

УДК 539.1.074

## УСТАНОВЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ПОР ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ

**А.Ф. Дьяченко**

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»*

*Украина, 61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1*

*E-mail: [dyachenkoa@kipt.kharkov.ua](mailto:dyachenkoa@kipt.kharkov.ua)*

Поступила в редакцию 30 июня 2009 г.

Рассмотрены основные, наиболее широко применяемые методы установления размеров пор трековых мембран: кондуктометрический метод и метод точки пузырька. Обсуждены их возможности и области применения. Созданы два различных варианта компактной экспериментальной ячейки и измерительная установка для определения диаметров пор трековых мембран методом точки пузырька. Проведены экспериментальные исследования по получению образцов трековых мембран путем облучения полимерной пленки толщиной 6 мкм из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) ионами  $Ar^{12+}$  с энергией около 1 МэВ/н, ускоренными в предобдирочной секции Харьковского линейного ускорителя тяжелых ионов, и ее последующей физико-химической обработки для формирования пор заданного размера.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** трековые мембраны, линейный ускоритель, облучение тяжелыми ионами, полимерная пленка, диаметры пор, метод точки пузырька, кондуктометрический метод.

### DETERMINATION OF PORE SIZES TRACK MEMBRANES RECEIVED AT THE IRRADIATION POLYMER BY HEAVY IONS

**A.F. Dyachenko**

*National Science Centre «Kharkov Institute of Physics and Technology»*

*Ukraine, 61108, Kharkov, Academicheskaya st., 1*

The basic, most widely applied methods for determination of pore sizes track membranes: conductometric method and a bubble method are considered. Their possibilities and application are discussed. Two various variants of compact experimental cells and measuring equipment for determination of pore diameters track membranes by a bubble method are created. Experimental researches on production track membrane samples by an irradiation polymeric polyethylene terephthalate (PET) film with thickness 6  $\mu\text{m}$  accelerated on pre-stripping section of the Kharkov heavy ions linear accelerator  $Ar^{12+}$  ions with energy near 1 MeV/amu and its subsequent physical and chemical processing for formation set size pores are carried out. This researches have enabled to prepare track membrane samples with pore diameters  $\geq 0,05 \mu\text{m}$  for development of bacteriostatic action membranes for water-preparation systems.

**KEY WORDS:** track membranes, linear accelerator, heavy ions irradiation, polymeric film, pore diameters, bubble method, conductometric method.

### УСТАНОВЛЕННЯ РОЗМІРІВ ПОР ТРЕКОВИХ МЕМБРАН, ОТРИМАНИХ ПРИ ОПРОМІНЕННІ ПОЛІМЕРНОЇ ПЛІВКИ ВАЖКИМИ ІОНАМИ

**О.Ф. Дьяченко**

*Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»*

*Україна, 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1*

Розглянуто основні, найбільш широко застосовувані методи установлення розмірів пор трекових мембран: кондуктометричний метод та метод точки бульбашки. Обговорено їхні можливості й галузі застосування. Створено два різних варіанти компактної експериментальної комірки та вимірювальна установка для визначення діаметрів пор трекових мембран методом точки бульбашки. Проведено експериментальні дослідження з одержання зразків трекових мембран шляхом опромінення полімерної плівки товщиною 6 мкм із поліетилентерефталата (ПЭТФ) іонами  $Ar^{12+}$  з енергією близько 1 МеВ/н, прискореними в передобдирковій секції Харківського лінійного прискорювача важких іонів, і її наступного фізико-хімічного оброблення для формування пор заданого розміру.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** трекові мембрани, лінійний прискорювач, опромінення важкими іонами, полімерна плівка, діаметри пор, метод точки бульбашки, кондуктометричний метод.

Трековые (ядерные) мембраны получают травлением треков в полимерных пленках, которые образовались в результате их облучения тяжелыми заряженными частицами. Источниками тяжелых ионов для этих целей обычно являются циклические и линейные ускорители, обеспечивающие качественно лучшие характеристики мембран, например, по сравнению с облучением осколками деления, при котором существует дисперсная зависимость от их массы, заряда и кинетической энергии, что соответственно вызывает значительную дисперсию диаметров пор. Основные достоинства трековых мембран: правильная, практически цилиндрическая форма пор с одинаковыми диаметрами (монопористые), что определяет их исключительную селективность, недостижимую в других типах мембран; возможность получения мембран с заданным размером пор и их плотностью; термическая и биологическая стойкость; прочность, простота в обращении с ними и др. На геометрическую форму пор существенно влияют: тип заряженной частицы, концентрация и температура травильного раствора, наличие примесей в полимере, вид и продолжительность дополнительного облучения – сенсбилизации (чаще

всего для этого используется ультрафиолет), продолжительность химического травления пленок и др. Для изучения влияния этих факторов на процесс получения трековых мембран (в основном это касается процесса травления) и их характеристики проводятся многочисленные исследования [1–5].

Цель работы – изучение основных методов диагностики размеров пор трековых мембран и разработка экспериментальной ячейки для определения диаметров пор трековых мембран методом точки пузырька.

### ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ПОР ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Большой интерес вызывают исследования процесса травления треков, образованных тяжелыми заряженными частицами в полимерных пленках. Впервые о возможности открытия пор химическим травлением мусковита, облученного осколками ядерного деления калифорния  $^{252}\text{Cf}$ , сообщили Прайс и Уолкер в 1962 г. [6] (в этой работе они упоминают и более ранние сообщения о ядерных треках в твердых телах, Янг (1958), Силк и Барнс (1959)). Несколько позже Уолкер предложил метод, разработанный им в неопубликованных исследованиях совместно с Мором, который позволяет проследить и контролировать процесс образования пор при травлении по изменению электрического сопротивления мембраны [7]. Развивая этот метод, в последующих исследованиях предложены различные конструктивные варианты установок для этих целей, а сам метод получил название кондуктометрического [8, 9].

Одна из таких конструкций кондуктометрической ячейки представлена на рис. 1 [8]. Исследуемый образец полимерной пленки 1, облученной тяжелыми ионами, является изолирующей перегородкой между левой 2 и правой 3 частями камеры травления с платиновыми или никелевыми электродами 4 и 9. Ячейка помещается в термостат и раствор 6 при достижении необходимой температуры переводится в камеру травления с помощью поршней 5 и 8 через каналы 7. Объем камеры должен быть достаточен для того, чтобы расход щелочи на химическую реакцию травления практически не менял ее исходную концентрацию. Все детали ячейки, за исключением электродов, выполнены из тефлона. Измерительная цепь питается от источника переменного напряжения (звукового генератора). По падению напряжения на ячейке и величине тока в цепи можно регистрировать меняющееся сопротивление в интервале от 10 до  $10^9$  Ом. На ячейку подается напряжение 0,2 В, что не приводит к разогреву раствора в порах.

Электрическое сопротивление раствора  $R$ , заполняющего вытравленный объем, определяется выражением

$$R = \int_0^l \frac{4}{\pi \sigma} \frac{dx}{D^2(x)}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность раствора,  $l$  – толщина пленки,  $D(x)$  – диаметр поры на расстоянии  $x$  от поверхности пленки.

Для цилиндрических пор и очень тонких пленок изменение их диаметра во времени  $D(t)$  в процессе травления связано с изменением электрического сопротивления мембраны  $R(t)$  выражением [2]

$$D(t) = \sqrt{\frac{4l}{\pi \sigma R(t)}}. \quad (2)$$

Кондуктометрический метод позволяет подбирать оптимальные условия травления, а также проводить широкий цикл исследований по изучению процессов образования треков и электролитического травления, по согласованию теоретических расчетов с получаемыми экспериментальными результатами.

Если же необходимо определить только размер полученных пор, то более приемлемым является метод точки пузырька [10–12]. Этот метод основан на эффекте капиллярности, согласно которому высота столбика жидкости в капилляре обратно пропорциональна его диаметру. Жидкость удерживается в капилляре силами поверхностного натяжения, и, если диаметр капилляра уменьшится, высота столбика жидкости возрастет. Однако жидкость, поднявшаяся в капилляре до определенной высоты, можно вернуть вниз давлением, величина которого равна высоте столбика жидкости в капилляре. Таким образом, измеряя давление, при котором жидкость вытесняется из капилляра и появляется воздушный пузырек, можно вычислить его диаметр. Применительно к мембранной фильтрации можно считать, что поры мембран эквивалентны капиллярам и жидкость удерживается в них такими же капиллярными силами. В качестве смачивающей жидкости обычно используют воду для гидрофильных мембран и низший спирт или водно-спиртовую смесь – для гидрофобных мембран.



Рис. 1. Схема кондуктометрической ячейки: 1 – образец; 2, 3 – левая и правая части камеры травления; 4, 9 – электроды; 5, 8 – поршни; 6 – раствор; 7 – каналы; 10 – термометр.

Измерительная ячейка устроена таким образом, что верхняя часть мембраны контактирует с жидкостью, а

нижня с воздухом, который подается от источника сжатого воздуха через регулятор давления. Во время измерений давление воздуха постепенно поднимают, при этом в жидкости над мембраной наблюдается появление пузырьков. Сначала газ проходит через мембрану лишь вследствие диффузии, но, когда давление становится достаточно высоким, так что жидкость начинает вытесняться из пор, возникает объемное течение газа (резкое повышение скорости потока). При этом давлении пузырьки становятся хорошо заметными. Это переходное давление  $P$  и называют «точкой пузырька», которое связано со средним значением максимального диаметра пор  $D$  соотношением [10], справедливым для цилиндрических пор (уравнение Лапласа)

$$D = 4 \gamma (\cos \theta) / P, \quad (3)$$

где  $\gamma$  – сила поверхностного натяжения на границе жидкость – воздух,  $\theta$  – краевой (контактный) угол смачивания мембраны (для воды принимается, как правило, равным нулю, если вода смачивает мембрану).

Поскольку поверхностное натяжение на границе раздела вода – воздух сравнительно высокое (72,3 мН/м), то для определения точки пузырька тонкопористых мембран надо прикладывать довольно высокое давление. В этом случае материал мембраны окажется деформированным (возможно даже повреждение мембраны), а это, в свою очередь, сделает результаты измерений неверными. Для получения в этих условиях меньших значений давления, при котором достигается точка образования пузырьков, следует применять жидкости с поверхностным натяжением меньшим, чем у воды (например спирт, изобутанол, минеральные масла). Однако при этом необходимо удостовериться, что исследуемая мембрана не разрушается химически под действием этой жидкости.

Необходимо отметить одно важное обстоятельство, касающееся этого метода. Дело в том, что более крупные поры открываются раньше, а это ведет к тому, что расчетные размеры пор оказываются завышенными по сравнению со средними. Однако с точки зрения стерилизации большие поры первыми пропускают бактерии через мембрану. Кроме того, необходимо, чтобы образующиеся пузырьки были хорошо видны, а если в процесс фильтрации вовлечен большой участок мембраны, пузырьки могут оказаться незамеченными. Для определения точки пузырька требуется также, чтобы мембрана была полностью увлажнена, поскольку даже одна сухая пора позволит воздуху проходить напрямую через нее, а это может привести очень сильному искажению результатов измерения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ДИАМЕТРОВ ПОР ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ТОЧКИ ПУЗЫРЬКА

На Харьковском линейном ускорителе тяжелых ионов (ЛУМЗИ) проведены экспериментальные исследования по получению образцов трековых мембран путем облучения полимерной пленки толщиной 6 мкм из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) ускоренными на предобдирочной секции ионами  $Ar^{12+}$  с энергией около 1 МэВ/н. При изучении процессов ее последующей физико-химической обработки для формирования пор заданного размера использовались различные методы контроля образовавшихся пор: метод точки пузырька как экспресс-метод и электронномикроскопический метод реплик как более точный, но значительно трудоемкий [3]. Эти исследования дали возможность подготовить образцы трековых мембран с диаметром пор  $\geq 0,05$  мкм для разработки мембран с бактериостатическим действием для систем водоподготовки [3–5].

Главным требованием при изготовлении мембран является их калибровка по средним и максимальным размерам пор. Идеальная мембрана должна иметь очень небольшой разброс размеров пор относительно среднего размера. В случае стерилизующей фильтрации вместо среднего размера пор определяющую роль играет максимальный размер, поскольку именно от него зависит то, какой должен быть самый большой размер частицы, чтобы она могла пройти сквозь мембрану. Метод точки пузырька, по сути, является методом определения максимального размера пор. Его недостатком является несоответствие результатов измерения при использовании различных жидкостей. Скорость увеличения давления и длина пор также могут сказываться на результатах.

Для измерения диаметров пор трековых мембран методом точки пузырька созданы два различных варианта компактной экспериментальной ячейки (рис. 2–4). На рис. 2 показана стационарная экспериментальная установка с измерительной ячейкой 1, в которой уплотнение мембраны осуществляется фланцем с помощью четырех болтов. К ячейке присоединен распределительный тройник 2, который обеспечивает подачу сжатого воздуха, его измерение манометром 3 (со шкалой до 10 ат) и стравливание после проведения испытаний через выпускной клапан 4. Сжатый воздух подается от баллона высокого давления 5 (исходное давление около 150 ат) через редуктор 6, на котором установлены манометры 7 и 8 (высокого и низкого давления соответственно). В установке имеется несколько юстировочных болтов для удерживания ее элементов в необходимом положении.

При наличии отдельного источника сжатого воздуха и регулировки его давления возможен более упрощенный вариант измерительного устройства. На рис. 3 показана измерительная ячейка совмещенная с распределительным тройником, которая может крепиться в любом месте с помощью трубки (например к лабораторному столу). К распределительному тройнику по одной входу подается сжатый воздух (через оливку с дюритовым шлангом), а с другого – через аналогичное приспособление подсоединяется манометр для измерения его давления. Для снятия давления используется герметично закрученный болт. Еще одно отличие от предыдущей ячейки заключается в непосредственно резьбовом способе уплотнения мембраны фланцем. И в первом, и

во втором случае все элементы ячейки изготавливаются из нержавеющей материалов (нержавеющая сталь, латунь) так как рабочей жидкостью является вода.

Поскольку установка рассчитана на рабочие давления до 10 ат, очень важно разработать такой узел крепления мембраны во время испытаний, чтобы избежать ее разрушения. Обычно в таких условиях используют двухсеточную структуру: первая сетка тонкая с мелкими ячейками (~ 0,2 мм), а вторая – толстая с крупными ячейками (2–3 мм). Если первая сетка изготовлена из нетканого материала (например, подобна матрице, используемой в кинескопе телевизора цветного изображения), то мембраны хорошо себя проявляют под давлением (не рвутся) и нет течей. Если же сетка из плетеного материала, то необходимо для надежного уплотнения ставить дополнительно тонкое кольцо, изготовленное из нержавеющей стали. А это приводит к прогибу мембраны на толщину этого кольца (до первой сетки), что существенно увеличивает вероятность ее повреждения. Для повышения надежности установки конструктивно решена проблема первой сетки (если она в плетеном исполнении). Предложено проводить прессование первой сетки калибром, полученным при изготовлении дополнительного кольца уплотнения (по толщине близкого к толщине сетки), в отверстие этого кольца, а при сборке использовать еще одну такую же сетку, заменяющую калибр. Такой комплект из сеток и уплотнительного кольца не будет позволять мембране прогибаться. На рис. 4 показана ячейка перед сборкой с набором сеток для этого варианта конструкции.

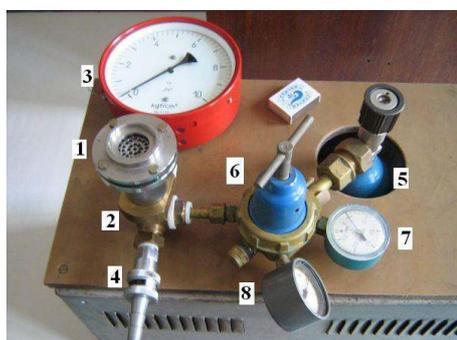


Рис. 2. Стационарная установка для определения диаметров пор методом точки пузырька.

1 – измерительная ячейка; 2 – распределительный тройник; 3 – измерительный манометр; 4 – выпускной клапан; 5 – баллон со сжатым воздухом; 6 – редуктор; 7, 8 – манометры.



Рис. 3. Измерительная ячейка для определения диаметров пор методом точки пузырька.



Рис. 4. Измерительная ячейка перед сборкой с набором сеток.

Весь комплекс испытан под давлением до 10 ат с полимерной пленкой без ее разрушения и утечки газа (атмосферного воздуха). Проведены калибровочные испытания сертифицированных полимерных мембран 2-х типов с диаметрами пор  $D = 0,2$  и  $0,07$  мкм. Диапазон измеренных давлений, при которых появляются пузырьки, находился в допустимых пределах: 3–4 ат для диаметров пор  $0,2 \pm 0,04$  мкм и 7,5–10 ат для  $0,07 \pm 0,02$  мкм.

Кроме упомянутых методов определения диаметров пор существуют и другие. Наибольшую точность обеспечивает метод продавливания ртути, но он требует специального оборудования и использования столь высоких давлений, что может произойти деформация исследуемой мембраны. Наиболее удобным оказывается метод точки пузырька, который можно реализовать, применяя совсем несложное оборудование. Производители мембранных фильтров обязательно указывают значение точки пузырька, которые можно сравнить с аналогичными данными, получаемыми на конкретной экспериментальной установке. При сравнении этих значений со значениями, полученными при расчете по формуле (5), могут быть отличия, которые отмечали многие исследователи. Фактически значения точки образования пузырьков всегда меньше теоретических, причем для пор небольших размеров – в несколько раз [10]. Эти отличия обусловлены двумя факторами: а) формой пор, поскольку они, как правило, не имеют правильной цилиндрической формы; и б) неидеальной капиллярностью, поскольку краевой угол смачивания мембраны жидкостью в действительности не равен нулю (чем меньше диаметр пор, тем большее влияние на определение размеров пор мембран оказывают ошибки в определении краевого угла). Для согласования размеров пор, рассчитанных на основе данных измерений по методу точки пузырька и измеренных при испытаниях по методу продавливания ртути или по методу задержки частиц, предложено вводить поправочный коэффициент на явление капиллярности [10]. На рис. 5 приведен график зависимости диаметра пор (нормированного по ТУ 95.1667-86 с соответствующими допусками) от давления продавливаемого газа через трековую мембрану.

Большинство работ, в которых исследована структура и свойства трековых мембран, выполнены с использованием полимерных пленок толщиной  $\geq 10$  мкм. Проведенные эксперименты показали, что ПЭТФ пленки толщиной 6 мкм также могут быть использованы для получения трековых мембран [3].

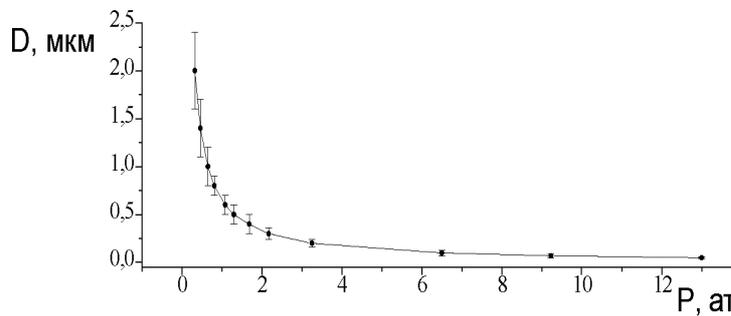


Рис. 5. Зависимость диаметра пор от давления продавливаемого газа через трековую мембрану.

6 мкм, заключається в їх меншій прочності. Поэтому сохранность целостности таких мембран в процессе эксплуатации под большим давлением требует специальных исследований.

Использование таких пленок имеет как определенные преимущества, так и недостатки. Преимущества заключаются в том, что для получения мембран можно использовать ионы при более низкой энергии, чем 1 МэВ/н, либо более легкие ионы. Кроме того, процесс травления в этом случае происходит быстрее, поскольку вывод продуктов реакции из объема пор осуществляется легче. Основной недостаток мембран, полученных из пленки толщиной

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для измерения диаметров пор трековых мембран методом точки пузырька созданы два различных варианта компактной экспериментальной ячейки и измерительная установка, что позволило контролировать на необходимом уровне процесс травления облученных пленок. Проведенные экспериментальные исследования показали возможность получения трековых мембран путем облучения полимерной пленки толщиной 6 мкм из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) ускоренными ионами  $Ar^{12+}$  с энергией около 1 МэВ/н и ее последующей физико-химической обработки для формирования пор заданного размера. Выполненные исследования дали возможность подготовить образцы трековых мембран с диаметром пор  $\geq 0,05$  мкм для разработки мембран с бактериостатическим действием для систем водоподготовки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УНТЦ № 2476.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Apel P., Schulz A., Spohr R., Trautmann C., Vutsadakis V. Track size and track structure in polymer irradiated by heavy ions // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1998. – Vol. B 146. – P. 468–474.
2. Oganessian V.R., Trofimov V.V., Dörschel B., Vetter J., Danziger M., Hermsdorf D. Conductometric Determination of Single Pores in Polyethylenterephthalate Irradiated by Heavy Ions: Preprint / JINR; E18-2002-156. – Dubna: 2002. – 8 p.
3. Брык М.Т., Воробьева И.В., Гарбовицкая Т.Г. и др. Исследование химического травления треков высокоэнергетических ионов Ar в ПЭТФ пленках // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія: Фізика. – 2005. – Вип. 8, № 651. – С. 59–63.
4. Бомко В.А., Брик М.Т., Воробйова І.В. та ін. Опромінення поліетилентерефталатних плівок прискореними пучками іонів аргону для отримання трекових мембран // Наукові записки НаУКМА. Серія: Хімічні науки і технології. – К., 2006. – Т. 55. – С. 37–41.
5. Бомко В.А., Бурбан А.Ф., Воробьева И.В. и др. Получение трековых мембран с ультрамалыми порами на Харьковском линейном ускорителе тяжелых ионов ЛУМЗИ // Problems of Atomic Science and Technology. Series: Nuclear Physics Investigations. – 2008. – № 5 (50). – P. 179–183.
6. Price P.B., Walker R.M. Chemical Etching of Charged-Particle Tracks in Solid // Journal of Applied Physics. – 1962. – Vol. 33, № 12. – P. 3407–3412.
7. Bean C.P., Doyle M.V., Entine G. Etching of Submicron Pores in Irradiated Mica // Journal of Applied Physics. – 1969. – Vol. 41, № 4. – P. 1454–1459.
8. Апель П.Ю., Третьякова С.П. Изучение процесса травления следов тяжелых заряженных частиц кондуктометрическим методом // ПТЭ. – 1980. – № 3. – С. 58–61.
9. Danziger M., Krüger J., Schulz A. A method to determine the statistics of pore formation in polymers // Proc. of the II International Workshop. – Dubna: JINR. – 1993. – P. 173–179.
10. Брок Т. Мембранная фильтрация: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 464 с.
11. Брик М.Т. Енциклопедія мембран: У 2 т. – К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2005–2006. – Т. 1, 658 с., Т. 2, 684 с.
12. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. – М.: Мир, 1999. – 513 с.