

05 570

**МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
МАТИ — РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. К.Э. ЦИОЛКОВСКОГО**

18-98-172

К-771

На правах рукописи
УДК 541.15

КРАВЕЦ
Любовь Ивановна

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН**

Специальность: 05.12.13 — устройства радиотехники
и средств связи по техническим наукам

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 1998

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова
Объединенного института ядерных исследований

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник С.Н. Дмитриев
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник П.Ю. Апель

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор В.Т. Гринченко
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник А.М. Баранов

Ведущая организация:

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН

Защита состоится " 10 " сентября 1998 года в 14⁰⁰ часов на
заседании Диссертационного Совета К 063.56.03 при МАТИ - Российском го-
сударственном технологическом университете им. К.Э. Циолковского по адресу:
109240, г. Москва, ул. Николаямская 13, ауд. 307.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан " 5 " августа 1998 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета К 063.56.03
кандидат технических наук, доцент

И.К. Епанешникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Цель работы: разработка методов получения полипропиленовых трековых мембран для финишной очистки химически агрессивных сред, применяемых в производстве изделий микроэлектроники. В соответствии с поставленной целью было необходимо решение следующих задач:

- изучить основные закономерности процесса химического травления облученного ускоренными ионами полипропилена;
- определить оптимальные условия для избирательного травления треков тяжелых ионов в данном полимере;
- исследовать влияние воздействия органических растворителей на облученные ускоренными ионами полипропиленовые пленки;
- разработать способ разрушения адсорбционного хромсодержащего слоя на поверхности полипропиленовых трековых мембран, образуемого в процессе травления;
- получить опытные образцы полипропиленовых трековых мембран и изучить их свойства при эксплуатации в химически агрессивных средах, применяемых в микроэлектронике;
- исследовать влияние воздействия плазмы неполимеризующихся газов на структуру и свойства полипропиленовых трековых мембран.

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Научная новизна работы заключается в создании не имеющих аналогов химически устойчивых трековых мембран на основе полипропилена и может быть кратко охарактеризована следующими положениями:

1. Разработана методика получения полипропиленовых трековых мембран, включающая в себя следующие стадии: сенсibilизацию латентных треков воздействием растворителей в облученных высокоэнергетичными тяжелыми ионами ПП-пленках, избирательное химическое травление треков ионов водными растворами хромового ангидрида и обработку в водных или водно-спиртовых растворах гидроксидов щелочных металлов.
2. Изучен процесс химического травления треков тяжелых ионов в полипропилене. Исследована зависимость скорости и избирательности травления треков ионов в данном полимере от температуры и концентрации химических реагентов в травящем растворе. Предложен оптимальный состав травителя, позволяющий значительно увеличить скорость и избирательность травления треков тяжелых ионов в полипропилене.
3. Разработан метод химического травления треков высокоэнергетичных ионов в полипропилене, включающий две стадии: травление при повышенной температуре для создания сквозных каналов с возможно меньшим диаметром и последующее травление при пониженной температуре до получения пор заданного размера. Метод защищен патентом.
4. Определен широкий круг органических соединений, воздействие которых приводит к сенсibilизации треков тяжелых ионов в полипропилене. Установлено, что последующей необходимой стадией процесса химической сенсibilизации является термообработка, применяемая с целью удаления абсорбированного растворителя из матрицы полимера, вызывающего его набухание. Для каждой из стадий определен оптимальный режим обработки. Метод сенсibilизации защищен патентом.
5. Установлено, что в целях улучшения качества полипропиленовых трековых мембран в технологический процесс их получения необходимо введение стадии удаления абсорбированных в процессе травления на поверхности мембран хромосодержащих соединений. Показано, что использование разработанного метода разрушения поверхностного адсорбционного хромосодержащего слоя с помощью растворов (водных или водно-спиртовых) гидроксидов щелочных металлов, практически не вызывая снижения механической прочности мембран, приводит к полной очистке матрицы ППТМ от примеси хрома. Метод защищен патентом.
6. Разработан метод гидрофилизации трековых мембран на основе полипропилена и полиэтилентерефталата в плазме неполимеризующихся газов, позволяющий существенно снизить значение краевого угла смачивания поверхности мембран, что значительно улучшает их эксплуатационные свойства.
7. Предложен способ модификации структуры ТМ в плазме, позволяющий получать асимметричные трековые мембраны с повышенной удельной производительностью.
8. Изучены основные эксплуатационные свойства полипропиленовых трековых мембран. Показано, что параметры мембран (диаметр пор, проницаемость) и их механические свойства практически не изменяются при эксплуатации в концентрированных растворах минеральных кислот и гидроксидов щелочных металлов. Это позволяет использовать ППТМ для очистки технологических сред, применяемых в микроэлектронике.

Практическая значимость работы. Создан новый вид химически устойчивого фильтрующего материала для финишной очистки технологических сред, применяемых в микроэлектронике.

Разработана методика получения полипропиленовых трековых мембран, позволяющая значительно улучшить их структурные и физико-химические свойства: полученные мембраны характеризуются высокой однородностью размеров пор по величине, значительной механической прочностью и повышенной термостабильностью. Методика внедрена на участке опытного производства в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований.

Разработан способ модификации структуры и поверхности трековых мембран в плазме, позволяющий получать асимметричные трековые мембраны с повышенной удельной производительностью. Использование мембран подобного типа приводит к значительному повышению производительности процессов фильтрации.

Автор выносит на защиту:

1. Новый вид химически устойчивого фильтрующего материала.
2. Методику изготовления полипропиленовых трековых мембран.
3. Оптимальный состав травящего раствора для избирательного химического травления треков тяжелых ионов в полипропилене.
4. Метод химического травления треков тяжелых ионов в полипропилене, проводимый в две стадии.
5. Метод сенсibilизации латентных треков тяжелых ионов в полипропилене воздействием органических соединений, растворяющих его низкомолекулярные гомологи.
6. Способ разрушения адсорбционного хромосодержащего слоя на поверхности полипропиленовых трековых мембран, образуемого в процессе травления, путем воздействия водных или водно-спиртовых растворов гидроксидов щелочных металлов.
7. Способ гидрофилизации поверхности трековых мембран в плазме неполимеризующихся газов.
8. Способ получения асимметричных трековых мембран.

Апробация работы. Основные результаты и отдельные положения диссертации докладывались на "17th International Conference on Nuclear Track in Solids" (Dubna, Russia, 24-28 August, 1994), Российской конференции по мембранам и мембранным технологиям "МЕМБРАНЫ-95" (Москва, 3-6 Октября 1995), "12th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA '96" (Praha, Czech Republic, 25-30 August, 1996), "First European Congress on Chemical Engineering ECCI-1" (Florence, Italy, 4-7 May 1997), "VI International School-Seminar on Heavy Ions Physics" (Dubna, Russia, 22-27 September, 1997).

Публикации и вклад автора. Материал диссертации изложен в 6 статьях в научных журналах, в 2-х докладах в сборниках материалов конференций, в 2-х репринтах ОИЯИ, в 5 публикациях в сборниках трудов ЛЯР ОИЯИ за 1993-1996 гг. По результатам диссертации получено 4 патента.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения, изложена на 118 страницах машинописного текста, включает 48 рисунков, 25 таблиц и список литературы из 160 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и сформулирована цель диссертационной работы. Указана практическая значимость и научная новизна полученных результатов. Приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена анализу существующих представлений о механизмах воздействия излучения с высокой энергией на полимеры и рассмотрению физико-химических закономерностей процесса травления треков ионов. Рассмотрены известные методы сенсibilизации латентных треков в полимерах. Обсуждаются способы модификации структуры и поверхности полимерных материалов.

Во второй главе приведены характеристики используемых материалов, описаны применяемые экспериментальные методики.

Объектами исследований служили полипропиленовые пленки "Torayfan" типов T2372 и T2400 производства фирмы "Toray" (Япония) с номинальной толщиной 10.0 и 10.2 мкм соответственно. По данным изготовителя пленки имеют двухосную ориентацию и состоят из изотактического полимера. Плотность материала пленок составляет около 0.92 г/см³, что соответствует 80%-ной степени кристалличности. Измерение электронных спектров оптического поглощения образцов показало, что оба типа пленок содержат фенольный антиоксидант "Irganox 1010". Содержание антиоксиданта в пленке типа T2372 составляет 0.5%, в пленке типа T2400 – 0.1%.

Объектами исследований в экспериментах по модификации структуры и поверхности трековых мембран в плазме служили полиэтилентерефталатные мембраны и полипропиленовые мембраны, изготовленные согласно разработанному методу.

Облучение полипропиленовых пленок ускоренными ионами проводили в вакууме на циклотронах У-300, У-400 Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований. Использовали пучки ионов криптона и ксенона с энергией ~1 МэВ/нуклон. После облучения образцы хранили на воздухе при обычных условиях. Обработку мембран в плазме проводили на плазмохимической установке Российского государственного технологического университета им. К.Э. Циолковского, осуществляющей ВЧ-разряд на частоте 13.56 МГц. Образцы мембран размерами 10×10 см помещали на плоский электрод (катод). Воздействию плазмы подвергали одну сторону мембран. В качестве плазмообразующего газа использовали воздух и смесь азота с кислородом в различном соотношении. Для проведения ряда экспериментов применяли также смесь азота и циклогексана в соотношении 3:1. Параметры разряда (давление газа, мощность разряда) и длительность воздействия варьировали.

Исследование процесса травления образцов ПП-пленок проводили в растворах, содержащих соединения шестивалентного хрома. Продольную скорость травления треков V_l измеряли кондуктометрическим методом по времени образования сквозных пор. Скорость травления необлученного полимера V_b оценивали по уменьшению толщины образца или по уменьшению его массы. Среднюю радиальную скорость травления V_r , а также диаметр пор на поверхности мембран определяли с помощью электронного микроскопа JSM-840 (JEOL). Форму пор мембран исследовали методом металлических реплик, в качестве материала реплик использовали

медь. Газопроницаемость мембран (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при заданном перепаде давления, из величины которой рассчитывали эффективный диаметр пор. Погрешность при определении эффективного диаметра пор не превышала 3%. Распределение пор по размерам и средний размер пор оценивали на приборе "Coulter Porometer II" (Coulter Electronics Ltd). В последнем случае получали информацию о диаметре в наиболее узком сечении каналов пор, погрешность измерений составляла не более 2%. Изменение толщины пленок и мембран регистрировали с помощью электронного измерителя толщины "Теза Модуль" (погрешность измерений ± 0.1 мкм). Краевой угол смачивания водой определяли гониометрическим методом, заключающемся в проектировании нанесенной на исследуемую поверхность капли воды на экран и измерении ее радиуса и высоты по проекции капли. Механическую прочность мембран определяли по перепаду давления, при котором образец, помещенный в держатель с круглым отверстием 1 см², разрушается. Устойчивость ПП трековых мембран к окислению характеризовали изменением их механической прочности при воздействии света и тепла. Примесь хрома в ППТМ определяли разрушением поверхностного хромсодержащего слоя обработкой 30%-ным водным раствором пероксида водорода при кипячении и последующим спектрофотометрическим измерением концентрации шестивалентного хрома в образовавшемся растворе. Использовали спектрофотометр "Specord M-40" (Carl Zeiss Jena). Изменения в поверхностном слое мембран изучали с помощью метода МНПВО (многократного нарушенного полного внутреннего отражения) ИК-спектроскопии. В качестве элемента МНПВО использовали призму из Ge с углом 45° и числом отражений 24 и призму KRS-5 с углом 55° и числом отражений 14. Использовали спектрофотометр "Specord M-80" (Carl Zeiss Jena). Проницаемость мембран для воды измеряли на стандартной фильтрационной установке ФМО-2 при заданном перепаде давления на образцах площадью 254 мм² (использовали предварительно очищенную фильтратией через ТМ дистиллированную воду).

В третьей главе приведены результаты исследования процесса химического травления треков высокоэнергетичных ионов в полипропилене. Изучено влияние условий травления (температуры, времени, концентрации реагентов травящего раствора) на свойства изготавливаемых мембран. Изложена методика разработанного процесса травления треков ионов в полипропилене.

Результаты исследования травления треков в полипропилене растворами различного состава представлены в табл. 1. Анализ экспериментальных данных приводит к следующему заключению. Наиболее перспективным для травления треков в ПП является обработка в растворах, содержащих соединения шестивалентного хрома (табл. 1, No 1-3). Обработка в окислительных смесях, содержащих соединения семивалентного марганца (No 4, 5), вызывает интенсивное травление поверхностного слоя полипропилена, избирательного травления пор при этом не происходит. Варьирование соотношения реагирующих компонентов в данных растворах не приводит к положительным результатам – избирательного травления треков не наблюдается. При травлении в водных растворах пероксида водорода H₂O₂, хлорноватой кислоты HClO₃ и персульфата аммония (NH₄)₂S₂O₈ (табл. 1, No 6-8) наблюдается значительное окисление полипропилена, что выражается в снижении механической прочности пленки. Травления пор в этом случае также не происходит.

ТАБЛИЦА 1. Травление полипропилена "Torayfan" T2372 толщиной 10.0 мкм в различных средах; пленка облучена ионами ксенона (плотность пор 10^8 см^{-2})

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

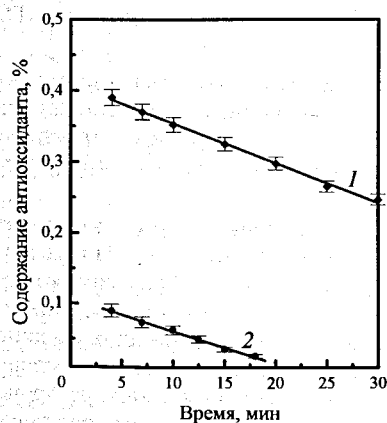


Рис. 1.

Рис. 1. Изменение содержания антиоксиданта в процессе травления ПП-пленки T2372 (1) и T2400 (2) в растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л, температура травления 80°C. Пленки облучены ионами ксенона (плотность пор 10^8 см^{-2}).

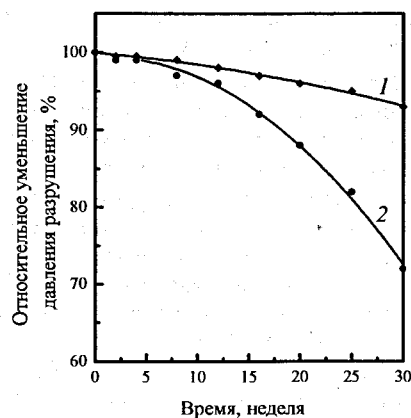


Рис. 2.

Рис. 2. Относительное уменьшение давления разрушения ППТМ, полученных на основе пленки T2372 (1) и T2400 (2) при старении в естественных условиях на свету.

Изучение процесса травления полипропилена позволило выявить следующие закономерности. При травлении ПП-пленки в растворах шестивалентного хрома наблюдается изменение ее поверхностных свойств: краевой угол смачивания уменьшается от 98 до 65°, причиной чего является окисление поверхности полимера и образование полярных групп. На снятых методом МНПВО ИК-спектрах протравленных образцов обнаружены полосы поглощения 1715 и 3460 см^{-1} , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям карбонильных и гидроксильных групп. Кроме того, наблюдается уменьшение интенсивности полос 1168 и 998 см^{-1} , связанных с кристаллической фазой полимера, что указывает на аморфизацию полимера при травлении. Подобных изменений не обнаруживается на ИК-спектрах, записанных обычным способом. Это свидетельствует об образовании нарушенного слоя в тонком поверхностном слое мембран. При варьировании условий травления глубина поверхностного слоя изменяется. В процессе травления, кроме того, наблюдается расходование антиоксиданта (рис. 1), причем уменьшение его содержания в пленках обоих типов происходит с приблизительно равными скоростями: $5 \cdot 10^{-3} \text{ %/мин}$. Существенное различие концентрации антиоксиданта в исходных полипропиленовых пленках определяет различную устойчивость ППТМ, полученных на их основе. Так ТМ, полученные на основе пленки T2372, характеризуются большей устойчивостью к окислению по сравнению с мембранами, полученными на основе пленки T2400 (рис. 2). Пленка типа T2372 в этой связи выгодно отличается и может быть использована для изготовления полипропиленовых трековых мембран.

Образование нарушенного поверхностного слоя и уменьшение концентрации антиоксиданта в процессе травления сказывается на свойствах мембран. В табл. 2 приведены параметры полипропиленовых ТМ, полученных травлением в растворах шестивалентного хрома различного состава. Время травления в каждом эксперименте выбрано таким, чтобы оно приводило к образованию мембран с диаметром пор на поверхности 0.30 мкм. Можно видеть, что сокращение времени травления (за счет увеличения его скорости) вызывает повышение механической прочности мембран, причиной чего является уменьшение толщины поверхностного нарушенного слоя. Уменьшение времени травления ведет также к меньшему расходу антиоксиданта, что обуславливает повышение устойчивости мембран к окислению (рис. 3 а, б).

Оценка скорости и избирательности травления треков для исследованных травящих растворов шестивалентного хрома (табл. 3) приводит к следующим результатам. Уменьшение концентрации серной кислоты и использование хромового ангидрида (CrO_3), обладающего большей растворимостью по сравнению с бихроматом калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), позволяет повысить концентрацию шестивалентного хрома в растворе, что приводит к увеличению избирательности травления треков. Раствор No 3 обладает наибольшей избирательностью травления. Достигнутое значение $V_1/V_b = 285$ в случае ионов ксенона обеспечивает формирование цилиндрических каналов диаметром 0.3 мкм. Об этом свидетельствует совпадение диаметров пор эффективного и на поверхности мембраны (табл. 2, No 3). Применение травителя данного состава позволяет, кроме того, использовать для облучения пучки ионов с меньшей атомной массой. Так, избирательность травления для ионов криптона составляет 165 (табл. 3, No 4), что может служить основой для промышленного изготовления ППТМ.

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

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

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

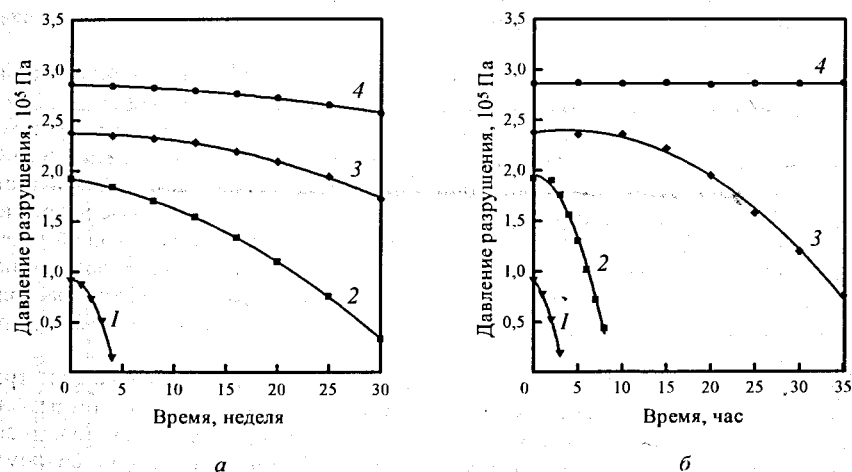


Рис. 3. Изменение механической прочности ППТМ, полученных травлением в различных средах (нумерация кривых соответствует нумерации мембран в табл. 2), при старении в естественных условиях на свету (а) и на воздухе при 140°C (б).

Из представленных на рис. 3 данных видно, что даже при использовании водного раствора хромового ангидрида образуются мембраны недостаточно устойчивые к окислению. Вызвано это тем, что время травления, необходимое для их изготовления, все же велико. Для улучшения эксплуатационных характеристик мембран нами предложена методика двухстадийного травления (Патент РФ No 2056151, Б.И. No 8, 1996). На первой стадии кратковременным травлением при повышенной температуре в облученной пленке создавали сквозные каналы с малым диаметром

пор (табл. 2, No 4). На второй стадии травлением при комнатной температуре в мембране получали поры заданного размера. Использование данной методики позволило получить мембраны, практически не уступающие по прочности известным ПЭТФ трековым мембранам и устойчивые к окислению (рис. 3, кривые 4). Полипропиленовые мембраны, полученные в этих условиях, характеризуются также повышенной устойчивостью в ряде химических активных сред. Так, воздействие концентрированных растворов минеральных кислот и гидроксида натрия в течение 30 суток при комнатной температуре, как показывают экспериментальные данные, практически не изменяет таких характеристик мембран, как газопроницаемость, прочность на разрыв.

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

No	Состав травящего раствора	Скорость травления неповрежденного материала, V_b (10^{-2} мкм/мин)	Продольная скорость травления треков, V_t (мкм/мин)	Избирательность травления треков, V_t / V_b
1	Раствор H_2SO_4 с $\rho = 1.44 \text{ г/см}^3$ + 50 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.2	0.085	40
2	Раствор H_2SO_4 с $\rho = 1.30 \text{ г/см}^3$ + 250 г/л CrO_3	1.2	1.45	120
3	Водный раствор CrO_3 , 1000 г/л	1.5	4.25	285
4	Водный раствор CrO_3 , 1000 г/л	1.5	2.50	165

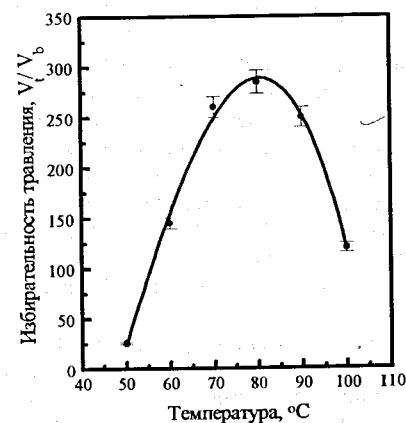


Рис. 4.

Рис. 4. Зависимость избирательности травления треков ионов ксенона в пленке Т2372 от температуры травления в растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л.

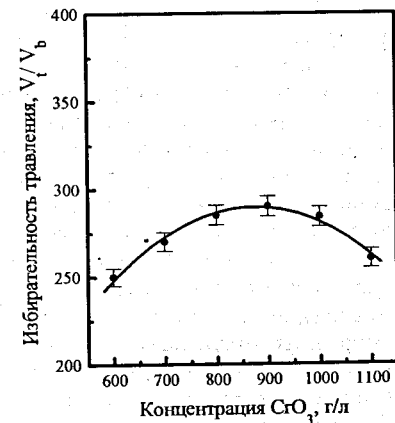


Рис. 5.

Рис. 5. Зависимость избирательности травления треков ионов ксенона в пленке Т2372 от концентрации хромового ангидрида в растворе; температура травления 80°C.

Оптимизация параметров процесса травления для каждой из стадий приводит к следующим результатам. Травление при повышенной температуре следует проводить при температуре от 60 до 100°C. Данный интервал температуры характеризуется наибольшей избирательностью травления трещок (рис. 4). При температуре ниже 60 и выше 100°C избирательность резко снижается, что приводит к ухудшению структурных характеристик мембран – поры приобретают конусообразную форму. На второй стадии травление необходимо проводить при возможно более низкой температуре. Проведение повторного травления при температуре ниже 10°C, однако, нецелесообразно, так как при этом значительно увеличивается время травления, и весь процесс становится малоэффективным.

Исследование влияния содержания хромового ангидрида в травящем растворе на процесс травления трещок показывает: зависимость избирательности травления от концентрации реагента характеризуется широким максимумом в области 800-1000 г/л (рис. 5), при использовании для травления трещок в ПП водных растворов хромового ангидрида с концентрацией выше 1000 г/л происходит снижение избирательности травления. Тем не менее, наличие индукционного периода, в течение которого травление поверхностного слоя ПП-пленки не происходит, позволяет применять в технологическом процессе растворы хромового ангидрида с концентрацией до 1100 г/л. Увеличение скорости травления трещок при этом приводит к значительному возрастанию избирательности травления. Экспериментальная оценка избирательности травления в этом случае дает следующие результаты: для ионов ксенона $V_1/V_T = 600$, для ионов криптона – 350 (в расчетах использованы средние значения радиальных скоростей, определение которых было проведено из данных электронной микроскопии).

В четвертой главе приведены результаты исследования процесса сенсбилизации трещок тяжелых ионов в полипропилене путем обработки органическими растворителями.

Для проведения экспериментов был выбран ряд растворителей, относящихся к различным классам органических соединений (алифатические углеводороды и их смеси, хлорпроизводные алифатических углеводородов, ароматические, гидроароматические углеводороды, спирты, кетоны), растворяющие низкомолекулярные гомологи полипропилена. Методика изготовления полипропиленовых трещковых мембран с применением метода сенсбилизации растворителем (Патент РФ No 2056150, Б.И. No 8, 1996) состояла в следующем. Облученные ускоренными ионами ПП-пленки обрабатывали в течение определенного времени в растворителе. Температуру обработки варьировали. После выдержки в растворителе образцы высушивали на воздухе и подвергали травлению.

У мембран, изготовленных с применением данной методики, наблюдается увеличение проницаемости по сравнению с необработанным в растворителе образцом (табл. 4) и уменьшение времени сквозного травления трещок (рис. 6). Это позволяет сделать вывод о повышении травимости трещок. То есть обработка облученных тяжелыми ионами пленок полипропилена в выбранных растворителях приводит к сенсбилизации трещок, что, по-видимому, связано с увеличением свободного объема в области трещок, происходящего за счет удаления продуктов деструкции макромолекул полимера, образующихся при радиолизе.

Используемые органические растворители весьма эффективны, они растворяют низкомолекулярные фракции полипропилена при низких температурах. Поэтому

Таблица 4. Данные о травлении полипропиленовых пленок "Torayfan", обработанных растворителями при температуре 20°C

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

Примечание. Травление ПП марки T2372 (плотность пор 10^8 см⁻²) производилось в растворе серной кислоты с $\rho = 1.303$ г/см³, содержащем 250 г/л хромового ангидрида, марки T2400 (плотность пор 10^7 см⁻²) – в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л.

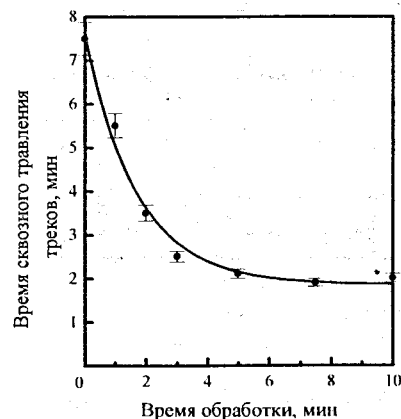


Рис. 6.

Зависимость времени сквозного травления трещок ионов ксенона в ПП-пленке T2400 от длительности обработки в бензине при температуре 20°C; температура травления 80°C.

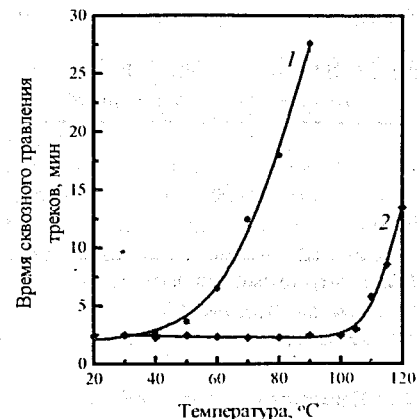


Рис. 7.

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

эффект сенсбилизации проявляется уже при комнатной температуре за довольно короткое время обработки (3-5 мин). Повышение температуры не вызывает увеличения сенсбилизующего эффекта – дальнейшего уменьшения времени сквозного травления треков не наблюдается.

Характерно, что после обработки растворителями возрастает скорость травления пленок с поверхности (табл. 4). Это обусловлено тем, что применяемые растворители, вызывая набухание полипропилена, приводят к его пластификации. Увеличение скорости травления поверхностного слоя материала снижает избирательность травления треков, в результате чего происходит формирование конусных пор. С целью удаления абсорбированного растворителя из матрицы полимера введена стадия термообработки. Проведение термообработки сенсбилизированных в растворителе полипропиленовых пленок, однако, при температуре выше 40°C, как показывают экспериментальные данные, приводит к регрессии треков – время их сквозного травления увеличивается (рис. 7, кривая 1). Это, по-видимому, связано с тем, что растворитель, не удаленный из зоны трека, при быстрой десорбции, происходящей при высокой температуре вызывает "залечивание" треков. В результате образующиеся мембраны либо не имеют сквозных пор, либо сформированные поры имеют значительную конусность. Вместе с этим, исследованный диапазон температур от 20 до 40°C не позволяет полностью удалить растворитель из матрицы полимера, полная десорбция его происходит лишь при более высокой температуре. Для достижения поставленной цели стадию термообработки нами предложено проводить в два этапа: кратковременной обработкой при температуре не выше 40°C растворитель удаляется из зоны треков, последующей обработкой при повышенной температуре достигается удаление растворителя из полимерной матрицы. Оптимизация параметров второго этапа стадии термообработки приводит к следующим результатам: обработку сенсбилизированных в растворителе полипропиле-

новых пленок, облученных тяжелыми ионами, следует проводить при температуре от 85 до 105°C в течение 10-15 мин. Проведение непродолжительной по времени термообработки при температуре меньшей, чем 85°C на данном этапе не приводит к полной десорбции растворителя, проведение же термообработки при температуре выше 105°C вызывает регрессию треков (рис. 7, кривая 2).

В табл. 5 приведены данные о влиянии сенсбилизации растворителем на избирательность травления треков ионов ксенона в полипропилене. Видно, что сенсбилизация растворителем ведет к значительному повышению избирательности травления. Достигнутое значение $V_t/V_r = 1000$ в случае "Torayfan" T2372 при использовании травителя состава 1000 г CrO_3 /л способствует формированию цилиндрических пор на уровне 0.1-0.2 мкм. Повышение избирательности травления, кроме того, приводит к уменьшению размеров диаметров пор по величине (рис. 8). Это позволяет получать трековые мембраны с более однородной структурой.

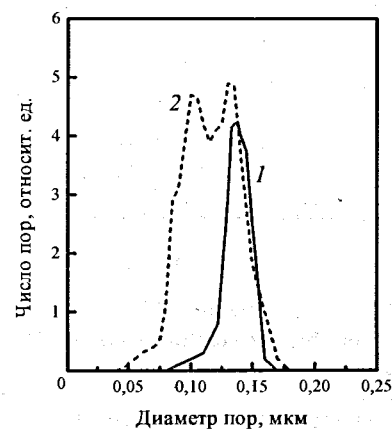


Рис. 8. Кривые распределения пор по величине диаметров сенсбилизированной, $V_t/V_r = 600$ (1) и несенсбилизированной, $V_t/V_r = 40$ (2) ППТМ.

Таблица 5. Влияние сенсбилизации растворителем на избирательность травления треков ионов ксенона в полипропилене; температура травления 80°C

Марка полипропилена	Условия сенсбилизующей обработки	Время сквозного травления треков	Продольная скорость травления треков, V_t (мкм/мин)	Радиальная скорость травления треков, V_r (10^{-2} мкм/мин)	Избирательность травления треков, V_t/V_r
T2372*	Контрольный образец	3'30"	1.45	1.2	120
	Бензин (5 мин при 20°C), термообработка (5 мин при 30°C и 15 мин при 95°C)	45"	6.60	1.1	600
T2400**	Контрольный образец	3'	1.70	4.0	40
	Бензин (5 мин при 20°C), термообработка (5 мин при 30°C и 15 мин при 95°C)	50"	6.10	3.7	165

* Травление образцов ПП марки T2372 производилось в водном растворе серной кислоты ($\rho = 1.30$ г/см³), содержащем 250 г/л хромового ангидрида.

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

В пятой главе представлена предлагаемая технологическая схема травления треков в полипропилене, приведены основные свойства и параметры изготавливаемых мембран. Показано, что в целях улучшения качества полипропиленовых трековых мембран в технологический процесс их получения необходимо введение стадии удаления адсорбированных на поверхности мембран соединений хрома. Излагаются разработанные методы разрушения поверхностного хромсодержащего слоя.

Кинетические кривые процесса образования адсорбционного хромсодержащего слоя на поверхности полипропиленовых трековых мембран (рис. 9) характеризуются наличием максимума, обусловленного существованием индукционного периода, в течение которого травления поверхности пленок не происходит. Количество хрома в ПП-пленках на этой стадии процесса растет со временем, достигая максимального значения примерно через 20 мин после начала травления. По окончании индукционного периода в результате возникновения конкурирующего процесса травления поверхностного слоя наблюдается уменьшение концентрации хро-

ма. Содержание хрома в поверхностном слое ППТМ при этом существенно зависит от типа используемой пленки и температуры травления. Для пленки Т2400 характерны более низкие значения концентрации хрома по сравнению с пленкой Т2372. Это обусловлено более высокой скоростью травления ПП данной марки и более коротким индукционным периодом травления. Последнее связано с меньшим содержанием антиоксиданта. При понижении температуры травления содержание хрома в поверхностном слое мембран убывает.

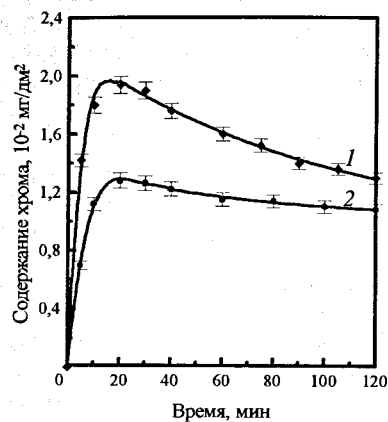


Рис. 9.

Рис. 9. Зависимость содержания хрома на поверхности мембраны в процессе травления ПП-пленки Т2372 (1) и Т2400 (2), облученной ионами ксенона (плотность пор 10^8 см^{-2}), при 80°C в растворе хромового ангидрида с концентрацией 850 г/л.

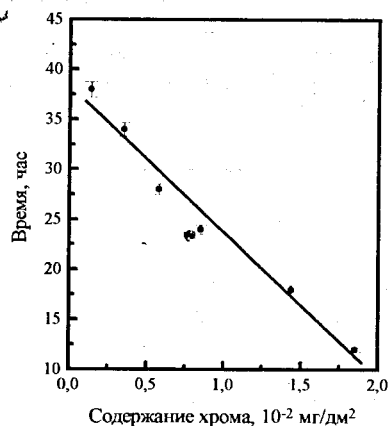


Рис. 10.

Рис. 10. Зависимость устойчивости ППТМ (времени до полного разрушения мембран) при 140°C от содержания хрома в поверхностном слое.

Наличие примеси хрома на поверхности ППТМ является помехой при их использовании: при фильтрации агрессивных жидкостей (концентрированных растворов минеральных кислот и гидроксидов щелочных металлов), способных разрушать сорбированные соединения хрома, происходит загрязнение фильтратов, что является недопустимым для реактивов применяемых в микроэлектронике ввиду возможности легирования полупроводников. Примесь хрома, кроме того, ускоряет процессы окислительной деструкции, что значительно сокращает срок эксплуатации мембран (рис.10). Попытки разрушения адсорбционного хромсодержащего слоя с помощью окислителей (Патент РФ No 2039587, Б.И. No 20, 1995) приводят к снижению механической прочности мембран (табл. 6, No 2). С целью сохранения качества полипропиленовых ТМ для удаления соединений хрома эффективным оказалось применение растворов гидроксидов щелочных металлов (Патент РФ No 2062642, Б.И. No 18, 1996), при воздействии которых на полипропиленовые трековые мембраны разрушение хромсодержащих соединений достигается в результате реакции гидролиза. Удаление соединений хрома с поверхности мембран

происходит при последующей промывке водой. Данный метод, практически не вызывая уменьшения прочности мембран, существенно снижает в них содержание хрома (табл. 6, No 3).

Использование водных растворов щелочей, имеющих высокое поверхностное натяжение, не позволяет, однако, производить полную очистку полипропиленовых трековых мембран с малыми диаметрами пор. Это происходит вследствие того, что при обработке данным реагентом ППТМ, характеризующихся гидрофобными свойствами (значение краевого угла смачивания составляет $115-120^\circ$), поверхность пор не смачивается, и удаление соединений хрома происходит лишь с внешней поверхности мембран. Введение в водный раствор щелочи спирта или использование спиртового раствора щелочи снижает поверхностное натяжение применяемых растворов, в результате чего происходит полная очистка матрицы ППТМ от примеси хрома (табл. 6, No 4, 5). Аналогичные результаты были получены нами при последовательной обработке в спирте и водном растворе гидроксидов щелочных металлов (табл. 6, No 6).

ТАБЛИЦА 6. Очистка полипропиленовых трековых мембран с диаметром пор 0.3 мкм от примеси хрома

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

Оптимизация параметров процесса очистки ППТМ от примеси хрома приводит к следующим результатам. Обработку полипропиленовых трековых мембран следует проводить в растворах, содержащих спирт (или смесь спиртов) в концентрации от 80 до 100 мас.%, и (или) водно-спиртовых растворах с концентрацией спирта (или смеси спиртов) указанной концентрации, содержащих гидроксид щелочного металла от 0.5 до 20 мас.%. Использование водных растворов, содержащих спирт и гидроксид щелочного металла в концентрации вне указанных диапазонов, как показывает опыт, не является эффективным. Обработку в данных растворах необходимо проводить при температуре не выше 70°C , ибо в противном случае происходит чрезмерное набухание матрицы полимера.

Предлагаемая технологическая схема травления треков высокоэнергетичных поров в полипропилене, таким образом, включает следующие стадии:

- 1) сенсibilизация латентных треков путем воздействия растворителем;
- 2) термообработка в два этапа: при температуре от 20 до 40°C и последующая при температуре от 85 до 105°C ;

- 3) травление треков в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000-1100 г/л при температуре от 60 до 100°C до образования сквозных каналов малого размера;
- 4) травление в водном растворе хромового ангидрида указанной выше концентрации при температуре от 10 до 40°C до создания пор заданного диаметра;
- 5) промывка в дистиллированной воде;
- 6) разрушение обработкой в щелочных растворах (водных или водно-спиртовых) адсорбированных на поверхности мембран хромсодержащих соединений.

По окончании химической обработки мембраны подвергают промывке в дистиллированной воде и сушке в токе теплого воздуха. В разработанном методе, в отличие от традиционного, процесс травления состоит из двух стадий, что позволяет улучшить ряд важных характеристик мембран: теплоустойчивость и устойчивость их к окислению. Применение метода сенсбилизации растворителем приводит к повышению однородности размеров пор по величине. Повышению качества ППТМ способствует также введение дополнительной стадии удаления адсорбированных соединений хрома. В настоящее время в ОИЯИ налажен полупромышленный выпуск ППТМ. Параметры выпускаемых мембран приведены в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7. Параметры и свойства полипропиленовых трековых мембран

Параметр	Величина
Толщина мембраны, мкм	10.0
Размер мембраны	В виде дисков стандартного размера
Диаметр пор, мкм	0.1 – 3.0
Плотность пор, см ²	10 ⁶ – 2·10 ⁸
Пористость, %	8 – 10
Максимальная рабочая температура, °C	140
Краевой угол смачивания, град	115 – 120
Способ стерилизации	В атмосфере водяного пара в течение 2 час при 120°C
Рабочий диапазон pH	0 – 14
Химическая стойкость	Устойчивы в концентрированных растворах минеральных кислот и гидроксидов щелочных металлов, в растворах органических растворителей

На рис. 11 представлены микрофотографии поверхности и скола ППТМ с диаметром пор 0.2 мкм. Из основных преимуществ полипропиленовых трековых мембран также следует отметить следующие. ППТМ имеют более ровную и гладкую поверхность по сравнению с поверхностью ТМ из полиэтилентерефталата, для которых характерно большое количество дефектов. Полипропиленовые трековые мембраны являются биологически пассивными, им свойственна малая зольность. Высокая химическая устойчивость ППТМ в концентрированных растворах минеральных кислот делает возможным использование их для микрофильтрационной очистки сред, применяемых в технологии изготовления СБИС. Возможность стерилизации делает их пригодными для использования в медицине.

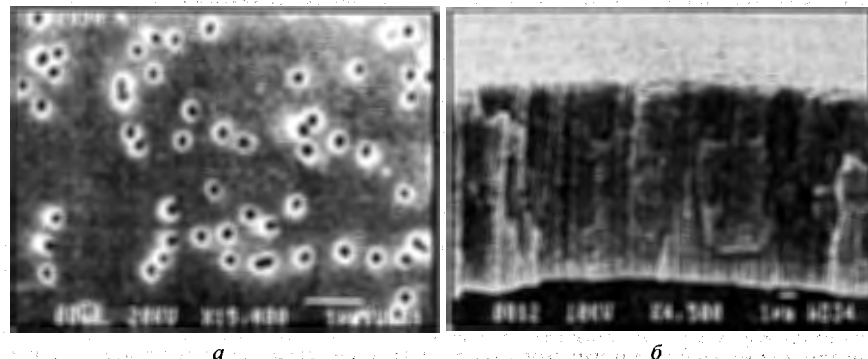


Рис. 11. Электронные микрофотографии поверхности (а) и скола (б) полипропиленовой трековой мембраны с диаметром пор 0.2 мкм, полученной химическим травлением облученной ионами ксенона ПП-пленки Т2372.

Шестая глава посвящена изучению процесса модификации структуры и поверхности полиэтилентерефталатных и полипропиленовых трековых мембран в плазме неполимеризующихся газов.

Характеристики мембран, образующихся при воздействии плазмы азота и воздуха на полипропиленовые трековые мембраны, приведены в табл. 8. Можно видеть, что для всех обработанных в плазме образцов ППТМ при выбранных параметрах разряда наблюдается уменьшение их толщины и увеличение эффективного диаметра пор. Это свидетельствует о том, что при воздействии плазмы происходит травление как внешней поверхности мембран, так и поверхностного слоя (стенок) пор. Изменение состава плазмообразующего газа влияет на скорость травления. Так, замена азота на воздух повышает скорость травления – эффективный диаметр пор мембран, получаемых травлением в плазме воздуха, на 15-20% выше диаметра пор аналогичных мембран, образуемых в плазме азота. Введение кислорода в состав плазмообразующего газа, таким образом, повышает активность плазмы. Скорости травления, оцененные из графика зависимости эффективного диаметра пор от времени травления в плазме воздуха равна $2.5 \cdot 10^{-2}$ мкм/мин, в плазме азота в четыре раза ниже – $9.6 \cdot 10^{-3}$ мкм/мин (измерения проведены при давлении газа в вакуумной камере 22.5 Па и мощности разряда 250 Вт). Повышение параметров разряда вызывает увеличение скорости травления пор в плазме. Так, при давлении газа в вакуумной камере 22.5 Па и мощности разряда 400 Вт скорость травления пор в плазме азота равна $1.8 \cdot 10^{-2}$ мкм/мин, в плазме воздуха – $3.4 \cdot 10^{-2}$ мкм/мин.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при воздействии плазмы ВЧ-разряда происходит модификация структуры мембран – форма их пор изменяется. Так, для мембраны № 2 (табл. 8) средний диаметр пор остается на исходном уровне, то есть травление в порах этой мембраны произошло на глубине, не превышающей половину их длины. Часть канала пор в этом случае имеет исходные размер и форму, а часть, как показывают данные электронно-микроскопического изучения сколов мембран, представляет собой конус с основанием, на стороне, под-

вергнутой обработке в плазме. Увеличение времени травления в плазме азота (табл. 8, No 3) или использование более активной плазмы воздуха (табл. 8, No 4) приводит к росту среднего диаметра пор. Очевидно, травление произошло на глубине, превышающей половину длины пор, а часть слоя этих мембран остается не затронутой в процессе травления, так как средний диаметр их пор меньше диаметра пор на поверхности исходной мембраны. Для мембраны No 5 имеем: средний диаметр ее пор выше диаметра пор на поверхности не обработанной в плазме мембраны. Это свидетельствует о том, что травление произошло вдоль всего канала пор. Несовпадение эффективного и среднего диаметров пор в этом случае указывает на формирование каналов с формой в виде усеченного конуса. Обработка трековых мембран в плазме непалимеризующихся газов, таким образом, приводит к образованию асимметричных мембран. Асимметричные трековые мембраны с различными характеристиками могут быть получены как варьированием параметров разряда (давления плазмообразующего газа и мощности разряда), так и изменением времени обработки при определенных параметрах разряда. Использование экспериментальных значений скоростей травления пор позволяет получать трековые мембраны с заданной конфигурацией пор.

ТАБЛИЦА 8. Изменение характеристик ППТМ с эффективным диаметром пор 0.185 мкм (диаметр пор на поверхности мембраны составляет 0.2 мкм) в процессе обработки в плазме; параметры разряда: $P_{раз} = 13.5$ Па, $W = 400$ Вт

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

Воздействие плазмы (как азота, так и воздуха), кроме того, приводит к повышению смачиваемости поверхности ППТМ (величина краевого угла смачивания существенно уменьшается), что связано с образованием полярных гидрофильных групп на полимерной поверхности. Повышение смачиваемости поверхности мембран способствует проникновению молекул воды в поры. Так, если контрольная мембрана не проницаема для воды при перепаде давления $4.5 \cdot 10^4$ Па, то обработанные в плазме полипропиленовые мембраны оказываются водопроницаемы (табл. 8). Несовпадение значений водопроницаемости для модифицированных мембран обусловлено, главным образом, различием в их эффективном диаметре пор. Использование в качестве плазмообразующего газа воздуха при этом вызывает более значительные изменения в структуре мембран, что существенно увеличивает их производительность при фильтрации. Смачиваемость полипропиленовых трековых мембран, достигнутая газоразрядной обработкой, однако, несколько уменьшается при хранении образцов, что, вероятно, обусловлено протеканием ре-

лаксационных процессов, вызывающих переориентацию функциональных полярных групп в объеме полимерной матрицы. В целях снижения конформационной подвижности макромолекул поверхностного слоя модифицированных в плазме мембран нами применена обработка в растворе полимеров, в частности в 2%-водном растворе поливинилпирролидона (ПВП). Поверхность мембран в этом случае остается гидрофильной в течение длительного времени.

Увеличение эффективного диаметра пор ПП трековых мембран при обработке в плазме, приводя к повышенной объемной пористости, вызывает снижение их механической прочности. Значения разрушающего давления для мембран, модифицированных в плазме, несколько ниже таковых для немодифицированных мембран той же пористости. Подобный эффект объясняется наличием поверхностного нарушенного слоя (содержащего макромолекулы с низким молекулярным весом), образующегося в процессе плазменной обработки. Длительное воздействие плазмы на ППТМ (более 5 мин), кроме того, вызывая значительное расхождение антиоксиданта (табл. 9), снижает устойчивость мембран к окислению.

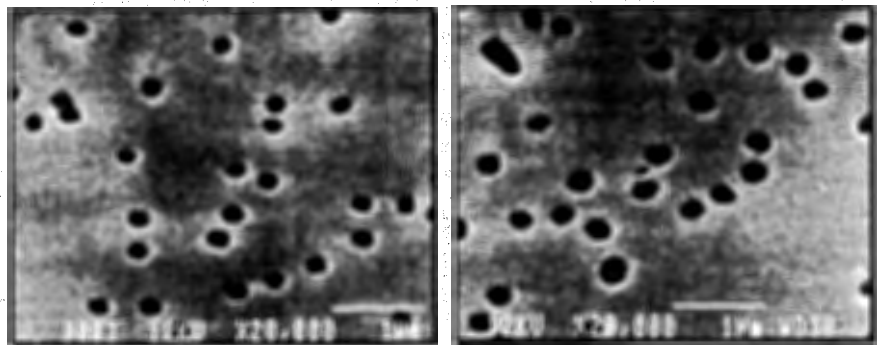
ТАБЛИЦА 9. Изменение механической прочности и устойчивости к окислению полипропиленовых трековых мембран в процессе воздействия плазмы азота; параметры разряда: $P_{раз} = 22.5$ Па, $W = 250$ Вт

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

Вопрос выбора режимов травления ППТМ в плазме ВЧ-разряда, таким образом, имеет два аспекта. С одной стороны, он связан с установлением параметров разряда, при которых изменения в структуре пор мембран приводили бы к требуемому повышению их удельной производительности. С другой стороны, необходимо выбирать параметры разряда, при которых в процессе травления не происходило бы значительного снижения механической прочности мембран и их устойчивости к окислению. Выбор оптимальных режимов обработки (табл. 9, мембраны No 2-4) позволяет получать химически устойчивые модифицированные ППТМ, что делает возможным использование их в микрофильтрационных процессах по очистке водных химически агрессивных сред. При использовании мембран подобного типа, однако, следует учитывать, что они имеют одну рабочую сторону (подвергнутую воздействию плазмы). На рис. 14 представлены микрофотографии поверхностей исходной и модифицированной в плазме воздуха ППТМ. Можно видеть, что обработка в плазме имеет равномерный характер — очертания пор на поверхности модифицированной мембраны сохраняют свою форму. Измерение распределения пор

по размерам подтверждает этот вывод – исходная мембрана и мембрана, обработанная в плазме, характеризуются идентичными порогранными.

Воздействие плазмы неполимеризующихся газов на ППТМ не вызывает заметной эрозии поверхности (рис. 12), что обусловлено высокой степенью кристалличности данного полимера. Напротив, при обработке в плазме ПЭТФ трековых мембран наблюдаются значительные морфологические изменения. На первоначально гладкой полимерной поверхности появляются многочисленные кратеры (окисленно-деструктурированные области). Поверхность мембран становится шероховатой. Развитие эрозии в этом случае объясняется тем, что окисление в аморфных и кристаллических областях полиэтилентерефталата, степень кристалличности которого составляет 40%, идет с разной скоростью.



а

б

Рис. 12. Электронные микрофотографии поверхностей исходной ППТМ с диаметром пор 0.185 мкм (а) и модифицированной в плазме воздуха (б) при давлении газа в вакуумной камере 13.5 Па и мощности разряда 400 Вт; длительность воздействия плазмы 1 мин.

На рис. 13 представлены фильтрующие устройства на основе полипропиленовых трековых мембран плоского типа, выполненные из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, в следующих модификациях:

- а) в крышках, стянутых струбцинами и выдерживающих давление до $2 \cdot 10^5$ Па;
- б) в крышках, стянутых стяжными хомутами и выдерживающих давление до $6 \cdot 10^5$ Па;
- в) в крышках, стянутых болтами и выдерживающих давление до 10^6 Па;
- г) в крышках, стянутых болтами и выдерживающих давление до $1.6 \cdot 10^8$ Па.

Особенность конструкций фильтрующих устройств данного типа заключается в том, что мембрана помещается между двумя оболочками (рис. 13 д) из полимерного материала (например, полиэтилентерефталата или полипропилена) и герметизируется ультразвуковой сваркой. Осадок (задержанные мембраной частицы), таким образом, оказывается заключенным между оболочками и мембраной. Для повышения ресурса работы трековых мембран фильтрующие устройства изготавливались с применением предфильтра из стекловолокна ФСВ. Перед установкой в фильтрующее устройство мембрана промывается ацетоном марки "осч" в чистой комнате класса 100.

На рис. 14 приведен общий вид фильтрующего устройства цилиндрического типа (а) и используемые в них фильтр-патроны на основе полипропиленовых трековых мембран (б). Данная конструкция позволяет существенно увеличить производительность процессов фильтрации и предназначена для фильтрации газов и жидкостей в местах разводки на различные установки.

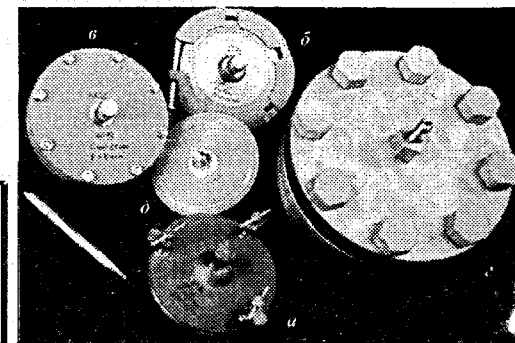
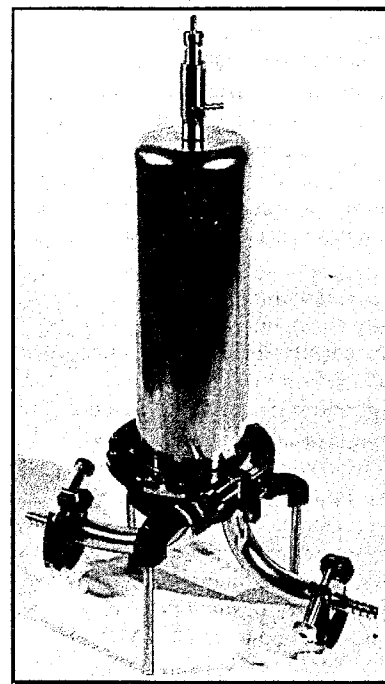


Рис. 13. Фильтрующие устройства на основе полипропиленовых трековых мембран плоского типа, рассчитанные на различные рабочие давления.



а



б

Рис. 14. Фильтрующие устройства цилиндрического типа (а) и используемые в них фильтр-патроны на основе полипропиленовых трековых мембран (б).

В главах III-VI при постановке рассматриваемых задач излагаются известные технические решения, обсуждаются их преимущества и недостатки. В кратких вступлениях к главам даны ссылки на работы автора, отражающие основное содержание глав.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы, полученные при выполнении диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения химически стойких трековых мембран на основе полипропилена, включающий в себя следующие стадии: сенсibilизацию треков воздействием растворителей в облученных высокоэнергетичными тяжелыми ионами ПП-пленках, избирательное химическое травление треков водными растворами хромового ангидрида и обработку в водных или водно-спиртовых растворах гидроксидов щелочных металлов. Получены опытные партии мембран и изучены их основные свойства.
2. Изучен процесс химического травления треков высокоэнергетичных ионов в полипропилене растворами различного состава. Установлено, что наиболее эффективным для травления треков в полипропилене является обработка в растворах, содержащих соединения шестивалентного хрома. Предложен оптимальный состав травителя: водный раствор хромового ангидрида с концентрацией 1000-1100 г/л, позволяющий производить травление с высокой скоростью и избирательностью.
3. Разработан новый метод химического травления треков тяжелых ионов в полипропилене, включающий две основные стадии: травление при температуре от 60 до 100°C для создания сквозных каналов с возможно меньшим диаметром и последующее травление при температуре от 10 до 40°C для получения пор заданного размера. Показано, что применение разработанного метода травления позволяет повысить теплостойкость и устойчивость к окислению изготавливаемых полипропиленовых трековых мембран.
4. Показано, что воздействие ряда органических соединений, растворяющих низкомолекулярные гомологи полипропилена, приводит к сенсibilизации треков тяжелых ионов в данном полимере. Установлено, что последующей необходимой стадией процесса сенсibilизации является термообработка, применяемая с целью удаления адсорбированного растворителя. В качестве оптимальных условий проведения процесса сенсibilизации предложены следующие режимы: обработка в органических растворителях при комнатной температуре в течение 3-5 мин и термообработка, проводимая в два этапа: обработка при температуре от 20 до 40°C для удаления растворителя из зоны треков и последующая обработка при температуре от 85 до 105°C до полного удаления растворителя из матрицы полимера. Показано, что использование разработанного метода сенсibilизации приводит к значительному повышению избирательности травления треков тяжелых ионов в полипропилене, что позволяет получать микрофилтратционные ППТМ с диаметром пор на уровне 0.1-0.2 мкм.
5. Показано, что в целях улучшения качества ППТМ в технологический процесс их получения необходимо введение стадии удаления адсорбированных в процессе травления на поверхности мембран хромсодержащих соединений. С целью разрушения адсорбционного хромсодержащего слоя предложена химическая обработка в растворах, содержащих спирт (или смесь спиртов) в концентрации от 80 до 100 мас.%, и (или) водно-спиртовых растворах с указанной выше концентрацией спирта (или смеси спиртов), содержащих гидроксид щелочного металла от 0.5 до 20 мас.%. Показано, что использование разработанного метода разрушения адсорбционного хромсодержащего слоя, практически не вызывая уменьшения механической прочности мембран, приводит к полной очистке матрицы ППТМ от примеси хрома.

6. Показано, что параметры трековых мембран (диаметр пор, проницаемость) на основе полипропилена и их механические свойства практически не изменяются при эксплуатации в концентрированных растворах минеральных кислот и гидроксидов щелочных металлов в течение длительного времени. Это позволяет использовать полипропиленовые трековые мембраны для очистки растворов, применяемых в микроэлектронике при изготовлении СБИС.

7. Установлено, что при воздействии плазмы неполимеризующихся газов на трековые мембраны происходит травление поверхностного слоя мембран, сопровождающееся уменьшением их толщины и увеличением диаметра пор. Показано, что скорость травления в плазме зависит от величины параметров разряда (давления плазмообразующего газа, мощности разряда) и состава плазмообразующего газа.

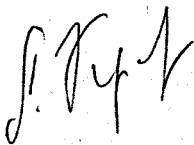
8. Установлено, что с помощью метода газоразрядного травления можно направленно изменять структуру мембран и получать асимметричные трековые мембраны, обладающие повышенной пористостью и удельной производительностью. Варьирование параметров разряда и длительности воздействия плазмы дает возможность получать большой ассортимент асимметричных трековых мембран с широким спектром характеристик.

9. Показано, что при обработке трековых мембран в плазме неполимеризующихся газов происходит повышение смачиваемости их поверхности, уменьшающаяся при хранении мембран. Установлено, что при обработке модифицированных в плазме мембран в водном растворе поливинилпирролидона их поверхностные свойства при хранении не изменяются, поверхность мембран в этом случае остается гидрофильной в течение длительного срока.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Apel P.Yu. The properties and porous structure of polypropylene track membranes. // Nucl. Tracks Radiat. Meas. 1995, v. 25, No 1-4, p. 729-732.
2. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Simakina N.V., Sleptsov V.V. Plasma modification of polyethyleneterephthalate track membranes. // Nucl. Tracks Radiat. Meas. 1995, v. 25, No 1-4, p. 723-726.
3. Кравец Л.И., Апель П.Ю., Алтынов А.В. Способ получения микрофилтратционной мембраны. // Патент РФ № 2039587. Б.И. № 20, 1995.
4. Кравец Л.И., Апель П.Ю. Сенсibilизация треков тяжелых ионов в полипропилене. // Препринт ОИЯИ № 18-95-315. Дубна, 1995. 12 с.
5. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Апель П.Ю. Получение и свойства полипропиленовых трековых мембран. // Химия высоких энергий. 1997, т. 31, № 2, с. 108-113.
6. Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Слепцов В.В., Симакина Н.В., Орелович О.И. Модификация структуры трековых мембран с помощью метода газоразрядного травления. // Химия высоких энергий. 1997, т. 31, № 4, с. 286-290.
7. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Apel P.Yu. Production and properties of polypropylene track membranes. // Collection of the Czechoslovak Chemical Communication. 1997, v. 62, p. 752-760.

8. *Апель П.Ю., Кравец Л.И.* Способ изготовления полипропиленовых трековых мембран. // Патент РФ No 2056150. Б.И. No 8, 1996.
9. *Апель П.Ю., Кравец Л.И., Оганесян Ю.Ц.* Способ изготовления полипропиленовых трековых мембран. // Патент РФ No 2056151. Б.И. No 8, 1996.
10. *Апель П.Ю., Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Оганесян Ю.Ц.* Способ изготовления полипропиленовых трековых мембран. // Патент РФ No 2062642. Б.И. No 18, 1996.
11. *Kravets L.I., Dmitriev S.N., Apel P.Yu.* Improved technology for polypropylene track membranes manufacturing. // First European Congress on Chemical Engineering, Florence, Italy, 1997. Proc., v. 2, p.1289-1292.
12. *Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V.* Preparation of asymmetric track membranes. // First European Congress on Chemical Engineering, Florence, Italy, 1997. Proc., v. 2, p. 1285-1288.
13. *Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Слепцов В.В., Елинсон В.М., Потрясай В.В.* Исследование процесса травления полиэтиленерефталатных трековых мембран в плазме неполимеризующихся газов. // Сообщ. ОИЯИ No 18-97-236. Дубна, 1997. 16 с.
14. *Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V.* Modification of track membrane structure by plasma etching. // Nucl. Instrum. and Meth. 1998 (в печати).
15. *Apel P.Yu., Dmitriev S.N., Kravets L.I.* The preparation of polypropylene track membranes. // Report Commun. FLNR No E7-95-227. Dubna, 1995. p. 269-270.
16. *Apel P.Yu., Dmitriev S.N., Kravets L.I.* The properties of polypropylene track membranes. // Report Commun. FLNR No E7-95-227. Dubna, 1995. p. 267-268.
17. *Dmitriev S.N., Kravets L.I., Simakina N.V., Sleptsov V.V.* Surface modification of track membranes by plasma treatment. // Report Commun. FLNR No E7-95-227. Dubna, 1995. p. 271-272.
18. *Kravets L.I., Dmitriev S.N., Apel P.Yu.* Production of the oxidation-resistant polypropylene track membranes. // Report Commun. FLNR No E7-97-206. Dubna, 1997. p. 297-298.
19. *Kravets L.I., Dmitriev S.N., Yanina I.V., Sleptsov V.V., Elinson V.M., Potryasai V.V.* Plasma modification of the structure and properties of the polypropylene track membranes. // Report Commun. FLNR No E7-97-206. Dubna, 1997. p. 303-304.



Рукопись поступила в издательский отдел
15 июня 1998 года.