

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

18-95-375

Л.И.Кравец, С.Н.Дмитриев, П.Ю.Апель

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА  
ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Направлено в журнал «Химия высоких энергий»

1995

## Получение и свойства полипропиленовых трековых мембран

Приведены результаты развития метода изготовления полипропиленовых трековых мембран, получаемых физико-химической обработкой облученных ускоренными тяжелыми ионами полимерных пленок. Использовались двухосноориентированные полипропиленовые пленки «Torayfan» (Япония) толщиной 10 мкм.

Разработанный метод позволяет получать мембраны диаметром 0,1—0,2 мкм и более с улучшенными структурными и физико-химическими свойствами. Полипропиленовые трековые мембраны нового образца характеризуются высокой однородностью размеров пор по величине, значительной механической прочностью, повышенной термостабильностью и устойчивостью в агрессивных средах. Это открывает широкие возможности для их использования.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1995.

## Перевод авторов

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

18-95-375

## Production and Properties of Polypropylene Track Membranes

The results of the method of manufacturing the polypropylene track membranes produced by physico-chemical treatment under irradiation of accelerated heavy ions of polymer films are given in the present paper. The «Torayfan» (Japan) biaxially oriented polypropylene films 10  $\mu\text{m}$  in thickness have been used.

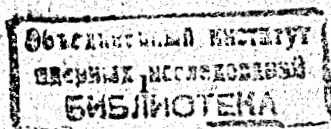
The developed method allows to produce membranes 0.1—0.2  $\mu\text{m}$  in diameter and with more enhanced structural and physico-chemical properties. Polypropylene track membranes of a novel sample are characterized by high uniformity of pore sizes in magnitude, significant mechanical strength, increased thermostability and resistance in aggressive media. It opens new fields for their usage.

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

## ВВЕДЕНИЕ

Трековые мембраны (ТМ), получаемые путем облучения полимерных пленочных материалов высокоэнергетичными ионами и их последующей физико-химической обработкой [1, 2], используются в России и за рубежом для очистки и сепарации жидких и газообразных сред в микроэлектронике, медицине и биотехнологии. Благодаря ряду свойств: малая толщина, высокая селективность разделения, легкость регенерации — трековые мембраны выгодно отличаются от фильтрующих материалов других типов. Изготавливаемые промышленно трековые мембраны из полиэтилентерефталата и поликарбоната, однако, не устойчивы в химически активных средах. Так, они легко растворимы в растворах щелочей и минеральных кислот. В этой связи в качестве исходного полимера привлекает внимание полипропилен (ПП), главным образом благодаря своей химической стойкости.

Основными задачами на пути создания трековых мембран являются поиск избирательных составов травителей и разработка методов сенсibilизации треков. Впервые состав для травления треков в полипропилене (бихромат калия в растворе серной кислоты) был предложен в [3]. В работе [4] получены полипропиленовые трековые мембраны с коническими порами, образующимися вследствие низкой избирательности травления (отношение продольной и радиальной скоростей травления треков). К настоящему времени изучены некоторые закономерности химического травления полипропилена [5]. Разработаны способы сенсibilизации треков [6, 7], повышающие избирательность травления. Данные методы позволяют получать ППТМ с цилиндрическими порами диаметром 0,4 мкм и более. Однако недостаточная избирательность травления, обусловленная использованием малоэффективного травителя, приводит к образованию неоднородных по размерам





пор, что ухудшает структурные характеристики мембран. Указанное также не позволяет создавать ППТМ с цилиндрическими порами диаметром менее 0,4 мкм. Поэтому поиск более эффективных составов травителей является весьма актуальным. Кроме того, изготавливаемые полипропиленовые мембраны обладают высокой механической прочностью и легко подвергаются процессам деструкции. Даже непродолжительное воздействие света, тепла и других физических факторов вызывает полное разрушение мембран, что сокращает срок их эксплуатации.

Целью настоящего исследования является разработка полипропиленовых трековых мембран с улучшенными структурными и физико-химическими свойствами.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом для исследования служила двухосноориентированная полипропиленовая пленка "Togaufan" производства фирмы "Toga" (Япония). Номинальная толщина пленки составляла 10 мкм. Измерение УФ-спектров показало, что пленки содержат 0,5% антиоксиданта "Irgadox 1010".

Образцы пленок облучали ионами ксенона и криптона с энергией 1 и 3 МэВ/нуклон соответственно. Облучение проводили на циклотроне У-400 Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова ОИЯИ. Травление образцов проводили в растворах, содержащих соединения шестивалентного хрома. Условия травления (концентрация реагентов, температура, и время) варьировали. Продольную скорость травления треков  $V_l$  измеряли кондуктометрическим методом по времени образования сквозных пор [8]. Радиальную скорость травления треков  $V_r$ , а также диаметр пор на поверхности мембран определяли с помощью электронного микроскопа JSM-840. Эффективный диаметр пор рассчитывали по формуле Пуазейля из величины газопроницаемости, измеренной при перепаде давления 0,01 МПа.

Распределение пор по размерам оценивали на приборе Coulter porometer II. Механическую прочность мембран определяли по перепаду давления, при котором образец, помещенный в держатель с круглым отверстием площадью 1 см<sup>2</sup>, разрушается. Устойчивость мембран к окислению характеризовали изменением их механической прочности при воздействии физико-химических факторов [9]. Примесь хрома определяли разрушением адсорбционного хромсодержащего слоя обработкой 30%-ным раствором пероксида водорода при кипячении и последующим спектрофотометрическим измерением концентрации шестивалентного хрома в растворе. Использовали спектрофотометр "Specord M-40". Чувствительность метода 2·10<sup>-3</sup>%.

Результаты измерений обрабатывали, используя методы математической статистики, доверительный интервал соответствует значению надежности 0,95 [10].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение процесса травления полипропилена позволило выявить следующий ряд закономерностей. При травлении ПП-пленки в растворах шестивалентного хрома, представляющих собой окислители, происходит ее интенсивное окисление. Вследствие этого на поверхности мембран и стенках пор образуется слой полимера с нарушенной структурой [5]. Авторами [11] показано, что глубина подобного слоя зависит от состава травителя, температуры и времени травления. В процессе окисления антиоксидант, служащий акцептором возникающих радикалов, расходуется [12]. Образование нарушенного поверхностного слоя и уменьшение концентрации антиоксиданта определенным образом сказывается на свойствах мембран.

Параметры полипропиленовых трековых мембран, полученных травлением в различных средах при температуре 80°C, приведены в табл.1. Время травления в каждом эксперименте выбрано таким, чтобы оно приводило к образованию пор на поверхности мембран диаметром 0,30 мкм. Можно видеть, мембраны, полученные травлением в сернокислом растворе бихромата калия, имеют самую низкую механическую прочность, что объясняется следующим. Время травления, необходимое для их производства составляет 70 мин. Длительное травление, обусловленное низкой скоростью травления, приводит к образованию нарушенного слоя значительной глубины. Существенная доля объема матрицы мембраны при этом оказывается деструктированной. Это и определяет снижение прочности. Длительное травление, кроме того, вызывает практически полное расходование антиоксиданта. Отсутствие антиоксиданта приводит к образованию мембран, не устойчивых к окислению — они легко разрушаются даже при непродолжительном воздействии света и тепла (рис.1-2, кривые 1).

Использование хромового ангидрида, обладающего большей растворимостью по сравнению с бихроматом калия, позволяет повысить концентрацию шестивалентного хрома в растворе, что, на порядок увеличивая скорость, сокращает время травления. Указанное приводит к повышению механической прочности мембран (табл.1, N 2) и устойчивости к окислению — время до полного разрушения мембран при старении увеличивается (рис.1-2, кривые 2). Это связано с образованием поверхностного слоя меньшей глубины и сохранением некоторого количества антиоксиданта в матрице мембраны.

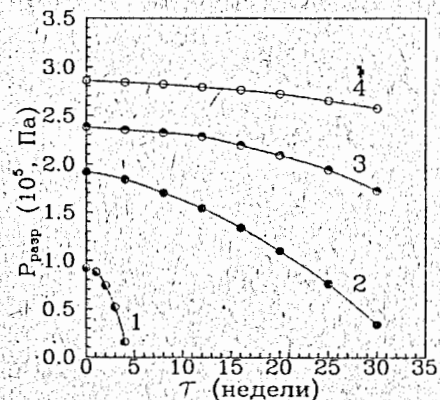


Рис.1. Изменение механической прочности полипропиленовых трековых мембран со временем старения в естественных условиях на свету, полученных травлением в различных средах (нумерация кривых соответствует нумерации мембран в табл.1).

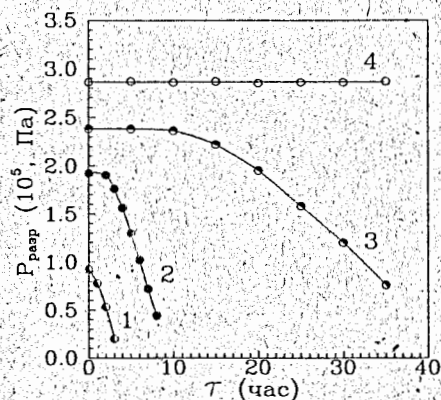


Рис.2. Изменение механической прочности полипропиленовых трековых мембран со временем старения на воздухе при температуре 140°C, полученных травлением в различных средах (нумерация кривых соответствует нумерации мембран в табл.1).

Уменьшение концентрации серной кислоты в растворе способствует не только повышению растворимости хромового ангидрида, но и снижению, как установлено в [13], степени окисления полипропилена. Исключение из состава травителя серной кислоты существенно снижает степень окисления; что обуславливает дополнительный рост механической прочности мембран (табл.1, N 3). Однако подобные мембраны все же недостаточно устойчивы к окислению (рис.1-2, кривые 3). Вызвано это, по-видимому, тем, что время травления, необходимое для их изготовления, велико.

Таблица 1. Травление ПП в различных средах. Пленка облучена ионами ксенона, плотность пор  $10^8 \text{ см}^{-2}$

N	Состав травящего агента	Время травления при T=80°C (мин)	Диаметр пор на поверхности мембраны (мкм)	Эффективный диаметр пор (мкм)	Давление разрушения (ат)
1	Раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> с $\rho = 1.44 \text{ г/см}^3$ + 50 г/л K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	70	0.30	0.10	0.95
2	Раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> с $\rho = 1.30 \text{ г/см}^3$ + 250 г/л CrO <sub>3</sub>	15	0.30	0.25	1.90
3	Водный раствор CrO <sub>3</sub> , 1000 г/л	10	0.30	0.30	2.40
4	Водный раствор CrO <sub>3</sub> , 1000 г/л	4	0.30	0.30	2.85

Примечание: мембрана N.4 при температуре травления 80°C была протравлена до диаметра пор 0.10 мкм, затем растравлена до диаметра пор 0.30 мкм при температуре травления 20°C.

Очевидно, что в целях улучшения эксплуатационных характеристик мембран время травления при повышенной температуре следует сокращать. Для этого нами была применена следующая методика травления в две стадии. Кратковременным травлением при повышенной температуре на первой стадии в облученной пленке создавали сквозные каналы с возможно малым диаметром пор. Последующим травлением при пониженной (комнатной) температуре, то есть при более низкой степени термоокислительной деструкции [14], в мембране получали поры заданного размера. Использование данной методики травления позволило получить мембраны, практически не уступающие по прочности известным полиэтилентерефталатным трековым



мембранам (рис.3) и устойчивые к окислению (рис.1–2, кривые 4). Появление данных свойств у мембран может быть объяснено следующим. В результате незначительного по времени травления на первой стадии на поверхности ПП-мембран образуется окисленный слой малой величины. При этом в полимере сохраняется достаточное количество антиоксиданта (0.42%). Травление на второй стадии получения ППТМ, не вызывая дополнительного окисления, ведет к стравливанию поверхностного окисленного слоя, образуемого при первоначальном травлении. Следует заметить, время травления должно быть достаточным для удаления данного слоя. Отсутствие поверхностного нарушенного слоя и высокая концентрация антиоксиданта в мембране и обеспечивают повышенные прочности и устойчивости к окислению. Мембраны, полученные в этих условиях, приобретают, кроме того, и ряд других качеств. Так, максимальная рабочая температура увеличивается до 140°C, что делает возможным проведение стерилизации обработкой водяным паром. Повышается устойчивость в агрессивных средах. Воздействие концентрированных растворов минеральных кислот и гидроксида натрия в течение достаточно длительного срока (30 дней) при комнатной температуре практически не изменяет таких характеристик мембран, как газопроницаемость, прочность на разрыв (табл.2). ППТМ, таким образом, становятся устойчивыми в растворах с широким интервалом pH.

Таблица 2. Химическая устойчивость полипропиленовых трековых мембран.  $D_{\text{пор}} = 0.25$  мкм. Пленка облучена ионами криптона, плотность пор  $2 \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup>

Параметр	Контрольная мембрана	Среда (массовая доля)				
		NaOH 20%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96%	HNO <sub>3</sub> 56%	HCl 35%	HF 35%
Газопроницаемость, л/час·ат·см <sup>2</sup>	230	235	245	240	235	240
Давление разрушения, ат	2.75	2.65	2.55	2.50	2.70	2.65

Получение полипропиленовых трековых мембран с данными свойствами достигается лишь в том случае, если стадии химического травления при повышенной и пониженной температурах выполняются в указанной последовательности. Изменение данного порядка стадий не приводит к желаемому результату, так как проведение травления при повышенной температуре на

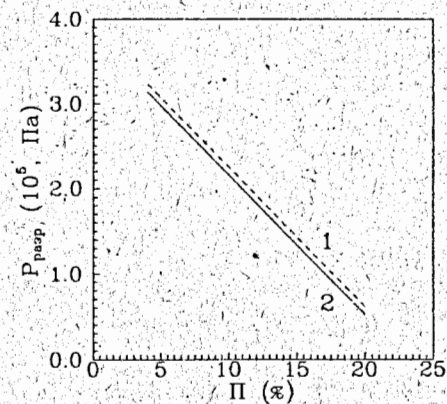


Рис.3. Зависимость механической прочности от пористости трековых мембран из полиэтилентерефталата (1) и полипропилена (2).

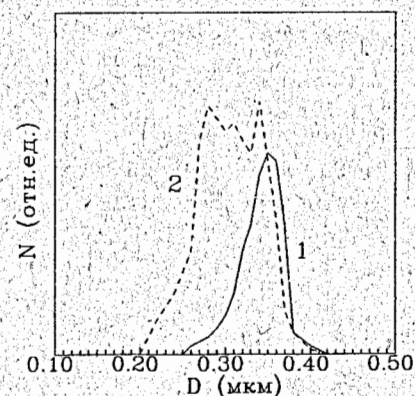


Рис.4. Кривые распределения пор (N) по величине их диаметров для полипропиленовых трековых мембран: 1 – сенсibilизированной,  $V_i/V_r = 600$ ; 2 – несенсibilизированной,  $V_i/V_r = 40$ .

второй стадии вызывает не уменьшение, а увеличение толщины разрушенного слоя, что влечет за собой ухудшение качества мембран. Травление при повышенной температуре является необходимой стадией, позволяющей получать сквозные каналы цилиндрической формы. Его следует проводить при температуре от 60 до 100°C. Данный интервал температур обусловлен выбором наибольшей избирательности травления. При температуре ниже 60 и выше 100°C избирательность травления трещин, как показано в [5], снижается. Это приводит к ухудшению структурных характеристик мембран — поры приобретают конусообразную форму. Травление на второй стадии необходимо проводить при возможно более низкой температуре. Отметим, проведение повторного травления при температуре ниже 10°C нецелесообразно, так как при этом время травления значительно увеличивается и процесс становится неэффективным.

Совпадение эффективного диаметра пор и диаметра пор на поверхности для мембран N 3 и 4 (травление в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л) указывает на образование пор цилиндрической формы. Следовательно, травитель данного состава является наиболее избирательным по сравнению с другими, приведенными в табл.1. Однако даже использование этого травителя не позволяет создавать ППТМ с цилиндрическими порами диаметром менее 0.2 мкм. Для получения подобных мембран избирательность травления необходимо повышать. Этого можно достигнуть, применяя сенсibilизацию трещин, состоящую в углублении радиационно-химических процессов в них, возникающих при облучении пленки высокоэнергетичными ионами. При использовании метода сенсibilизации, предложенного в [5], состоящего в том, что облученную ускоренными ионами ПП-пленку подвергают термообработке на воздухе при температуре от 80 до 105°C, избирательность травления повышается более чем в два раза (табл.3). Достигнутое значение  $V_i/V_r = 600$  в случае применения водного раствора хромового ангидрида в качестве травителя обеспечивает не только формирование цилиндрических пор диаметром менее 0.2 мкм, но и приводит к уменьшению разброса размеров пор по величине (рис.4), то есть позволяет получать трещинные мембраны с более однородной структурой. Введение стадии сенсibilизации в процесс получения ППТМ, кроме того, открывает возможности использования для облучения пучки ионов с меньшей атомной массой. Так, при травлении трещин ионов криптона  $V_i/V_r = 340$ , это позволяет получать высококачественные полипропиленовые ТМ.

Таблица 3. Влияние сенсibilизации трещин на избирательность травления ПП при 80°C. Пленка облучена ионами ксенона в случае N 1—3 и криптона в случае N 4

N	Состав травящего агента	Радиальная скорость травления трещин, $V_r$ (мкм/мин)	Без сенсibilизации трещин ионов		Трещины ионов сенсibilизированы	
			Продольная скорость травления трещин, $V_i$ (мкм/мин)	Избирательность травления, $V_i/V_r$	Продольная скорость травления трещин, $V_i$ (мкм/мин)	Избирательность травления, $V_i/V_r$
1	Раствор $H_2SO_4$ с $\rho = 1.44$ г/см <sup>3</sup> + 50 г/л $K_2Cr_2O_7$	0.0022	0.085	10	0.16	70
2	Раствор $H_2SO_4$ с $\rho = 1.30$ г/см <sup>3</sup> + 250 г/л $CrO_3$	0.012	1.45	120	3.35	290
3	Водный раствор $CrO_3$ , 1000 г/л	0.015	1.25	285	9.0	600
4	Водный раствор $CrO_3$ , 1000 г/л	0.015	2.50	165	4.50	340

При травлении полипропиленовой пленки в растворах, содержащих соединения шестивалентного хрома на поверхности мембран, как показывают данные микроэлементного анализа, образуются хромосодержащие соединения, которые не удаляются полностью при промывке водой. В результате матрица полипропиленовых мембран оказывается загрязненной, что является помехой при их использовании. Так, при фильтрации агрессивных жидкостей, способных разрушать сорбированные соединения хрома, происходит загрязнение фильтратов. Примесь хрома, кроме того, ускоряет процессы окислительной деструкции [15], что значительно ухудшает качество мембран. В [14] с целью разрушения адсорбционного хромосодержащего слоя применена обработка при повышенной температуре химическими реагентами — концентрированными растворами минеральных кислот. Данный метод позволяет понизить загрязненность поверхности мембран (табл.4. N 2). Однако применение минеральных кислот, таких, как серная или азотная, представляющих собой сильные окислители, приводит к деструкции макромолекул полимера. Вследствие этого механическая прочность мембран снижается. Очевидно, что в целях сохранения качества ППТМ для удаления соединений хрома следует использовать реагент, не вызывающий



окисления полипропилена. В этой связи перспективным оказалось применение растворов гидроксидов щелочных металлов, при воздействии которых на полипропиленовые трековые мембраны 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 мембран, существенно снижает содержание хрома (табл.4, N 3).

**Таблица 4.** Очистка полипропиленовых трековых мембран ( $D_{\text{пор}}=0.3$  мкм) от примеси хрома

N	Реагент (массовая доля)	Условия обработки	Содержание хрома (%)	Давление разрушения (ат)
1	Контрольный образец	—	0.054	2.95
2	Азотная кислота, 50%	$T=70^{\circ}\text{C}$ , $\tau=30$ мин	0.016	1.55
3	Гидроксид натрия, 5%	$T=50^{\circ}\text{C}$ , $\tau=10$ мин	0.007	2.80
4	Этиловый спирт + 2% KOH	$T=40^{\circ}\text{C}$ , $\tau=15$ мин	Не обнаружено	2.85
5	Водный раствор этилового спирта, 20% + 4% NaOH	$T=40^{\circ}\text{C}$ , $\tau=15$ мин	Не обнаружено	2.80
6	Изопропиловый спирт; гидроксид натрия, 10%	$T=25^{\circ}\text{C}$ , $\tau=5$ мин $T=40^{\circ}\text{C}$ , $\tau=10$ мин	Не обнаружено	2.75

Использование водных растворов щелочей, имеющих высокие значения поверхностного натяжения, не позволяет производить глубокую очистку поверхности ППТМ с малыми значениями диаметров пор. Так, при обработке мембран с диаметром пор на уровне 0.3 мкм водным раствором гидроксида натрия поверхность пор не смачивается, и поэтому удаление соединений хрома происходит лишь с внешней поверхности мембран. Это происходит вследствие того, что ПП-мембраны характеризуются гидрофобными свойствами (значение краевого угла смачивания составляет  $115^{\circ}$ ). Введение же в водно-щелочной раствор спирта (или использование спиртового раствора щелочи) снижает поверхностное натяжение применяемых растворов. Уменьшение величины поверхностного натяжения способствует проникновению гидролизующего агента ( $\text{OH}^-$ ) в области треков, что приводит к полной очистке матрицы полипропиленовой мембраны от примеси хрома

(табл.4, N 4, 5). Решение рассматриваемой задачи возможно также при реализации описываемой стадии путем последовательной обработки в спирте и водном растворе гидроксидов щелочных металлов (табл.4, N 6).

В целом процесс получения полипропиленовых трековых мембран состоит из следующих стадий:

- облучение полипропиленовой пленки высокоэнергетичными ионами;
- сенсбилизация треков (отжиг на воздухе);
- травление треков в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л при повышенной температуре до образования сквозных каналов малого размера;
- травление в водном растворе хромового ангидрида той же концентрации при комнатной температуре до создания пор заданного диаметра;
- разрушение обработкой в щелочных растворах (водных или водно-спиртовых) адсорбированных на поверхности мембран хромосодержащих соединений.

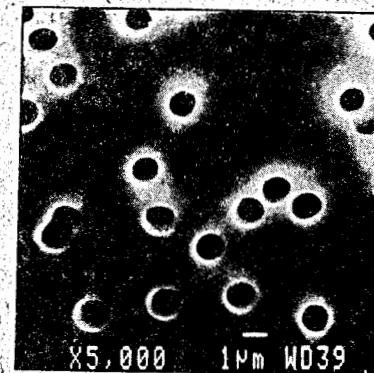
В разработанном нами методе изготовления ППТМ, в отличие от традиционного, травление состоит из двух стадий. Предлагаемый метод травления треков в полипропилене позволяет улучшить ряд важных характеристик мембран. Повышению качества ППТМ способствует также введение дополнительной стадии — удаление адсорбированных соединений хрома. В настоящее время в ОИЯИ налажен полупромышленный выпуск полипропиленовых трековых мембран. Параметры производимых мембран приведены в [16].

На рис.5 представлена микрофотография поверхности ПП трековой мембраны с диаметром пор 1 мкм. Полипропиленовые мембраны имеют более ровную и гладкую поверхность по сравнению с поверхностью ТМ из полиэтилентерефталата. Это определяет их преимущество: низкую адсорбцию растворенных веществ.

**Рис.5.** Микрофотография поверхности полипропиленовой трековой мембраны.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены результаты развития метода изготовления полипропиленовых трековых мембран. Разработанный метод позволяет получать





мембраны с улучшенными структурными и физико-химическими свойствами. Полипропиленовые мембраны нового образца характеризуются высокой однородностью размеров пор по величине, значительной механической прочностью, повышенной термостабильностью и устойчивостью в агрессивных средах. Это открывает широкие возможности для их использования. ППТМ могут быть успешно применены для очистки газовых сред от влаги. Высокая химическая устойчивость делает ППТМ незаменимыми в микрофильтрационных процессах по очистке и анализу агрессивных сред. Возможность стерилизации делает их пригодными для использования в медицине.

Авторы благодарят О.Л.Ореловича за оказанную помощь в проведении электронно-микроскопических измерений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fisher В.Е., Spohr R. Rev. Mod. Phys. 1983, v.55, No 4, p.907.
2. Флеров Г.Н. Вестник АН СССР. 1984, N 4, с.35.
3. Besson H., Monnin M., Sanzell S. Compt. Rend. 1967, v.264B, p.1751.
4. Апель П.Ю. и др. Высокочистые вещества. 1990, N 2, с.105.
5. Апель П.Ю., Березкин В.В. и др. Коллоидный журнал. 1992, т.54, N 4, с.220.
6. Апель П.Ю. Приборы и техника эксперимента. 1994, N 6, с.80.
7. Apel P.Yu., Didyk A.Yu., Kravets L.I. et al. Nucl. Tracks Radiat. Meas. 1993, v.22, No 1-4, p.93.
8. Апель П.Ю., Третьякова С.П. Приборы и техника эксперимента. 1980, N 3, с.58.
9. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М., "Мир", 1988.
10. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л., "Химия," 1984.
11. Brewis D.M., Briggs D. Polymer. 1981, v.22, p.7.
12. Харитонова А.А. и др. "Кинетика и катализ". 1980, т.21, N 6.
13. Briggs D., Brewis D.M., Comyn J. et al. Surf. Interface Anal. 1980, v.2, No 3, p.107.
14. Briggs D., Brewis D.M., Konieczo M.B. J. Mater. Sci. 1976, v.11, p.1270.
15. Chien J., Kiang J. Macromolecules. 1980, v.13, p.280.
16. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Apel P.Yu. Nucl. Tracks Radiat. Meas. 1995, v.25, No 1-4, p.729.

Рукопись поступила в издательский отдел  
24 августа 1995 года.