

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Дубна

P18-2000-54

В.Р.Оганесян, О.Л.Орелович, И.В.Янина, П.Ю.Апель

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАДЕРЖИВАЮЩЕЙ
СПОСОБНОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН**

Направлено в «Коллоидный журнал»

2000

Введение

Мембранные методы разделения и очистки широко применяются в современных технологиях. Среди разнообразных полимерных мембран особое место занимают трековые (ТМ), получаемые путем травления ядерных треков [1]. Такие мембраны часто рассматривают как удобную модель капиллярно-пористого тела, состоящую из массива однородных по размеру пор, форма которых близка к цилиндрической. Тем не менее вопрос о пористой структуре и метрологии трековых мембран достаточно сложен. Ряд факторов - наличие множественных пор (наложений), различия в характере угловых распределений каналов пор, изменение диаметра вдоль канала поры - затрудняют оценку свойств ТМ как микро- или ультрафильтра. Известны работы, посвященные изучению селективности трековых мембран в процессах фильтрации частиц известных размеров [2,3], которые были опубликованы еще в начальный период становления технологии ТМ. За прошедший с тех пор период, с одной стороны, получили развитие новые методы порометрии; с другой стороны, появились новые виды трековых мембран, что делает вопрос о взаимосвязи структурных характеристик и селективности по-прежнему актуальным.

Данная работа посвящена изучению селективности полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) трековых мембран с размерами пор около 0,1 мкм и менее. Подобные ТМ представляют интерес для процессов тонкой очистки в микроэлектронике, ультрафильтрации в биотехнологии, фармацевтике.

Ранее опубликованные работы не представляют достаточно данных о селективности, в частности при фильтрации частиц размером 0,1 мкм и меньше. Использование мелкодисперсных суспензий калиброванных латексных микросфер, служащих в качестве тестирующих частиц, требует методики, достаточно простой и экономичной, достоверно определяющей параметры ТМ по задержке частиц конкретного размера. Целью настоящей работы была отработка такой методики для нанометрового диапазона размеров микросфер и пор. Одновременно ставилась задача сравнить свойства трековых мембран двух типов - "классических" (с цилиндрической формой пор) и модифицированных таким образом, что каналы пор имеют резкие сужения у поверхности, образуя тонкий селективный слой.

Экспериментальная часть

Основные метрологические параметры использованных ТМ представлены в таблице 1. Мембраны 1-3 имели толщину 10 мкм и были изготовлены из ПЭТФ пленки отечественного производства. Мембраны 4-16 изготовлены на основе пленки марки Melinex толщиной 12 мкм. Показатели газо- и водопроницаемости измерены при перепадах давления в 0,1 и 1 атмосферы соответственно. Газодинамический эффективный диаметр рассчитан

по алгоритму, аналогичному формуле Кнудсена для молекулярного течения газов. Гидродинамический эффективный диаметр рассчитан по формуле Хагена - Пуазейля [3,4]. В случае же использования поромера Coulter (Coulter Electronics Ltd.) проводилось смачивание образцов порофилом или флуоринертом (FC-77). Точка пузырька замерялась при смачивании образцов этанолом. Мембраны, отмеченные в таблице 1 знаком *, имеют особенность геометрической структуры, заключающуюся в наличии сужений каналов пор в приповерхностном слое. Для серии мембран 4-10 точка пузырька не измерялась вследствие необходимости прилагать столь высокое давление, что происходит деформация образца.

Таблица 1. Характеристики мембран

Мембрана	Газопр-ть, мл/мин/см ²	Д _{газо} эфф., мкм	Coulter MFP ⁺ , мкм	Водопр-ть, мл/мин/см ²	Д _{гидро} эфф., мкм	Точка пузырька, ат.	Плотность пор, см ⁻²
1	150	0,282	0,305	4,7	0,324	1,5	6,8·10 ⁷
2	37	0,094	0,100	0,39	0,094	5,0	3,4·10 ⁸
3	179	0,312	0,366	13,7	0,355	1,8	1,2·10 ⁸
4	43	0,072	0,052	0,67	0,072	-	2,1·10 ⁹
5	37	0,066	< 0,035	0,51	0,067	-	"-
6	30	0,062	< 0,035	0,36	0,061	-	"-
7	114	0,094	0,069	2,2	0,097	-	"-
8	97	0,090	0,062	1,6	0,089	-	"-
* 9	60	0,075	0,057	0,43	0,064	-	"-
* 10	42	0,063	< 0,035	0,27	0,057	-	"-
* 11	136	0,182	0,105	1,0	0,131	4,5	2,8·10 ⁸
* 12	68	0,160	0,082	1,0	0,139	5,7	2,2·10 ⁸
* 13	151	0,206	0,125	1,8	0,162	4,7	"-
* 14	117	0,190	0,103	0,68	0,127	5,2	"-
15	126	0,138	0,089	1,8	0,111	5,3	10 ⁹
16	131	0,144	0,106	2,1	0,129	5,0	6,4·10 ⁸

⁺ MFP - mean flow pore size. Диаметр пор, полученный на Coulter Porometer. Мембраны с тонким селективным слоем.

В качестве латексных суспензий использовались образцы, основные параметры которых приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики исходных растворов микросфер полистирола

Производитель (образец)	Исходная концентрация	Размер частиц, нм	Дисперсионная среда	ПАВ
СП "ХОРОС"				
Sm-08	5 % масс.	184	Вода	Додецил Сульфат Натрия
Sm-05	5 % масс.	291		
Duke Scientific Corporation				
3040A	2 % масс.	41	Вода	Неизвестен
3050A	2 % масс.	50		
3100A	1 % масс.	102		

По информации производителя исходные суспензии полистирольных микросфер серии Sm стабилизированы додецилсульфатом натрия. Данными о наличии стабилизирующих добавок в латексных суспензиях производства Duke Scientific мы не располагали. На рис. 1 и 2 представлены гистограммы распределения частиц по размерам для суспензий 3040A и 3050A, полученные с помощью электронных сканирующего и трансмиссионного микроскопов.

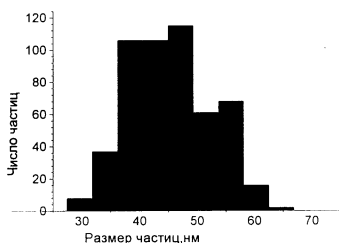


Рис.1 Гистограмма распределения 41-нанометровых частиц по размерам

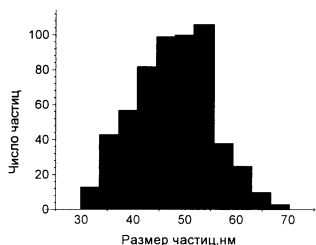


Рис.2 Гистограмма распределения 50-нанометровых частиц по размерам

Рабочие растворы готовили разбавлением исходных суспензий в воде, получаемой дистилляцией и последующей деионизацией при помощи модуля «Barnstead D 0805» (Barnstead, USA). Спектрофотометрированием набора суспензий при различных разбавлениях проводили калибровку для выяснения зависимости поглощения от концентрации латекса. При калибровке суспензий латексов 184 и 291 нм использовали кюветы с длиной хода 10 мм, а для частиц диаметрами 41 и 50 нм - 2 мм. В качестве рабочего раствора для проведения тестов была выбрана суспензия с массовым содержанием полистирола $2 \cdot 10^{-3}$ %. Это значение для частиц 41 нм соответствует концентрации $7 \cdot 10^{10}$ част/мл, для микросфер 50 нм - $4 \cdot 10^{10}$ част/мл, а для 102 нм латексов - $5 \cdot 10^9$ част/мл.

Процесс фильтрации проводили при помощи ячейки, конструкция которой аналогична приводимой в литературе [5]. Использовали одноразовые стерилизованные шприцы объемом 2 мл. Пропускаемый объем суспензии частиц полистирола составлял от 0,2 до 0,5 мл.

Измерения проводили на спектрофотометре «Specord M40» (Carl Zeiss Jena, DDR). Определяли значение поглощения света при длине волны 270 нм до и после фильтрации, после чего рассчитывали значение относительного прохождения частиц через соответствующую мембрану. Данная длина волны соответствует одному из максимумов поглощения полистирола, который хорошо идентифицируется при различных концентрациях латексных частиц и условиях записи спектра (см. рис.3). Использовали кварцевые кюветы с длиной хода 2 и 10 мм.

Исследуемые суспензии представляют собой оптически неоднородные среды, в которых имеет место рассеяние света. Доля его по отношению к исходному световому потоку падает с увеличением длины волны, возрастая при увеличении размера частиц [6,7]. Помимо этого вклад в поглощение света может вносить поверхностно-активное вещество (ПАВ), используемое для стабилизации суспензии.

В случае фильтрации микросфер серии Sm проверяли количественный вклад додецилсульфата натрия в спектре поглощения суспензии. Определено, что он настолько мал, что им можно пренебречь в сравнении с общим значением поглощения. Для суспензий, изготовленных фирмой Duke Scientific, состав и концентрация ПАВ были неизвестны. Можно было предполагать наличие поверхностно-активного вещества Triton X-100 [8], которое часто добавляют с целью уменьшения сорбции частиц на поверхности материала мембраны [5,9]. Для проверки его присутствия 5 мл 0,01% латексной суспензии упаривали, полученный сухой остаток растворяли в 5 мл метилхлорида [10] и, освободившись, таким образом, от рэлеевского рассеяния, получали суперпозицию спектров поглощения собственно полистирола и возможного ПАВ. При этом значение поглощения уменьшилось на 90%, то есть на величину, представляющую собой потерю светового потока на рассеяние. Полученный в области длин волн от 240 до 300 нм спектр (см. рис. 4) оказался по своей форме полным аналогом спектра чистого полистирола, приводимого в литературе [11].

Внесение малых количеств Triton X-100 существенно изменяло спектр раствора. Таким образом, установили, что в данной области спектра поглощения суспензий Duke Scientific отсутствует сколь-нибудь значимый вклад поверхностно-активного вещества.

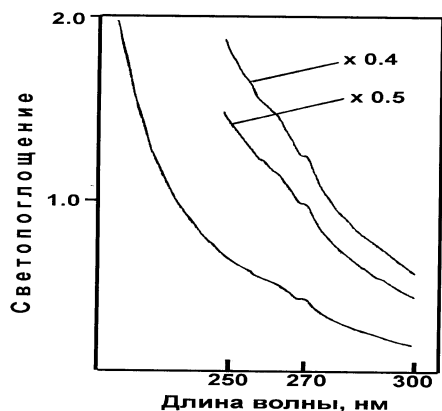


Рис.3. Спектр поглощения суспензии полистирола в случае 102-нанометровых частиц. Концентрация полистирола $2 \cdot 10^{-3}$ % масс

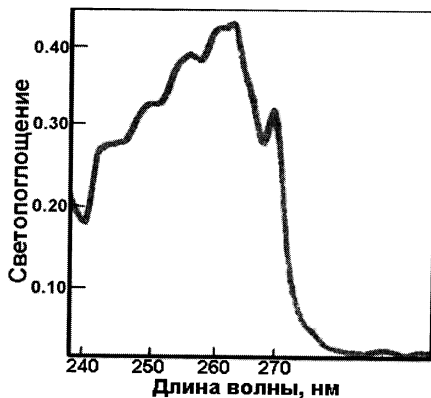


Рис.4. Спектр поглощения полистирола в области длин волн 240-300 нм. Концентрация полистирола 10^{-2} % масс. Растворитель – метиленхлорид

Результаты и обсуждение

Для визуального качественного анализа результатов фильтрации частиц через мембраны использовался микроскопический метод. Применен сканирующий электронный микроскоп JSM - 840 (JEOL, Japan). Увеличение изображения участка мембраны при этом составляло от 15000 до 50000 раз. Данный метод позволил визуально сравнить размеры частиц и пор, что дало дополнительную информацию относительно реального диаметра отверстия поры на входе.

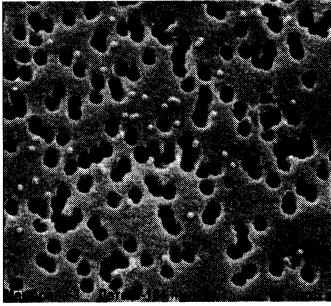


Рис.5. Частицы размером 0,184 мкм на поверхности мембраны 3.
Увеличение 15000 крат

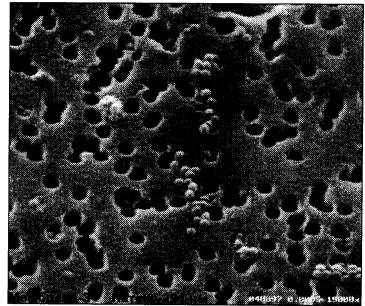


Рис.6. Частицы размером 0,291 мкм на поверхности мембраны 3.
Увеличение 15000 крат

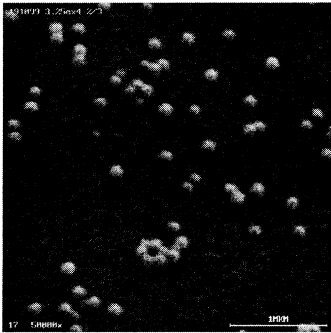


Рис.7. Частицы размером 0,102 мкм на поверхности мембраны 14.
Увеличение 50000 крат

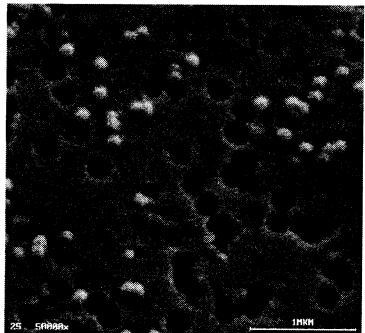


Рис.8. Частицы размером 0,102 мкм на поверхности мембраны 16.
Увеличение 50000 крат

Отсутствие видимых пор на рис.7 объясняется тем, что мембрана была подвергнута при травлении модифицированию, в результате чего поры в приповерхностном слое значительно меньше размеров микросфер полистирола.

Как известно, задержка микрочастиц при мембранной фильтрации представляет собой сложный процесс, который обычно включает несколько компонент. Помимо ситового механизма, определяемого соотношением между размером поры и размером частицы, большое влияние может оказывать явление адсорбции [12]. Адсорбция определяется электростатическим либо вандерваальсовым взаимодействием; ее роль зависит от таких факторов, как pH, ионная сила раствора, перепад давления и др. [13]. Среди мембран различных типов механизм распределения на трековых мембранах в большей степени приближается к ситовому [4], что связано отчасти с их относительно малой толщиной и прямолинейностью каналов пор в ТМ. Поскольку в наших экспериментах сравнивались мембраны с одинаковыми электроповерхностными, но различными структурными свойствами, нас также в наибольшей степени интересовала эффективность ситовой задержки. Одним из приемов, предотвращающих влияние адсорбции на процесс фильтрации, является добавление поверхностно-активных веществ в суспензию, используемую для тестирования [5]. Мы, однако, не пошли по этому пути, который неизбежно приводит к повышению фонового поглощения в ультрафиолетовой области спектра (и при использовании таких ПАВ, как Triton X-100 делает регистрацию небольших концентраций полистирольных латексов практически невозможной). Взамен этого мы провели серию экспериментов, в которых размер пор был заведомо больше размеров частиц латекса, и, таким образом, в отсутствие адсорбции микросфер следовало ожидать практически полного отсутствия потерь латекса в фильтрате. Результаты этих опытов представлены в таблице 3 (мембраны 1-3). Они показали, что при условиях эксперимента вклад адсорбции невелик и фактически не превышает погрешности измерений.

Таблица 3. Проскок частиц латекса через образцы ТМ

Мембрана	D _{газо} эфф., мкм.	Coulter MFP, мкм.	Проскок частиц, %				
			41 нм	50 нм	102 нм	184 нм	291 нм
1	0,256	0,305	-	-	98	95	56
2	0,094	0,100	-	82	19	9	6
3	0,312	0,366	-	-	96	98	77
4	0,072	0,052	74	38	6	-	-
5	0,066	< 0,035	46	36	6	-	-
6	0,062	< 0,035	35	25	4	-	-
8	0,090	0,062	81	46	11	-	-
* 9	0,075	0,057	13	9	-	-	-
* 10	0,063	< 0,035	8	10	-	-	-
* 11	0,182	0,105	-	92	17	-	-
* 12	0,160	0,082	-	100	11	-	-
* 13	0,206	0,125	-	100	9	-	-
* 14	0,190	0,103	-	81	14	-	-
15	0,138	0,089	-	100	11	-	-
16	0,144	0,106	-	100	13	-	-

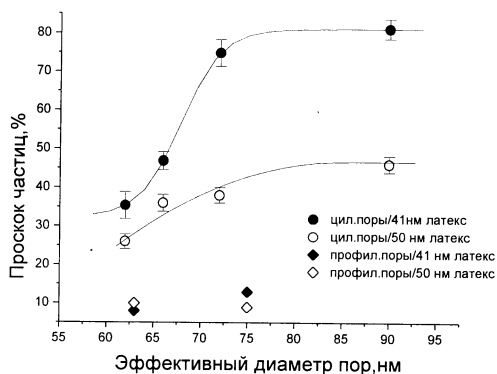


Рис. 9. Проскок частиц латекса 41 и 50 нм через мембрану в зависимости от диаметра пор, измеренного газодинамическим методом в случае цилиндрических и профилированных пор

В следующей серии экспериментов сравнивались трековые мембраны с размерами пор в диапазоне 40-70 нм. Результаты измерений эффективности фильтрации представлены в таблице 3 (образцы 4-10). Как уже упоминалось, тестированию были подвергнуты мембраны двух типов – с цилиндрическими каналами пор и с профилированными порами, имеющими сужения у поверхности (т.е. тонкий селективный слой). График на рис. 9 показывает зависимость процента проскока латексных частиц от эффективного диаметра пор. Эффективный диаметр пор рассчитывался из газопроницаемости образца в допущении, что поры являются идеальными цилиндрами. При интерпретации этого графика необходимо учитывать, что эффективный диаметр является грубой характеристикой, особенно для пор переменного по длине канала сечения. Тем не менее мы остановились на этом параметре, поскольку он напрямую отражает проницаемостные свойства мембраны. Другие возможные методы характеристики геометрических размеров пор – электронная микроскопия, пузырьковый тест, Coulter-порометрия – по ряду причин также не позволяют проводить корректное сравнение изучаемых нами объектов. В частности, метод пузырька и поромер Coulter дают «отклик» на небольшую часть пор существенно больших, чем основная популяция. Метод сканирующей электронной микроскопии ограничен необходимостью напылять на образец электропроводящий слой, сравнимый по толщине с размером пор. Для оценки диаметра канала в глубине мембраны необходимо исследовать срезы; при этом весьма трудоемком способе трудно обеспечить представительность выборки.

Как видно из рис. 9, для мембран с цилиндрическими порами наблюдается четкая корреляция между процентом проскока латексных частиц и размером пор. Экспериментальные точки, соответствующие мембранам с сужениями каналов, лежат существенно ниже. Иными словами, ТМ с профилированными порами при той же производительности имеют существенно более высокую задерживающую способность по отношению к взвешенным частицам. Это преимущество профилированных пор не всегда обнаруживается при применении таких традиционных тестов, как метод пузырька или газожидкостная (Coulter) порометрия.

Наконец, комментируя результаты для серии образцов 11-16 (мембраны с диаметрами пор порядка 0,1 мкм), отметим следующее. В случае образцов с цилиндрическими порами эффективный диаметр, рассчитанный из скорости течения газа, систематически выше в среднем на 0,04 мкм, чем MFP-диаметр, измеренный на поромере Coulter. По-видимому, это связано с отклонением формы пор от идеального цилиндра, которое проявляется тем в большей степени, чем меньше размер пор. Масштаб шероховатости стенок пор сравним с диаметром, вследствие чего отношение периметра к площади сечения поры больше, чем для эквивалентного по площади круга. В этом случае поромер регистрирует пору, как имеющую диаметр меньший, чем эквивалентный круг. В случае образцов с тонким селективным слоем, естественно, различие между эффективным и MFP-диаметром еще выше и составляет около 0,08 мкм. Данные

по задержке латексных частиц показывают, что, во-первых, селективность мембран в этой области размеров лучше коррелирует с MFP-диаметром, чем с эффективным. Во-вторых, мембраны с селективным слоем при той же селективности имеют более высокую проницаемость.

Следует также отметить, что полученные данные заметно отличаются от приводимых другими авторами, где указывалось, что критическое соотношение размера частицы к размеру поры, характеризующее величину, выше которой частицы задерживаются мембраной и ниже которой проходят через нее, равно 0,3 [2,3]. Это хорошо видно из табл. 3 и рис.9. В наших экспериментах частицы вдвое меньшего, чем диаметр пор, размера проходили сквозь мембраны практически полностью.

Однако, несомненно, значимым фактом являются гистограммы распределения микросфер по размерам, представленные на рис. 1 и 2, показавшие значительный разброс для используемых нами в опытах частиц суспензий латекса. В случае, когда необходимо измерить малую величину процента проскока, наличие частиц меньшего по сравнению со средним значением размера не позволяет осуществить точного определения, т.к. они, проходя через мембрану, в первую очередь, искажают результат.

Важным параметром при измерении задерживающей способности мембран является среднее число частиц, приходящееся на одну пору. Ясно, что для надежной проверки мембраны это число должно быть существенно больше единицы. В наших тестах на мембранах с плотностью пор $2,1 \cdot 10^9$ отношение число частиц / число пор составляло 10 и 6 для микросфер 41 и 50 нм соответственно. Для мембран с плотностью пор $2,2 \cdot 10^8$ этот параметр был равен 95 и 50. При таких величинах загрузки поверхности мембраны отделяемыми частицами практически все поры принимают участие в фильтрации. С другой стороны, при таких условиях на поверхности ТМ не образуется плотного слоя частиц, способного полностью изменить параметры процесса (производительность, процент проскока). Типичный вид поверхности мембран после фильтрационных тестов показан на рис. 5-8.

Следует заметить, что при проведении вышеописанных экспериментов мы были вынуждены отступить от методики, регламентированной ГОСТ [14]. Прежде всего, это касалось выбора длины волны, при которой проводится измерение. Следуя требованиям стандарта, нам пришлось бы поднять концентрацию рабочей суспензии до уровня 10^{-1} масс.%, что привело бы к повышению расхода исходных образцов суспензий латексов в 500 раз. Кроме того, работа в области концентрации 0,1% неминуемо приводит к тому, что частицы полистирола покрывают поверхность мембраны так плотно, что фильтрация идет через слой латекса. Возможность полностью предотвратить это явление с помощью перемешивания неочевидна.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана и апробирована методика определения селективности трековых мембран в области размеров пор $\leq 0,1$ мкм. С ее помощью измерены и проанализированы

зависимости проскока малых частиц через ТМ с порами различных конфигураций.

Авторы выражают благодарность С.И. Исаковой и С.А. Гусеву (НИИ физико-химической медицины, г. Москва) за предоставленные гистограммы распределения частиц по размерам.

Список литературы

1. Г.Н. Флеров // Вестник АН СССР. №4, 35, 1984.
2. Б.В.Мчедлишвили, С.Е.Бреслер и др. // Коллоидный журн., XL, №1, 59, 1978.
3. А.Н. Черкасов, В.П. Жемков и др. // Коллоидный журн., XL, №6, 1155, 1978.
4. О.И. Начинкин. Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985.
5. D.V. Pall, E.A. Kirnbauer, B.T. Allen. // Colloids and Surfaces. 1, 235, 1980.
6. А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко. Фотометрический анализ. М.: Химия, 1968.
7. H.C. van Hulst. Light Scattering by Small Particles. John Wiley, New York, 1957.
8. D. Attwood, A.T. Florence. Surfactant Systems. Charman Hall, New York, 1983.
9. D.M. Malone, J.L. Anderson. // Chemical Engineering Science. 33, 1429, 1978.
10. Я. Рабек. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983.
11. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. John Wiley, New York, 1989.
12. J.-K. Lee, B.Y.H. Liu, K.L. Rubow. // Journal of the IES. 36, 26, 1993.
13. Т. Брок. Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987
14. ГОСТ Р 50517-93. М.: Госстандарт России, 1993.
15. S.S. Madaeni, A.G. Fane. // Journal of Membrane Science. 113, 301, 1996.
16. D.C. Grant, B.Y.H. Liu. // Part. and Part. Syst. Charact. 8, 142, 1991.

Рукопись поступила в издательский отдел
15 марта 2000 года.

Оганесян В.Р. и др.

P18-2000-54

Исследование задерживающей способности трековых мембран

Исследовано влияние размера пор трековых мембран (ТМ) и их формы на задержку частиц полистирола размерами от 40 до 100 нм. Проанализирована взаимосвязь между структурными параметрами трековых мембран, определяемыми при помощи различных методов, и эффективностью фильтрации калиброванных частиц. Показаны возможности и ограничения методики определения эффективности фильтрации латексных частиц нанометровых размеров, основанной на абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовой области.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2000

Перевод авторов

Oganessian V.R. et al.

P18-2000-54

A Study of Retentive Properties of Track Membranes

The influence of the size and shape of pores in track membranes (TMs) on the retention of polystyrene particles with the sizes from 40 to 100 nm has been studied. The relationship between the structural parameters of TMs and the efficiency of filtration of calibrated particles has been analyzed. Determination of the efficiency is based on measurements of absorption in ultraviolet spectral region. Potentialities and limitations of the method applied to nanometer-sized latex beads have been considered.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2000

Редактор Е.Ю.Шаталова. Макет Р.Д.Фоминой

Подписано в печать 10.04.2000

Формат 60 × 90/16. Офсетная печать. Уч.-изд. листов 1,35

Тираж 270. Заказ 51963. Цена 1 р. 62 к.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
Дубна Московской области