

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

A 763

18-88-713

П.Ю.Апель, В.В.Ширкова, Т.И.Соболева,
В.И.Кузнецов, В.Д.Шестаков

ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ ЯДЕРНЫЕ
МЕМБРАНЫ - НОВЫЙ ВИД МЕМБРАН
ДЛЯ ОЧИСТКИ И АНАЛИЗА
АГРЕССИВНЫХ СРЕД

Направлено в журнал
"Высокоочищенные вещества"

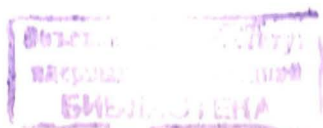
1988

В настоящее время в технологии получения высокочистых веществ широко применяется метод микрофльтрации. Микрофльтрационные мембраны могут быть использованы либо для очистки сред от механических загрязнений, либо для анализа на содержание взвешенных частиц^{/1-3/}.

Среди микрофльтрационных мембран особое место занимают ядерные мембраны /"ядерные фильтры"^{/4/}/. Особенности их структуры обеспечивают большие преимущества при анализе дисперсного и элементного состава загрязнений. Сейчас для этих целей применяют мембраны на основе полиэтилентерефталата и поликарбоната, которые пригодны в основном для работы с деионизованной водой и водными растворами нейтральных соединений. Растворы сильных кислот и щелочей разрушают полиэтилентерефталатные и поликарбонатные мембраны. В то же время, как известно^{/5/}, в современной технологии используют широкий спектр агрессивных веществ высокой чистоты.

В связи с этим весьма актуальной задачей является разработка и исследование свойств ядерных мембран на основе химически стойких полимеров. В настоящей работе приведены основные характеристики полипропиленовых ядерных мембран.

В качестве исходного материала для изготовления мембран использовали двухосноориентированные полипропиленовые /ПП/ пленки: отечественную, опытный образец /далее обозначается как пленка I/ и пленку "Торейфан" производства фирмы "Тогау", Япония /далее - пленка II/. Номинальная толщина пленок составляла 10 мкм. Полипропиленовые пленки, помимо химической стойкости, имеют по сравнению с полиэтилентерефталатными то преимущество, что при формировании пленки в полимер не вносятся технологические добавки /типа коалина, TiO_2 / и, следовательно, материал мембран в меньшей степени может служить источником частиц и ионных загрязнений. Активационный анализ показал наличие в ПП-пленках следующих посторонних элементов: в пленке I - Ca /0,013%/, Ti /0,003%/, Cl /0,0003%/; в пленке II - Cu /0,012%/. По-видимому, отчасти эти загрязнения связаны с неполным удалением катализаторов полимеризации. Следует отметить отсутствие сурьмы, которая всегда обнаруживается в полиэтилентерефталатных пленках /содержание около 0,01%/ и служит существенной помехой при выполнении элементного микроанализа осадков, собранных на ядерных мембранах. По данным ИК-спектро-



скопии ПП-пленки существенно анизотропны и характеризуются степенью кристалличности: 52%-77% /I/ и 72%-87% /II/. Высокое содержание изотактической фракции и высокий процент кристалличности обуславливают хорошую стойкость полимера к действию органических растворителей. Так, экстракция кипящим гексаном в течение 36 часов приводит к потере 0,2% и 1,1% массы пленками I и II соответственно без их разрушения. В кипящем гептане потеря массы материалом I составляет 3%.

Ядерные мембраны изготавливали из ПП-пленок, облучая последние ускоренными тяжелыми ионами^{/4/} и проводя химическую обработку^{/8/}. На рис. 1 представлены электронные микрофотографии полученных пористых структур. Вследствие анизотропности материала пленок поперечные сечения каналов пор имеют форму эллипсов, большие оси которых направлены перпендикулярно оси продольной вытяжки пленки. Размер сечения каналов пор меняется по глубине, образуя конфигурацию типа "песочные часы". Мембрана, представленная на рис. 1а, имеет диаметр каналов в наименьших сечениях около 0,3 мкм и, следовательно, по данному параметру близка к микрофильтрационным мембранам, применяемым для финишной очистки жидких сред от взвешенных частиц^{/2,4/}. Конусообразная форма каналов пор обусловлена особенностями травления треков тяжелых ионов в полипропилене. Угол конуса уменьшается с ростом атомного номера ионов, используемых для бомбардировки ПП-пленок /см. рис. 2/. В определенных пределах форму пор можно регулировать режимом травления. Среднеквадратичный разброс размеров входных отверстий пор составляет около 8%, а разброс размеров отверстий в наиболее узких участках каналов достигает 13% /при среднем поперечном размере пор на поверхности порядка 1 мкм/. Разброс достаточно мал, чтобы обеспечить высокую селективность разделения.

Благодаря регулярности пористой структуры мембран их проницаемость для жидких или газообразных сред может быть рассчитана по известным формулам для капилляров конической формы^{/7,8/}. В качестве примера укажем, что ПП-мембрана толщиной 10 мкм с размером пор в наименьших сечениях 0,2 мкм и плотностью пор $8 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ имеет проницаемость для газообразного азота $2 \cdot 10^4 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа})$.

Предварительные испытания показали, что ПП-мембраны устойчивы в средах с высоким pH. Воздействие 20-процентного раствора гидроксида калия при температурах до 80°С включительно в течение суток не меняет таких характеристик мембран, как точка пузырька, проницаемость, прочность на разрыв.

Авторы благодарят О.Л.Ореловича, Л.П.Кулькину и Е.Г.Кушнарева за помощь в работе, А.Ю.Дидыка - за облучение пленок на ускорителе.

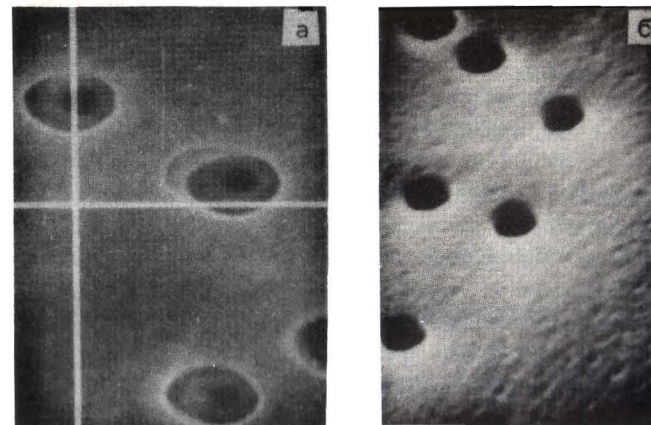


Рис. 1. Электронные микрофотографии ядерных мембран на основе ПП-пленок, облученных ионами ксенона с полной энергией 125 МэВ. Плотность пор 10^7 см^{-2} : а/ мембрана на основе пленки I. Увеличение 9300. Вертикальная и горизонтальная

линии совпадают с направлениями продольной и поперечной вытяжки пленки соответственно. Образец ориентирован перпендикулярно к электронному пучку; б/ мембрана на основе пленки II. Увеличение 8550. Образец ориентирован под углом 52° к электронному пучку.

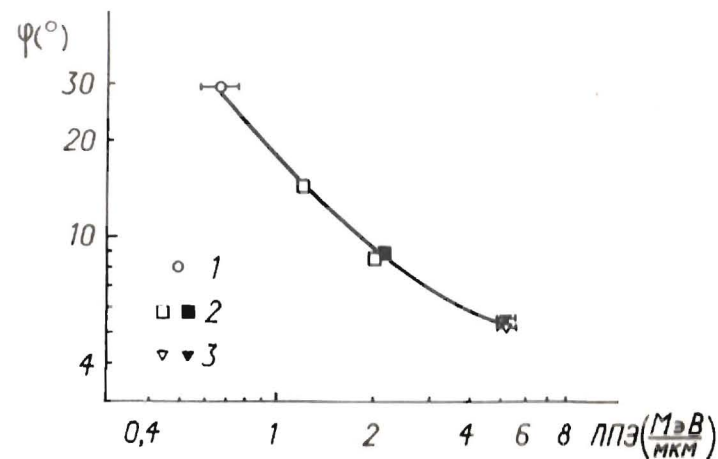


Рис. 2. Средний угол раствора конуса каналов пор в ПП-мембранах как функция линейной передачи энергии /ЛПЭ/ ускоренных ионов азота /1/, аргона /2/ и ксенона /3/ при фиксированных условиях химической обработки, ЛПЭ рассчитана по методике^{/9/}. Светлые и темные символы относятся к данным экспериментов с пленками I и II соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986.
2. Начинкин О.И. Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985.
3. Володин В.Ф. и др. - Высокочистые вещества, 1987, №2, с.67.
4. Флеров Г.Н. - Вестник АН СССР, 1984, №4, с.35.
5. Дарда Л.В., Микулина О.Г., Кузнецова Ю.С. - Высокочистые вещества, 1987, №4, с.10.
6. Besson H., Monnin M., Sanzelle S. - Comptes Rendus, 1967, v.264B, p.1751.
7. Гусинский Г.М. и др. - Инженерно-физический журнал, 1979, т.37, №6, с.1119.
8. Kотакі Y. - Nucl. Tracks, 1979, v.3, No.1, p.33.
9. Хеннигер Ю., Хорлбек Б. Сообщение ОИЯИ 10-83-366, Дубна, 1983.

Рукопись поступила в издательский отдел
28 сентября 1988 года.

Апель П.Ю. и др.

18-88-713

Полипропиленовые ядерные мембраны -
новый вид мембран для очистки
и анализа агрессивных сред

Дана краткая характеристика полипропиленовых ядерных мембран, которые получены из двухосноориентированных полипропиленовых пленок толщиной 10 мкм путем облучения ускоренными тяжелыми ионами с последующим химическим травлением. Приведены данные о форме пор, дисперсии размеров пор, проницаемости мембран, а также о содержании примесей в матрице мембран. Отмечается, что полипропиленовые мембраны могут быть использованы для очистки и анализа химически агрессивных сред.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод О.С.Виноградовой

Apel P.Yu. et al.

18-88-713

Polypropylene Nuclear Track Membranes -
a New Type of Membranes for Cleaning
and Analysis of Agressive Media

The brief description of the polypropylene nuclear track membranes is given. The membranes are obtained from biaxially oriented polypropylene films 10 μm thick by means of irradiation with accelerated heavy ions and following chemical etching. The data on pore shape, the straggling of pore size, the permeability of membranes and on the content of impurities in membrane matrix are given. It is noted that the polypropylene membranes can be used for cleaning and analysis of aggressive chemical species.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988