

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

А 654

18-88-266

Г.Андраши, Т.И.Мамонова

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ
ЯДЕРНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПЭТФ

Направлено в "Коллоидный журнал"

1988

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в таких отраслях промышленности, как биотехнология, микроэлектроника, производство фармацевтических препаратов и пищевых продуктов, все большее применение находит мембранная технология. К мембранам предъявляют широкий набор требований, регламентирующих не только размеры пор, но и химические, механические и другие свойства. Для решения целого ряда задач уже используют ядерные фильтры. Их изготавливают в процессе облучения пленок тяжелыми ионами и последующего химического травления. С помощью этой технологии удается получать сквозные цилиндрические поры одинакового диаметра. Размер пор можно менять в широком диапазоне, выбирая различные условия травления. Фильтры, изготовленные на основе полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) пленки, обладают высокой механической прочностью и химической стойкостью.

Сейчас в основном изготавливают ядерные фильтры с диаметрами каналов от 0,05 до 10 мкм. Однако существует ряд областей, таких как ультрафильтрация, диализ, обратный осмос, требующих применения фильтров с порами меньшего диаметра. Для разработки методов получения пор размером менее 0,05 мкм требуется как детальное исследование процессов, происходящих на начальной стадии травления треков, и свойств образующихся пор, так и развитие эффективных методов контроля размеров пор.

Многими авторами ^{1-3/} был использован метод измерения электрической проводимости в процессе травления треков тяжелых ионов в диэлектриках. Измеряя электрическое сопротивление R как функцию времени травления t , рассчитывали радиус пор r по уравнению

$$r_{(t)} = \sqrt{\frac{1}{R_{(t)} \cdot \kappa} \cdot \frac{d}{NS\pi}} \quad (1)$$

где κ - удельная электрическая проводимость исходного раствора, d - толщина пленки, N - плотность треков, S - площадь образца, находили скорость радиального роста пор. Такой подход предполагал отсутствие разницы в удельной электрической проводимости в поре и вне нее. Однако, как следует из меха-

низма щелочного гидролиза ПЭФ^{4/}, на поверхности полимера в процессе травления образуются карбоксильные группы, которые способны диссоциировать. В результате диссоциации стенки пор приобретают отрицательный заряд.

В настоящей работе ставилась цель, во-первых, исследовать влияние поверхностного заряда в порах ядерных фильтров на результаты кондуктометрических экспериментов и, во-вторых, найти условия, при которых это влияние можно свести к минимуму. Процессы в заряженных порах описываются моделью двойного электрического слоя (STERN, GOUY, SHAPMAN, GRAHAM)^{5/}, однако эта модель справедлива только для каналов радиусом более 25 нм. В порах меньших размеров двойной электрический слой не образуется полностью, что учтено в модели, разработанной в^{6,7/} (SCHMID). В этом случае полагают, что неподвижные заряды распределены не по поверхности стенок пор, а по объему раствора, заполняющего пору. Их концентрацию можно найти, формально относя число зарядов к объему порогового пространства. Наличие неподвижных зарядов в порах приводит к повышению концентрации противоионов (подвижных ионов с зарядом противоположного знака). Соответствующее увеличение удельной электрической проводимости может быть найдено при помощи соотношения^{8/}:

$$\kappa_1 / \kappa = \sqrt{1 + (C_x / 2C_0)^2}, \quad (2)$$

где κ_1 и κ - удельная электрическая проводимость раствора в поре и вне нее, C_0 - концентрация рабочего раствора (см. рис. 1).

В соответствии с (2) изменяется вид уравнения (1):

$$r(t) = \sqrt{1/R(t)} \cdot \kappa_1 \cdot d / NS\pi. \quad (3)$$

Поскольку κ_1 невозможно определить, не зная радиуса пор, необходимо найти такие условия, при которых κ и κ_1 близки по величине (или одинаковы). Из теоретических представлений очевидно, что, во-первых, концентрация рабочего раствора должна

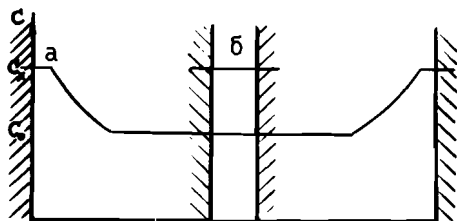


Рис. 1. Концентрация ионов в порах - C , концентрация исходного раствора - C_0 , концентрация неподвижных ионов - C_x , а - радиус пор > 25 нм, б - радиус пор < 25 нм.

быть выше, чем концентрация неподвижных ионов. Во-вторых, следует учесть, что диссоциация COOH-групп происходит лишь в щелочных и нейтральных средах. Поэтому в настоящей работе измерения "истинного" радиуса пор r приводили кондуктометрическим методом в 1N растворе KCl при pH=2. Все значения радиусов, найденные на основе измерений в других растворах и обозначаемые далее как r' , являются формально вычисленными.

Если исследуемая пористая система характеризуется некоторым распределением пор по размерам, то это вносит известную неопределенность в измерения κ_1 . Чем больше разброс пор по размерам, тем больше ошибка в определении κ_1 . Подобным же образом влияет на правильность результатов изменение диаметра по длине каналов. Поэтому идеальной системой является мембрана с одной цилиндрической порой. Однако применение одиночных "ядерных" пор делает эксперимент более трудоемким и требует проведения измерений на постоянном токе, что, вообще говоря, нежелательно при работе с растворами электролитов. Измерения сопротивления массива трек (10^5 - 10^6 трек в образце), проводимые на переменном токе, проще и точнее. В настоящей работе были использованы оба указанных варианта проведения эксперимента.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Образцы с одиночными порами

Для получения одиночных пор проводили облучение ПЭФ-пленок толщиной $(5,7 \pm 0,05)$ мкм осколками деления ^{252}Cf таким образом, чтобы в каждом образце был только один трек. Далее проводили сенсбилизацию ультрафиолетовым светом, что обеспечивало получение цилиндрических пор при последующем травлении^{12/}.

Измерение электрической проводимости образцов в процессе травления проводили при постоянном напряжении, так как сопротивление пленки с единичной порой радиусом 1-25 нм составляет 10^{11} - 10^9 Ом^{8/}.

Измерительная ячейка состояла из двух термостатируемых полужеек с установленными в них платиновыми электродами.

Облученные пленки при помощи герметика наклеивали на рамки из ПЭФ-пленки толщиной 100 мкм, что предохраняло образцы от деформации при контакте с уплотнительными резиновыми кольцами. В качестве травителя во всех экспериментах использовали $(1 \pm 0,05)$ M раствор K_2CO_3 при $80^\circ \text{C} \pm 0,05^\circ \text{C}$. После остановки травления исследования каждого образца продолжались в растворе KCl различной концентрации ($1 \pm 0,02$, $0,1 \pm 0,002$, $0,01 \pm 0,0002$ N). Величину pH растворов KCl меняли при помощи до-

бавок HCl и NaOH. Образцы термостатировались в той же ячейке, где проводилось травление, но при температуре 25°C. Эксперименты проводились таким образом, что образцы после травления всегда находились в растворах, чтобы исключить контракцию пор^{/9/}.

2.2. Образцы с массивом пор

Исходным материалом служила ПЭТФ-пленка толщиной 10 мкм, облученная на циклотроне У-300 ЛЯР ОИЯИ ионами ¹³²Xe с энергией 0,92 МэВ/нуклон. Плотность треков составляла $3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Измерения электрической проводимости проводили в той же ячейке, которая описана в разделе 2.1. Образцы имели площадь $0,75 \text{ см}^2$. Так как сопротивление таких образцов лежит в килоомной области, то соответствующие измерения проводили при переменном токе.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Одиночные поры

При травлении получены кривые $r(t)$, которые по своей форме хорошо согласуются с данными предыдущих работ^{/1-3/}. Для отдельных образцов они количественно различаются, что связано с различиями в массах и энергиях частиц, оставивших треки. На рис.2 представлено несколько полученных кривых.

Остановив травление при определенном значении радиуса поры, исследовали влияние pH на величину проводимости. Было установлено, что в области pH = 3-6 происходит резкое изменение проводимости раствора в поре (рис.3). Очевидно, что это обусловлено процессом диссоциации COOH-групп, поскольку величина pK_s карбоксильных групп в ПЭТФ составляет $3,6-3,7^{/10/}$ (K_s - константа диссоциации). Необходимо заметить, что степень изменения проводимости зависит от концентрации раствора и что в области pH > 5 кривая не выходит на плато. С повышением pH продолжается рост удельной проводимости в поре, особенно заметный в случае 0,01н KCl. Описанные в литературе результаты измерения дзета-потенциала свидетельствуют о том, что на поверхности необработанной ПЭТФ-пленки происходит преимущественная адсорбция гидроксильных ионов^{/10,11/}. Лишь после химического или физического модифицирования поверхности ПЭТФ, создающего карбоксильные группы, в области pH = 3-6 наблюдаются процессы диссоциации. Дальнейшее повышение pH не ведет к изменению дзета-потенциала^{/10,11/}.

В случае протравленных треков, очевидно, должны происходить как процессы диссоциации, так и адсорбции. При этом в разбав-

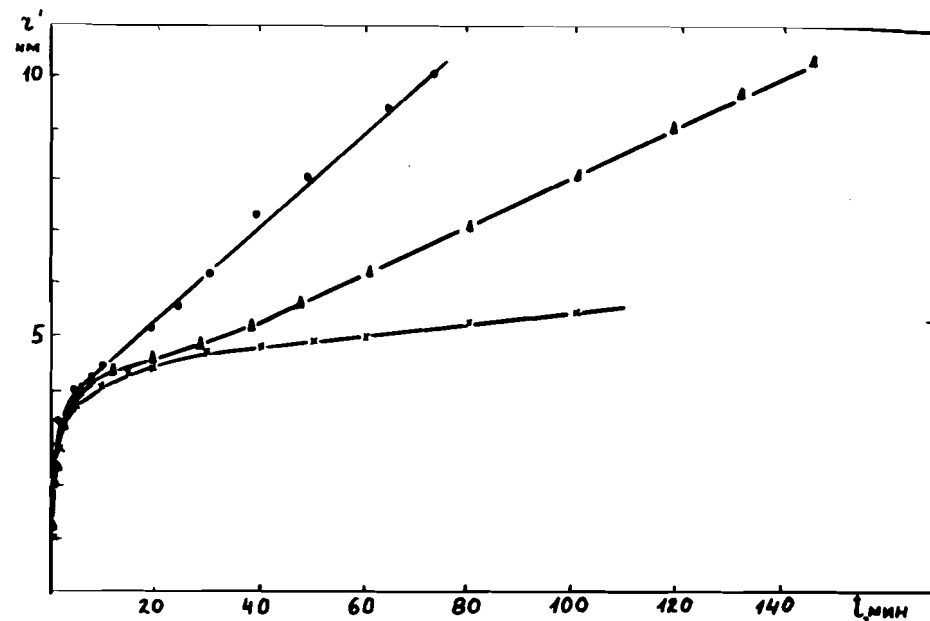


Рис.2. Кривые травления одиночных треков осколков деления в ПЭТФ-пленках. Условия травления: 1м K₂CO₃, 80°C.

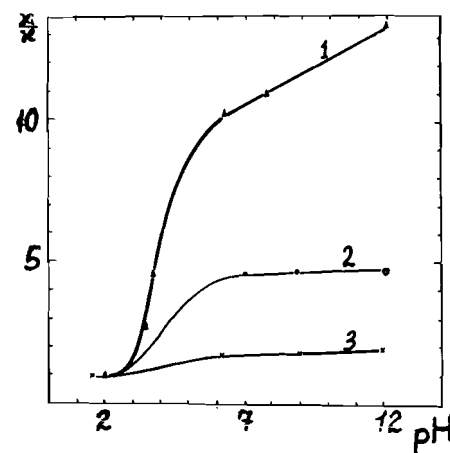


Рис.3. Влияние pH в растворах KCl различной концентрации (1 - 0,01н, 2 - 0,1н, 3 - 1,0н) на величину проводимости в поре, $r = 3,5 \text{ нм}$.

ленных растворах процессы адсорбции будут влиять на результаты в большей степени. Это подтверждается рис.4, на котором показана зависимость κ_1/κ от концентрации раствора KCl при pH = 12. Основываясь на данных результатах, мы попытались получить скорректированную кривую травления. Для этого по окончании травления измеряли радиус r в 1н растворе KCl при pH = 2 и сравнивали полученное значение с радиусом r' , найденным непосредственно в процессе травления. Соответствующие результаты представлены на рис.5. Очевидно, что "истинный" радиус r всегда меньше, чем соответствующий радиус r' , измеряемый

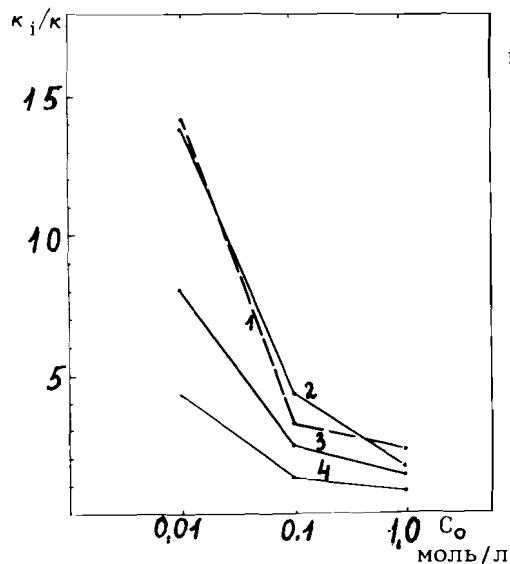


Рис.4. Зависимость κ_1/κ от концентрации KCl при pH = 12, найденная в экспериментах с одиночными порами: 1 - $r = 4,3$ нм, 2 - $r = 4,0$ нм, 3 - $r = 6,5$ нм, 4 - $r = 4,3$ нм.

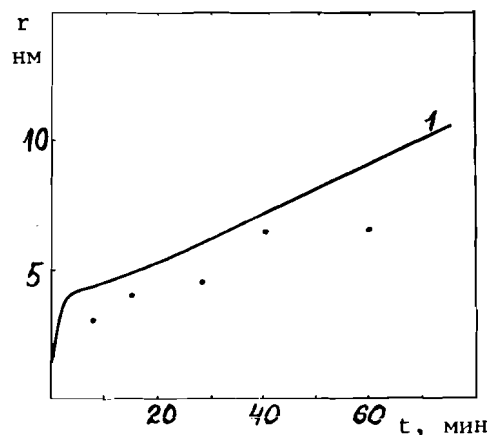


Рис.5. Величина r радиуса пор в 1M растворе KCl при pH = 2 в сравнении с r' - радиусом, найденным в процессе травления в 1M K_2CO_3 . Поры получены при травлении одиночных треков осколков деления.

в травильном растворе (1M K_2CO_3). Однако, поскольку кривые травления для отдельных осколков различаются, количественное сравнение r и r' провести сложно. В связи с этим подобные опыты были повторены с образцами, облученными ионами ^{132}Xe (см. раздел 3.2). По уравнению (2) вычислили концентрацию неподвижных ионов C_x при pH = 12. Результаты представлены в табл.1. Более наглядное представление дают рассчитанные значения поверхностной плотности электрических зарядов C_a (число элементарных зарядов на 1 nm^2 поверхности), хотя в рамках модели^{6,7} такой расчет нельзя считать корректным.

Сравнивая числа в последней колонке таблицы с длиной одного мономерного звена ПЭТФ (около 1 нм), можно заключить, что полученные оценки плотности поверхностного заряда правдоподобны. Однако очевидно, что для более далекоидущих выводов следует использовать материал, облученный частицами одинаковой массы и энергии.

Таблица 1
Результаты измерений величин C_x и C_a для трех одиночных пор в ПЭТФ-пленке в растворах KCl с pH = 12

Образец	Радиус нм	Концентрация моль/л	C_x моль/л	C_a нм ⁻²
1	3,5	1,0	2,0	1,8
		0,1	1,9	1,7
		0,01	1,9	1,8
2	4,2	1,0	0,3	0,7
		0,1	0,4	0,9
		0,01	0,9	2,2
3	4,5	1,0	3,8	5,0
		0,1	1,4	2,0
		0,01	2,4	3,1

3.2. Образцы с массивом пор

Исследование влияния поверхностных зарядов в порах и условий, при которых это влияние можно исключить или свести к минимуму, проводилось и на пленках, облученных ионами ^{132}Xe с плотностью пор $3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Условия экспериментов описаны выше (отличительная особенность - измерения проводили при переменном токе). Каждый отдельный образец травили в K_2CO_3 до определенного радиуса пор r , промывали и, не давая образцу подсохнуть, определяли электрическую проводимость в растворах хлористого калия. Для каждого образца снималась кривая травления, рассчитывался радиус пор по формуле (1).

Экспериментально установлено, что в 1M растворе KCl величина pH оказывает минимальное влияние на концентрацию зарядов, электрическую проводимость в порах, а следовательно, и на "истинный" радиус пор. Значит, как и в случаях с одиночной порой, за основу надо принимать данные, полученные в 1M растворе хлористого калия, где κ и κ_1 близки по величине.

В разбавленных растворах, особенно это наглядно в 0,01M KCl, с повышением pH наблюдается рост удельной проводимости в порах. На рис.6 представлены сравнительные результаты зависимости отношения проводимостей в поре и вне нее κ_1/κ от концентрации KCl при pH=12 и pH=6. Кривые сняты на образцах с различным радиусом пор. Как и предполагалось, в образцах с порами

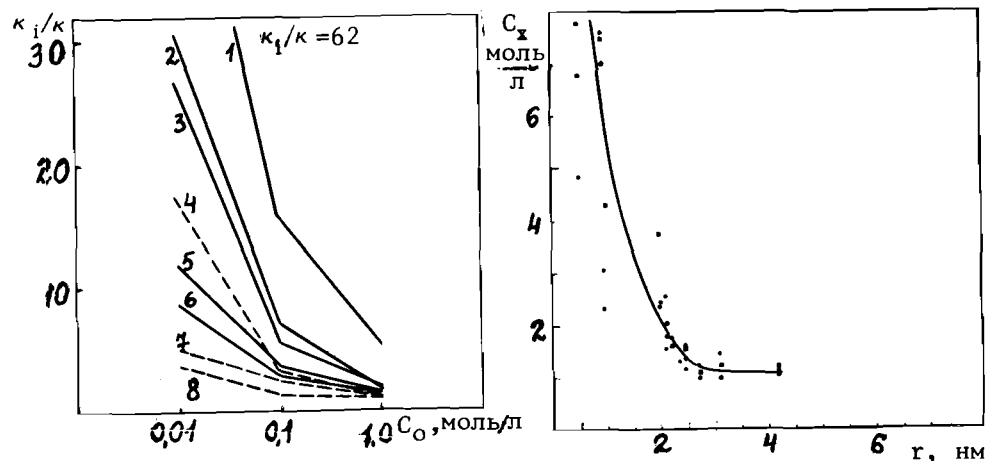


Рис.6. Зависимости κ_1/κ от концентрации KCl при pH=12 (—) и pH=2 (---), измеренные на образцах с плотностью пор $3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$: 1 - $r=0,5 \text{ нм}$, 2 - $r=0,9 \text{ нм}$, 3 - $r=2,0 \text{ нм}$, 4 - $r=0,5 \text{ нм}$, 5 - $r=2,5 \text{ нм}$, 6 - $r=3,1 \text{ нм}$, 7 - $r=2,0 \text{ нм}$, 8 - $r=3,1 \text{ нм}$.

Рис.7. Зависимость концентрации неподвижных зарядов C_x от величины радиусов пор в растворах KCl различной концентрации при pH=12: \square - 0,01н KCl, \circ - 0,1н KCl; \bullet - 1,0н KCl.

Таблица 2

Зависимость концентрации неподвижных зарядов от величины радиуса пор в растворах KCl различной концентрации при pH = 12 (плотность пор $3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$)

Образец	Радиус нм	Концентрация моль/л	C_x моль/л	C_a нм
1	0,5	1	4,8	0,7
		0,1	6,8	1,0
		0,01	7,8	1,2
2	0,94	1	2,3	0,7
		0,1	3,1	0,9
		0,01	4,3	1,2
3	2,1	1	1,5	1,0
		0,1	1,7	1,1
		0,01	2,0	1,3
4	2,4	1	1,3	1,0
		0,1	1,5	1,1
		0,01	1,5	1,1
5	4,2	1	0,99	1,2
		0,1	0,89	1,1
		0,01	1,08	1,3

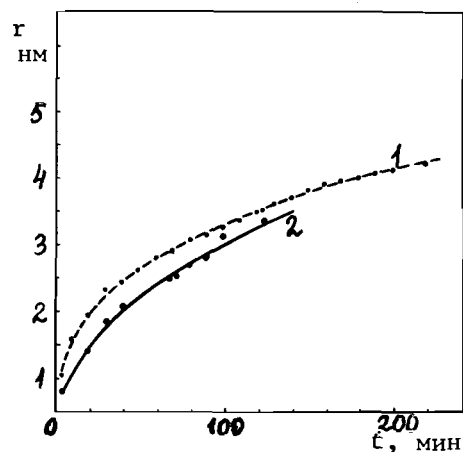


Рис.8. 1 - зависимость радиуса пор от времени травления в 1м K_2CO_3 в образцах ПЭТФ-пленки, облученной ионами ^{132}Xe (каждая точка - новый образец), 2 - измеренные "истинные" радиусы пор на таких же образцах в 1н KCl при pH = 2.

менее 5 нм влияние неподвижных зарядов более заметно и уменьшается с увеличением радиуса пор. Это явление подтверждается рис.7 и табл.2.

Найденная нами концентрация неподвижных зарядов выше оценки, полученной в работе ^{12/}. Вероятно, это можно объяснить тем, что рассматриваемые нами размеры пор меньше, а pH - выше, чем в упомянутой работе, так как концентрация неподвижных зарядов уменьшается с увеличением радиусов пор и уменьшением pH.

На рис.8 представлена зависимость радиусов пор от времени травления образцов в 1м K_2CO_3 при 80°C (1) в сравнении с радиусами, полученными в 1н KCl при 25°C и pH = 2 (2).

На данном этапе исследований мы пренебрегаем другими поправками к вычислению эффективного кондуктометрического диаметра, которые имеют более высокий порядок малости ^{13/}.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью кондуктометрического метода исследовано влияние поверхностного заряда в порах ядерных ПЭТФ-мембран на электрическую проводимость растворов электролитов. Установлено, что поверхностный заряд формируется как за счет диссоциации находящихся на поверхности пор карбоксильных групп, так и за счет адсорбции OH^- . Влияние неподвижных зарядов на проводимость раствора в порах усиливается с уменьшением радиуса пор, понижением концентрации электролита и повышением pH раствора. Особенно резкое изменение проводимости наблюдается в области pH = 3-6, что связано с диссоциацией COOH -групп. Показано, что при pH = 2 поверхностный заряд не оказывает влияния на удельную проводимость раствора в порах. На основе измерений в 1н KCl при pH = 2 найдены "истинные" кондуктометрические размеры пор и построена кривая травления в диапазоне радиусов 0,5-5 нм. Получена оценка концентрации неподвижных зарядов в порах на начальной стадии травления.

Авторы выражают глубокую благодарность академику Г.Н.Фле-
рову за поддержку. Благодарят П.Ю.Апеля за полезные дискуссии,
консультации, помощь при оформлении работы, В.А.Щеголева и
В.И.Кузнецова за внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bean C.P., Doyle M.V., Entine G. - Journal of Applied Physics, 1970, 41, p.1454.
2. Warren de Sorbo. - Nucl.Tracks, 1979, 3, p.13.
3. Apel P.Yu. - Nucl.Tracks, 1982, 6, p.115.
4. Luck H.-B. - NIM, 1983, 213, p.507.
5. Hunter J.R. Zeta-Potential in Colloid Science. Academic Press. London, New York, 1981.
6. Schmid G. - Z.Elektrochemie, 1950, 54, p.424.
7. Schmid G. - Z.Elektrochemie, 1951, 55, p.295.
8. Schuppan J. Theorie und Messmethoden der Konduktometrie. Akademie-Verlag, Berlin, 1982.
9. Апель П.Ю. и др. - Коллоидный журнал, 1987, 49, 3, с.537.
10. Börner P.Ju., Jacobasch H.-J. - In: Symposium "Elektrokinetische Erscheinungen", Dresden, 1985, S.227.
11. Jacobasch H.-J. - In: Symposium "Elektrokinetische Erscheinungen", Dresden, 1985, S.6.
12. Apel P.Ju., Pretzsch G. - Nucl.Tracks, 1986, 11, p.45.
13. Quinn J.A. et al. - Biophysical J., 1972, 12, p.990.

Рукопись поступила в издательский отдел
22 апреля 1988 года.

Андраси Г., Мамонова Т.И.
Кондуктометрические исследования электроповерхностных свойств
ядерных мембран из ПЭТФ

18-88-266

Ставилась задача кондуктометрическим методом исследовать влияние по-
верхностного заряда в порах ядерных ПЭТФ-мембран на электрическую проводи-
мость растворов электролитов и найти условия, при которых это влияние будет
минимальным. Установлено, что поверхностный заряд формируется как за счет
диссоциации находящихся на поверхности пор карбоксильных групп, так и за
счет адсорбции гидроксильных ионов. Влияние неподвижных зарядов на проводи-
мость раствора в порах усиливается с уменьшением радиуса пор, понижением
концентрации электролита и повышением pH раствора.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод П.В.Пашкевич

Andrassy G., Mamonova T.I.
Conductometric Study of the Surface Electric Properties
of Irradiated PETP Membranes

18-88-266

The study was aimed at investigating the effect of surface charge in
the pores of nuclear PETP membranes on the electric conductance of electro-
lytic solutions and at finding conditions under which this effect is mini-
mal. It has been established that the surface charge is formed due to the
adsorption of hydroxyllic ions and to the dissociation of the surface carbo-
xylic groups. The concentration of fixed ions in the pores at the initial
stage of etching is estimated.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988