в перекиси водорода, ПМ-пленки толщиной 20 мкм, облученной ионами Кг, с поверхностной плотностью 10^9 см⁻². Выделяются четыре характерных этапа травления.

На первом из них (в данных условиях в течение ~10 мин) происходит быстрое травление пор до радиуса 5 нм, скорость травления полимера вдоль трека $v_t = 1000$ нм/мин, радиальная скорость травления $v_r = 0.5$ нм/мин. Это соответствует скорости травления необлученного термообработанного полимера $v_b = 0.5$ нм/мин. Таким образом, избирательность травления на этом этапе $v = v_t/v_r = 2000$.

Для второго этапа (10 - 60 мин) характерно существенное замедление процесса травления. Можно предполагать, что это связано с повышением стойкости полимера из-за формирования зоны межмолекулярных сшивок или с набуханием полимера. Учет набухания проводили сопоставлением результатов исследования кинетики травления при двух различных режимах обработки полимера. В первом пленку переносили из раствора в раствор без высушивания, т.е. в случае набухания ПМ, результаты измерения диаметров пор должны оказаться заниженными; во втором диаметр пор определяли после высушивания полимера. Так как диаметр пор практически не зависит от способа обработки, можно считать, что влияние набухания полимера мало. Таким образом, вокруг трека высокоэнергетического иона формируется цилиндрическая зона повышенной стойкости ПМ из-за формирования межмолекулярных сшивок. Радиусу 5 нм соответствует наибольшая химическая стойкость.

Третий этап (диаметр пор 5 - 35 нм, время травления 60 - 200 мин): концентрация межмолекулярных сшивок снижается; радиальная скорость травления возрастает.

На четвертом этапе (диаметр пор >35 нм, время травления $t > 200$ мин) радиальная скорость травления постоянна и равна скорости травления необлученного нетермообработанного ПМ $v_r = v_b = 1$ нм/мин. Это означает, что область воздействия на ПМ высокоэнергетических ионов ограничена радиусом 35 нм.

Исходя из изложенного выше, процесс формирования пор в ПМ можно представить следующим образом: под действием облучения в области прохождения высокоэнергетического иона (радиус <5 нм) полимер практически полностью разрушается с образованием низкомолекулярных продуктов, которые легко удаляются из зоны трека. Далее под действием δ -электронов вокруг этой зоны формируется область межмолекулярных связей, существенно повышающих химическую стойкость полиимида. Область с наиболее высокой концентрацией межмолекулярных связей имеет радиус (5 - 15) нм. С ростом радиуса их концентрация снижается и, начиная с радиуса 35 нм, материал не отличается от необлученного полимера. Таким образом, кроме высокой термостойкости, ПМ перспективен в плане создания ТМ для ультрафильтрации (с диаметрами пор 10 нм).

Форма пор трековых мембран

Известно, что скорость травления трека связана с потерей энергии ионом dE/dx , которая в свою очередь является немонотонной функцией энергии иона E . Проходя сквозь полимер, высокоэнергетический ион теряет энергию, замедляется; при этом значение dE/dx сначала возрастает, прохо-

дит через максимум, затем, по мере уменьшения эффективного заряда иона, падает. Таким образом, скорость травления полимера изменяется вдоль трека, что проявляется в отклонении формы поры от цилиндрической. На рис. 7 даны зависимости потерь энергии ионов Ag, Kr и W dE/dx от их пробега x в полимере (плотность полимера 1400 кг/м^3), рассчитанные на основании данных работы [37], для начальных энергий ионов, соответствующих использованным в настоящем исследовании, пробег ионов W в полимере составляет $\sim 9 \text{ мкм}$: dE/dx монотонно убывающая функция x ; пробег ионов Kr – 30 мкм , при облучении пленок толщиной 10 мкм : dE/dx монотонно возрастающая функция x , при облучении пленок толщиной 20 мкм потери энергии примерно одинаковы на входе и выходе ионов из материала; пробег ионов Ag составляет 12 мкм , функция dE/dx асимметрична относительно поверхности пленки.

Исходя из сказанного, можно ожидать, что в данных условиях облучения в пленках толщиной 10 мкм поры будут иметь коническую форму, а в пленках 20 мкм – форма пор будет ближе к цилиндрической.

В табл. 6 приведены значения диаметров пор, измеренные на разных сторонах ПМ-пленки, для разных условий облучения и обработки пленки. При использовании пленок толщиной 10 мкм создаваемые поры имеют характерную коническую форму. По мере травления и увеличения размера пор разница в диаметре пор на разных поверхностях пленки нивелируется, и для больших пор характерна форма цилиндров. При облучении ионами криптона ПМ-пленок толщиной 20 мкм , форма пор практически не отличается от цилиндрической.

Термическая стабильность полиимидных трековых мембран

Исследовали термическую стабильность ТМ с порами диаметром $(0.1 - 1.0) \text{ мкм}$ в температурном диапазоне $20 - 300^\circ\text{C}$. Мембраны выдерживали на воздухе при $150, 200, 250$ и 300°C в течение 2 ч . Изменения диаметров пор не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана новая технология изготовления ТМ из термо- и радиационностойкого материала – полиимида. Найден новый доступный и экологически чистый травитель (концентрированная перекись водорода), обладающий высокой избирательностью и по скорости травления треков в ПМ не уступающий известным реагентам. Реализованы мембраны для ультра- (диаметры пор до 0.05 мкм) и микрофльтрации (поры $0.05 - 2.0 \text{ мкм}$). Полученные мембраны термически стабильны и не

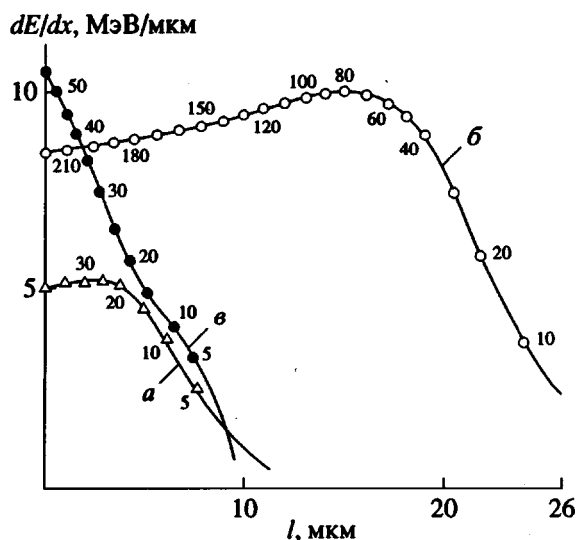


Рис. 7. Зависимость потерь энергии dE/dx от пробега ионов Ag (а), Kr (б) и W (в) в полимере (плотность 1400 кг/м^3). Начальная энергия ионов: а – 40 МэВ (1 МэВ/нуклон); б – 220 МэВ (2.6 МэВ/нуклон); в – 55 МэВ (0.3 МэВ/нуклон). Числа на кривых – значения энергии ионов (МэВ) в соответствующих точках.

изменяют своих свойств в диапазоне температур до 300°C .

Проведены исследования всех этапов формирования пор: изучено воздействие на ПМ высокоэнергетичных ионов (энергия выше 0.3 МэВ/нуклон); проведено сравнение различных реагентов, обеспечивающих избирательное травление треков; исследован процесс формирования пор и их структура.

Таблица 6. Форма пор ПМ трековых мембран (травление в перекиси водорода при 90°C)

Толщина, мкм	Остаточное содержание растворителя, %	Ион	Время травления, ч	Диаметры пор на разных сторонах пленки, мкм
10	1.1	Ag	5	0.10/0.15
			10	0.29/0.41
10	0.6	Ag	5	0.10/0.20
			10	0.20/0.57
10	1.1	Kr	5	0.15/0.30
			10	0.46/0.53
20	1.1	Kr	5	0.35/0.40
			10	0.65/0.65
20	0.6	Kr	10	0.38/0.45

В результате облучения ПМ высокоэнергетичными ионами, в нем формируются латентные треки, для центральной части которых (радиус до 5 нм) характерно разрушение имидных циклов и образование амидов, а для более удаленной зоны (радиус до 35 нм) формирование межмолекулярных шшивок.

При плотности облучения ($10^4 - 10^9$ ионов/см²) наблюдается повышение химической стойкости ПМ, связанное, вероятно, с образованием шшивок; при увеличении плотности облучения в результате возрастания содержания деструктированного полимера в области непосредственного прохождения ионов скорость растворения ПМ возрастает. Механическая прочность ПМ-пленки практически не зависит от плотности облучения высокоэнергетичными ионами в диапазоне до 10^9 см⁻².

Скорость травления сердцевины трека перекисью водорода (концентрация 30%, температура 90°C) составляет вдоль трека $v_t = 1000$ нм/мин; избирательность травления $v = v_t/v_r > 2000$. Наибольшая плотность межмолекулярных шшивок достигается в зоне радиусом 5 - 35 нм, что обуславливает высокую химическую стойкость полимера в данной области. Это открывает возможности изготовления ТМ с диаметрами пор 10 нм для ультрафильтрации.

Степень завершенности указанных процессов зависит от массы, энергии и удельных потерь энергии ионов dE/dx в ПМ. В свою очередь dE/dx определяется также составом полимера. Вследствие высокой избирательности травления треков в перекиси водорода структура трека проявляется лишь в процессе формирования пор. Поэтому, варьируя массу и энергию ионов, толщину и структуру ПМ, условия обработки в перекиси водорода, можно получать ТМ с порами необходимой формы (цилиндрическими, коническими).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брок Т. Мембранная фильтрация / Пер. с англ. под ред. Мчедлишвили Б.В. М.: Мир, 1987.
2. Флеров Г.Н. // Вестн. АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
3. Fischer B.E., Spohr R. // Reviews of Modern Physics. 1983. V. 55. № 4. P. 907.
4. Kuznetsov V.I., Didyk A.Yu., Apel P.Yu. // Nucl. Tracks and Radiation Meas. 1991. V. 19. № 1 - 4. P. 919.
5. Флеров Г.Н., Оганесян Ю.С. // Матер. междунар. совещ. специалистов "Ускорительные капиллярные мембраны и их применение в народном хозяйстве". Варшава, Польша, 1990. С. 8.
6. Модули для фильтрования в тангенциальном потоке МФТ-Р-1.0; МФТ-Р-2.0 и комплекты пластин. Проспект приборного завода "Тензор".
7. Апель П.Ю., Березкин В.В., Васильев А.Б., Виленский А.И., Кузнецов В.И., Мчедлишвили Б.В., Орелович О.Л., Загорский Д.Л. // Коллоид. журн. 1992. Т. 54. № 4. С. 220.
8. Апель П.Ю., Ширкова В.В., Соболева Т.И., Кузнецов В.И., Шестаков В.Д. // Матер. междунар. совещ. специалистов "Ускорительные капиллярные мембраны и их применение в народном хозяйстве", Варшава, Польша, 1990. С. 71.
9. Справочник по пластическим массам / Под ред. Катаева В.М., Попова В.А., Сажина Б.И. М.: Химия, 1975.
10. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 2, 3.
11. Молчанов Ю.М. Справочник. Физические и механические свойства полиэтилена, полипропилена и полибутилена. Рига: Зинатне, 1966.
12. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник под ред. Милинчука В.К., Тупикова В.И. М.: Энергоатомиздат, 1986.
13. Бессонов М.И. Полиимиды - новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
14. George M.A., Ramakrishna B.L., Glaunsinger W.S. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 12. P. 5159.
15. Бартнев Г.М., Каримов С.Н., Нарзуллаев Б.Н., Кабилов З.А., Матвеев В.К., Сармина В.И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2217.
16. Davenas J., Boiteux G., Xu X.L., Adem E. // Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Research. 1988. V. B32. № 1 - 4. P. 136.
17. Fink D., Muller M., Chadderton L.T., Channington P.H., Elliman R.G., McDonald D.C. // Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Research. 1988. V. B32. № 1 - 4. P. 125.
18. Koul S.L., Campbell I.D., McDonald D.C., Chadderton L.T., Fink D., Biersack J.P., Muller M. // Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Research. 1988. V. B32. № 1 - 4. P. 186.
19. Vanderlinde W.F., Ruoff A.L. // J. Vac. Sci. and Technol. B. 1988. V. 6. № 6. P. 1621.
20. Xu D., Xu X., Zou S. // Rev. Sci. Instrum. 1992. V. 63. № 1. P. 202.
21. Friedrich J., Loescheke I. // J. Polym. Mater. 1990. V. 13. № 1 - 4. P. 39.
22. Обуховская О.Ф., Стефанович Н.Н., Владыкина Т.Н. // Новые клеи и технология склеивания М.: Моск. Дом науч.-техн. пропаганды им. Ф.Э. Дзержинского, 1976. С. 71.
23. Коршак В.В., Ляшев В.В., Родэ В.В., Выгодский Я.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2559.
24. Виленский А.И., Олейников В.А., Купцова И.В., Марков Н.Г., Мчедлишвили Б.В., Гусинский Г.М. // Химия высоких энергий. 1994 (в печати).
25. Виленский А.И., Марков Н.Г., Олейников В.А., Купцова И.В., Кушин В.В., Блинов В.Ф., Загорский Д.Л., Донцова Э.П., Нестеров Н.А., Плотников С.В., Мчедлишвили Б.В. // Химия высоких энергий. 1994 (в печати).
26. Komaki Yo., Matsumoto Ya., Ishikawa N., Sakurai Ts. // Polym. Commun. 1989. V. 30. P. 43.
27. Виленский А.И., Олейников В.А., Мчедлишвили Б.В. // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. № 4. С. 300.
28. Виленский А.И., Марков Н.Г., Олейников В.А., Загорский Д.Л., Мчедлишвили Б.В. // Химия высоких энергий. 1994 (в печати).

29. Адрова Н.А., Артюхов А.И., Баклагина Ю.Г., Борисова Т.И., Котон М.М., Михайлов Н.В., Никитина В.Н., Сидорович А.В. // *Высокомолек. соед.* А. 1973. Т. 15. № 1. С. 153.
30. Пшеницина В.П., Казарян Л.Г., Лурье Е.Г., Лебединская М.Я., Коврига В.В. // *Высокомолек. соед.* А. 1972. Т. 14. № 3. С. 628.
31. Барашенков В.С. Дисперсия пор ядерных фильтров. Дубна. 1977. Препринт Объединенного ин-та ядерных исследований: P14-10532.
32. Readell C., Spohr R. // *Radiation Effects*. 1979. V. 42. № 1/2. P. 69.
33. Fleisher R.L., Price P.B., Walker R.M. *Nuclear Track in Solids: Principles and Applications*. Berkeley, 1975.
34. Pat. X2-47141 Jpn.
35. Pat. 4.426.253. USA.
36. Раствор для травления полимерной поверхности. А.с. 1 036 792. СССР.
37. Northcliffe L.C., Schilling R.F. *Nuclear Data Tables*. 1970. Sec. A. V. 7. № 3/4.

Polyimide Track Membranes For Ultra and Microfiltration

A. I. Vilensky*, V. A. Oleinikov*, N. G. Markov**, B. V. Mchedlishvili*, and E. P. Dontzova**

*Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 59, Moscow, 117333 Russia

**PLASTIK Research and Production Association, Berezhkovskaya nab. 20, Moscow, 121059 Russia

Abstract – A new technology for preparing track membranes out of high thermal and radiation resistant material polyimide was developed. A new available and ecologically clean etchant (hydrogen peroxide), providing high selectivity and comparable with known reagents in track etching rate was found. Polyimide membranes for ultra (pore diameters less than 0.05 μm) and microfiltration (pore diameters 0.05 - 2.0 μm) were created. Researches of all stages of pore formation were conducted: a) The influence of high energy ions (energy more than 0.3 MeV/nucleon) on polyimide was studied. It was shown that destruction of cyclic imides and formation of amides groups and intermolecular links take place as a result of irradiation. b) A comparison of various reagents providing selective track etches was fulfilled. Selective ability of the new etchant is $v = v_i/v_b > 2000$, the rate of track etching is $v_i = 1000 \text{ nm/min}$. c) A process of pore formation and their structure was studied. It was shown that cylindrical zones with radius of (5 - 30) nm in which density of intermolecular bonds and chemical resistivity are increased are formed around track. This allows to create membranes with pores diameter of 10 nm.