

УДК 678.067-416

СВОЙСТВА ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН С РАЗЛИЧНЫМИ СТРУКТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

© 1995г. П.Ю. Апель, А.Ю. Дидык, Н.Н. Житарюк, И.Е. Ларионова, Т.И. Мамонова, О.Л. Орелович, Л.И. Самойлова, И.В. Янина

Объединённый институт ядерных исследований, Дубна

Поступила в редакцию 26.09.94

Исследованы основные характеристики полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) трековых мембран (ТМ), изготовленных из пленок толщиной 10 и 20 мкм. Испытывались мембраны с диаметрами пор 0,2, 0,4 и 1 мкм. При помощи ряда методик были определены следующие структурные параметры ТМ: плотность и средний размер пор, точка пузырька, распределение пор по размерам. Для всех типов мембран были измерены величины разрывной прочности, а также удельные скорости течения воды и газа. Исследована эффективность мембран в процессах фильтрации жидких сред. Обсуждены преимущества трековых мембран на основе более толстых пленок.

ВВЕДЕНИЕ

В течение многих лет трековые мембраны получали на основе полимерных пленок толщиной около 10 мкм [1,2]. Использование столь тонкого материала было обусловлено несколькими причинами. Во-первых, осколки деления и ускоренные тяжелые ионы с энергией < 1 МэВ/нуклон имеют довольно короткий пробег в веществе. Тяжелая фракция осколков деления "пробивает" слой ПЭТФ не более 15 мкм. Аналогично, пробег ионов ксенона с энергией 1 МэВ/нуклон (пучки этих ионов ускорялись на циклотроне У-300 ЛЯР ОИЯИ) составляет около 17 мкм, что определяло верхний предел толщины трековых мембран. Во-вторых, согласно теории, с уменьшением толщины мембраны возрастает коэффициент проницаемости. В связи с этим авторами ранее предпринимались попытки изготовить трековые мембраны с диаметрами пор 5, 3 и даже 1 мкм. Образцы таких мембран обнаруживали весьма высокую начальную скорость фильтрации и очень короткий срок службы, обусловленный быстрым забиванием пор отдельными частицами.

В настоящее время появилась возможность использовать для облучения пленочных материалов пучками ионов большой массы с энергией более 1 МэВ/нуклон [3].

Таким образом, полимерные пленки толщиной 20–30 мкм стали доступны в качестве исходной матрицы для изготовления ТМ. Исследование свойств подобных "толстых" трековых мембран представляет значительный практический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы мембран были изготовлены из двухосноориентированных пленок ПЭТФ (ГОСТ 24234–80) с номинальной толщиной 10 и 20 мкм. Пленки были облучены ионами ксенона с энергией 1 МэВ/нуклон и ионами криптона с энергией 3 МэВ/нуклон на циклотронах У-300 и У-400, соответственно. Облучение 10 мкм пленок на У-300 проводили как параллельным потоком ионов ксенона, так и пучком ионов, имеющим угловое распределение в плоскости, перпендикулярной поверхности пленки. Условия облучения были выбраны таким образом, чтобы плотность треков в толстых пленках была выше, чем в тонких. Облученные пленки были подвергнуты сенсбилизации ультрафиолетовым излучением и химическому травлению по обычной методике [2].

Параметры пористой структуры полученных мембран были измерены при помощи набора взаимно дополняющих методик. Раз-

набора взаимно дополняющих методик. Размер и поверхностную плотность пор определяли, фотографируя образцы под сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) JSM-840 (JEOL).

в качестве смачивающей жидкости этанол. Распределение пор по размерам и средний размер пор оценивали на приборе Coulter porometer II (Coulter Electronics Ltd). Механическую прочность мембран сравнивали, измеряя перепад давления, при котором образец, повешенный в держатель с круглым отверстием площадью 1 см², разрушается. Газопроницаемость мембран измеряли при перепаде давления 0,01 МПа, пропуская воздух через мембрану площадью 1 см². Проницаемость для воды определялась при перепаде давления от 0,02 до 0,07 МПа на образцах диаметром 50 мм (использовалась предварительно очищенная фильтрацией дистиллированная вода). Эффективность работы мембран испытывалась в процессе фильтрации водопроводной воды в тупиковом режиме.

Для проведения сравнительных исследований были выбраны три пары мембран, имеющих разные толщины и возможно более близкие значения точки пузырька и среднего размера пор, определяемого при помощи поромера Coulter. Соответствующие программы показаны на рис.1.

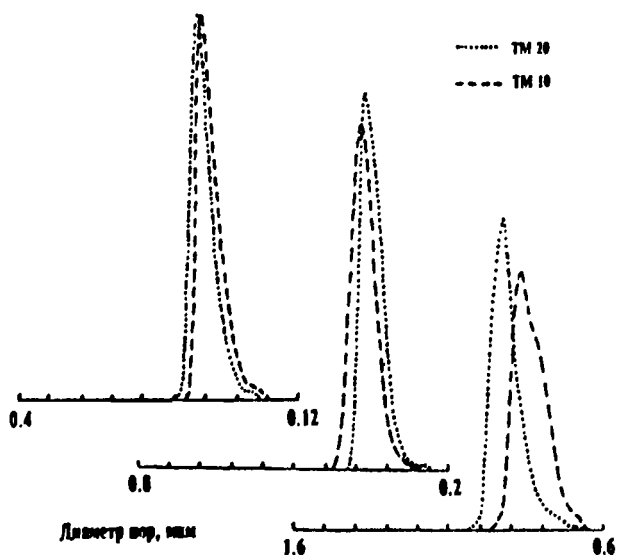


Рис.1. Дифференциальный поток (отн. ед.) как функция диаметра пор для мембран с номинальным размером пор 0,2; 0,4 и 1 мкм. Мембраны с толщиной 10 и 20 мкм обозначены ТМ10 и ТМ20, соответственно.

Точку пузырька измеряли, используя

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений параметров мембран сведены в табл. 1-3.

Таблица 1. Параметры ТМ с номинальным размером пор 0,2 мкм

Параметр	ТМ10	ТМ20	ТМ10*
Толщина, мкм	9,9	20,0	9,9
Диаметр пор по данным СЭМ, мкм	0,25	0,30	0,20
Плотность пор, см ⁻²	3,2 · 10 ⁸	3,8 · 10 ⁸	3,8 · 10 ⁸
Средний диаметр пор (Coulter), мкм	0,198	0,205	0,186
Точка пузырька, МПа	0,28	0,30	0,31
Разрушающее давление, МПа	0,20	0,22	0,19
Газопроницаемость, л/ч см ²	20	22	14
Эффективный диаметр пор, мкм	0,23	0,27	0,19
Проницаемость для воды (мл/мин см ²) при перепаде давления 0,07 МПа	8	10,5	4,4
Диаметр пор по Пуазейлю, мкм	0,22	0,27	0,19

Примечание. Здесь и в Табл.3 * обозначена мембрана с параллельными порами.

Таблица 2. Параметры ТМ с номинальным размером пор 0,4 мкм

Параметр	ТМ10	ТМ20
Тощина, мкм	9,0	18,5
Диаметр пор по данным СЭМ, мкм	0,40	0,65
Плотность пор, см ⁻²	8,5 · 10 ⁷	1,2 · 10 ⁸
Средний диаметр пор (Coulter), мкм	0,35	0,33
Точка пузырька, МПа	0,18	0,17
Разрушающее давление, МПа	0,23	0,26
Газопроницаемость, л/ч см ²	28	40
Эффективный диаметр пор, мкм	0,36	0,44
Проницаемость для воды (мл/мин см ²) при перепаде давления 0,07 МПа	9,6	16
Диаметр пор по Пуазейлю, мкм	0,35	0,44

Таблица 3. Параметры ТМ с номинальным размером пор 1 мкм

Параметр	ТМ10	ТМ20	ТМ10*
Тощина, мкм	9,0	18,0	9,0
Диаметр пор по данным СЭМ, мкм	0,85	1,0	0,9
Плотность пор, см ⁻²	1,2 · 10 ⁷	2,0 · 10 ⁷	1,8 · 10 ⁷
Средний диаметр пор (Coulter), мкм	0,83	0,91	1,19
Точка пузырька, МПа	0,072	0,072	0,048
Разрушающее давление, МПа	не измерено		
Газопроницаемость, л/ч см ²	75	95	192
Эффективный диаметр пор, мкм	0,81	0,91	0,94
Проницаемость для воды (мл/мин см ²) при перепаде давления 0,07 МПа	19	20	41
Диаметр пор по Пуазейлю, мкм	0,85	0,89	0,91

Каждое экспериментально найденное значение, приведенное в таблице, представляет собой результат усреднения по крайней мере трех измерений. Для расчета размеров пор из значений водопроницаемости использовали формулу Пуазейля. Эффективный размер пор также рассчитали из величины газопроницаемости. Хорошее согласие между размерами пор, найденными при помощи этих двух методов, указывает на то, что принятые при расчетах допущения соответствуют реальности.

Из приведенных в таблицах данных очевидно следует, что имеется различие в форме пор мембран разной толщины. Каналы пор в ТМ толщиной 10 мкм практически

цилиндрические, в то время как мембраны толщиной 20 мкм имеют поры, несколько сужающиеся к середине канала. Причиной этого является более высокая избирательность травления треков ионами ксенона, которые имеют большие удельные потери энергии в полимере в сравнении с ионами криптона. Другой возможной причиной может быть различие в эффективности пострадиационного окисления продуктов радиолиза ПЭТФ в треках [4], обусловленное ростом времени диффузии кислорода в пленку с увеличением ее толщины. Сужение каналов пор в глубине матрицы мембран толщиной 20 мкм можно наблюдать и на электронных микрофотографиях (рис.2).

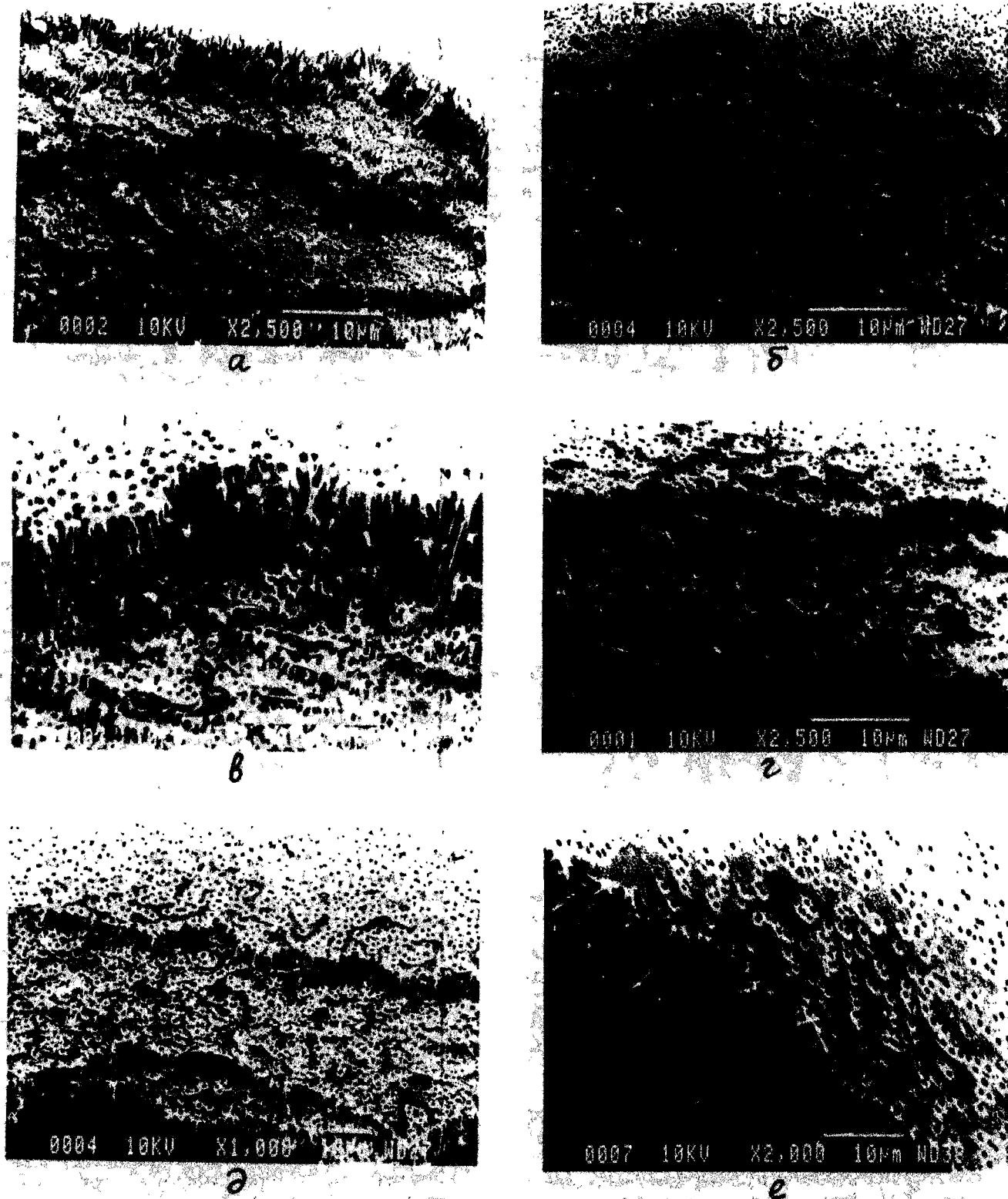


Рис.2. Электронные микрофотографии сколов трековых мембран. а - толщина $l = 10$ мкм, номинальный диаметр пор $d = 0,2$ мкм; б - $l = 20$ мкм, $d = 0,2$ мкм; в - $l = 10$ мкм, $d = 0,4$ мкм; г - $l = 20$ мкм, $d = 0,4$ мкм; д - $l = 10$ мкм, $d = 1$ мкм; е - $l = 20$ мкм, $d = 1$ мкм.

В отличие от более толстых мембран этот эффект практически отсутствует в мембранах толщиной 10 мкм. Несмотря на различия в форме пор, мембраны с одинаковым номинальным размером пор характеризуются почти идентичными порограммами (см. рис.1) и точками пузырька. Это позволяет заключить, что диаметра в наименьших сечениях каналов пор мембран разной толщины весьма близки для каждой пары образцов, выбранных для сравнения.

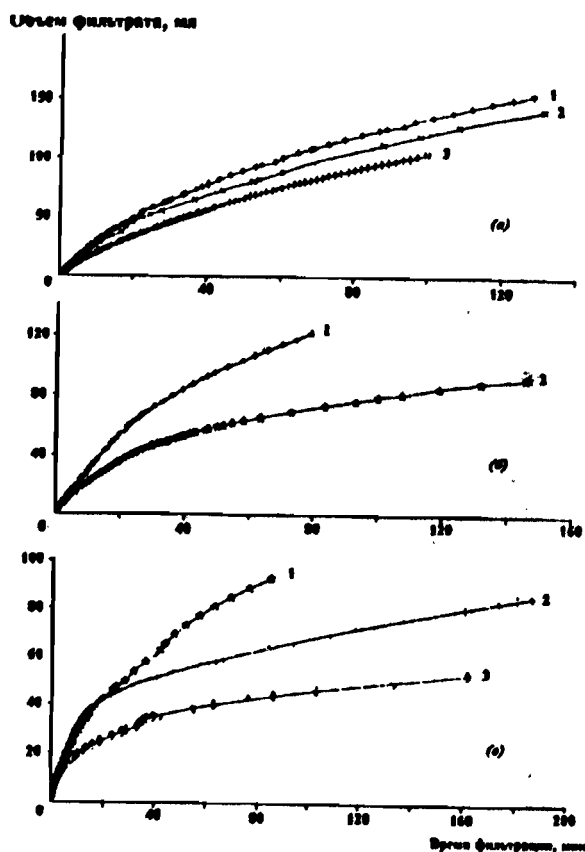


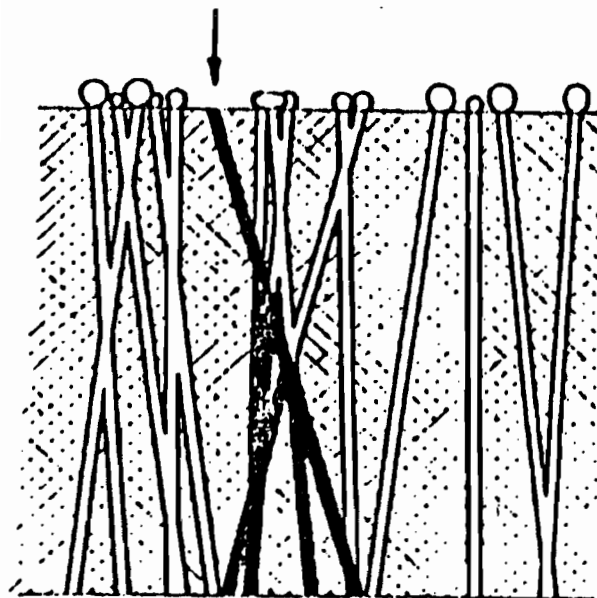
Рис.3. Объем фильтрата как функция времени фильтрации водопроводной воды через ТМ с диаметром пор 0,2 (а); 0,4 (б) и 1 мкм (в). Толщина мембран: 1 – 20 мкм, наклонные поры; 2 – 10 мкм, наклонные поры; 3 – 10 мкм, параллельные поры.

Как видно из таблиц, механическая прочность мембран толщиной 20 мкм выше, несмотря на более высокую пористость. Это дает существенное преимущество более толстым ТМ. Аналогично, проницаемость мембран толщиной 20 мкм для воды и воздуха превосходит эти показатели 10-микронных мембран. Очевидно, более высокая плот-

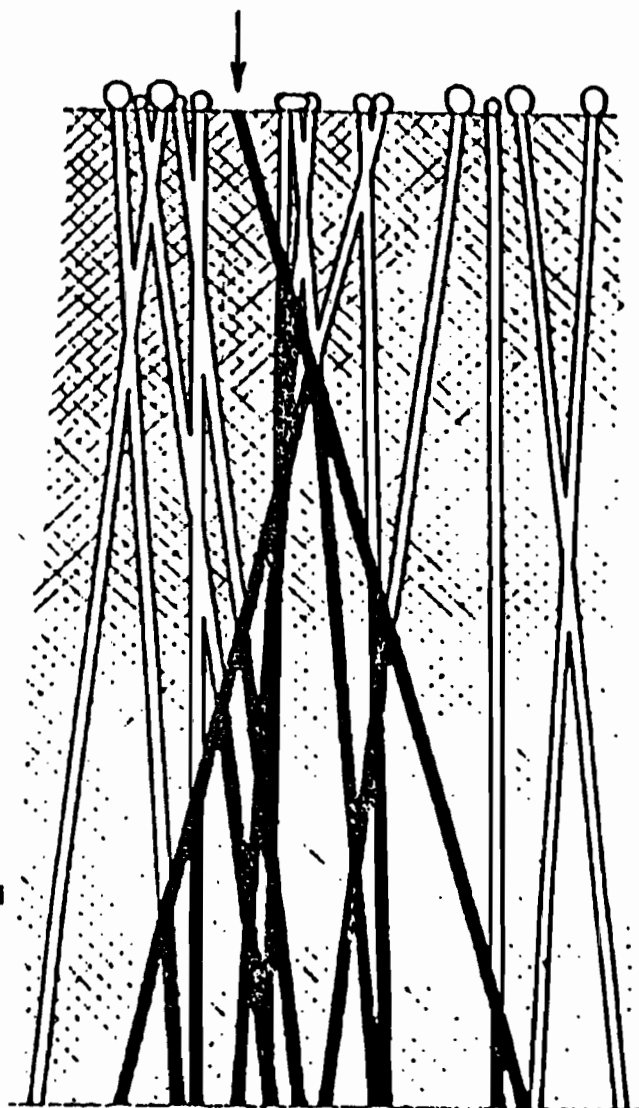
ность пор и коническая форма каналов пор компенсируют влияние толщины на сопротивление течению вязкой среды.

Объем фильтрата как функция времени в процессе очистки водопроводной воды для мембран с различными диаметрами пор показан на рис.3. Во всех случаях как начальная скорость фильтрации, так и общий объем отфильтрованной за время опыта воды оказываются выше в случае мембран толщиной 20 мкм. По нашему мнению, более высокие эксплуатационные характеристики "толстых" мембран обусловлены более высокой плотностью пор и пересечениями каналов пор в толще мембраны. Последняя причина может быть пояснена следующим образом. Как известно, на стадии облучения ПЭТФ пленки на циклотроне в ней формируется система треков, имеющих угловое распределение в плоскости, которая перпендикулярна поверхности пленки и параллельна оси продольной вытяжки пленки. В результате этого поры, имеющие разные углы наклона и расположенные недалеко друг от друга, могут пересекаться в глубине, как это видно на электронных микрофотографиях сколов образцов мембран (см. рис.2). Число пересечений пор растет с увеличением толщины пленки. На рис.4 изображены фрагменты пористой структуры ТМ толщиной 10 и 20 мкм с характеристиками, соответствующими параметрам реальных образцов. В процессе фильтрации поры постепенно закупориваются частицами. На рис.4 показана ситуация, когда лишь одна из пятнадцати пор осталась открытой. Тем не менее, закрытые поры, пересекающие канал открытой поры, вносят свой вклад в общий поток фильтрата. Чем толще мембрана, тем большее число пор включается в процесс фильтрации через мембрану, на поверхности которой накоплен слой осадка. Если данное предположение верно, естественно сделать вывод, что наклонные поры в трековых мембранах выполняют весьма важную роль, ибо с увеличением угла наклона возрастает вероятность пересечений с соседними порами.

Это предположение подтверждают результаты экспериментов, выполненные на ТМ10 с параллельными и наклонными порами. Как видно из рис.3, сравнительные результаты по ресурсу мембран при фильтрации водопроводной воды демонстрируют более высокие фильтрационные характеристики 10 мкм мембран с пересекающимися порами.



Толщина мембраны 10 мкм



Толщина мембраны 20 мкм

Рис.4. Сечение мембран толщиной 10 и 20 мкм с диаметром пор 0,25 мкм и плотностью пор $3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Все, кроме одной, поры закупорены частицами осадка. Поток воды показан чёрным цветом. Слева: 6 пор и 21% общей длины пор участвуют в транспорте воды через ТМ; справа: 12 пор и 43% общей длины каналов участвуют в транспорте воды.

Необходимо подчеркнуть, что эти эффекты играют заметную роль лишь в том случае, если пористость достаточно высока. Вообще говоря, три фактора – пористость, отношение диаметра пор к толщине и угловое распределение каналов пор – определяют частоту пересечения пор или, можно сказать, топологические свойства мембраны. Эти свойства должны подбираться таким образом, чтобы фильтрационные характеристики были оптимальными. В свете вышесказанного заметим, что система пор в мембране с диаметром пор 0,2 мкм (рис.2,б) фактически представляет собой единое целое, и

в этом смысле трековая мембрана с подобной структурой сходна с мембранами, получаемыми традиционным методом формования из растворов полимеров. В противоположность этому ТМ на рис.2,д (диаметр пор около 1 мкм, толщина 10 мкм) имеет множество не связанных друг с другом пор, причем число пор на единице площади поверхности существенно меньше, чем в мембране с порами размером 0,2 мкм. В результате эта мембрана имеет наименьший ресурс при фильтрации воды, несмотря на больший диаметр пор.

Таким образом, проведенное комплексное

исследование свойств ТМ разной толщины показало, что увеличение толщины позволяет улучшить ряд важных характеристик мембран.

1984. №4. С.35.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ballew H. W.* Basics of filtration and separation. California, 1978. P.8.
2. *Флеров Г.Н.* // Вестн. Академии Наук СССР.

3. *Oganessian Yu.Ts., Gikal B.N., Gulbekian G.G., Didyk A.Yu.* // Proc. 2nd Meeting on Particle Track Membranes and their Applications (Poland, 2-6th Dec. 1991)/ Ed. W.Štarosta, M.Buczowski. Warsaw, 1992. P.5.
4. *Tretyakova S.P., Apel P.Yu., Jolos L.I., Mamonova T.I., Shirkova V.V.* // Proc. 10th Intern. Conf. on SSNTD's (Lyon, 1979). Oxford, 1979. P.283.