

ТРЕКОВЫЕ
МЕМБРАНЫ

УДК 678.067-416

ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТРЕКОВЫХ
МЕМБРАН*

© 1995г. В.В. Березкин, Б.В. Мчедlishvili

Институт кристаллографии РАН, Москва

Поступила в редакцию 05.09.94

В работе дается анализ результатов экспериментальных исследований электроповерхностных свойств трековых мембран, выполненных с использованием различных методик. На основании этого анализа делается вывод о поверхностной плотности электрического заряда, который приобретает поверхность пор мембран в водных растворах электролитов. На основании выдвинутой ранее гипотезы о существовании слоя с измененной структурой вокруг поры, диаметр которой не превышает протяженность зоны, деструктурированной при облучении исходной полимерной пленки ускоренными ионами, предлагается использовать электрокинетический метод для исследования механизма взаимодействия полимеров с ускоренными ионами.

ВВЕДЕНИЕ

Обладающие правильной и регулярной поровой структурой [1] трековые мембраны (ядерные фильтры) представляют практически совершенную модель для исследования механизма процессов мембранного разделения, начиная от микрофльтрации и кончая обратным осмосом [2 - 6]. Одной из характеристик, влияющей на селективность (задерживающую способность) мембран является электрический заряд поверхности пор. Наиболее значимо это проявляется в процессах обратноосмотического разделения слабоконцентрированных растворов электролитов [7 - 10]. Однако и в процессах ультрафльтрации необходимо учитывать поверхностный заряд пор для правильного подбора мембраны, обладающей оптимальным в каждом конкретном случае сочетанием селективности и производительности. Так, в работе [11] было показано, что эффективные коэффициенты диффузии молекул глюкозы и аскорбиновой кислоты в порах трековых мембран из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) контролируются электрическим зарядом поверхности пор. Заряжающаяся одноименно с по-

верхностью пор, в результате диссоциации в воде молекула аскорбиновой кислоты задерживается электрическим полем, созданным поверхностным зарядом пор, а нейтральная молекула глюкозы диффундирует через пору. Полученный результат был положен в основу создания опытных образцов электрохимического биосенсора для определения содержания глюкозы в крови человека. Авторы работы [12] также приходят к выводу о необходимости учета электростатического взаимодействия в системе мембрана-раствор для построения модели фльтрации растворов белков.

Вышесказанное показывает важность исследований электроповерхностных свойств мембран вообще и трековых мембран в частности. В силу упомянутых особенностей поровой структуры трековые мембраны представляют большой интерес и с точки зрения фундаментальных исследований электроповерхностных свойств электрокинетическими методами.

Разработанный в Институте физической химии РАН метод исследований электроповерхностных свойств с использованием одиночных кварцевых капилляров [13 - 16], во-первых, очень трудоемок с точки зрения

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 92-02-14882).

набора статистики и, во-вторых, ограничен со стороны малых диаметров величиной порядка нескольких микрометров. Трековая мембрана представляет массив практически одинаковых цилиндрических пор (10^8 пор на 1 см^2 поверхности мембраны). В силу этого результаты, полученные даже в единственном эксперименте, характеризуются большой достоверностью, а ограничение со стороны малых пор устанавливается только методом получения трековых мембран и может быть доведено до нескольких нанометров [10], т.е., по сравнению с одиночными капиллярами, трековые мембраны позволяют на три порядка повысить чувствительность метода.

В настоящей статье анализируются результаты работ, посвященных изучению электроповерхностных свойств трековых мембран и выполненных с использованием различных методов исследований.

1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Определить поверхностный заряд пор трековых мембран методом потенциометрического титрования практически невозможно из-за их малой удельной поверхности. Поэтому поверхностный заряд и потенциал поверхности пор (точнее, электрокинетический потенциал или потенциал) определяются методом мембранного потенциала и методом потенциала и тока течения [17, 18].

В работе [19] авторы определяют концентрацию фиксированного заряда и электрокинетический потенциал ядерных фильтров из ПЭТФ в растворах NaCl с использованием измеренных значений мембранного потенциала и потенциала течения. Концентрация фиксированного заряда определялась по Майерсу и Зиверсу [20] с использованием величин мембранных потенциалов. В этой модели фиксированный заряд принимается равномерно распределенным по объему поры. Значения концентраций фиксированного заряда m , определенные этим методом, зависели от диаметра пор и заметно уменьшались с его увеличением. Так, для мембраны с диаметром пор 30 нм $m = 10^{-5}$ моль/см³, а для мембраны с диаметром пор 350 нм $m = 0,25$ моль/см³, что соответствует поверхностным плотностям заряда пор 0,72 и 0,21 мкКл/см². Электрокинетические потенциалы рассчитывались по потенциалам те-

чения тремя способами:

- а) по классическому уравнению Гельмгольца-Смолуховского

$$\zeta = (\delta E / \delta P) 4\pi \mu K / \epsilon \quad ,$$

где δE – потенциал течения, δP – перепад давления на мембране, μ – вязкость жидкости, ϵ – диэлектрическая проницаемость жидкости, K – удельная электропроводность раствора;

- б) с учетом влияния на электропроводность раствора в поре двойных электрических слоев (ДЭС), т.е. поверхностной проводимости

$$\zeta = \zeta^0 \alpha \quad ,$$

где $\alpha = K / K_V$ – коэффициент, учитывающий изменение электропроводности раствора в поре (K – удельная электропроводность раствора в поре, K_V – удельная электропроводность объемного раствора, контактирующего с мембраной). Величина K в эксперименте не определялась, а коэффициент α рассчитывался по [17]

$$\alpha = (1 - nNa^+) / (1 - \bar{n}Na^+) \quad ,$$

где nNa^+ и $\bar{n}Na^+$ – числа переноса ионов Na^+ в объемном и внутриводном растворах соответственно.

В свою очередь, число переноса nNa^+ определялось методом мембранного потенциала E_m

$$nNa^+ = E_m F / 2RT \ln(K_1 / K_2) \quad .$$

Здесь F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, K_1 и K_2 – электропроводности растворов, контактирующих с мембраной;

- в) с учетом перекрытия двойных электрических слоев.

Как и следовало ожидать, величина α возрастает с уменьшением концентрации растворов NaCl и радиусов пор, что объясняется увеличением вклада противоионов диффузной части ДЭС в электропроводность раствора в порах мембраны. Из приведенных данных видно, что зависимость ζ -потенциала от концентрации электролита с учетом поправок имеет тенденцию к убыванию с ростом концентрации, тогда как без их учета эта зависимость менялась от образца к образцу и не была регулярной.

Следует отметить, что анализ приведенных данных показывает недостаточность введения поправки α для исправления зависимости $\zeta(c)$, где c – концентрация электролита. По-видимому, это связано с погрешностями определения величины α , которая рассчитывалась опосредованно через числа переноса, определенные, в свою очередь, с помощью измерений мембранных потенциалов. Несомненно, что прямые измерения электропроводности порового раствора должны позволить более точно рассчитать электроповерхностные характеристики трековых мембран. Но измерение электропроводности или, что то же самое, сопротивления трековых мембран, помещенных в электролит, — трудная задача, так как, во-первых, трековые мембраны имеют очень малую толщину (обычно 10 мкм) и их сопротивление соизмеримо с сопротивлением жидких прослоек между мембраной и электродами и, во-вторых, в граничных с электродами областях возникают поляризационные эффекты, вносящие большую погрешность в измерение сопротивления.

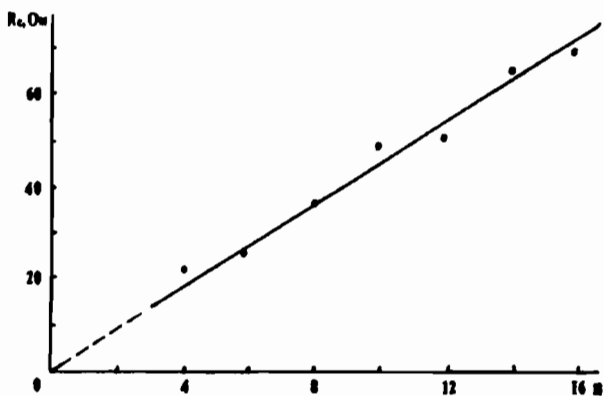


Рис. 1. Зависимость сопротивления стопки трековых мембран от числа мембран в растворе KCl с концентрацией 0,1 моль/л. Диаметр пор мембраны равен 40 нм.

Авторы работы [22] разработали метод непосредственного измерения сопротивления раствора KCl в порах трековых мембран из ПЭТФ и с его помощью исследовали их электроповерхностные свойства. Диаметры пор отобранных образцов лежали в диапазоне (0,01 – 0,26) мкм. Предварительно образцы подвергались трехкратному кипячению в дистилляте в течение трех часов для удаления тривалента и продуктов травления, которые

могли остаться в порах после процесса химического травления треков. Как известно [23], погрешность, вызванная поляризационными эффектами, минимизируется при измерении сопротивления на больших частотах. В работе показано, что при измерении сопротивления стопки мембран R_c на частоте 200 кГц и при концентрации электролита, в качестве которого использовался водный раствор KCl, менее 0,1 М зависимость $R_c(n)$, показанная на рис. 1, линейна (с коэффициентом корреляции 0,984, анализ выполнен методом наименьших квадратов) и проходит через начало координат (число мембран n в стопке менялось от 1 до 20). Это позволило определять сопротивление мембраны при помощи измерения сопротивления стопки мембран, которое затем делилось на число мембран. Чтобы проверить корректность этого метода, авторы с помощью измеренных значений сопротивлений мембран определяли их пористость. Результаты расчетов пористости оказались в хорошем согласии со значениями, полученными методами электронной микроскопии и гидродинамики.

Удельная электропроводность растворов в порах рассчитывалась при помощи непосредственно измеренного сопротивления R

$$K = l/S_m \Pi R$$

где l – толщина мембраны, S_m – площадь поверхности мембраны, Π – пористость мембраны. Определенные таким образом значения K сравнивались с объемными значениями K_V для растворов той же концентрации. Полученные зависимости $K/K_V(\kappa r)$ (где κ – обратный дебаевский радиус, r – радиус поры трековой мембраны) показывают, что при снижении значений κr , что говорит о росте степени перекрытия ДЭС в порах, значение K растет и в порах с диаметром 0,01 мкм более, чем на два порядка превышает объемное значение.

Так как такой резкий рост проводимости трудно объяснить поверхностным зарядом пор, авторы делают предположение о существовании вокруг поры поврежденной облучением и недотравленной зоны, протяженность которой, по независимым данным [24], может простираться до 25 нм от оси трека в зависимости от энергии ионов при облучении пленки. При выщелачивании и термической обработке в результате гидролиза в этой зоне возникает плотный оводненный гель-слой, в объеме которого распределены гидроксильные группы. Их диссоциация при $pH > 4$ приводит к возникновению объемного

заряда и дополнительной области проводимости, которая не участвует в фильтрационном переносе, т.е. в электрокинетических явлениях. Поэтому расчет ζ -потенциала по измеренным значениям K для пор с диаметром менее 0,05 мкм привел к резко завышенным значениям, характерным для ионообменных мембран с высокой поверхностной плотностью заряда. Вследствие этого ζ -потенциалы для малых κr рассчитывались с использованием объемных значений K_V по методу Райса и Уайтхеда [25], учитывающего перекрытие двойных электрических слоев

$$\zeta = (\delta E / \delta P) 4\pi n K_V / \epsilon [1 - 2I_1(\kappa r) / \kappa I_0(\kappa r)].$$

Здесь I_1 и I_0 – функции Бесселя первого и нулевого порядка. Потенциалы течения δE измерялись в стандартной ячейке "Миллипор" с встроенными хлор-серебряными электродами. Полученные таким образом значения ζ -потенциалов близки по величине к значениям, приведенным в работе [19], и не превышают величину -30 мВ (поверхность трековых мембран из ПЭТФ заряжается отрицательно). Для вычисления плотности поверхностного заряда пор было получено выражение

$$\sigma = (\delta E / \delta P) K r / 2 K_\Phi l,$$

где K_Φ – коэффициент фильтрации, который определялся в одном эксперименте с измерением потенциала течения.

Для мембран с порами, диаметр которых превышал величину 0,1 мкм, значение σ составляло величину 10^{-6} – 10^{-5} Кл/см², что согласуется с полученными ранее результатами [19, 26]. Для более тонкопористых мембран значения σ резко возрастают и достигают значений 10^{-4} Кл/см². Как было сказано ранее, такой рост заряда может быть объяснен существованием вокруг поры гель-слоя. Так что полученные значения σ не могут относиться к собственно поверхности поры.

В работах [19] и [22] определение электроповерхностных характеристик трековых мембран из ПЭТФ проводилось на основании гетерогенной модели заряженной мембраны, рассматривающей мембрану как массив пор с отрицательно заряженной поверхностью, внутри которых существует электрическое поле, определяемое структурой двойного электрического слоя. В этом смысле интересно проанализировать результаты работ группы испанских исследователей, рассматривающих трековые мембраны в рамках гомогенной модели [27 - 29]. При таком подходе заряженная мембрана, разделяющая два раствора с разными концентрациями C_1 и

C_2 , представляет тело, поверхности которого, контактирующие с раствором, приобретают поверхностный заряд и потенциал, который зависит от свойств материала мембраны и раствора. При этом по толщине мембраны возникает падение потенциала (в первом приближении – линейное), которое авторы называют диффузионным потенциалом E_D и которое вместе с разностью потенциалов на двойных электрических слоях по обе стороны мембраны формируют мембранный потенциал E_m .

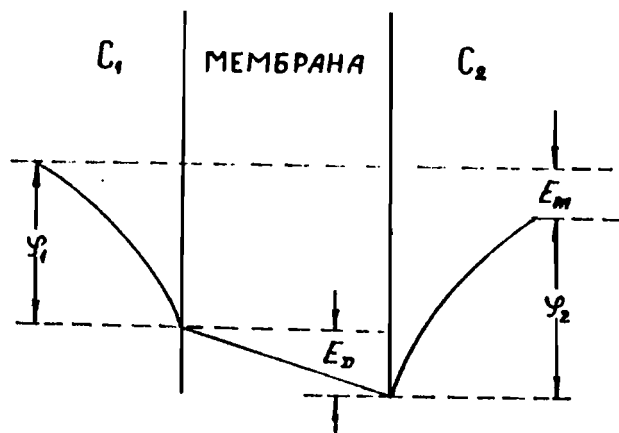


Рис.2. Распределение потенциала в системе: электролит с концентрацией C_1 – отрицательно заряженная мембрана – электролит с концентрацией C_2 .

На рис.2 показано распределение потенциала в системе: раствор электролита с концентрацией C_1 – отрицательно заряженная мембрана – раствор электролита с концентрацией C_2 ,

$$E_m = E_D(C_1 C_2) + \phi_1 - \phi_2,$$

$E_D(C_1 C) = (RT/F) \cdot (1 - 2n_+) \ln(C_2/C_1)$, где n_+ – число переноса положительного иона (противоиона). В случае электролита типа 1-1 связь плотности поверхностного заряда σ и потенциала ϕ представлена уравнением

$$\sigma = (\epsilon \kappa k T / 2\pi e) \cdot Sh(e\phi / 2kT),$$

где e – элементарный электрический заряд. Определяя экспериментально E_m , ϕ_1 и ϕ_2 , авторы рассчитали поверхностные заряды образцов трековых мембран из поликарбоната ("Nucleopore"), диаметры пор которых лежали в диапазоне от 0,6 до 2 мкм. В экспериментах концентрация раствора C_1 равнялась 10^{-2} моль/л, C_2 менялась от $2 \cdot 10^{-2}$

до $9 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Значения σ , полученные по вышеприведенному уравнению, лежали в диапазоне от 0,3 до 1,0 мкКл/см².

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показывает анализ представленных в статье результатов, трековые мембраны из полимерных материалов (конкретно из ПЭТФ и поликарбоната) приобретают в водных растворах электролитов небольшой отрицательный заряд, который составляет величину порядка 1 мкКл/см². Этот результат воспроизводится с достаточной степенью точности для мембран с порами, диаметры которых превышают размеры зоны, поврежденной при облучении исходной пленки ускоренными ионами. Хорошее согласие значений плотности заряда, полученных для поверхности пор и поверхности мембран в независимых работах, дает основание полагать, что для трековых мембран из ПЭТФ структура поверхности пор с диаметром более 0,05 мкм не отличается от структуры поверхности мембраны, т.е. от структуры исходного полимера.

Для трековых мембран из других полимерных материалов это значение должно зависеть от особенностей взаимодействия данного материала с ускоренными ионами. Как уже отмечалось выше, резкий рост ζ -потенциала и поверхностного заряда у трековых мембран из ПЭТФ с порами диаметром менее 0,05 мкм может быть объяснен гель-слоем, окружающим пору и имеющим структуру, отличную от объемной. Этот результат имеет интересное следствие. Электрокинетические исследования тонких пор вместе с другими независимыми методами, например, ИК-спектроскопией, могут дать информацию о структуре поверхности пор и протяженности разрушенной при облучении пленки зоны и тем самым внести вклад в развитие представлений о механизме взаимодействия ускоренных ионов с полимерами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флеров Г.Н. Синтез сверхтяжелых элементов и применение методов ядерной физики в смежных областях // Вестник АН СССР. 1984. №4. С.35-48.
2. Berezkin V.V., Nechaev A.N., Mchedlishvili B.V., Ratner V.L. Nuclear Ultrafilters for Protein Separation // Environment Protection Engineering. 1989. Vol.15, №3-4. P.189-194.
3. Gemende B., Heinrich B., Luck H.B. Filtration of Microorganism Suspensions with Particle Track Membranes // Proc. of the 2nd Meeting "Particle Track Membranes and their Applications". Poland. 1991. P.47-54.
4. Снегирева Н.С. и др. Микрофльтрация полиакриловых дисперсий с применением ядерных фильтров // Колл. журн. 1991. Т.53, №5. С.896-901.
5. Мчедlishvili Б.В. и др. Изучение процессов фильтрации коллоидных и биологических суспензий через ядерные фильтры // Там же. 1978. Т.40, №1. С.59-63.
6. Mchedlishvili B.V. et al. Structure, physical and chemical properties and applications of nuclear filters as a new class of membranes // J. Membr. Sci. 1993. Vol.79. P.285-304.
7. Духин С.С., Чураев Н.В., Яроцук А.Э. Обратный осмос и диэлектрические свойства мембран // Химия и технология воды. 1986. Т.6, №4. С.291-303.
8. Hoffer E., Kedem O. Hiperfiltration in charged membranes: Prediction of salt rejection from equilibrium measurements // J. Phys. Chem. 1972. Vol.76, №24. P.3638-3641.
9. Heyde M.E., Anderson J.E. Factors, influencing reverse osmosis. Rejection of the salt from aqueous solutions // J. Colloid Interf. Sci. 1975. Vol.50, №3. P.467-488.
10. Бerezkin В.В. и др. Ядерные фильтры с ион-селективными свойствами // Коллоидный журн. 1991. Т.53. С.339-342.
11. Berezkin V.V. et al. Recognition of Possibility of the Selective Biosensor Preparation on the Basis of Nuclear Filters // Proc. of the 2nd Meeting "Particle Track Membranes and their Applications". Poland. 1991. P.43-46.
12. Бильдюкевич А.В., Островский Э.Г., Капуцкий Ф.Н. Ультрафльтрация модельных растворов высокомолекулярных соединений. Влияние рН на ультрафльтрацию растворов белков // Коллоидный журн. 1989. Т.51. №1. С.133.
13. Сергеева И.П., Соболев В.Д., Чураев Н.В. Потенциал и заряд оплавленной поверхности тонких кварцевых капилляров в растворах электролитов // Коллоидный журн. 1981. Т.33. №5. С.918-925.

14. *Churaev N.V., Sergeeva I.P., Sobolev V.D., Derjagin B.V.* Examination of the surface of quartz capillaries by electrokinetic methods // *J.Coll.Interf. Sci.* 1981. V.84, №2. P.451-460.
15. *Соболев В.Д., Сергеева И.П., Чураев Н.В.* Экспериментальные исследования электрокинетических явлений в тонких капиллярах // *Поверхностные силы и граничные слои жидкостей.* М., 1983. С.102-110.
16. *Ульберг Д.Е.* Изучение электрокинетических свойств полимеров методом капиллярной электрокинетики // *Коллоидный журн.* 1986. Т.50, №4. С.760-764.
17. *Григоров О.Н., Кузьмина З.П., Маркович А.В., Фридрихсберг Д.А.* Электрокинетические свойства капиллярных систем. М.; Л., 1956. 325 с.
18. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Л., 1974. 352 с.
19. *Сидорова М.П., Ермакова Л.Э., Савина И.А., Мчедлишвили Б.В.* Электрокинетические свойства исходных и модифицированных ядерных фильтров в растворах NaCl // *Коллоидный журн.* 1990. Т.52, №5. С.895-900.
20. *Meyer K.H., Sievers I.F.* // *Helv. chim. acta.* 1936. Vol.19, №4. P.649.
21. *Levine S., Marriot J.R., Neal G., Epstein N.* Theory of Electrokinetic Flow in Fine Cylindrical Capillaries at High Zeta-Potential // *J. Coll. Interf. Sci.* 1975. Vol.52. P.136-149.
22. *Березкин В.В. и др.* Электропроводность растворов KCl в порах трековых мембран и их электроповерхностные свойства // *Принято к печати в Колл. ж.,* 1994. №2.
23. Электрокинетические свойства капиллярных систем / *Отв.ред.И.И.Жуков.* М; Л., 1984. №4. 352 с.
24. *Виленский А.И., Олейников В.А., Мчедлишвили Б.В.* Исследование структуры треков ионов Хе в полиэтилентерефталате // *Химия высоких энергий.* 1992. Т.26, №4. С.300-304.
25. *Rice C.L., Whitehead R.* // *J. Phys. Chem.* 1965. Vol. 69, №11. P.4017.
26. *Апель П.Ю.* Радиационно-химическая модификация полиэтилентерефталатных пленок при облучении ускоренными тяжелыми ионами и разработка ядерных ультрафильтрационных мембран // *Диссер. на соиск. уч. степ. канд. хим.наук.* Л., 1986.
27. *Ibanez J.A., Tejerina A.F.* Surface Charge density in Passive Membranes from Membrane Potential, Diffusion Potential and Ionic Permeabilities of the Permeating Species // *J.Non-Equilib. Thermodyn.* 1982. Vol.7. P.83.
28. *Ibanez J.A., Hernandez A., Tejerina A.F.* Determination of ionic Permeability from Passive Membranes Potential // *Ibid.* P.159.
29. *Ibanez J.A., Hernandez A., Tejerina A.F.* Affect of the Diffusion Boundary Layers on the Surface Charge Density in Passive Membranes // *Ibid.* P.363.