

Ш-643

12-95-420

На правах рукописи

**ШИРКОВА**  
Вера Владимировна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ  
ПОЛУЧЕНИЯ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН  
ИЗ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА  
И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ**

Специальность: 05.17.06 — технология и переработка  
пластических масс и стеклопластиков

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва 1995

Работа выполнена в Лаборатории Ядерных Реакций им. Г.Н.Флерова  
Объединенного Института Ядерных Исследований.

**Научные руководители:**

доктор физико-математических наук Третьякова Светлана Павловна

доктор химических наук Мchedlishvili Борис Викторович

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор Власов Станислав Васильевич

кандидат технических наук, доцент Свитцов Алексей Александрович

**Ведущая организация:**

Государственный Научный Центр Российской Федерации  
"Научно-Исследовательский Физико-Химический Институт  
им. Л.Я.Карпова" (Обнинский Филиал)

Защита состоится 27 ноября 1995 г. в \_\_\_\_\_ час. на заседании диссер-  
тационного Совета Д.063.41.04 в Московской Государственной Академии  
Тонкой Химической Технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ) по ад-  
ресу: 119831 Москва, Малая Пироговская ул., д.1. ауд.А301

Отзывы на диссертацию отправлять по адресу: 117571 Москва, пр.  
Вернадского д.86

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИТХТ им. М.В.  
Ломоносова.

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " октября 1995 г.

Ученый секретарь

специализированного диссертационного Совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Э.М.Карташов

**Общая характеристика работы**

**Актуальность проблемы**

В настоящее время возрастает значение методов мембранной очистки и разделения веществ. Трековые мембраны, получаемые облучением полимерных пленок тяжелыми ионами и последующей химической обработкой, характеризуются высокой однородностью пористой структуры и, как следствие, высокой селективностью при разделении дисперсных систем. Особенности их структуры обеспечивают большие преимущества при анализе дисперсного и элементного состава загрязнений, а также при тонкой очистке реагентов. Мембраны из полиэтилентерефталата, применяемые сейчас в этих процессах, пригодны, в основном, для работы с водными растворами, близкими к нейтральным, и неагрессивными газовыми средами. Растворы сильных кислот и щелочей, разрушают полиэтилентерефталатные мембраны. В то же время в современной технологии используют широкий спектр агрессивных веществ высокой чистоты. Именно поэтому создание трековых мембран, на основе химически стойких полимеров является актуальной задачей. К таким полимерам относятся, в частности, поливинилиденфторид и производные на его основе.

**Цель работы:**

Разработка физико-химических основ технологии получения химически стойких трековых мембран из поливинилиденфторида и его сополимеров. Для этого необходимо: изучить процессы радиолиза поливинилиденфторида и его сополимеров, происходящие под действием тяжелых ионов, подобрать состав для избирательного химического травления латентных треков, исследовать регистрационные свойства материалов; разработать технологические режимы каждой из стадий изготовления трековых мембран и получить опытные образцы мембран, а также исследовать их эксплуатационные свойства и области применения.

**Научная новизна работы:**

1. Разработан метод получения трековых мембран из поливинилиденфторида и его сополимеров, включающий в себя облучение тяжелыми ионами и избирательное химическое травление латентных треков тяжелых ионов щелочными растворами перманганата калия.
2. Впервые идентифицированы продукты радиолиза, образующиеся под действием ускоренных тяжелых ионов различных энергий и масс, в поливинилиденфториде и его сополимерах. Представлена схема химических

Объединенный институт  
ядерных исследований  
библиотека

процессов, происходящих при этом.

3. Предложен механизм избирательного травления латентных треков ионов в поливинилиденфториде и его сополимерах и предложены схемы химических процессов. Установлено существенное отличие в скорости травления материала в области латентных треков и с поверхности пленки. Предложен оптимальный, с точки зрения избирательности и скорости, состав для химического травления треков. Исследована зависимость скорости и избирательности процесса от концентрации реагентов и температуры.

4. Исследованы регистрационные свойства поливинилиденфториде и его сополимеров.

5. Определены основные свойства полученных трековых мембран: форма пор и распределение пор по диаметрам в мембранах в зависимости от удельных ионизационных потерь используемых ионов, химическая стойкость мембран при эксплуатации в различных агрессивных средах, фильтрационные характеристики мембран.

#### **Практическая ценность работы**

Разработанная на основе проведенных исследований технология изготовления трековых мембран из ПВДФ, применена для изготовления опытных партий трековых мембран из указанных полимеров в Лаборатории Ядерных Реакций. Трековые мембраны из ПВДФ и его сополимеров применены для очистки и разделения агрессивных жидкостей и газов. Благодаря высоким адсорбционным свойствам поверхности мембран удалось успешно применять модифицированные поливинилпирролидоном мембраны для отделения микропримесей белков от вирусных суспензий в Институте полиомиелита и вирусных энцефалитов РАМН и Институте кристаллографии РАН.

#### **Автор выносит на защиту:**

1. Процессы изготовления трековых мембран из ПВДФ и его сополимеров.
2. Исследование физико-химии процесса взаимодействия тяжелых ионов с поливинилиденфторидом и его сополимерами.
3. Результаты исследований скорости и избирательности процесса химического травления треков для различных ионов.
4. Результаты исследования регистрационных свойств материалов в зависимости от их свойств и состава.
5. Оптимальный состав для избирательного травления латентных треков тяжелых ионов в поливинилиденфториде и его сополимерах.

6. Результаты изучения различных методов сенсibilизации процесса травления латентных треков.

7. Результаты изучения химической стойкости мембран из ПВДФ и его сополимеров при эксплуатации в различных агрессивных средах.

8. Результаты изучения адсорбционных свойств поверхности трековых мембран из ПВДФ по отношению к биопрепаратам, и возможности использования модифицированных мембран в биотехнологических процессах.

#### **Апробация работы.**

Основные результаты и отдельные положения работы докладывались на 14-й Международной конференции по твердотельным трековым детекторам (Рим, 1985), на 1-ом Международном совещании по трековым мембранам (Явоже, Польша, 1989), на 2-ом Международном совещании по трековым мембранам (Ширк, Польша, 1991), на 3-ем Международном совещании по трековым мембранам (Яхранка, Польша, 1993), на Международной школе-семинаре по трековым детекторам (Одесса, 1991), на 17-й Международной конференции по твердотельным детекторам (Дубна, 1994), на семинарах Лаборатории.

#### **Публикации.**

Материал диссертации изложен в 5 докладах в сборниках материалов совещаний и конференций, в 1-м препринте ОИЯИ, в 3-х публикациях в сборниках трудов ЛЯР ОИЯИ за 1992 и 1994 гг. и в 2-х статьях в научных журналах.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 112 страницах машинописного текста, включая 28 рисунков, 22 таблицы и список литературы из 127 наименований.

#### **Содержание работы**

**ПЕРВАЯ** глава диссертации посвящена критическому анализу существующих представлений о механизмах воздействия тяжелых ионов на полимеры и образования травимых треков, обзору радиационно-химических процессов во фторированных полимерах, а также рассмотрению возможностей изготовления трековых мембран из фторированных полимеров.

**ВТОРАЯ** глава посвящена описанию используемых в работе материалов и экспериментальных методик.

Исследования проводились с образцами поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом (~ 10% весовых) — Ф-26; с тетрафторэтиленом (~ 5% весовых) — Ф-2М, трифторхлорэтиленом (~ 10% весовых) — Ф-23, приготовленных в виде прессованных пластин толщиной 1–2 мм и в виде двухоснаправленных пленок от 9 до 50 мкм.

Образцы были облучены тяжелыми ионами на ускорителях У-300, У-400 и ИЦ-100 ЛЯР ОИЯИ. Флюенс ионов составлял от  $10^5$  до  $10^{13}$  ионов/см<sup>2</sup>. Использовались пучки ионов с атомным номером  $Z$  от 5 до 54. Начальная энергия ионов менялась от 5.6 МэВ/а.е.м. до ~ 1.0 МэВ/а.е.м. При облучении образцы находились в вакууме  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  Па. Для изучения эффективности регистрации образцы облучались осколками деления ядер <sup>235</sup>U. Облучение образцов  $\gamma$ -лучами проводилось на установке "Свет" с источником <sup>137</sup>Cs мощностью дозы 84 рад/с. либо в присутствии воздуха, либо в вакуумированных запаянных ампулах. Облучение УФ-светом проводилось лампой ДРТ-250 на расстоянии от лампы ~ 40 см на воздухе.

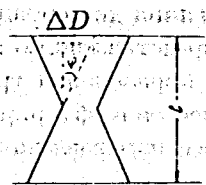
Спектры оптического поглощения фторполимеров до и после воздействия различных видов излучения записывались на спектрофотометре Spresord M 40, либо для пленок фторполимеров, либо для их растворов в свежеперегнанном диметилформамиде.

Инфракрасные спектры пропускания облученных пленочных образцов записывались на спектрофотометре Spresord M 80.

Вискозиметрические исследования облученных образцов проводились для растворов полимеров в диметилформамиде с помощью капиллярного вискозиметра *Оствальда*.

Для химической обработки облученных пленок применялись щелочные растворы перманганата калия. Травление проводилось в плотнозакрывающемся тефлоновом стакане при температурах от 80 до 110 °С. Протравленные образцы промывались дистиллированной водой, затем водным раствором щавелевой кислоты или метабисульфита калия (или натрия), и снова дистиллированной водой.

Рис.1. Схематическое изображение профиля поры, для определения избирательности травления  $V$  по ее параметрам.



Скорость травления материала определялась по изменению толщины мембраны  $V_M = \Delta l/2t$ , где  $t$  — время травления. Избирательность травления,  $(V_M/V_R)$ , определялась по углу конуса трека (в нашем случае по раствору конуса "песочных часов").

$$\sin^{-1} \varphi = V \approx \frac{l}{\Delta D},$$

где  $\Delta D$  — разница между диаметром поры на поверхности пленки ( $D$ ) и в перешейке "песочных часов" ( $d$ ), скорость травления трека  $V_T = V \cdot V_M$ , где  $V_M$  — скорость травления материала.

Травление опытных партий трековых мембран проводилось на опытной установке с кассетой барабанного типа.

Пористая структура облученных и протравленных образцов исследовалась с помощью оптической, электронной микроскопии и полуавтоматического телевизионного устройства МОР (Австрия). Удельная производительность трековых мембран для газа и воды измерялась стандартными методами. Величины среднего диаметра пор и распределение пор по диаметрам изучалось с помощью "Coulter-Porometer'a". Разрывные характеристики исходных материалов и трековых мембран исследовались с помощью разрывной установки "Instron".

В биотехнологических экспериментах использовались вирусные препараты, приготовленные в Институте полиомиелита и вирусных энцефалитов РАМН, и различные белковые препараты. Концентрация белков в пробе оценивалась по величине поглощения УФ-света с длиной волны 280 нм, титры вирусов и фагов были определены в ИПВЭ РАМН и на кафедре биофизики С-Петербургского Технического Университета.

Расчеты удельных ионизационных потерь энергии ионов и пробегах ионов в поливинилиденфториде проводились по программе "TRIM-90" на персональной ЭВМ.

**ТРЕТЬЯ** глава посвящена изучению радиоллиза вышеуказанных фторполимеров под действием тяжелых ионов и  $\gamma$ -излучения. Были изучены процессы радиоллиза как в чистом поливинилиденфториде, так и в его сополимерах.

На рис.2 представлены спектры поглощения в УФ- и видимой области спектра пленки ПВДФ, облученной в вакууме различными ионами

и  $\gamma$ -лучами. Положение максимумов поглощения (226 и 275 нм) одинаково для разных ионов и  $\gamma$ -облучения. При облучении ионами неона наблюдаются два четко выраженных максимума, так же, как и при  $\gamma$ -облучении. Однако для пленки, облученной ионами аргона, максимумы не столь четко выражены, а для облученного ионами ксенона, образца вообще не наблюдается максимумов. Вероятно, различия в характере спектров связаны с величинами локальных потерь энергии различными типами ионов, а не с величиной интегральной поглощенной дозы.

Из рис.2 видно, что выход поглощающих свет продуктов радиолиза при облучении образца ионами неона с флюенсом  $10^{12}$  ионов/ $\text{см}^2$  ( $\sim 2,0$  МГр) сравним по величине с выходом при облучении ионами ксенона с флюенсом  $10^{10}$  ионов/ $\text{см}^2$  (доза  $\sim 0,1$  МГр), где локальные ионизационные потери существенно выше.

Наличие соединений, имеющих двойные связи, и образованных при радиационном дегидрофтормировании поливинилиденфторида подтверждается и инфракрасной спектроскопией.

Вероятно, различия в характере спектров связаны с величинами локальных потерь энергии различными типами ионов, а не с величиной интегральной поглощенной дозы.

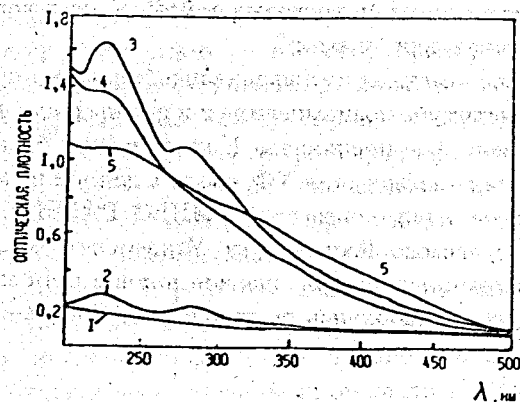


Рис.2. Электронные спектры поглощения пленки ПВДФ, толщиной 9 мкм:

- 1 - необлученной; Облученной —
- 2 -  $\gamma$ -лучами дозой 0.2 МГр в вакууме;
- 3 - ионами неона,  $F = 10^{12}$  ионов/ $\text{см}^2$  (2.0 МГр);
- 4 - ионами аргона,  $F = 10^{11}$  ионов/ $\text{см}^2$  (0.37 МГр);
- 5 - ионами ксенона,  $F = 10^{10}$  ионов/ $\text{см}^2$  (0.1 МГр).

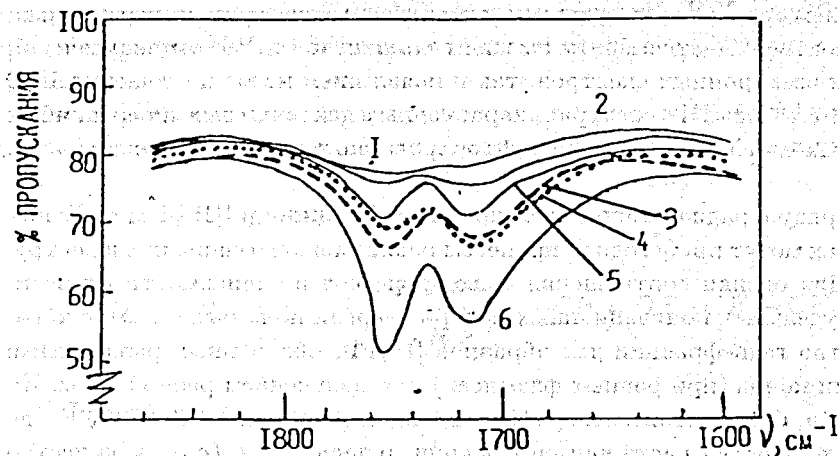


Рис.3. Инфракрасные спектры пропускания пленки ПВДФ, толщиной 9 мкм:

- 1 - необлученной; Облученной —
- 2 -  $\gamma$ -излучением  $^{137}\text{Cs}$ , доза 0.2 МГр;
- 3 - ионами аргона,  $F = 10^{11}$  ионов/ $\text{см}^2$  (0.37 МГр);
- 4 - ионами неона,  $F = 10^{12}$  ионов/ $\text{см}^2$  (2.0 МГр);
- 5 - ионами ксенона,  $F = 5 \cdot 10^{10}$  ионов/ $\text{см}^2$  (0.5 МГр);
- 6 - ионами аргона,  $F = 5 \cdot 10^{11}$  ионов/ $\text{см}^2$  (5 МГр);

Из рис.2 видно, что выход поглощающих свет продуктов радиолиза при облучении образца ионами неона с флюенсом  $10^{12}$  ионов/ $\text{см}^2$  ( $\sim 2,0$  МГр) сравним по величине с выходом при облучении ионами ксенона с флюенсом  $10^{10}$  ионов/ $\text{см}^2$  (доза  $\sim 0,1$  МГр), где локальные ионизационные потери существенно выше. Наличие соединений, имеющих двойные связи, и образованных при радиационном дегидрофтормировании поливинилиденфторида подтверждается и инфракрасной спектроскопией. В ИК-спектрах облученных пленок ПВДФ появляется поглощение в области  $1700-1800 \text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний двойных связей в соединениях, имеющих фтор в качестве заместителя. Причем, при более высоких локальных ионизационных потерях энергии иона образуется больше концевых двойных связей: интенсивность полосы  $1754 \text{ см}^{-1}$  для образцов 5 и 6 (см. рис.3) выше, чем полосы  $1713 \text{ см}^{-1}$ . Это говорит о том, что в этом случае возрастает число разрывов цепи. Для радиолиза поливинилиденфторида под действием  $\gamma$ -излучения и тяжелых ионов в вакууме характерно радиационное дегидрофтормирование с обра-

зованием сопряженных двойных связей, как концевых, так и серединных. Это подтверждается как появлением поглощения в УФ- и видимой областях электронных спектров, так и появлением полос поглощения 1713 и 1754 см<sup>-1</sup> в ИК- спектрах, характерных для концевых и серединных двойных связей в непредельных фторированных соединениях.

Наряду с радиационным дегидрофторированием в ПВДФ и его сополимерах могут происходить процессы радиационного сшивания и деструкции. Для оценки соотношения этих процессов в зависимости от величины удельных ионизационных потерь энергии иона было измерено количество гель-фракции для образцов ПВДФ, облученных различными типами ионов (при разных флюенсах) и  $\gamma$ -излучением разной дозы. На рис. 3 (а, б) представлены графики функции растворимости  $S + \sqrt{S}$ , где  $S$  — количество растворимой фракции, равное  $1 - g$  ( $g$  — количество гель-фракции) от величины, обратной дозе. Величина, отсекаемая прямыми на оси ординат, характеризует отношение числа разрывов к числу сшивков.

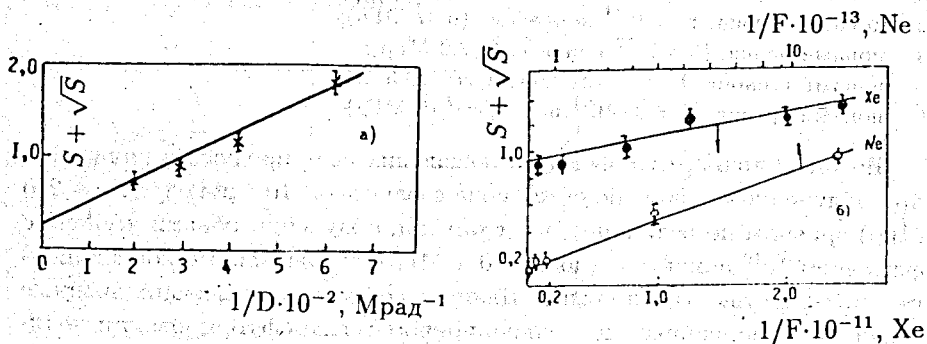


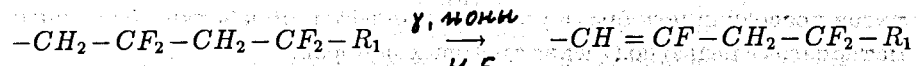
Рис.4. Зависимость функции растворимости  $S + \sqrt{S}$  для облученных пленок ПВДФ от величины обратной дозы  $\gamma$ -излучения (а), или от величины, обратной флюенсу ионов (б).

Отношение числа разрывов к числу сшивков равно в случае  $\gamma$ -облучения — 0.25, при облучении ионами Ne — 0.17, а при облучении ионами Хе — 0.97. Видно, что для образцов, облученных ионами ксенона это отношение существенно больше, чем для ионов неона и  $\gamma$ -излучения. Отношение числа разрывов к числу сшивков для ионов неона и  $\gamma$ -излучения близки. Это говорит о том, что число разрывов зависит от величины локальных

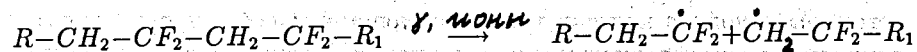
потерь энергии тяжелых ионов: чем меньше величина REL, тем ближе процессы радиолитического разрыва к  $\gamma$ -радиолизу в вакууме.

Таким образом, процессы, происходящие в поливинилиденфториде под действием тяжелых ионов можно описать следующими схемами:

### 1. Дегидрофторирование

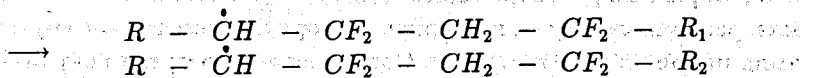
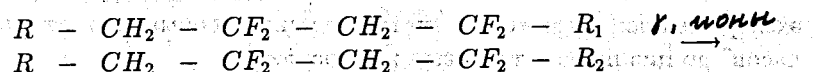


### 2. Разрыв цепи

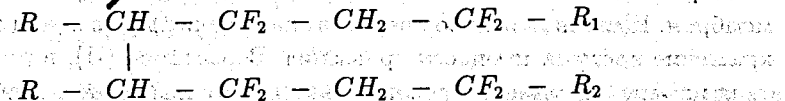


Дегидрофторирование возможно и на концевых связях, с образованием соединений типа  $R-CH=CF_2$  и  $R-CF=CH_2$ .

### 3. Процессы сшивания



Рекомбинация



При радиолизе сополимеров винилиденфторида наблюдаются некоторые отличия от радиолитического разрыва чистого ПВДФ. Так для сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом, Ф-2М, соотношение деструкция/сшивание несколько выше, вероятно за счет добавок тетрафторэтилена.

При радиоллизе сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом и с трифторхлорэтиленом, кроме образования сопряженных двойных связей, наблюдается появление тройной связи  $C\equiv C$ , что подтверждается появлением в ИК-спектре полосы  $2050\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, при взаимодействии с тяжелыми ионами в зоне трека образуются соединения, имеющие большую реакционную способность по отношению к окислению. Анализ и интерпретация полученных результатов позволили подобрать условия химической обработки облученных материалов с целью получения трековых мембран.

В ЧЕТВЕРТОЙ главе рассмотрены особенности химического травления треков тяжелых ионов во фторполимерах. Исследована величина избирательности травления в зависимости от типа иона, температуры травящего раствора и концентрации его компонентов. Изучено влияние некоторых свойств материалов (молекулярной массы, степени кристалличности) на чувствительность детекторов и скорость травления треков.

Меня избирательность травления облученного полимера, можно получить с наименьшими искажениями связь между параметрами иона (энергией, зарядом, потерями энергии, пробегом) и геометрическими параметрами трека (длиной, формой, размерами). Это позволяет использовать полимеры в качестве диэлектрических детекторов в физических экспериментах, а так же получать различные формы пор, от "песочных часов" до цилиндра в трековых мембранах.

Для получения видимых треков во фторполимерах, использовались разнообразные растворы окислителей: соединения шестивалентного хрома в различных средах, надсерную и хлорную кислоты, азотную кислоту, амид натрия и многие другие. Однако видимого трека получить не удалось. Травление в растворах едких щелочей и растворе перманганата калия дало положительный результат. Однако, время травления оказалось весьма продолжительным (табл.1.) для процесса получения трековых мембран. Щелочной раствор перманганата калия давал значительное сокращение времени процесса травления. В растворе (II), в роли окислителя наряду с перманганат ионом, выступает и манганат ион.

Степень окисления ПВХФ используемым травителем была оценена с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах, протравленной в щелочном растворе  $KMnO_4$  и отмытой от двуокиси марганца метабисульфитом калия пленки, появилось интенсивное поглощение в области  $> 3000\text{ см}^{-1}$  и  $\sim 1800\text{ см}^{-1}$ . Поглощение в области  $> 3000\text{ см}^{-1}$  относится

к соединениям, содержащим водородные связи (карбоксильные и гидроксильные группы). Полосы поглощения в области около  $1800\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям карбонила ( $\nu_{C=O}$ ) во фторсодержащих соединениях. Это говорит о том, что глубина окисления различна: образуются и карбонильные соединения и соединения, содержащие карбоксильные и гидроксильные группы.

Таблица 1.

Изучение режимов травления и эффективности регистрации осколков деления в сополимерах винилиденфторида.

Тип фторопласта	Режим травления	Эффективность регистрации осколков деления
Ф-2	I 97° — 30 часов	80%
	II 97° — 8 часов	
	III 97° — 95 часов	
Ф-2М	I 97° — 29 часов	80%
	II 97° — 8 часов	
	III 97° — 95 часов	
Ф-26	I 97° — 27 часов	80%
	II 97° — 9 часов	
	III 102° — 144 часов	
Ф-23	I 99° — 28 часов	80%
	II 100° — 12 часов	
	III 99° — 144 часов	
Ф-32	I 100° — 28 часов	60%
	II 100° — 18 часов	
	III 100° — 100 часов	

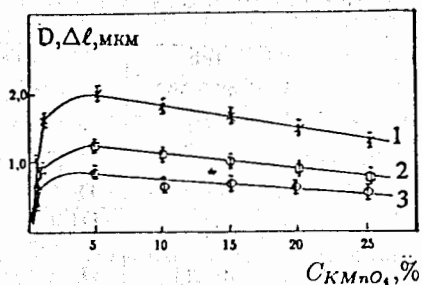
- I — 20% раствор  $KMnO_4$ ;  
 II — 20% раствор  $KMnO_4$  в 13%  $NaOH$ ;  
 III — 20% раствор  $NaOH$ .

**Влияние концентрации реагентов на процесс травления треков**

Изучение зависимости скорости и избирательности травления от концентрации реагентов в травящем растворе представляется существенным, поскольку этими параметрами регулируются размеры и форма пор

в трековых мембранах. Зависимость скорости травления от концентрации перманганата калия была оценена по величине диаметров пор трековых мембран, измеренных с помощью электронной микроскопии (внешний диаметр пор, на поверхности образца) и "Coulter"-поромера (средний диаметр пор в узком месте "песочных часов"). Мембраны изготавливались из пленки ПВХДФ, толщиной 9 мкм, облученной ионами криптона с энергией 210 МэВ и протравленной растворами перманганата калия различной концентрации  $NaOH$  равной 13% и температуре  $90^{\circ}C$  (рис.5).

Рис.5. Зависимость диаметра пор— 1 — на поверхности пленки, 2 — в узком месте поры от концентрации  $KMnO_4$ , 3 — изменение толщины пленки. Пленка — ПВХДФ толщиной 9 мкм, облучение ионами Кг (210 МэВ), травление 19 часов при  $90^{\circ}C$ , концентрация  $NaOH$ — 13%.



Скорость травления снижается с ростом концентрации перманганата калия. Медленное изменение скорости травления позволяет длительно использовать травящий раствор при производстве трековых мембран.

Таблица 2.

Значение  $V_M, V_R, V$  для ПВХДФ, облученного ионами криптона и протравленного 24 часа при  $90^{\circ}C$  и концентрации  $NaOH$  13% в зависимости от концентрации перманганата калия.

$C\%$ $KMnO_4$	$\Delta D$	$V_M$ мкм/час $\cdot 10^{-2}$	$V_R$ мкм/час $\cdot 10^{-1}$	$V$
1	0,55	1,15	1,85	16
2	0,7	1,45	1,9	13
5	0,75	1,55	1,88	12
10	0,65	1,35	1,9	14
15	0,65	1,35	1,9	14
20	0,6	2,5	1,88	15
25	0,55	2,3	1,85	16

В таблице 2 представлены данные исследования влияния изменения концентрации  $KMnO_4$  в 13%  $NaOH$  на скорости травления трека, материала и избирательности травления. Можно видеть, что концентрация  $KMnO_4$  слабо влияет на изучаемые параметры.

Зависимость скорости травления материала  $V_M$  и радиуса трека  $V_R$  от концентрации  $NaOH$  (при концентрации  $KMnO_4$ — 20%) приведены на рис.6.

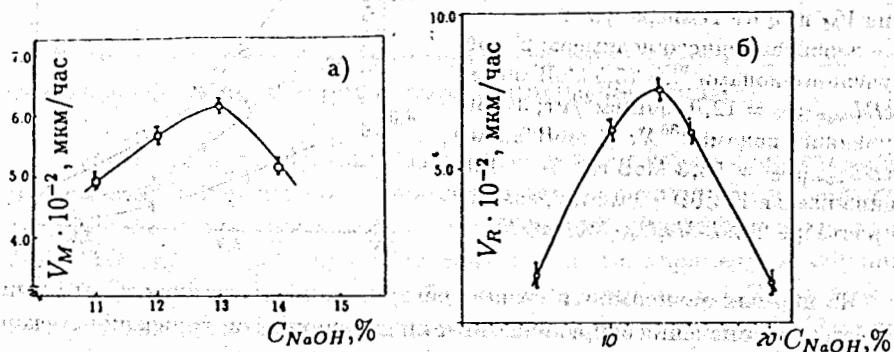


Рис.6. Зависимость скорости травления материала  $V_M$  (а) и радиуса трека  $V_R$  (б) в ПВХДФ, для треков иона аргона (5.5 МэВ/а.е.м.) при температуре  $99^{\circ}C$  от концентрации  $NaOH$ .

Видно, что зависимость скорости травления от концентрации  $NaOH$  имеет максимум при 13%. Значения избирательности травления в диапазоне концентрации  $NaOH$  от 10 до 15% практически не меняются. При производстве трековых мембран концентрация щелочи в баке травления поддерживается от 10 до 15%, а концентрация перманганата калия от 20% до концентрации раствора— 1%.

#### Влияние температуры на процесс химического травления фторполимеров

Исследование зависимости скорости травления треков в ПВХДФ и его сополимерах от температуры показало, что скорость травления поврежденных ионизацией областей возрастает с ростом температуры быстрее, чем скорость травления неповрежденного полимера (рис.7).

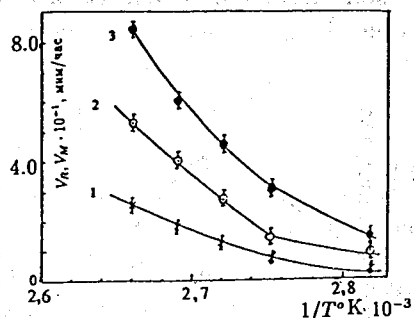
В интервале температур от  $70$  до  $110^{\circ}$ , в котором проводилось травление, справедливо уравнение Аррениуса:

$$V_R = V_R^0 \exp(-E_T/kT)$$



Здесь  $V_R^0$  — предэкспоненциальный множитель,  
 $E_T$  — эффективная энергия активации химического травления вещества  
 в сердцевине трека,  
 $k$  — константа Больцмана,  
 $T$  — абсолютная температура раствора при травлении.

Рис.7. Зависимость скорости травле-  
 ния  $V_M$  и  $V_R$  от температуры:  
 1 — неповрежденного полимера; 2 — об-  
 лученного ионами  $^{40}\text{Ar}$  (5,5 МэВ/а.е.м.)  
 $REL_{\omega_0=1000} = 12,0$  МэВ·см<sup>2</sup>/мг; 3 — об-  
 лученного ионами  $^{136}\text{Xe}$  (1 МэВ/а.е.м.)  
 $REL_{\omega_0=1000} = 58,3$  МэВ·см<sup>2</sup>/мг. Тол-  
 щина пленки ПВДФ — 9 мкм; травление  
 в растворе 20%  $\text{KMnO}_4$ , 13%  $\text{NaOH}$ .



Из данных зависимости скоростей травления от температуры были  
 определены значения энергий активации для процессов травления треков  
 различных ионов. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Эффективная энергия активации процесса травления треков  
 тяжелых ионов в пленках ПВДФ.

Номер образца	Ион	Энергия иона, МэВ	REL МэВ·см <sup>2</sup> / мг	Эффективная энергия активации КДж / моль	Температурный интервал, °C
1	$^{40}\text{Ar}$	200	12,0	103,0 ± 5	70 - 110
2	$^{84}\text{Kr}$	210	40,0	104,0 ± 4	70 - 110
3	$^{136}\text{Xe}$	136	58,3	106,3 ± 5	70 - 110
Необлученный образец				100,5 ± 4	70 - 110

Можно видеть, что для выбранного интервала температур величина  
 эффективной энергии активации процесса травления треков в ПВДФ и  
 его сополимерах не зависит от атомного номера и энергии бомбардиру-  
 ющей частицы. Избирательность травления  $V$  может быть найдена из  
 соотношения:

$$V = \left(\frac{V_R}{V_M}\right) \exp\left(\frac{E_M - E_R}{kT}\right), \quad \text{где}$$

$E_M$  — эффективная энергия активации процесса травления материала,  
 $E_R$  — эффективная энергия активации процесса травления треков по  
 радиусу. В случае большой разницы между  $E_R$  и  $E_M$  можно с помощью  
 температуры управлять избирательностью травления, а следовательно,  
 и формой поры. Однако, в случае же фторполимеров разница между  
 $E_R$  и  $E_M$  незначительна, что говорит о слабом влиянии температуры на  
 избирательность травления и, как следствие, и на изменение формы пор.

### Регистрационная чувствительность диэлектрических детек- торов из фторполимеров к заряженным частицам

Регистрационная чувствительность детекторов характеризуется либо  
 максимальной энергией иона, либо минимальной величиной удельных по-  
 терь энергии иона, при которых можно получить протравленный трек  
 иона. Величина порога чувствительности, кроме параметров частицы  
 существенно зависит от состава и структуры полимера. Связь между  
 избирательностью травления трека и параметрами типа  $dE/dx$  опи-  
 сывается эмпирическим соотношением:

$$V = V_T/V_M = 1 + a(X)^b \quad \text{или}$$

$$V = a(X)^b, \quad \text{где}$$

$a$  и  $b$  — эмпирические коэффициенты. Вместо  $X$  может быть величина  
 $dI/dx$ ;  $dE/dx$ , REL,  $\left(\frac{z\omega\phi}{\beta}\right)^2$  и т.д. Принимая за начало чувствительного  
 диапазона работы детектора  $V = 2$ , можно получить значение иониза-  
 ции, которое фиксируется детектором — выявляется трек.

На рис.8. представлена для примера избирательность травления Ф-  
 2М и травимый пробег иона в зависимости от его ионизации.

Для пленочных детекторов из сополимеров винилиденфторида порог  
 регистрации находится в районе  $\sim 8$  МэВ·см<sup>2</sup>/мг, а для прессованных  
 образцов  $\sim 11 - 12$  МэВ·см<sup>2</sup>/мг, а для пленки чистого ПВДФ произ-  
 водства Японии  $\sim 5 - 6$  МэВ·см<sup>2</sup>/мг.

На рис.9. показана кинетика травления треков ионов Ar, Xe и Ge,  
 входящих в пленочный детектор из Ф-2М под углом 30°.

Рис.8. Зависимость избирательности травления и травимого пробега иона от его ионизации для пленки Ф-2М и травящего раствора 20%  $KMnO_4$  в 13%  $NaOH$  при  $94^\circ C$

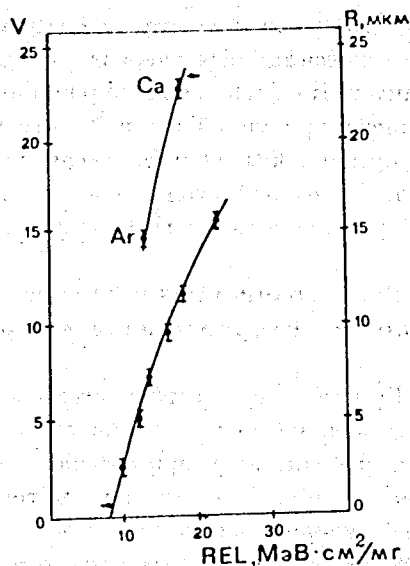
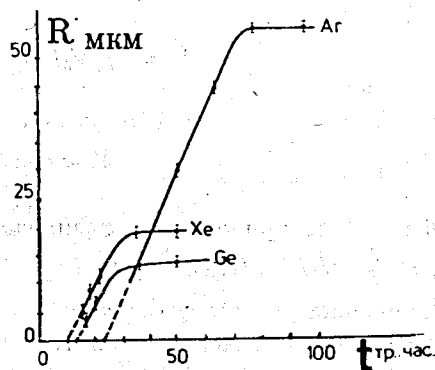


Рис.9. Кинетика травления длины треков ионов  $Ar$  (5.6 МэВ/а.е.м.);  $He$  (1 МэВ/а.е.м.) и  $Ge$  (0.45 МэВ/а.е.м.), входящих в пленочный детектор из Ф-2М под углом  $30^\circ$ . Температура травления ( $94.0 \pm 0.5^\circ C$ ),  $R$  – травимый пробег иона.



Кривые выходят на плато при времени, которое соответствует полному протравливанию трека. Экстраполяция кривых к оси абсцисс (пунктир) дает индукционное время для каждого иона. Это означает, что сначала выявляются треки  $He$  и  $Ge$  (в связи с высокими  $REL$ ), а затем треки ионов  $Ar$  данной энергии (более низкое  $REL$ ).

Таким образом, основным параметром, влияющим на изменение формы пор в трековых мембранах из фторполимеров является величина удельных ионизационных потерь энергии ионов (табл.4).

Таблица 4.

Значения энергии,  $REL$  ( $\omega_0 = 1000$  эВ), пробега, избирательности и формы пор для различных ионов, используемых при получении трековых мембран и фторполимеров ( $MэВ \cdot см^2/мг$ ).

Используемые ионы	$E$ МэВ/а.е.м.	$REL$ ( $\omega_0 = 1000$ эВ)	$R$ мкм	$V$	Форма поры
$^{11}B$	1,2	6,0	20	5	“песочные часы”
$^{16}O$	1,0	8,0	70	7	—
$^{22}Ne$	2,0	8,3	137	8	—
$^{40}Ar$	5,6	12,0	55	12	—
$^{40}Ca$	4,1	16,0	23	13	—
$^{52}Cr$	4,2	20,8	18	15	—
$^{84}Kr$	2,5	40,0	25	30	—
$^{132}Xe$	1,0	58,3	21	100	близко к цилиндру

### Сенсибилизация треков в сополимерах винилиденфторида

Попытки сенсибилизировать треки в поливинилиденфториде и его сополимерах с помощью облучения УФ-светом,  $\gamma$ -излучением, используя дополнительную обработку различными растворителями не дали положительного результата.

На основе представленных исследований по изучению радиолиза под действием тяжелых ионов и последующего травления латентных треков ионов был получен новый тип пористого материала на основе поливинилиденфторида и его сополимеров. Технологический процесс изготовления, контроль качества и основные свойства новой пористой матрицы представлены в ПЯТОЙ главе.

Облучение тяжелыми ионами фторопластовых полимерных пленок с целью получения трековых мембран проводилось на установке, представленной на рис.10.

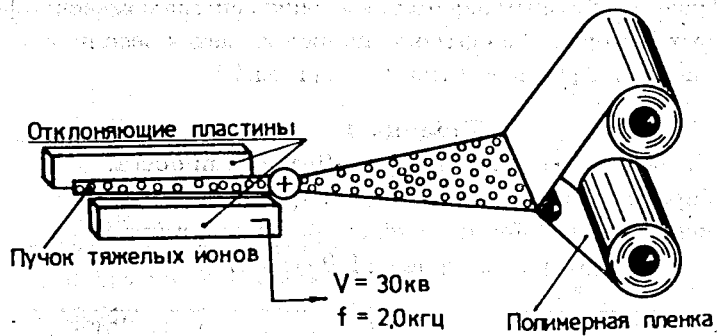


Рис.10. Схема облучения полимерной пленки ускоренными тяжелыми ионами.

Химическая обработка облученного тяжелыми ионами полимерного материала проводится по следующей схеме:

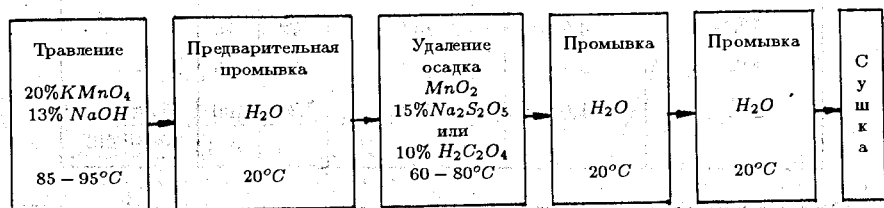


Рис.11. Схема травления трековых мембран из ПВДФ и его сополимеров.

Продолжительность времени химической обработки зависит от температуры. Меняя время травления при заданной температуре обработки, были получены мембраны с различными диаметрами пор, начиная с 0,1 мкм. Форму пор можно менять, используя ионы с различными удельными ионизационными потерями.

Структура и геометрия пор, оценка распределения пор по диаметрам исследовались с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Электронные микрофотографии обрабатывались на оптическом полуавтоматическом анализаторе МОР для получения кривых распределения пор по диаметрам. При исследовании трековых мембран с диаметрами пор  $\geq 2 \text{ мкм}$  использовалась оптическая микроскопия и

анализатор МОР. Микрофотографии трековых мембран представлены на рис.12.

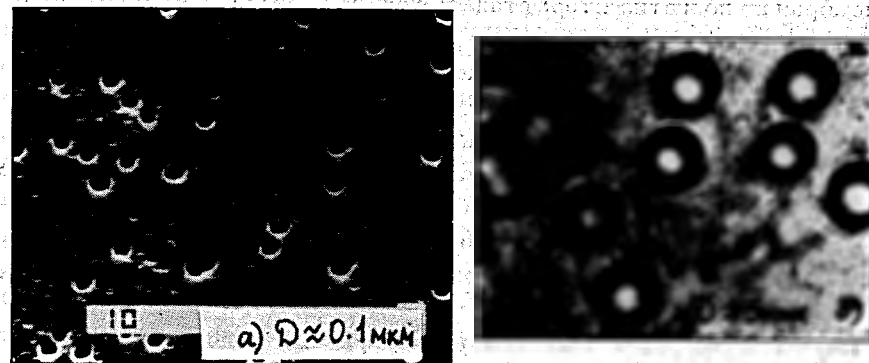
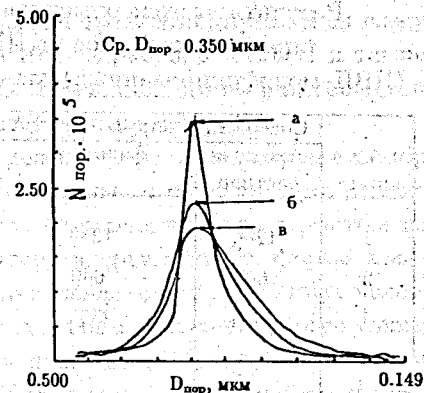


Рис.12. Микрофотографии трековых мембран, полученных с помощью ионов криптона: а) электронная микроскопия, б) оптическая микроскопия

Средний размер пор и распределение пор по диаметрам исследовались с помощью "Coulter"-поромера.

Рис.13. Распределение пор по диаметрам в трековых мембранах из ПВДФ, толщиной 9 мкм, полученное с помощью "Coulter"-поромера. Облучение проводилось: а) — ионами ксенона (1 МэВ/а.е.м.),  $\sigma_D = \pm 0,035$ ; б) — ионами криптона (2,5 МэВ/а.е.м.),  $\sigma_D = \pm 0,085$ ; в) — ионами неона (2,0 МэВ/а.е.м.),  $\sigma_D = \pm 0,115$ .



Можно видеть, что распределение пор по диаметрам самое узкое у мембран, полученных с помощью ионов ксенона, самое широкое — с

мощью ионов неона, что, несомненно, связано с величиной удельных ионизационных потерь (рис.13).

Величины удельной производительности мембран из фторполимеров и мембран из полиэтилентерефталата с одинаковыми параметрами практически не отличаются при фильтрации полярных жидкостей, и существенно выше (в ~1,5 раза) для мембран из фторполимеров при фильтрации неполярных жидкостей.

Химическая стойкость мембран из поливинилиденфторида и его сополимеров высока. При эксплуатации мембран при температуре 80° в течение 30 суток в жидких и газообразных кислотах, аммиаке, механические свойства и параметры мембран не менялись. Небольшие изменения (~ 1-2%) наблюдались лишь при эксплуатации в концентрированных щелочах.

Изучение поверхностных свойств мембран показало, что высокие адсорбционные свойства поверхности фторопластовых мембран, по сравнению с другими трековыми мембранами, позволяют применять их в биотехнологии при отделении белков от вирусных суспензий. В этом случае мембрана с целью гидрофилизации предварительно модифицируется поливинилпирролидоном. Результаты экспериментов по очистке вируса гриппа от примесей яичного альбумина приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Результаты экспериментов по использованию адсорбции примесных белков на ПВДФ-трековых мембранах (ПВП-модифицированных) для очистки вируса гриппа ( $pH = 7,0$ ).

№ опыта	Содержание вируса, ед. РГА		Содержание яичного альбумина мкг/мл	
	исходный раствор	фильтрат	исходный раствор	фильтрат
1	1280	1280	5,2	0,20
2	640	640	2,1	0,15
3	2560	2560	6,6	0,30
4	128	128	3,2	0,88
5	10240	10240	12,3	0,80

### Основные выводы

1. Разработаны физико-химические основы технологии получения химически стойких мембран на основе поливинилиденфторида и его сополимеров. Метод получения мембран включает: облучение тяжелыми

ионами аргона, криптона и ксенона с энергиями от 1,0 до 5,6 МэВ/а.е.м. и избирательное химическое травление латентных треков ионов щелочными растворами перманганата калия. Получены опытные образцы мембран и изучены их основные свойства.

2. Показано, что под действием тяжелых ионов с массой от 5 до 54 и энергиями от 1,0 до 5,6 МэВ/а.е.м. в поливинилиденфториде и его сополимерах протекают процессы радиационного дегидрофторирования, деструкции и сшивания. Оценена связь выхода образующихся непредельных соединений и соотношения деструкция/сшивание с величиной удельных ионизационных потерь энергии ионов. Установлено, что вклад процессов радиационной деструкции увеличивается с ростом величины удельных ионизационных потерь.

3. Исследованы регистрационные свойства поливинилиденфторида и его сополимеров. Определен порог регистрации тяжелых ионов в зависимости от состава и свойств исходных полимеров: самый низкий порог регистрации (наибольшую чувствительность) имеет пленка поливинилиденфторида (~ 5 МэВ · см<sup>2</sup>/мг); а пленки сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом (~ 4% вес.), гексафторпропиленом (~ 10% вес.) и трифторхлорэтиленом (~ 10% вес.), более высокие (~ 8 МэВ · см<sup>2</sup>/мг).

4. Изучено избирательное травление латентных треков ионов в поливинилиденфториде и его сополимерах различными химическими реагентами (растворами перманганата калия, гидроокиси натрия и щелочными растворами перманганата калия). В качестве оптимальных условий, с точки зрения избирательности и скорости травления, предложен следующий состав: 20% раствор  $KMnO_4$  в 10-15% растворе  $NaOH$  и температурный интервал от  $85 \leq T \leq 105^\circ C$ . Показано, что избирательность травления в указанных условиях практически не меняется.

5. Исследована форма пор и распределение пор по диаметрам в мембранах в зависимости от удельных ионизационных потерь энергии используемых при получении мембран ионов. Обнаружено, что с ростом величины удельных ионизационных потерь энергии ионов, форма пор в полученных фторопластовых мембранах меняется от "песочных часов" до цилиндра, и распределение пор по диаметрам становится более узким.

6. Показано, что обработка облученных тяжелыми ионами поливинилиденфторида и его сополимеров УФ-светом,  $\gamma$ -излучением и некоторыми растворителями не приводит к увеличению скорости и избирательности травления.

7. Показано, что параметры трековых мембран ( $D$  пор) из поливинилиденфторида и его сополимеров и их механические свойства практически не изменяются при эксплуатации в агрессивных средах (концентриро-

ванных кислотах, газообразных  $HCl$  и  $NH_3$ ).

8. Показана перспективность использования поливинилиденфторидных трековых мембран, модифицированных с целью гидрофилизации поливинилпирролидоном, для отделения микропримесей белков от вирусных суспензий за счет высоких адсорбционных свойств поверхности мембран.

### Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Tretyakova S.P., Shirkova V.V., Khitrova N.B., Borcea C. Polyvinylidene Fluoride as a Charged Particle Detector, Nuclear Tracks 12 (1986), pp.75-76.
2. Третьякова С.П., Ширкова В.В. Радиолиз сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом под действием тяжелых ионов. Препринт ОИЯИ, 12-88-387, Дубна, 1988, 8с.
3. Третьякова С.П., Ширкова В.В. Треки заряженных частиц в модифицированном поливинилиденфториде. В сб.: Ускорительные капиллярные мембраны и их применение в народном хозяйстве. Материалы международного совещания, Явоже, Польша. Варшава, 1990, сс.53-61.
4. Shirkova V.V., Didyk A.Yu. Nuclear Track Membranes production from PVDF with the use of ions lighter Ar. In: "Particle Track Membranes and Their Applications" Proc. 2-nd Meeting, Szczyrk, Poland, Warsaw, 1992, pp.17-22.
5. Shirkova V.V., Mchedlishvily B.V., Tretyakova S.P. Selective and Chemical Properties of Polyvinylidene fluoride Track Membranes. In: "Particle Track Membranes and Their Applications" Proc. 3-nd Meeting, Jachranka, Poland, Warsaw, 1994. pp.89-92.
6. Shirkova V.V., Didyk A.Yu. Nuclear Track Membrane Production from Polyvinylidene fluoride (PVDF) with the use of ions lighter Ar. В сб.: JINR, Scientific Report 1991-92, E7-93-57, p.344.
7. Didyk A.Yu., Shirkova V.V., Sokhatsky A.S. The Influence of low temperature irradiation on the etching Parameters in PVDF Materials. В сб.: JINR, Scientific Report 1991-92, E7-93-57, p.347.
8. Shirkova V.V., Mchedlishvily B.V., Tretyakova S.P. Selective and Chemical Properties of PVDF Track Membranes. В сб.: JINR, Scientific Report 1993-94. В печати.
9. Shirkova V.V., Tretyakova S.P. Investigation of Registration properties of Some Fluoropolymers. Rad. Meas., Vol.25 Nos1-44, pp 181-183, 1995. ( Mat. 17 Conf.of SSTD, Dubna, 1994).

Рукопись поступила в издательский отдел  
3 октября 1995 года