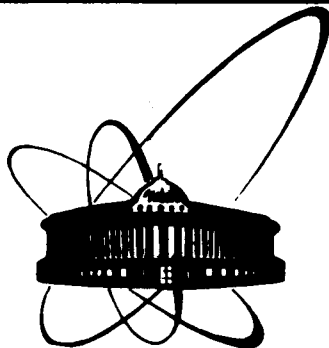


214/x-83



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

5578/83

18-83-468

П.Ю.Апель, В.И.Кузнецов, Н.И.Житарюк,
О.Л.Орелович

ЯДЕРНЫЕ УЛЬТРАФИЛЬТРЫ

Направлено в "Коллоидный журнал"

1983

$$S_d^2 = \left(2t - \frac{\bar{\ell}}{\bar{V}_T}\right)^2 S_{V_B}^2 + \left(\frac{\bar{V}_B \bar{\ell}}{2\bar{V}_T^2}\right)^2 S_{V_T}^2 + \left(\frac{\bar{V}_B}{\bar{V}_T}\right)^2 S_{\ell}^2 + S_{d_0}^2 \quad /2/$$

Здесь $S_{V_B}^2$, $S_{V_T}^2$, S_{ℓ}^2 , $S_{d_0}^2$, \bar{V}_B , \bar{V}_T , $\bar{\ell}$, \bar{d}_0 - дисперсии и средние

значения величин V_B , V_T , ℓ и d_0 . Из /2/ следует, что при избирательности травления V_T/V_B равной, например, 100, одна только разнотолщинность исходной пленки $S_{\ell} \approx 1$ мкм^{7/7} приводит к непостоянству диаметров пор: $\pm 100\text{\AA}$. Для получения одинаковых малых пор необходимо добиться более высокой избирательности травления. Это требование выполняется при облучении полимерной пленки ионами с большим зарядом ядра с последующей сенсбилизацией треков УФ облучением^{/8,9,10/} и при соответствующих условиях травления^{/9/}. В данном сообщении мы приводим результаты исследования процесса формирования малых пор в полиэтиленерефталатной /ПЭТФ/ пленке при химической обработке, обеспечивающей высокую избирательность травления треков, а также приводим основные характеристики полученных ультрафильтров.

1. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени сведений о ядерных фильтрах с диаметрами пор менее 0,05 мкм в литературе мало, несмотря на то, что принципиальная возможность их изготовления давно известна^{/1,2/}. Подробные работы посвящены в основном исследованию слюдяных мембран^{/3,4,5/}, которые на практике не могут быть широко использованы. Вместе с тем перспективно применение ядерных фильтров с малыми порами в процессах ультрафильтрации, и поэтому они представляют большой практический интерес. Отличительными свойствами ядерных фильтров являются правильная цилиндрическая форма пор и однородность структуры. Распределение пор по размерам имеет весьма малую дисперсию. Так, для лавсановых фильтров с диаметрами пор около 0,5 мкм полуширина распределения на половине высоты составляет несколько процентов^{/6/}. Однако задача получения фильтров с высокооднородной структурой и порами значительно меньших размеров требует отдельного рассмотрения.

Как известно, процесс травления трека тяжелой заряженной частицы в полимере включает в себя стадию быстрого растворения десструктурированного материала в сердцевине трека и стадию более медленного растворения неповрежденного материала вне области трека. Эти стадии характеризуются скоростями V_T и V_B соответственно. В результате травления формируются поры, конусность которых определяется соотношением величин V_T и V_B . Согласно общепринятой модели травления трека в изотропном материале диаметр поры на самом узком участке /а именно им определяются селективные свойства фильтра/ дается, в первом приближении, выражением

$$d = d_0 + 2V_B(t - \ell/2V_T), \quad /1/$$

где d_0 - диаметр избирательно травимой области вокруг траектории частицы; ℓ - толщина исходной пленки; t - время травления. Величины d_0 , V_T и V_B могут в той или иной степени меняться от трека к треку в результате влияния многих случайных факторов - различия в степени кристалличности полимера, наличия микропримесей, флуктуаций потерь энергии, немоноэнергетичности частиц и т.д. Непостоянна также толщина исходной пленки, и могут быть неодинаковыми углы входа ускоренных ионов в полимер. Полагая вышеперечисленные величины независимыми переменными, легко найти дисперсию диаметров одиночных пор в ядерном фильтре:

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались полиэтиленерефталатные пленки с номинальной толщиной 5 мкм /хостафан/ и 10 мкм /лавсан/. Образцы пленок облучались ионами ^{132}Xe и ^{136}Xe с энергией около 1 Мэв/нуклон на циклотроне У-300 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Облученные пленки хранились на воздухе и перед травлением подвергались воздействию УФ света по обычной методике.

Кинетика изменения диаметра пор при травлении облученных пленок исследовалась при помощи кондуктометрического метода^{/9,11/}.

Для электронно-микроскопических исследований структуры ядерных ультрафильтров использовали метод реплик. Просмотр и фотографирование реплик проводили на просвечивающем электронном микроскопе ЭММА-2 при величине ускоряющего напряжения 50 и 75 кВ. По электронным микрофотографиям с общим числом пор более 1000 определялась средняя плотность пор в образцах ультрафильтров. При исследовании распределения пор по размерам анализировались микрофотографии не менее чем трех различных участков каждого образца.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Травление малых пор

На рис. 1 приведен результат кондуктометрических измерений эффективного диаметра пор при травлении облученной полиэтилен-

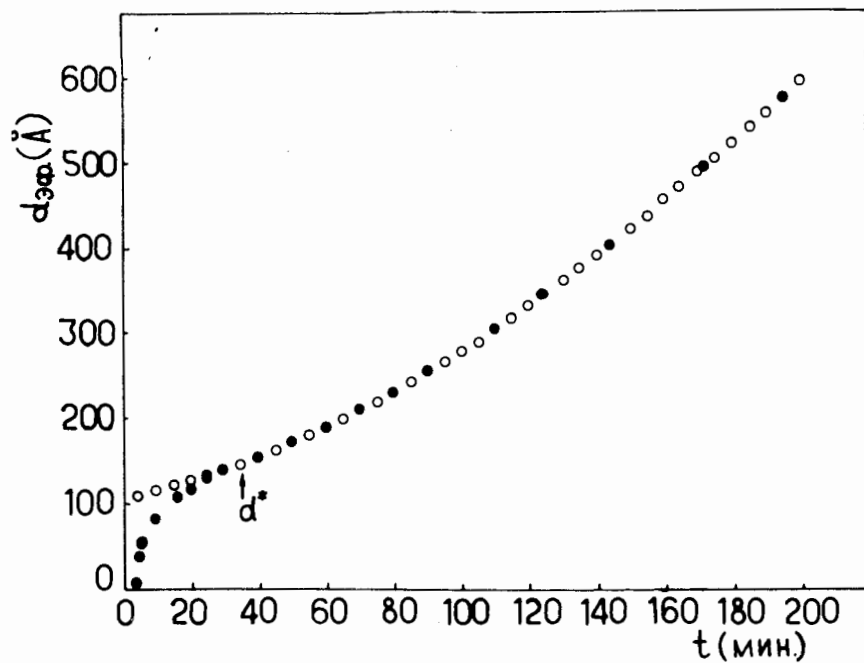


Рис.1. • - эффективный диаметр пор $d_{эф.}$ как функция времени травления t облученной ионами ^{132}Xe ПЭТФ пленки в 0,1 н. NaOH при 81°C /эксперимент/: 0 - результат моделирования процесса травления пор при помощи уравнения /3/, где $V_{\infty} = 2,40 \text{ Å/мин}$, $r_0 = 54,4 \text{ Å}$, $a = 88,5 \text{ Å}$.

терефталатной пленки. По времени появления сквозных пор t_B была рассчитана скорость проникновения раствора в канал трека, а по наклону кривой $d_{эф.}(t)$ - величина радиальной скорости травления пор $\frac{dr_{эф.}}{dt}$. Отношение величин V_T и $\frac{dr_{эф.}}{dt}$ при $r_{эф.} = 75 \text{ Å}$ составило около $8 \cdot 10^3$ /рис.1/. Такие условия обеспечивают формирование пор с весьма незначительной конусностью. Кривые $d_{эф.}(t)$ для пленок различной толщины имеют сходный в качественном и количественном отношении характер. В момент времени t_B начинается стадия быстрого увеличения эффективного диаметра пор до $\sim 150 \text{ Å}$. Точка перегиба d^* определяет, по-видимому, границу деструктурированной вокруг траектории иона ^{132}Xe области. Далее увеличение диаметра пор происходит за счет растворения неповрежденного полимера. Радиальная скорость травления на этой стадии не сохраняется постоянной, а увеличивается с ростом диаметра пор, стремясь к некоторому значению V_{∞} . При этом радиус поры, $r_{эф.}$ как функция времени травления, может быть описан уравнением

$$\frac{dr_{эф.}}{dt} = V_{\infty} e^{-a/r_{эф.}}$$

/3/

при начальном условии $r_{эф.}(t_0) = r_0$; a - некоторый параметр, имеющий размерность длины. Подобная закономерность наблюдалась в /3/ при травлении облученной осколками деления слюды. Авторы /3/ связали этот эффект с тем обстоятельством, что при увеличении радиуса поры изменяется кривизна поверхности раздела слюда-раствор и соответственно изменяется величина свободной межфазной энергии. В нашем случае эта гипотеза не выдерживает количественной проверки, и, таким образом, физический смысл соотношения /3/ и параметра a остается неясным. Что касается параметра V_{∞} , то его значение фактически совпадает со скоростью травления поверхности ПЭТФ-пленки V_B .

2. Характеристики ядерных ультрафильтров

а/ Размер пор и распределение пор по размерам

Точное измерение диаметров отверстий $\sim 100 \text{ Å}$ при помощи электронной микроскопии не является тривиальной задачей. Толщина реплики, наносимой на образец, сравнима с размерами изучаемых объектов, что может повлиять на результаты абсолютных измерений даже при высоком разрешении и точной калибровке прибора. Тем не менее электронные микрофотографии дают ценную и наглядную информацию о распределении пор по размерам /дисперсии/ и микроструктуре поверхности.

На рис.2, 3, 4 представлены электронные микрофотографии реплик с поверхности ядерных ультрафильтров. Наиболее мелкие поры при нанесении реплик полностью запываются и имеют вид темных пятен. Их распределение по размерам представлено на рис.5 /гистограммы 1 и 2/. Поскольку высокое значение V_T/V_B при травлении обеспечивает отсутствие конусности, то следует ожидать, что это распределение отражает дисперсию не только входных диаметров пор, но и диаметров в глубине фильтра. Среднеквадратичное отклонение диаметров пор от среднего значения составляет 9-15% и уменьшается по мере увеличения пор. Причиной большей дисперсии диаметров малых пор мы склонны считать влияние надмолекулярной структуры ПЭТФ. Как известно, размеры кристаллитов в ориентированном ПЭТФ составляют $30 - 100 \text{ Å}$ /12/, и поэтому их влияние на размеры и форму наиболее мелких пор велико. Очевидно также, что надмолекулярные образования такого масштаба не могут повлиять на дисперсию больших $\geq 1 \text{ мкм}$ пор. Характер надмолекулярной структуры ПЭТФ, выявляемой при травлении, можно наблюдать на рис.3. Здесь показана реплика с поверхности ядерного фильтра, полученная напылением золота под малым углом к поверхности. Это позволило оттенить неровности на поверхности; судя по длине те-

Характеристики ядерных ультрафильтров

№ пп	Материал фильтра и его толщина на	Средняя плотность пор, ρ , см ⁻²	Время травления в 0,1н NaOH, t, мин.	Ожидаемое значение $d_{эф}$, Å	Удельная производительность по дистиллированной воде χ при $\Delta P = 0,05$ МПа мл/сек.см ²	Гидродинамический диаметр пор, d_r , Å	Давление прорыва, P_{XX} , МПа
1.	хостафан 4,7 мкм	$2,1 \cdot 10^9$	35	150	$5 \cdot 10^{-6}$	100	1,4xxx
2.	хостафан, 4,7 мкм	$2,1 \cdot 10^9$	108	300	$6,5 \cdot 10^{-4}$	330	0,7xxx
3.	хостафан 4,7 мкм	$2,1 \cdot 10^9$	174	520	$8,5 \cdot 10^{-3}$	620	0,5xxx
4.	лавсан, 10,5 мкм	$2,5 \cdot 10^9$	65	200	$1 \cdot 10^{-5}$	140	1,5
5.	лавсан 10,5 мкм	$2,5 \cdot 10^9$	113	320	$2 \cdot 10^{-4}$	270	0,95
6.	лавсан 10,5 мкм	$3,1 \cdot 10^9$	174	520	$4 \cdot 10^{-3}$	570	0,8

x) При температуре 190С.

xx) В качестве смачивающей жидкости использовался этанол.

xxx) При испытании велика деформация образцов.

рис.3. Электронная микрофотография золото-углеродной реплики с поверхности лавсанового ультрафильтра / $d_{эф} = 320 \text{Å}$ /. Золото напылялось под углом 15° к поверхности; углерод напылялся перпендикулярно к поверхности.

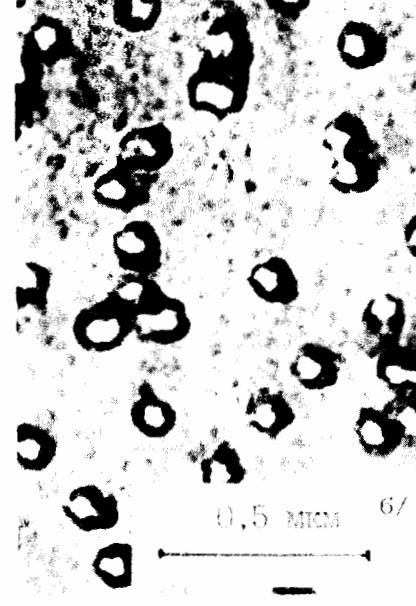
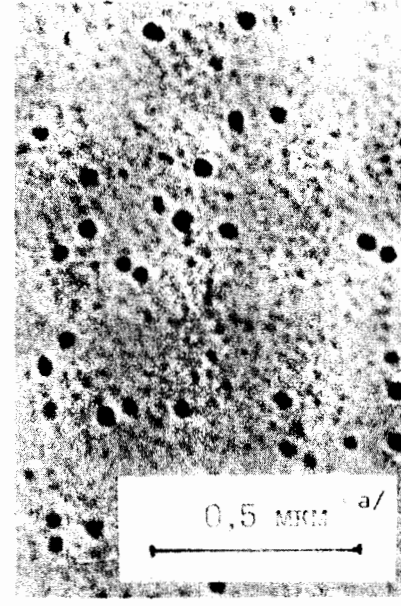
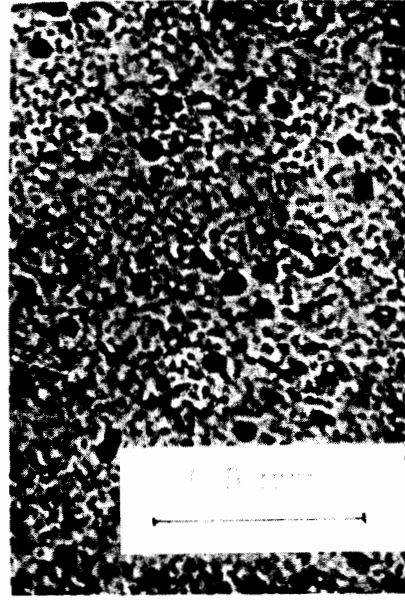


Рис.2. Электронные микрофотографии угольных реплик с поверхности ядерных ультрафильтров: /а/ $d_{эф} = 150 \text{Å}$, хостафан; /б/ $d_{эф} = 520 \text{Å}$, лавсан.

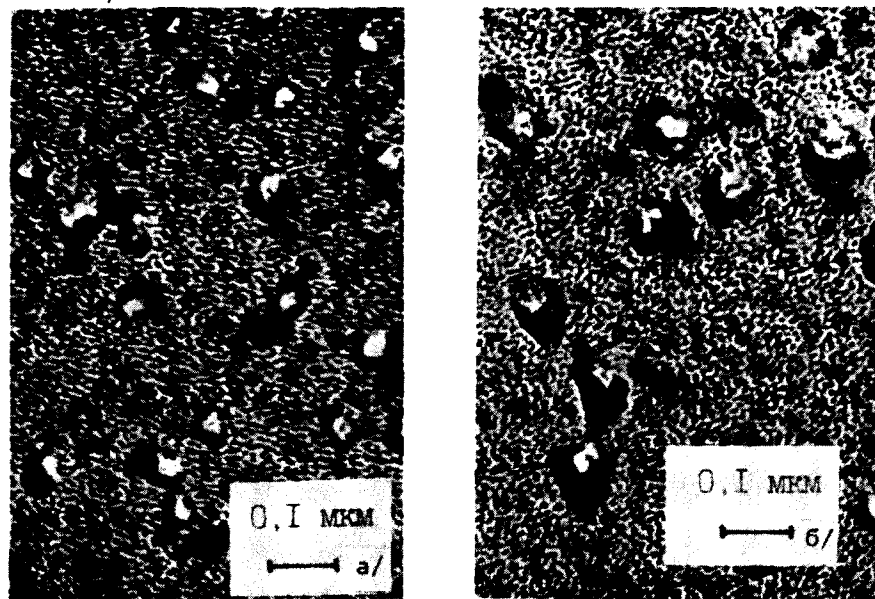
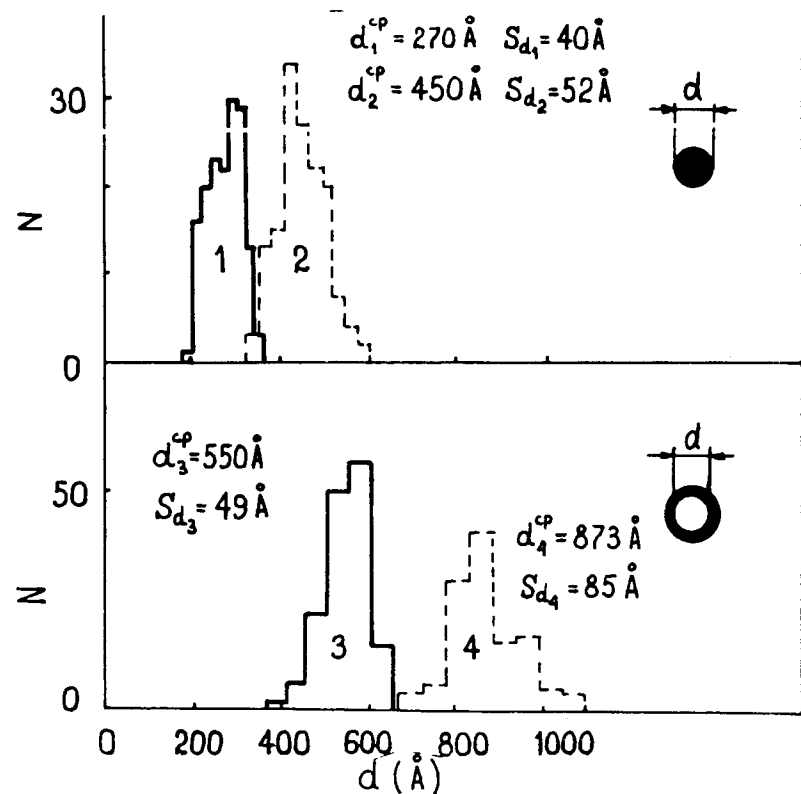


Рис.4. Электронные микрофотографии золото-углеродных реплик с поверхности ультрафильтров из хостафана с $d_{эф.}$, равным 300 Å /а/ и 520 Å /б/. Напыление производилось перпендикулярно к поверхности.

ней, характерный размер шероховатостей соответствует размерам кристаллитов. Микроструктура поверхности травленного ПЭТФ со средним размером углублений около 100 Å обнаруживается также методом ртутной порометрии^{/13/}.

Средний размер пор, по данным электронной микроскопии, не находится в точном согласии с кондуктометрическими измерениями. Одной из причин этого расхождения может быть погрешность, связанная с ненулевой толщиной реплики. Второй возможной причиной является воронкообразная форма входного отверстия поры. Темные ореолы вокруг отверстий в угольной реплике на рис.26 являются, по-видимому, свидетельством такой конфигурации; анализ изображения на рис.26 показывает, что средний диаметр сквозных отверстий в реплике с точностью 10% соответствует эффективному "кондуктометрическому" диаметру $d_{эф.}$, в то время как средний диаметр темных ореолов вокруг пор намного превосходит значение $d_{эф.}$ /см. гистограмму 3 на рис.5/.



б/ Удельная производительность по дистиллированной воде

Данные об удельной производительности изготовленных ультрафильтров приведены в таблице. Измерения проводились не менее чем с тремя образцами каждого номинала. Свежая дистиллированная вода непосредственно перед контактом с исследуемым образцом дополнительно очищалась пропусканием через ядерный фильтр с диаметром пор 300 Å. Полученные результаты показывают, что течение жидкости через фильтры с диаметрами пор 300-500 Å происходит в соответствии с законом Пуазейля. Наблюдается четкая количественная связь между структурными характеристиками фильтра и скоростью течения воды через фильтр. В случае меньших диаметров пор /150 Å и 200 Å/ расход воды оказывается ниже, чем можно ожидать исходя из числа пор и их геометрических размеров. По-видимому, в этой области становится значительным влияние поверхностных эффектов^{/13/}. Вследствие более высокой плотности пор в исследованных образцах их удельная производительность в 2-8 раз превышает

Рис.5. Распределение диаметров пор d в лавсановых ультрафильтрах с $d_{эф.}$, равным 200 Å /1/, 330 Å /2/, 520 Å /3/ и 800 Å /4/. На рисунке показаны два различных способа анализа изображения.

удельную производительность соответствующих поликарбонатных фильтров N005 и N003 типа "Nuclepore" /14,15/. Вместе с тем эта характеристика может быть еще улучшена за счет увеличения плотности пор и уменьшения толщины пленки.

Авторы считают своим долгом выразить глубокую благодарность академику Г.Н.Флерову за постоянное внимание к работе. Авторы благодарны также Н.Ф.Каржавиной за помощь в измерениях удельной производительности и А.Ю.Дидыку - за облуживание пленок ионами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Price P.V., Walker R.M. J. Appl. Phys., 1962, vol. 33, p. 3407.
2. Флеров Г.Н., Барашенков В.С. УФН, 1974, 114, с. 351.
3. Bean C.P., Doyle M.V., Entine G. J. Appl. Phys., 1970, 41, p. 1454.
4. Quinn J.A. et al. Biophys. J., 1972, 12, p. 990.
5. Beck R.E., Shultz L.S. Biochim. Biophys. Acta, 1972, 255, p. 273.
6. Мчедлишвили Б.В. и др. Коллоидный журнал, 1978, 1, с. 59.
7. Брызгалов Л.И. и др. В сб. Производство, свойства и применение пластмасс и изделий из них. НИИТЭХИМ, М., 1977, с. 152.
8. Crawford W.T. et al. Nature, 1968, 220, p. 1313.
9. Апель П.Ю. ОИЯИ, 18-81-657, Дубна, 1981; Nucl. Tracks, 1982, 6, p. 115.
10. Iretyakova et al. In: Proc. 10th Conf. on SSNTD's, Lyon, 1979; Suppl. 2, Nucl. Tracks, pp. 283-289. Pergamon Press, Oxford.
11. Апель П.Ю., Третьякова С.П. ПТЭ, 1980, № 3, с. 58.
12. Hindelch A.M., Johnson D.J. Polymer, 1978, 19, p. 27.
13. Мчедлишвили Б.В., Коликов В.М. В кн.: IV Совещание по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. ОИЯИ, P18-82-117, Дубна, 1982, с. 138.
14. Дубяга В.П. и др. Полимерные мембраны. Химия, М., 1981, с. 222.
15. Catalog Lab 50. Nuclepore Corporation, Pleasanton, 1980, p. 26.

Рукопись поступила в издательский отдел
20 июля 1983 года.

Апель П.Ю. и др.
Ядерные ультрафильтры

18-83-468

Исследован процесс травления микропор диаметром 0 - 1000 Å в облученных ионами ксенона полиэтилентерефталатных пленках толщиной 5 и 10 мкм. Показано, что в разбавленных растворах щелочи при температуре 80°C скорость травления вдоль треков ксенона на три-четыре порядка превышает скорость травления исходного полимера. Обнаружено, что радиальная скорость увеличения пор в растворе щелочи низкой концентрации меняется с радиусом r по закону $dr/dt \sim \exp(-const/r)$. Путем химической обработки облученных пленок с плотностью треков $(2 - 3) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ получены ультрафильтры с диаметрами пор от 150 Å до 800 Å. Проведено электронно-микроскопическое исследование их структуры. Наибольшую дисперсию диаметров / ~ 15% / имеют фильтры с наименьшими порами, что связано с влиянием мелкокристаллической структуры ПЭТФ. Проведены измерения удельной производительности ультрафильтров по дистиллированной воде.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1983

Apel P.Yu. et al.
Nuclear Ultrafilters

Etching of micropores with diameters from 0 up to 1000 Å in polyethyleneterephthalate films 5 μm and 10 μm thick irradiated by xenon ions was investigated. It is shown that the xenon track etching rate is by 3-4 orders of magnitude higher than the bulk etching rate in dilute alkali solutions at 80°C. It has been revealed that the radial etching rate in alkali solution of low concentration increases with increasing radius r as $dr/dt \sim \exp(-const/r)$. Ultrafilters with the pore diameters from 150 up to 800 Å were made by chemical treatment of the films with the $(2-3) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ track densities. The investigation of their structure was performed using an electron microscope. The ultrafilters with the smallest pores are characterized by the greatest diameter dispersion (about 15%). This is caused by the effect of polycrystalline structure of PET. Specific through-put of distilled water for samples of different ultrafilters was measured.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1983

Перевод О.С. Виноградовой