

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

18-85-801

Овчинников В.В., Кузнецов В.И., Породнов Б.Т.*,
Селезнев В.Д.*, Ханякин А.С.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВКЛАДА
ПОВЕРХНОСТНОЙ ДИФФУЗИИ ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ
ЭФФЕКТИВНОГО ДИАМЕТРА ПОР
ЯДЕРНЫХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН
ГАЗОДИНАМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Направлено в "Коллоидный журнал"

* Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова
/Свердловск/

1985

Введение

Ядерные ультрафильтры получают на ускорителях заряженных частиц бомбардировкой тонких полимерных пленок тяжелыми ионами (Xe, Ar) с последующей химической обработкой^{/1,2/}. Они выгодно отличаются от других типов мембран правильной цилиндрической формой пор, однородностью структуры и весьма малой ($\leq 15\%$) дисперсией размеров пор.

Существующие методы контроля основных характеристик подобных фильтрационных материалов, в частности, определение эффективного диаметра пор, большей частью пригодны лишь для измерения диаметров $d > 10$ нм^{/3/}. Здесь можно выделить наиболее распространенные методы - ртутная порометрия^{/4,5/}, различные вариации проточной порометрии^{/5,7,8/} и развиваемый в последнее время метод электрического пробоя^{/6/}.

В отдельную группу следует отнести методы, позволяющие контролировать ультрафильтрационные мембраны, т.е. мембраны с 1 нм $\leq d < 30$ нм. Это электронная микроскопия^{/4,7/}, кондуктометрия^{/9,10/} и "ультрафильтрация"^{/3/}. Однако как электронная микроскопия, так и "ультрафильтрация" являются довольно трудоемкими, длительными по времени измерений методами, не пригодными для контроля мембран, например, при массовом их производстве. Кондуктометрический контроль применяется в процессе химического протравливания пор ядерных мембран^{/2/}. Но основная проблема заключается в том, чтобы достаточно точно и по возможности экспрессно измерять эффективный диаметр пор ядерных ультрафильтрационных мембран после их сушки.

В этой связи несомненный интерес представляют методы газодинамического контроля^{/7,11-13/}. Отсутствие экспериментальных данных о поверхностно-диффузионных свойствах инертных газов на поверхности полиэтилентерефталата (ПЭТФ) (основного материала пленки ядерного фильтра)^{/14/} не позволяет установить пределы применимости газодинамического метода контроля. Поэтому представляет интерес экспериментальное исследование проницаемости ряда инертных газов через ядерные мембраны как функция диаметра пор.

Газодинамический метод контроля геометрии прямых пор

Известно, что характер движения газа в прямом цилиндрическом капилляре (модальное представление ядерной мембраны) определяется параметром Кнудсена ($K_n = \lambda/d$, где λ - средняя длина свободного пробега газовых молекул). В зависимости от K_n различают три характерные области течения газа: кнудсеновскую ($K_n \gg 1$), переходную ($K_n \approx 1$) и молекулярную ($K_n \ll 1$). Для вычисления расхода во всех трех режимах течения газа удобно пользоваться полуэмпирической

формулой Кнудсена

$$Q = Q_k + \epsilon Q_m, \quad (1)$$

где Q_k, Q_m - кнудсеновский и молекулярный расходы газа; ϵ - коэффициент, учитывающий среднее давление в канале.

Однако для ультрафильтрационных мембран нормальному давлению газа $\sim 10^5$ Па соответствует $K_n \gg 10$, т.е. второй член уравнения (1) становится величиной достаточно малой, что позволяет в дальнейшем учитывать лишь кнудсеновское слагаемое - Q_k .

С уменьшением диаметра пор мембраны возрастает доля поверхностного потока адсорбированных молекул в суммарном расходе газа, что можно выразить следующим образом:

$$\dot{n}_z = \dot{n}_n + \dot{n}_k, \quad (2)$$

где \dot{n}_n, \dot{n}_k - поверхностный и кнудсеновский потоки молекул газа в одиночной поре.

Тогда число частиц, проходящих в единицу времени через поперечное сечение одного канала мембраны, можно определить как^{/15/}

$$\dot{n}_z = -2n\pi \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{2}{3} \left(\frac{2}{\pi m kT} \right)^{1/2} \frac{A}{\pi} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (3)$$

где c - концентрация молекул газа на поверхности; p - давление; A - площадь поперечного сечения канала; π - периметр поперечного сечения канала; m - масса газовой молекулы; $2n$ - коэффициент поверхностной диффузии; x - осевая координата.

После несложных преобразований уравнения (3) с учетом баланса числа адсорбирующихся и десорбирующихся молекул, т.е. зависимости

$$c = \frac{p \tau_n}{(2\pi m kT)^{1/2}} \quad (4)$$

(здесь τ_n - среднее время "оседлой жизни" адсорбирующихся молекул), получим для объемного кнудсеновского расхода газа выражение

$$Q_{kz} = \pi d N \left\{ K \frac{d}{2} + \frac{2D_n \tau_n}{\epsilon} \right\} \frac{\sqrt{t}}{\delta} \cdot \frac{\Delta p}{p}, \quad (5)$$

где N - число пор ядерной мембраны; d и ϵ - диаметр и длина канала мембраны; \sqrt{t} - средняя тепловая скорость газовых молекул; $\Delta p, p$ - перепад давлений и среднее давление газа в мембране.

Заметим, что уравнение (3) удовлетворяет только очень длинным каналам ($\epsilon/d \gg 1000$), для которых коэффициент, входящий в формулу Кнудсена (5) и определяющий вероятность прохождения канала молекулами газа от его входного отверстия до выходного - коэффициент Клаузинга (K)^{/16/}, равен $\frac{4}{3} \frac{d}{\epsilon}$. Для описания мембран с более короткими каналами следует использовать новую аппроксимацию коэффициентов Клаузинга. Так, Кеннирд показал, что значения, вычисляемые

по следующему эмпирическому соотношению, хорошо согласуется со значениями, вычисленными Клаузингом для $\frac{L}{d} > 1,50$ /17/:

$$K = \frac{1 + 0,8 \frac{L}{d}}{1 + 1,9 \frac{L}{d} + 0,6 \left(\frac{L}{d}\right)^2} \quad (6)$$

Таким образом, подстановкой (6) в (5) можно получить выражение, описывающее течение газа в ядерных ультрафильтрационных мембранах различной толщины с учетом вклада поверхностной диффузии. Однако расчеты газовых потоков по (5) можно провести только при условии, что D_n и τ_n заранее известны. Поскольку последнее не всегда выполнимо, то значительный практический интерес представляет определение D_n и τ_n непосредственно в процессе измерения газодинамического диаметра пор на мембранах известной геометрии.

Методика проведения эксперимента

Измерения газодинамического диаметра пор были выполнены на экспериментальной установке, принципиальная схема которой изображена на рис.1.

Рабочий газ, находящийся в баллоне 4 через вентиль 3 подавался в камеру напуска 2 по одну сторону патрона с мембраной 5 до давления, равного 1 ат и регистрируемого с точностью $\pm 0,5\%$ мановакуумметром 1. По другую сторону мембраны в накопительном объеме 7 с помощью вакуумной системы II, при открытом байпасном клапане 8, создавался вакуум не хуже 10^{-5} - 10^{-6} Тор. Величина объемного расхода газа в процессе измерений находилась манометрическим методом определения проницаемости ("метод накопления"), предложенным еще Дайнесом, согласно выражению

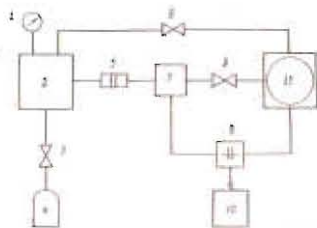
$$Q_{K_3} = \left(\frac{\partial P}{\partial t}\right) \frac{V}{P} \quad (7)$$

где $\frac{\partial P}{\partial t}$ - скорость роста давления в камере 7; V - величина объема камеры 7.

Непосредственно перед началом измерений перекрывался клапан 8, и рост давления в накопительном объеме 7 измерялся емкостным дифференциальным микроманометром 9, чувствительностью не хуже 10^{-4} Па на один

Рис.1. Принципиальная схема установки газодинамического контроля.

1 - мановакуумметр; 2 - камера напуска; 3,6 - вентили; 4 - баллон с рабочим газом; 5 - патрон с мембраной; 7 - накопительный объем; 8 - байпасный клапан; 9 - емкостной дифференциальный микроманометр; 10 - блок обработки данных; II - вакуумная система.



герц регистрируемой частоты /18/, имеющего цифровой выход на блок обработки данных 10 (функциональная схема и принцип действия которого изложены в работе /19/).

С учетом сложности точного определения объема V , в который также входят объемы соединительных трубок клапана 8, микроманометра 9 и патрона мембраны 5, методика предварительно была прокалибрована на круглом стеклянном капилляре длиной $L = (6,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ м и внутренним диаметром $\mathcal{R} = (1,00 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$ м. В результате этого окончательная рабочая формула определения эффективного диаметра пор стала иметь следующий вид:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)' P Q_{K_3}(\mathcal{R}, L) - \left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)' P Q_{K_3}(d, e) = 0 \quad (8)$$

(здесь индексом "/" обозначены параметры, относящиеся к капилляру).

В измерениях были использованы ядерные ультрафильтрационные мембраны, изготовленные на циклотроне У-300 ЛЯР (Дубна).

Промышленная ПЭТФ-пленка толщиной 10 мкм и средней плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$ бомбардировалась моноэнергетическим пучком частиц ^{129}Xe с энергией $\sim 1 \text{ МэВ/нуклон}$. Во избежание получения конусных каналов деструктурированная пленка непосредственно перед процессом химической обработки в растворе NaOH sensibilizировалась ультрафиолетовым светом длиной волны 300-400 нм. Контроль диаметра пор в процессе травления осуществлялся кондуктометрическим способом. Образцы с $d < 15 \text{ нм}$ в целях предотвращения "залечивания" пор под действием сил капиллярной контракции /20/ высушивались лиофильным методом.

Основные характеристики полученных ядерных мембран сведены в таблицу 1. Средняя плотность пор, определенная по электронным микрофотографиям реплик с поверхности ядерных мембран, согласуется в пределах 5% с величиной флленса ионов.

Результаты опытов и обсуждения

Изучение вклада поверхностной диффузии проводилось на различных по сорбционным способностям газах - He, N_2 , K_2 и Xe с чистотой каждого из них не хуже 99,99%. Перепад давлений во всех случаях был равен 1 ат. Экспериментальные точки обрабатывались методом наименьших квадратов (МНК) в соответствии с уравнением (8) непосредственно после эксперимента с помощью микро-ЭВМ /19/, систематическая ошибка измерений при этом не превышала 1-2%.

На рис.2 представлены экспериментальные данные отношения газодинамического диаметра пор к кондуктометрическому d_r/d_k . Пунктирной линией обозначена максимально возможная случайная ошибка эксперимента $\pm 10\%$.

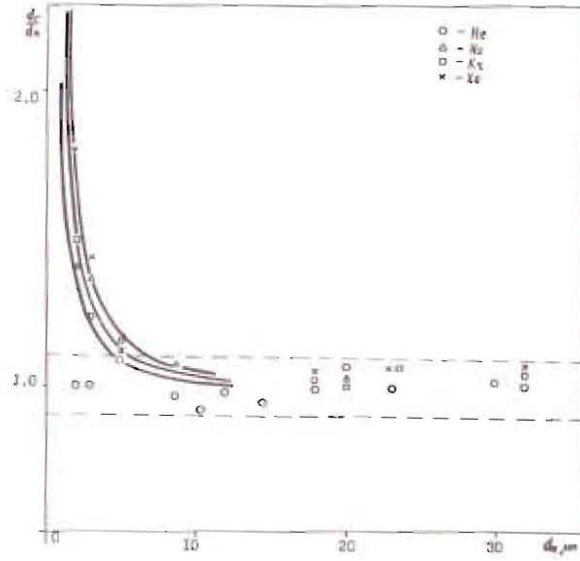


Рис. 2. Зависимость отношения газодинамического диаметра пор к кондуктометрическому d_g/d_k как функции d_k . Аппроксимационные кривые относятся, по мере увеличения d_k , соответственно к N_2 , Kr и Xe .

Видно, что поверхностный поток становится заметным для N_2, Kr , и Xe при $d_k \leq 5$ нм, и дальнейшее снижение диаметра пор вызывает его значительный рост. Следовательно, для этих газов диаметр пор 5 нм можно считать границей применимости газодинамического метода. В то же время He , по всей видимости, не образует заметного поверхностного течения вплоть до 2 нм. В дальнейшем для определения поверхностно-диффузионных параметров системы газ-ПЭИ в диапазоне диаметров пор менее 5 нм рассмотрим только N_2, Kr и Xe .

В таблице 2 представлены экспериментальные значения параметров указанных газов. В качестве приведенного расхода ω здесь рассматривается отношение экспериментального расхода газа $Q_{кз}$ к теоретическому - кнудсеновскому Q_k (без учета поверхностного потока). Кроме этого, ω , с другой стороны, представимо как $(\frac{d_g}{d_k})^3$.

После несложных преобразований из уравнения (5) можно выделить приведенный расход ω и неизвестный параметр $D_n \cdot \tau_n$:

$$D_n \tau_n = \frac{d_k^2}{3} (\omega - 1). \quad (9)$$

Таблица 1

Геометрические характеристики мембран

d_k , нм	2	3	5	6,5	10,5 ^ж	12 ^ж	14,5 ^ж	18	20	23	30 ^ж	32
Фактор порозности, см^{-2}	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^8$
Порозность, $\frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	0,001	0,002	0,006	0,017	0,026	0,034	0,049	0,076	0,63	0,12	1,4	0,24

^ж - измерались только на He

Таблица 2

Результаты газодинамических измерений

Газ	N_2			Kr			Xe		
d_k , нм	2	3	5	2	3	5	2	3	5
$\frac{d_g}{d_k}$	1,40	1,25	1,04	1,50	1,23	1,16	1,80	1,44	1,12
$\omega - 1$	1,74	0,96	0,12	2,37	0,86	0,56	4,83	1,98	0,41
$D_n \cdot \tau_n \cdot 10^{15}$, м^2	2,07			3,47			5,25		
$\frac{K_{кз}}{K_k}$, моль	-			3,4			6,9(7,9)		

Отсюда можно оценить для каждого газа среднее значение $D_0 \tau_0$ (см. таблицу 2).

Исходя из определения коэффициента поверхностей диффузии, уравнение (9) легко переписать в виде

$$\omega - 1 = 3 \frac{\delta^2}{d^2} \frac{\tau_0}{\tau} \quad (10)$$

Где δ - расстояние между ближайшими участками адсорбции молекул;
 τ - среднее время скачка адсорбируемой молекулы из одного равновесного состояния в другое.

Энергетическая запись выражения (10) будет выглядеть следующим образом:

$$\omega - 1 = 3 \frac{\delta^2}{d^2} e^{\frac{\epsilon - E}{kT}} \quad (11)$$

где ϵ - теплота адсорбции молекул газа; E - величина потенциального барьера поверхностной диффузии. При изменении диаметра пор правую часть уравнения (11) можно считать функцией только d , тогда как все остальные параметры, в пределах определенной системы газ-твердое тело, можно считать неизменными. Следовательно, по наклону линейной зависимости $\omega - 1 = f(d^{-2})$ легко определить неизвестные характеристики системы.

Рис. 3 представляет экспериментальные точки и соответствующие им прямые, полученные обработкой МНК эксперимента для N_2 , K_2 и He .

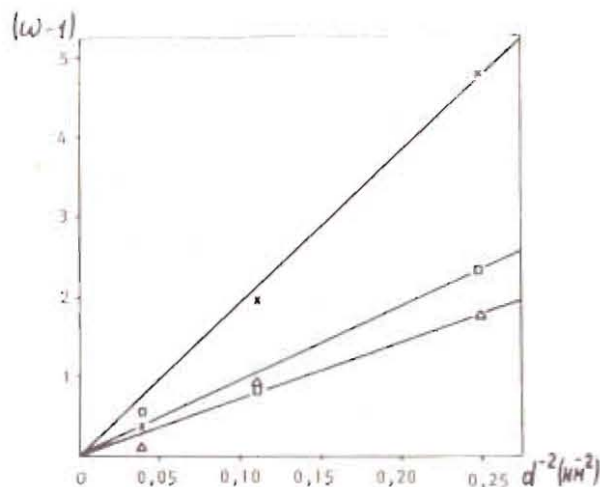


Рис. 3. Зависимость приведенного расхода газа как функция квадрата обратного кондуктометрического диаметра.

По наклону полученных зависимостей легко оценить величину потенциального барьера E , задаваясь определенной величиной теплоты адсорбции газа к поверхности - ϵ . Значение параметра δ было выбрано равным 1 нм, что следует из данных, полученных на основе кристаллографического анализа кристаллического ПЭТФ (размеры элементарной ячейки)^{/21/}. Энергия адсорбции, в силу ее большей зависимости от рода газа, чем от рода поверхности, выбиралась равной 4 ккал/моль для K_2 и 8(9) ккал/моль для He ^{/22/}. Исходя из этого были получены значения для E , близкие по величине к теплоте адсорбции (см. таблицу 2) и значительно превышающие (почти в 10 раз) данные по A_0 при его движении по плоскости [100] хлорида калия^{/23/}. По-видимому, это можно объяснить аморфно-кристаллической природой используемой ПЭТФ-пленки (степень кристалличности > 80%). Наличие аморфных областей приводит к образованию на поверхности пор мембраны в процессе травления микрошероховатостей, увеличивающих значение энергетического барьера поверхностной диффузии E по сравнению со скольжением только по граням кристалла. Таким образом, как показали газодинамические исследования, вклад поверхностного потока в суммарный расход газа становится существенным для N_2 , K_2 и He , начиная с диаметров пор ~ 5 нм. Для He наличие поверхностного потока не наблюдается вплоть до 2 нм. Следовательно, газодинамический метод контроля ядерных ультрафильтрационных мембран можно рекомендовать для определения диаметров пор ≥ 2 нм (He).

Авторы считают своим долгом выразить глубокую благодарность академику Г.Н.Флерову за постоянное внимание к работе. Авторы признательны также П.Ю.Апелю за помощь в измерениях кондуктометрического диаметра пор и ряд критических замечаний.

Л и т е р а т у р а

1. Флеров Г.Н. Вестник АН СССР, 1984, № 4, с.35.
2. Apel P.Yu. Nucl.Tracks, 1982, № 6, p.115.
3. Kamide K., Manabe S. In: Ultrafiltration membranes and application. Plenum Press, N.Y., 1980, p.173.
4. Liabastre A.A., Orr C. J.Coll.Int.Sci., 1978, № 64, p.1.
5. Kamide K., Manabe S., Matsui T. Kobunshi Ronbunshu, 1977, № 34, p.299.
6. Lfick H.B., Hobeing A. Nucl.Instrum.and Methods, 1982, v.192, p.545.
7. Komaki Y. Nucl.Tracks, 1979, № 3, p.33.

8. Агрест М.М., Рейфман Л.С., Соболев В.Д., Цыганков А.М., Чураев Н.В. Приборы для научных исследований и автоматизации эксперимента, 1982, № 1, с.46.
9. Somogyi G., Almasi Gy. Proc. 10-th Int. Conf. on SSNTD's, Lyon, 1979, p.277.
10. Апель П.Ю., Третьякова С.П. ПТЭ, 1980, № 3, с.58.
11. Звара И., Гвоздев Б.А., Зварова Т.С. А.с. СССР № 741036 от 08.07.77. ОИ, 1980, № 22, с.207.
12. Овчинников В.В., Кузнецов В.И. А.с. СССР № 1030701 от 29.06.81. ОИ, 1983, № 27, с.169.
13. Кузнецов В.И., Овчинников В.В., Селезнев В.Д., Акиншин В.Д. ИИЖ, 1983, т.45, № 2, с.332.
14. Shindo Y., Nakita T., Yoshitome H. J.Chem.Eng.Jap., 1983, v.16, p.120.
15. Seary G.W. J.Chem.Phys., 1954, v.22, p.1252.
16. Саксаганский Г.Л. Молекулярные потоки в сложных вакуумных структурах. М.: Атомиздат, 1980, с.27.
17. Дешман С. Научные основы вакуумной техники. М.: Инлит, 1950, с.82.
18. Борисов С.Ф., Калинин Б.А., Породнов Б.Т., Суетин П.Е. ПТЭ, 1972, № 4, с.209.
19. Овчинников В.В., Селезнев В.Д., Кузнецов В.И. Сообщение ОИЯИ, 18-84-691, Дубна, 1984.
20. Апель П.Ю., Кузнецов В.И., Овчинников В.В. ОИЯИ, 18-85-367, Дубна, 1985.
21. Fakirov S., Fisher E.W., Schmidt C.F. Macromol.Chem., 1975, v.176, p.2459.
22. Гудман Ф., Вахман Г. Динамика рассеяния газа поверхностью. М.: Мир, 1980, с.354.
23. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970, с.23.

Рукопись поступила в издательский отдел
11 ноября 1985 года.

Овчинников В.В. и др.

18-85-801

Исследование вклада поверхностной диффузии при измерениях эффективного диаметра пор ядерных ультрафильтрационных мембран газодинамическим способом

На основе метода газодинамического контроля ядерных ультрафильтрационных мембран экспериментально на газах He, N₂, Kr и Xe исследован вклад в суммарный расход поверхностного потока газа. Для каждого газа определены характеристические параметры поверхностной диффузии и построены аппроксимационные зависимости, на основе которых выбрана граница применимости метода.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод О.С. Виноградовой

Ovchinnikov V.V. et al.

18-85-801

Investigation of the Addition of Surface Diffusion to Effective Pore Diameter Measurements in Nuclear Ultrafiltration Membranes by the Gas-Dynamical Method

On the basis of the gas-dynamical method of the control of nuclear ultrafiltration membranes, by experiment on He, N₂, Kr and Xe gases the addition of surface flow into the general flow rate is studied. For each gas the characteristic parameters of surface diffusion are evaluated and approximation dependences are drawn. On this basis the limit of applicability of the method is chosen.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985