

15

Трековые мембраны на основе пленки из полиэтилентерефталата толщиной 20 μm , полученные на пучке ионов аргона с пробегом меньше толщины пленки

© М.Ф. Кудояров¹, М.А. Козловский¹, М.Я. Патрова¹,
И.Л. Потокин¹, А.В. Анкудинов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

² Государственный научно-исследовательский институт особо чистых биопрепаратов, Санкт-Петербург

E-mail: mkud@cycla.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 11 февраля 2016 г.

Рассмотрена возможность реализации энергоэффективного варианта облучения пленок полиэтилентерефталата толщиной 20 μm с целью получения трековых мембран. Облучение проводилось пучком ионов Ar^{+8} с энергией 53.4 MeV (недостаточной для образования сквозного трека) с двух сторон пленки. Исследованы характеристики полученных образцов трековых мембран, из которых следует, что она может быть использована в ряде задач в качестве основы для создания композитных газоразделительных мембран.

Трековые мембраны (ТМ) из пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ-пленок) в течение двух-трех десятилетий выпускаются [1] и находят широкое применение, например, в задачах плазмафереза крови, фильтрации воды и биологических сред, экологических и других [2]. Диаметры пор ТМ, строго калиброванные, варьируются в интервале от 0.03 до 3 μm , а толщины мембран — от 8 до 20–30 μm . Процесс изготовления ТМ заключается в облучении ПЭТФ-пленок пучками тяжелых ионов (Кг и Хе) [3] с энергиями до 3 MeV/nucleon с последующей физико-химической обработкой. Для получения ТМ толщиной 8–12 μm применяются также пучки ионов Ar (ФТИ им. А.Ф. Иоффе [4] и „Трекпор Технолоджи“ [5]). В последнее время все чаще становятся востребованными ТМ с улучшенными эксплуатационными характеристиками — повышенной производительностью для воды, газа и

механической прочностью при двусосном нагружении. Одной из таких задач является использование ТМ в качестве основы при создании композитного газоразделительного мембранного материала, получаемого путем нанесения тонких полимерных газоселективных слоев на мембранную подложку. В связи с этим представляется интересным исследование менее энергозатратного варианта получения ТМ толщиной $20\ \mu\text{m}$ путем облучения пленок пучками ионов Ag с относительно малыми энергиями (около $1.35\ \text{MeV/nucleon}$) и изучение свойств таких мембран. Энергоэффективность получения мембран при меньших энергиях ионов обусловлена тем, что энергия ускоряемого иона связана с напряженностью магнитного поля в циклотроне квадратично [6].

Интерес к применению промышленно выпускаемых ТМ на основе пленок ПЭТФ как подложки объясняется следующими их свойствами. Во-первых, малая дисперсия диаметров пор на поверхности ТМ (не превышающей 5%) позволяет оптимизировать толщины наносимых слоев газоселективных полимерных материалов при сплошности покрытия. Во-вторых, часто используемые в изготовлении газоселективных материалов кремнийорганические полимеры обладают хорошей адгезией по отношению к ПЭТФ-пленкам. Очевидно, что характеристика прочности ТМ в совокупности с другими ее основными параметрами зависит как от свойств исходной полимерной пленки (толщины, неоднородностей и других характеристик, определяемых спецификой производства пленок), так и от технологических возможностей и особенностей формирования порового пространства в исходной пленке. Здесь имеется в виду не только общая пористость мембраны, но и „архитектура“ порового пространства, диаметр и форма пор, особенности процедур сенсбилизации латентных треков и их химической обработки.

Согласно [7] пробеги ионов Ag с энергией $1.375\ \text{MeV/nucleon}$ в ПЭТФ составляют около $17\ \mu\text{m}$, что меньше толщины исходной пленки. В данной работе реализуется вариант двустороннего облучения пленки ионами с указанной выше энергией и флюенсом с каждой стороны, оптимизированным для заданного диаметра пор. В патенте [8] рассматривался близкий к предлагаемому вариант двустороннего облучения исходной пленки. При такой схеме облучения и статистическом распределении пор на каждой из облучаемых поверхностей в двух приповерхностных областях толщиной $3\text{--}4\ \mu\text{m}$ образуются поровые конфигурации, соответствующие одностороннему облучению. Но в средней части пленки толщиной $12\text{--}14\ \mu\text{m}$ должна образовываться зона пересечения двух массивов пор, формируемых с разных сторон пленки,

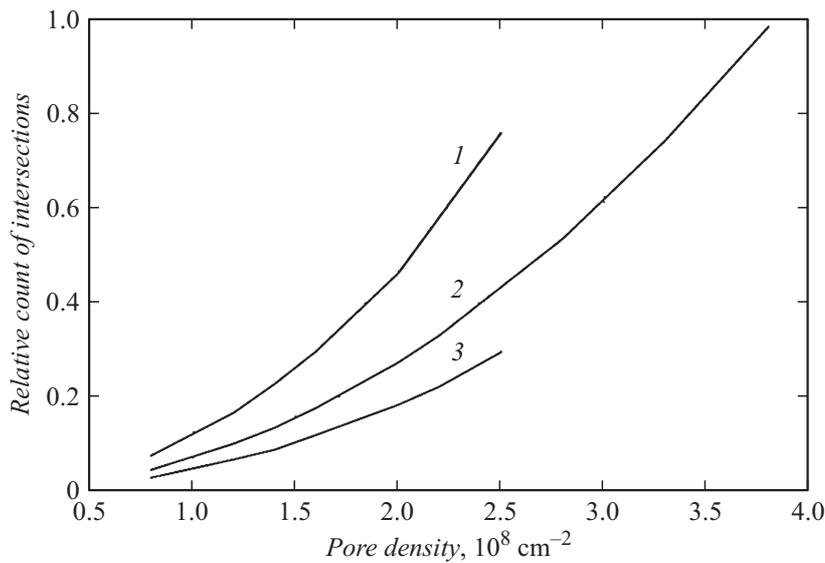


Рис. 1. Расчетная зависимость числа пересечений пор от плотности пор для трех типов мембран: 1 — ТМ20 μm , полученная в результате двустороннего облучения; 2 — ТМ 20 μm , одностороннее облучение; 3 — ТМ 12 μm , одностороннее облучение.

так называемый слой „связности“ [8]. В данном случае транспортные свойства ТМ будут, в первую очередь, определяться вероятностью (или числом) пересечений пор из массивов, формируемых с разных сторон мембраны при заданных условиях пересечения.

С целью приближенного сравнения транспортных характеристик трековых мембран был проведен расчет числа пересечений пор для трех видов мембран, полученных при двустороннем и одностороннем облучении пленок толщиной 20 μm и одностороннем облучении пленки толщиной 12 μm . Расчет проводился с использованием метода Монте-Карло для статистических величин, которыми в нашем случае являются распределения пор по поверхности и углы между осями этих пор относительно нормали к поверхности пленки. Для упрощения расчетов моделью поры был выбран цилиндр с заданными длиной, диаметром и углом между его осью и нормалью к поверхности пленки. Реально поры имеют, скорее всего, разной степени конусную форму. Для

существования пересечения пор необходимо выполнение следующих условий: оси рассматриваемых цилиндров должны перекрещиваться в толщине пленки, и расстояние между ними не должно превышать радиус поры. В расчетах моделировались массивы пор с плотностями в диапазоне, оптимальном для диаметра пор $0.2 \mu\text{m}$, угловыми распределениями осей пор от -30° до $+30^\circ$ и их длиной $17 \mu\text{m}$, что соответствовало условиям проведенного эксперимента. На рис. 1 представлены зависимости относительного числа пересечений пор для разных типов мембран как функции флюенса облучающих потоков ионов. При этом для случая двустороннего облучения (рис. 1, кривая 1) указанное на оси абсцисс значение плотности соответствует плотности пор на каждой из сторон.

Эксперимент проводился на пучке ионов Ar, ускоренных на циклотроне ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН до энергии 53.4 MeV. Облучение пленки ПЭТФ (БОПЭТ Р-10) производства ООО „Мануфактура полимерных пленок“ проводилось в установке на валике, задающем диапазон углов треков $\pm 30^\circ$ в плоскости, перпендикулярной оси валика, с возможностью изменения плотности пор за счет изменения соотношения тока пучка и скорости протяжки пленки. Сенсibilизация латентных треков выполнена по стандартной методике с помощью ультрафиолетового облучения, химическое травление — в растворе 3N NaOH при $T = 65-70^\circ\text{C}$. Диаметры пор определялись по методу точки проскока „пузырька“ воздуха через мембрану при использовании в качестве смачивающей жидкости этанола, газопроницаемость и прочность образцов ТМ измерялись принятыми в мембранных технологиях методами [3]. Диаметры пор также оценивались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЕМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

На рис. 2 представлены микрофотографии срезов ТМ с различными плотностями пор. На них в средней части мембраны (слое „связности“ между двумя белыми штриховыми линиями) видны случаи пересечения массивов пор, формируемых с разных сторон пленки, число которых пропорционально плотности облучения, что в целом подтверждается результатами расчетов, приведенных выше. На фотографиях видны не полные длины пор, а только их фрагменты, что объясняется неточным совпадением плоскости осей пор, перпендикулярных оси валика облучения и плоскости среза. На рис. 3 приведено изображение поверхности образца мембраны, полученное с помощью АСМ.

Для формирования изображения на рис. 3, *b* и определения поверхностного диаметра пор применялся алгоритм модуля Grain Analysis,

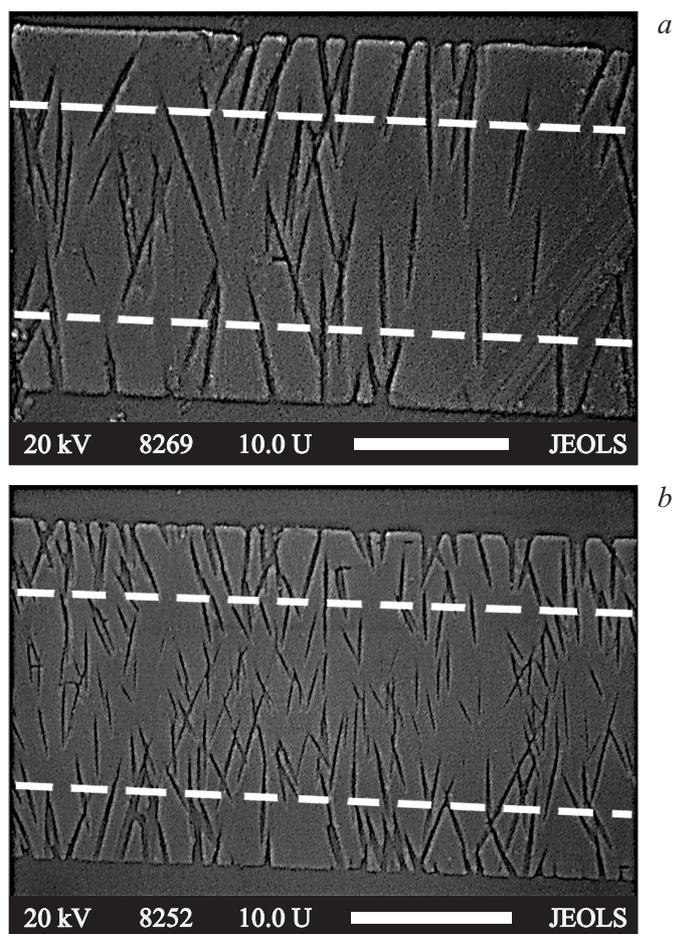


Рис. 2. Микрофотографии СЕМ поперечных срезов образцов трековых мембран толщиной $20\ \mu\text{m}$ с различными диаметрами пор, измеренными по методу пузырька как $0.4\ \mu\text{m}$ (*a*) и $0.22\ \mu\text{m}$ (*b*). Плотности пор соответственно $6 \cdot 10^7\ \text{cm}^{-2}$ и $1.5 \cdot 10^8\ \text{cm}^{-2}$, облучение с обеих сторон с угловым распределением пор в диапазоне $\pm 30^\circ$.

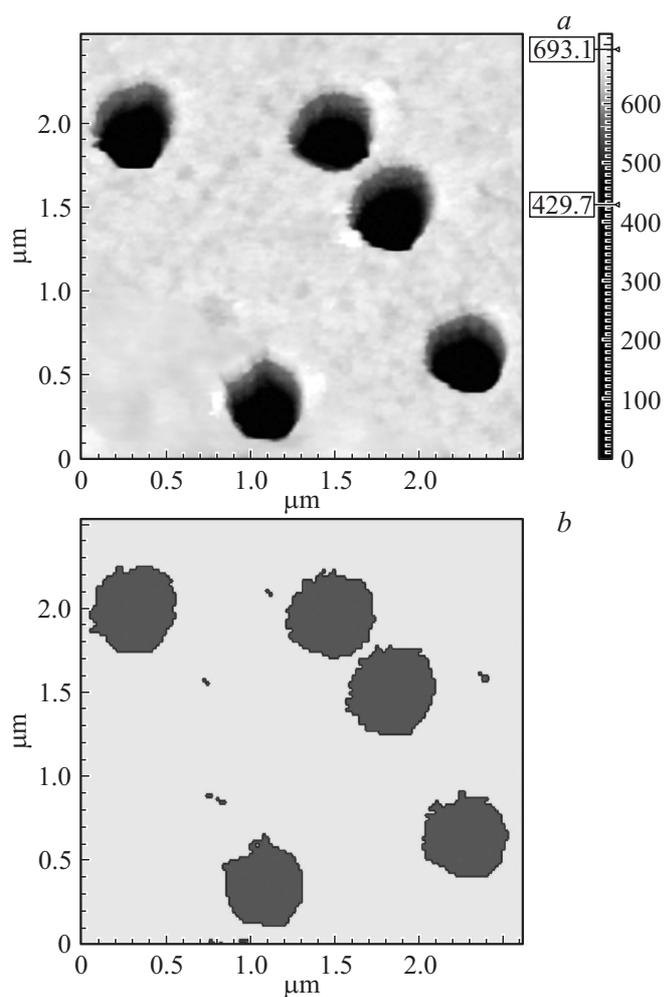


Рис. 3. *a* — исходное АСМ-изображение участка поверхности образца ТМ20Д; *b* — обработанные данные изображения (*a*), использованные для определения точного поверхностного диаметра пор методом, описанным в тексте.

Сравнение основных параметров трековых мембран с диаметром по методу „пузырька“ $0.2 \mu\text{m}$

Параметр	ТМ12	ТМ20[4]	ТМ20Д
1	2	3	4
Толщина, μm	12	20	20
Плотность пор, cm^{-2}	$2.3 \cdot 10^8$	$3.8 \cdot 10^8$	$1.5 \cdot 10^{8*}$
Диаметр пор по данным СЕМ, μm	0.32	0.30	0.4
Точка „пузырька“, МПа	0.35	0.30	0.31
Диаметр по методу „точки пузырька“, μm	0.20	Номинальный диаметр 0.2	0.22
Диаметр пор по данным АСМ, μm	0.40	—	0.48
Газопроницаемость, $1/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$	22	22	24
Проницаемость для воды ($\text{ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$) при перепаде давления 0.07 МПа	5.8	10.5	7.0
Разрушающее давление (при двусном нагружении), МПа	0.23	0.22	0.26

Примечание: * — для ТМ20Д указана плотность пор при облучении с каждой из сторон ПЭТФ-пленки.

встроенного в программу обработки АСМ данных Nova, позволяющий анализировать рельеф типа „плоская горизонтальная поверхность с локально расположенными частицами или порами“. Определенный изложенным выше методом поверхностный диаметр пор составил $0.48 \mu\text{m}$. В то же время диаметр, измеренный по методу „пузырька“, составлял $0.22 \mu\text{m}$.

В таблице приведены некоторые значения из стандартного набора величин, принятых для описания ТМ. Каждое экспериментально найденное значение, приведенное в таблице, представляет собой среднее из значений по крайней мере десяти измерений. Во втором столбце указаны данные для образца мембраны толщиной $12 \mu\text{m}$ при одностороннем сквозном облучении на циклотроне ФТИ (ТМ12), в третьем — для сравнения приведены аналогичные данные из работы [3] для классической мембраны толщиной $20 \mu\text{m}$ (ТМ20) из ПЭТФ-пленки (ГОСТ 24234-80) с односторонним облучением, полученной на пучках ионов криптона, ускоренных на циклотроне У-400 ОИЯИ (г. Дубна) до энергии 250 MeV. (Следует отметить, что пленки ПЭТФ марки БОПЗТ Р-10 и изготовленные по ГОСТ 24234-80 близки по физическим

свойствам). В четвертом — данные для мембраны, полученной при двустороннем облучении ионами аргона с энергией 53.4 MeV (ТМ20Д). При этом данные для ТМ12 и ТМ20 приведены для образцов, изготовленных по стандартной методике физико-химической обработки. Для мембраны ТМ20Д была замечена положительная тенденция к уменьшению неизбежной при малых энергиях бомбардирующих ионов аргона конусности пор при снижении концентрации и повышении температуры травящего раствора щелочи до величин 1.7N и 82°C соответственно. Обращает на себя внимание повышенная прочностная характеристика образца ТМ20Д при сохраненной газопроницаемости. При этом дальнейшее увеличение плотности в случае мембраны ТМ20Д приводит к существенному уменьшению ее прочностных характеристик. Так, при увеличении плотности пор до величины $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ разрушающее давление не превышает величины 0.19 МПа. Более низкое значение производительности фильтрации по воде мембраны ТМ20Д в сравнении с ТМ20 можно объяснить возросшим гидравлическим сопротивлением вследствие наличия тупиковых фрагментов пор.

По отдельным, наиболее длинным участкам пор на изображениях поперечных срезов (рис. 2) можно предположить, что конусность пор невелика. В то же время значения диаметров пор, измеренных методом „пузырька“, дающим селективирующее значение диаметра пор внутри пленки, и данные СЕМ и АСМ по диаметрам существенно различаются. Это объясняется наличием некоторого закругления входов в поры в приповерхностной области [9], диаметр которых и показывают измерения с помощью СЕМ и АСМ.

В целом полученные результаты показывают, что при двухстороннем облучении ПЭТФ-пленок толщиной 20 μm потоком ионов аргона с энергией 53.4 MeV возможно изготовление достаточно прочных трековых мембран и использование их в качестве подложки, например, для газоселективных мембранных материалов.

Список литературы

- [1] Флеров Г.Н., Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Кузнецов В.И., Оганесян Р.Ц. // Атомная энергия. 1989. Т. 67. В. 4. С. 274–280.
- [2] Мчедlishvili Б.В., Березкин В.В., Васильев А.Б., Виленский А.И., Загорский Д.Л., Митерев А.М., Олейников В.А. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 5. С. 906–919.

- [3] *Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Житарюк Н.Н., Ларионова И.Е., Мамонова Т.И., Орелович О.Л., Самойлова Л.И., Янина И.В.* // Научное приборостроение. 1995. Т. 5. № 1–2. С. 50–56.
- [4] *Кудояров М.Ф., Возняковский А.П., Басин Б.Я.* // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 9–10.
- [5] *Денисов Ю.Н., Доля С.Н., Калиниченко В.В., Карамышева Г.А., Федоренко С.Б.* // Прикладная физика. 2004. В. 4. С. 100–104.
- [6] *Гринберг А.П.* // Методы ускорения заряженных частиц. М.; Л.: Гостехтеоретиздат, 1950. Гл. 4. С. 77.
- [7] *Немец О.Ф., Гофман Ю.В.* // Справочник по ядерной физике. Киев: Наук. думка, 1975.
- [8] *Апель П.Ю., Дмитриев С.Н., Иванов О.М.* // Патент Ru 2440840, 2012.
- [9] *Филиппов А.Н.* // Критические технологии. Мембраны. 2002. В. 16. С. 21–27.