

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

95-533

18-95-533

С.Н.Дмитриев, Л.И.Кравец, В.В.Слепцов*,
Н.В.Симкина**, О.Л.Орелович

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ
ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА
ГАЗОРАЗРЯДНОГО ТРАВЛЕНИЯ

Направлено в журнал «Химия высоких энергий»

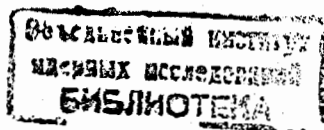
*Московский государственный авиационный технологический
университет им. К.Э.Циолковского, Москва

**Научно-исследовательский институт вакуумной
техники им. С.А.Векшинского, Москва

1995

ВВЕДЕНИЕ

Трековые мембраны (ТМ), изготавливаемые путем облучения полимерных пленок пучком высокоэнергетичных ионов и последующей физико-химической обработкой [1, 2], благодаря целому ряду свойств выгодно отличаются от фильтрующих материалов других типов. Главное из них — однородность пор по размерам (поры представляют собой пронизывающие мембрану насквозь цилиндрические каналы). Это определяет основное преимущество трековых мембран, их высокую селективность разделения. Несмотря на большие преимущества ТМ обладают и некоторыми недостатками. Так, относительно низкая пористость (до 10%) в ряде случаев не обеспечивает необходимой производительности процессов. Попытки повышения пористости ТМ за счет увеличения плотности пор приводят к снижению селективности, так как в этом случае увеличивается вероятность наложения пор. В связи с этим разработка методов получения высокоэффективных трековых мембран, обладающих повышенной удельной производительностью, является весьма актуальной задачей.



Существуют различные пути решения этой проблемы. Один из них состоит в изменении геометрии пор в процессе изготовления — создание асимметричных трековых мембран. При специальных условиях травления (концентрация травителя различна с разных сторон пленки) можно получать ТМ с порами в виде усеченного конуса [3]. Придание порам мембран конусообразной формы приводит к повышению производительности процесса фильтрации за счет роста объемной пористости. Однако изготовление подобных мембран сложно и связано с рядом трудностей в технологическом оформлении.

С использованием специальных приемов облучения можно получать ТМ с тонким фильтрующим слоем [4]. Формирование фильтрующего слоя при этом происходит одновременно с созданием колодецеобразных углублений. Эффективность мембран в этом случае повышается за счет уменьшения толщины фильтрующего слоя.

Другое, более перспективное на наш взгляд, направление заключается в модификации структуры трековых мембран. Известно, что при обработке полимеров, в частности полиэтилентерефталата (ПЭТФ), в плазме неполимеризующихся газов происходит травление поверхности [5, 6], сопровождающееся убылью массы и выделением газообразных продуктов. В [7] показано, что обработка ТМ из ПЭТФ в тлеющем разряде воздуха может быть использована в качестве безреагентного метода травления пор. При использованных параметрах разряда авторы наблюдали, что травление происходит равномерно по всей длине пор, при этом цилиндрическая форма пор сохраняется. Увеличение диаметра пор повышает производительность при фильтрации, но снижает селективность разделений.

Цель настоящего исследования — с помощью метода газоразрядного травления модифицировать поровую структуру трековых мембран таким образом, чтобы это изменение не вызывало ухудшения селективных свойств мембран. Решение этого вопроса заключается в выборе режима травления. Данная работа и посвящена установлению параметров плазменного разряда, при которых процесс газоразрядного травления приводит бы к образованию трековых мембран с оптимальной структурой.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом для исследований служили ПЭТФ ТМ толщиной 10 мкм с диаметром пор 0.2 мкм (плотность пор $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$), полученные облучением полиэтилентерефталатных пленок ускоренными ионами криптона (энергия 3 МэВ/нуклон) и физико-химической обработкой по методике [2]. Облучение проведено на циклотроне У-400 Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова, ОИЯИ. Измерение ИК-спектров образцов мембран [8] показало, что степень кристалличности полимера соответствует 40%. Обработку в плазме проводили на установке, осуществляющей ВЧ-магнетронный разряд на частоте 13.56 МГц. Образцы мембран размерами 10×10 см помещали на плоский электрод-подложкодержатель. Воздействию плазмы подвергали одну сторону мембран. В качестве плазмообразующего газа использовали воздух. Параметры разряда (давление воздуха, мощность разряда) и длительность воздействия варьировали. Методика обработки и схема плазмохимической установки подробно описаны в работе [9].

Характеристики мембран, образующихся в процессе газоразрядного травления, определяли при помощи ряда взаимодополняющих методик. Изменение толщины мембран регистрировали с помощью оптиметра ИКВ-3. Газопроницаемость мембран (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при перепаде давления 0.1 ат, из величины которой рассчитывали эффективный диаметр пор [10]. Распределение пор по размерам и средний размер пор оценивали на приборе Coulter Porometer II (Coulter Electronics Ltd). Структуру образцов ПЭТФ ТМ исследовали на сканирующем микроскопе JSM-840 (JEOL). Механическую прочность мембран определяли по перепаду давления, при котором образец, помещенный в держатель с круглым отверстием площадью 1 см², разрушается. Проницаемость для воды измеряли при перепаде давления 0.7 ат на образцах площадью 254 мм² (использовали предварительно очищенную фильтрацией через ТМ с диаметром пор 0.1 мкм дистиллированную воду).

Результаты измерений обрабатывали, используя методы математической статистики, доверительный интервал соответствует значению надежности 0.95 [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы ПЭТФ ТМ обрабатывали в плазме ВЧ-разряда при различной мощности разряда и давлении плазмообразующего газа (воздуха) в течение 10 мин. По окончании обработки исследовали изменения основных характеристик мембран (толщины, диаметра пор, механической прочности). Продолжительность воздействия плазмы выбрана такой, чтобы изменения определяемых характеристик мембран становились измеримыми. Полученные результаты сведены в таблицу. Обобщенные данные иллюстрируются рисунками 1, 2. Можно видеть, что для всех обработанных в плазме воздуха образцов наблюдается уменьшение их толщины, увеличение эффективного диаметра пор, уменьшение механической прочности.

Уменьшение толщины ПЭТФ ТМ в процессе их обработки в плазме воздуха свидетельствует о том, что происходит травление поверхностного слоя мембран. Скорость травления, как можно видеть, зависит от величины параметров разряда. Воздействие плазмы вызывает, кроме того, значительные морфологические изменения поверхности. На первоначально гладкой полимерной поверхности появляются многочисленные кратеры — окислительно-деструктурированные области. Поверхность мембран становится шероховатой (рис.3,б). Размеры кратеров при варьировании условий обработки и длительности воздействия разряда изменяются. Развитие эрозии поверхности объясняется тем, что окисление в аморфных и кристаллических областях полимера идет с различными скоростями [12]. При низких значениях параметров разряда (рис.1, линия 2) существенных изменений в толщине мембран не наблюдается. Незначительная потеря массы образцов во время обработки в разряде и изменяющийся рельеф поверхности мембран указывает на то, что травление в этом случае происходит преимущественно в аморфных областях, причем скорость процесса крайне низка.

Увеличение эффективного диаметра пор ($D_{эф}$) мембран, подвергнутых обработке в плазме воздуха, свидетельствует о том, что при воздействии плазмы происходит травление и поверхности пор. Скорость травления поверхности пор также зависит от величины параметров разряда (рис.2, линии 1, 2). Увеличение эффективного диаметра пор указывает на изменение

размера пор. В [7], как уже было отмечено, найдено, что обработка ПЭТФ ТМ в тлеющем разряде воздуха не приводит к изменению формы пор. В связи с этим представляется важным выяснить: происходит ли изменение формы пор трековых мембран при воздействии высокочастотного разряда. Для решения этого вопроса было проведено измерение среднего диаметра пор на порометре (Coulter porometer), дающего информацию о диаметре в наиболее узком сечении каналов пор.

Заметим, что различие значений эффективного и среднего ($D_{ср}$) диаметров пор для исходного образца позволяет считать, что каналы мембран имеют некоторую конусность (несколько суживаются к середине). Подобной конусности не наблюдается у мембран, полученных химическим травлением треков ионов ксенона. Причиной этого является более низкая избирательность травления треков ионов криптона, которые имеют меньшие удельные потери энергии в полимере по сравнению с ионами ксенона. Для мембран No 2—5 (см. табл.) средний диаметр пор остается практически на исходном уровне, то есть диаметры в наименьших сечениях каналов пор этих мембран не изменяются. Это позволяет заключить, что травление поверхностного слоя пор в этих мембранах происходит не по всей длине каналов. Часть канала пор в этом случае имеет исходные размер и форму, часть, как показывают данные электронно-микроскопического изучения сколов мембран, представляет собой усеченный конус с основанием на стороне, подвергнутой обработке в плазме. Увеличение давления плазмообразующего газа и мощности разряда вызывает травление поверхности вдоль всего канала пор, что приводит к увеличению среднего диаметра пор (мембраны No 7—9). Не совпадение $D_{эф}$ и $D_{ср}$ в этом случае указывает на формирование пор формы усеченного конуса. Таким образом, обработка ПЭТФ ТМ в плазме ВЧ-разряда в воздухе вызывает изменение формы их пор (возникновению асимметрии), то есть приводит к модификации структуры трековых мембран.

На рис.4 представлена схема структуры исходной ТМ (а) и модифицированных в плазме воздуха мембран (б—г). Наибольший интерес представляют мембраны, у которых травлению подверглась только часть каналов пор (мембраны б, в). В результате газоразрядного травления в слое

таких мембран формируются конусообразные углубления, увеличивающие объемную пористость (см. табл.). Это отражается на поведении мембран в процессе фильтрации. Как показывают экспериментальные данные, производительность по воде асимметричных мембран выше в сравнении с исходной мембраной (рис.2, линии 3, 4). Незатронутый в процессе травления слой (фильтрующий), структура которого осталась без изменения, будет определять селективные свойства мембран. Сохранение исходного размера пор данного слоя не вызовет снижения селективности разделения.

Сопоставление значений эффективного (исходного образца) и среднего диаметров пор мембран, модифицированных в плазме, позволяет приблизительно оценить глубину слоя, на котором произошло травление. Так, для мембраны No 6 мы имеем $D_{эф} = D_{ср}$. Это означает, что диаметр пор в середине слоя увеличился, то есть травление в порах произошло на глубине, превышающей половину их длины. Для мембран No 2–5 имеем $D_{ср} < D_{эф}$. Очевидно, что травление в порах этих мембран произошло на глубине, не превышающей половину их длины. Изменяя параметры разряда, можно регулировать как размер конусообразной части пор, так и толщину селективного слоя. Это дает возможность получать большой ассортимент тресковых мембран с широким спектром характеристик.

Увеличение эффективного диаметра пор мембран, приводя к повышению объемной пористости, вызывает снижение их механической прочности (рис.1, линии 3, 4). Экспериментальные значения разрушающего давления для мембран, модифицированных в плазме, несколько ниже значений, определенных из зависимости $P_{разр}$ от пористости для ПЭТФ ТМ. Подобный эффект объясняется, по-видимому, наличием поверхностного нарушенного слоя (содержащего макромолекулы с низким молекулярным весом), образующегося в процессе плазменной обработки. Данный вывод согласуется с результатами авторов [7], по оценке которых глубина подобного слоя составляет примерно 10–30 нм. Более существенное различие в механической прочности мембран, обработанных при больших значениях параметров разряда, в сравнении с необработанными в плазме образцами (рис.5) свидетельствует об образовании нарушенного слоя большей глубины. Потеря в

прочности у таких мембран существенна, это следует учитывать при выборе оптимальных условий проведения плазменной обработки.

Вопрос выбора режимов травления ПЭТФ ТМ в плазме ВЧ-разряда воздуха, таким образом, имеет две стороны. Прежде всего он связан с установлением параметров разряда, при которых изменения в структуре мембран происходили бы в определенном слое и приводили бы к заметному повышению их удельной производительности. С другой стороны, он связан с выбором параметров разряда, при которых в процессе травления не происходило бы значительного снижения механической прочности мембран. При выборе оптимальных режимов травления, приводящих к образованию мембран с фильтрующим слоем, потеря в механической прочности ПЭТФ ТМ составляет всего 10–15%, удельная производительность же по воздуху и воде увеличивается в среднем в 2 раза. Это позволяет вести процессы разделения и очистки с высокой скоростью и селективностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают:

- при воздействии плазмы ВЧ-разряда в воздухе на ПЭТФ ТМ происходит травление как внешней поверхности мембран, так и поверхности пор, размер и форма пор мембран при этом изменяются; изменяется и характер рельефа поверхности мембран;
- применение метода газоразрядного травления позволяет направленно изменять структуру тресковых мембран;
- в зависимости от выбора параметров разряда травление можно производить либо в части канала, либо по всей длине каналов пор; и в том, и в другом случае образуются асимметричные мембраны, обладающие повышенной пористостью и удельной производительностью;
- использование для модификации структуры ПЭТФ ТМ режимов травления, приводящих к образованию мембран с фильтрующим слоем, позволяет повысить эффективность процессов фильтрации, не снижая при этом их селективности.

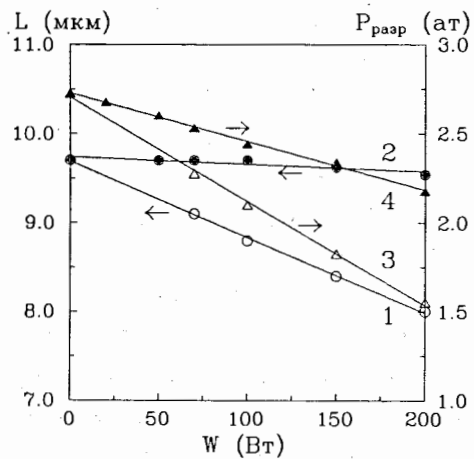


Рис.1. Зависимость толщины (L) и разрушающего давления ($P_{\text{разр}}$) ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.2 мкм от величины мощности разряда в воздухе при $P_{\text{воз}}=8 \cdot 10^{-2} \text{ Торр}$ (1 и 3) и $P_{\text{воз}}=10^{-3} \text{ Торр}$ (2 и 4); время воздействия плазмы 10 мин

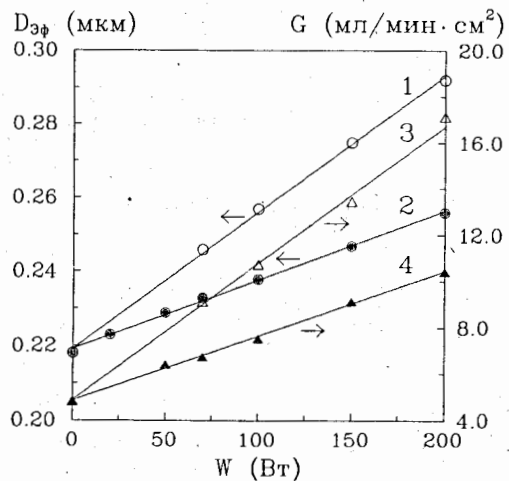
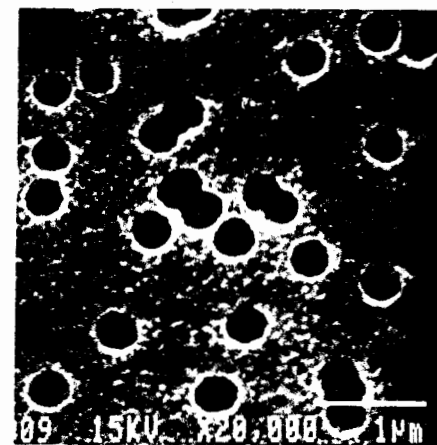
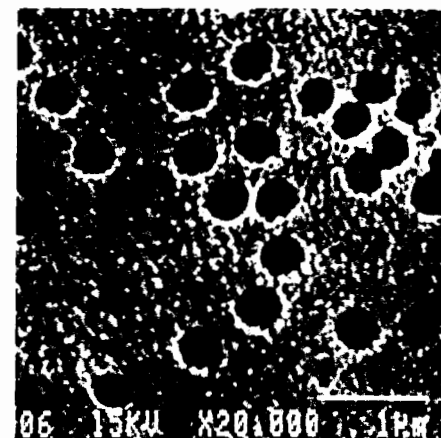


Рис.2. Зависимость эффективного диаметра пор ($D_{\text{эф}}$) и водопроницаемости (G) ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.2 мкм от величины мощности разряда в воздухе при $P_{\text{воз}}=8 \cdot 10^{-2} \text{ Торр}$ (1 и 3) и $P_{\text{воз}}=10^{-3} \text{ Торр}$ (2 и 4); время воздействия плазмы 10 мин.



а



б

Рис.3. Микрофотографии поверхностей исходной (а) ПЭТФ ТМ ($D_{\text{пор}}=0.2 \text{ мкм}$) и обработанной в плазме воздуха в течение 10 мин при $P_{\text{воз}}=10^{-3} \text{ Торр}$ и $W=100 \text{ Вт}$ (б)

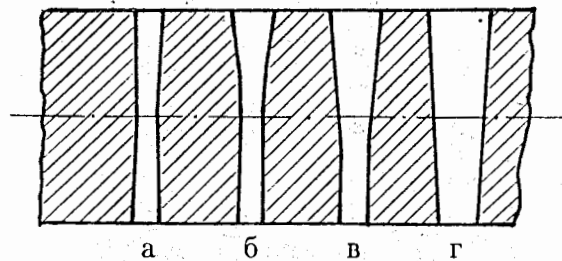


Рис.4. Схема структуры пор исходной (а) ПЭТФ ТМ и мембран модифицированных в плазме воздуха в течение 10 мин при: $P_{\text{воз}}=2 \cdot 10^{-3}$ Торр, $W=70$ Вт (б); $P_{\text{воз}}=8 \cdot 10^{-2}$ Торр, $W=70$ Вт (в); $P_{\text{воз}}=8 \cdot 10^{-2}$ Торр, $W=150$ Вт (г)

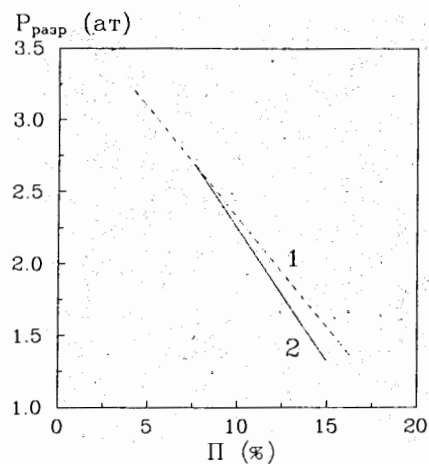


Рис.5. Зависимость разрушающего давления ($P_{\text{разр}}$) от пористости для ПЭТФ ТМ, необработанных в плазме (1) и подвергнутых воздействию плазмы воздуха (2)

Таблица. Изменение характеристик ПЭТФ ТМ ($D_{\text{пор}}=0.2$ мкм) в процессе травления в плазме воздуха

№	Режим обработки		Газопроницаемость при $\Delta P=0.1$ ат (мл/мин·см ²)	Эффективный диаметр пор (мкм)	Средний диаметр пор (Coulter) (мкм)	Пористость (%)	Разрушающее давление (ат)	Водопроницаемость (начальное значение при $\Delta P=0.7$ ат) (мл/мин·см ²)
	Давление плазмообразующего газа (Торр)	Мощность разряда (Вт)						
1.	—	—	200	0.220	0.195	7.6	2.70	4.75
2.	$8 \cdot 10^{-4}$	70	220	0.225	0.196	7.9	2.65	5.45
3.	10^{-3}	70	230	0.230	0.199	8.3	2.55	5.75
4.	10^{-3}	100	260	0.235	0.204	8.7	2.45	6.45
5.	$2 \cdot 10^{-3}$	70	275	0.240	0.205	9.0	2.40	6.95
6.	$8 \cdot 10^{-2}$	70	360	0.255	0.221	10.2	2.25	9.55
7.	$8 \cdot 10^{-2}$	100	445	0.265	0.239	11.0	2.10	11.40
8.	$8 \cdot 10^{-2}$	150	470	0.275	0.245	11.9	1.85	13.30
9.	$8 \cdot 10^{-2}$	200	650	0.295	0.262	13.7	1.55	17.05

Примечание: образцы обрабатывались в плазме в течение 10 мин.

Авторы благодарят Мамонову Т.И. за проведение измерений водопроницаемости ПЭТФ ТМ и Янину И.В. за проведение измерений на поромере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ballew H.W. Basics of filtration and separation. Pleasanton, California. Nucleopore Co., 1978. P. 8.
2. Флеров Г.Н. // Вестник АН СССР. 1984. No 4. С. 35.
3. Fischer В.Е., Spohr R. // Reviews of Modern Physics. 1983. V. 55. No 4. P. 907.
4. Флеров Г.Н., Воробьев Е.Д., Кузнецов В.И., Щеголев В.А., Акапьев Г.Н., Апель П.Ю., Мамонова Т.И., Самойлова Л.И. // Атомная энергия. 1982. Т. 53. No 3. С. 181.
5. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Терехина Е.А., Титов В.А. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. No 4. С. 359.
6. Wrobel A.M., Kryszewski M., Rakowski W., Okoniewski M., Kubacki Z. // Polymer. 1978. V. 19. P. 908.
7. Виленский А.И., Березкин В.В., Мchedlishvili B.B. // Коллоидный журнал. 1991. Т. 53. No 1. С. 117.
8. Simak P. // Makromol.Chem.: Makromol.Symp. 1986. No 5. P. 61.
9. Sleptsov V.V., Elinson V.M., Simakina N.V., Uksusov A.S. // Diamond and Related Materials. 1992. No 7. P. 546.
10. Овчинников В.В., Селезнев В.Д. // Измерительная техника. 1989. No 3. С. 12.
11. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984.
12. Чалых А.Е., Петрова И.И., Василенко Ж.Г., Герасимов В.И., Брусенцова В.Г. // Высокомолекулярные соединения. 1974. Т. 16А. No 6. С. 1289.

Рукопись поступила в издательский отдел
27 декабря 1995 года.

Дмитриев С.Н. и др.

18-95-533

Модификация структуры трековых мембран
с помощью метода газоразрядного травления

Проведено исследование свойств полиэтилентерефталатных трековых мембран (ПЭТФ ТМ), подвергнутых воздействию плазмы ВЧ-разряда в воздухе. Изучено влияние условий обработки в плазме на основные характеристики мембран. Установлено, что воздействие плазмы воздуха на ПЭТФ ТМ приводит к травлению поверхностного слоя мембран. Размер и форма пор мембран при этом изменяются. Показано, что с помощью метода газоразрядного травления можно направленно изменять структуру трековых мембран. В зависимости от выбора параметров разряда травление можно производить либо в части канала, либо по всей длине каналов пор. И в том, и в другом случае образуются асимметричные мембраны, обладающие повышенной пористостью и удельной производительностью. Это позволяет повысить эффективность процессов фильтрации.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1995

Перевод авторов

Dmitriev S.N. et al.

18-95-533

Modification of Track Membranes Structure
by Gas Discharge Etching Method

An investigation of the properties of polyethyleneterephthalate track membranes (PET TM) treated with the plasma RF-discharge in air has been performed. The effect of condition treatment in plasma onto basic characteristics has been studied. It was arranged that the effect of air plasma on the PET TM results to etching membranes surface layer. The membranes pore size and form in this case change. It is shown that it is possible to change the structure of track membranes directly by the gas discharge etching method. In dependence on the choice of parameters discharge it is possible to make etching either in the channel part or throughout the length of the channels of pores. In the both cases asymmetric membranes are formed which possess higher porosity and flow rate. That allows to raise effectiveness of filtration processes.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1995