

УДК 541.64.543.422.4

ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕФТАЛАТА

© 2001 г. П. М. Пахомов, М. Н. Маланин, Е. В. Круглова,
С. Д. Хижняк

Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

Поступила в редакцию 28.06.2000 г.
Принята в печать 06.09.2000 г.

Методами ИК-спектроскопии, оптической и атомно-силовой микроскопии исследована пористая структура трековых мембран на основе пленок ПЭТФ. Определены размеры пор и их конфигурация. Выявлены существенные различия между ожидаемым и реально полученным размером пор.

В последнее время все большее применение находят полимерные материалы, обладающие пористой структурой. Широкий диапазон их использования в качестве сорбентов, мембран, фильтров и т.д. [1–3] обусловливает высокие требования, предъявляемые к материалам подобного рода. Полимерные фильтры и сорбенты в зависимости от области применения должны быть химически и биологически устойчивыми, работать в широком диапазоне температур, позволять производить фильтрацию (или сорбцию) с получением веществ с высокой степенью чистоты. Последнее требование выполнимо в том случае, если полимерный материал имеет строго определенную структуру и морфологию пор. Достичь этого позволяет, например, использование в качестве фильтров ядерных (трековых) мембран [4]. Преимущество материалов такого рода состоит в том, что их можно изготавливать с цилиндрическими порами заданного диаметра, с осью, проходящей под определенным углом к плоскости мембранны (рис. 1), в то время как пористые материалы, получаемые, например, осаждением из растворов, обладают порами самой разнообразной формы, размера, глубиной проникновения в толщину материала [5, 6].

Можно сразу предположить, что фильтрационные свойства трековых мембран значительно выше, чем пористых материалов, полученных осаждением из раствора. Однако при этом необходим строгий контроль качества поступающих

E-mail: Pavel.Pakhomov@tversu.ru (Пахомов Павел Михайлович).

образцов. Проверить пористую структуру образца можно многими методами: оптической микроскопии, ртутной порометрии и другими [7–9]. Однако многие из этих методов требуют либо специальной подготовки образцов, либо дорогостоящего оборудования, либо длительного времени, что значительно затрудняет контроль качества материалов. Затруднений подобного рода во многих случаях позволяет избежать метод ИК-спектроскопии [5, 6, 10].

Цель настоящей работы – апробация метода ИК-спектроскопии при оценке пористости трековых мембран.

При пропускании ИК-излучения через рассеивающие образцы мы должны получать спектр с характерным “перегибом” [6, 10]. Значение волнового числа ν_{\max} , определенного при 50%-пропускании, как раз и должно отражать максимальный размер пор мембранны. Если длина световой волны λ меньше диаметра поры d_n , то происходит рассеяние излучения, и отсюда более низкая доля его пропускания [11]. Если длина световой волны больше диаметра поры, то луч как бы “не замечает” пору, отсюда и характерная специфическая картина спектра. При работе в среднем ИК-диапазоне (4000–400 см⁻¹), соответствующем длине волн 2.5–25 мкм, удается регистрировать и поры таких размеров.

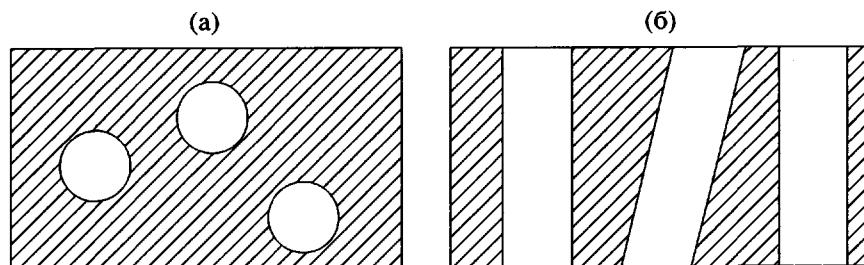


Рис. 1. Мембрана с цилиндрическими порами: а – вид сверху, б – вид сбоку.

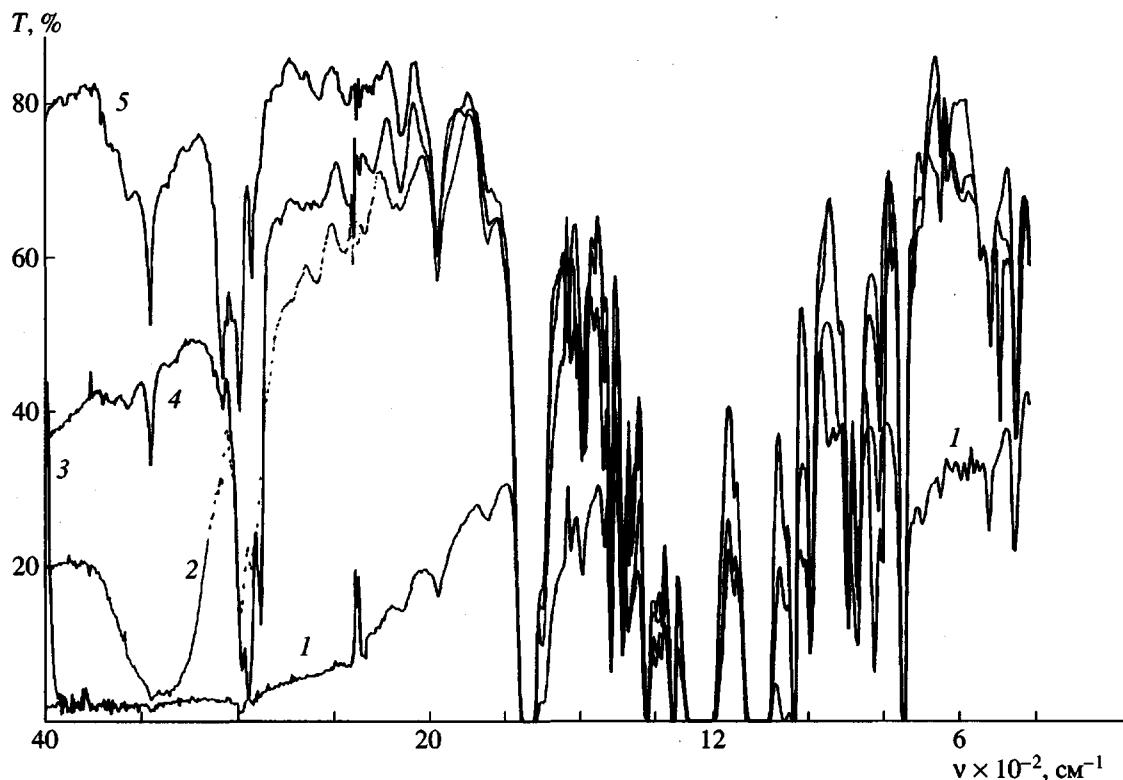


Рис. 2. ИК-спектры мембран ПЭТФ (диаметр пор 1.08 мкм) с различными иммерсионными жидкостями:
1 – исходная пленка, 2 – глицерин, 3 – о-ксилол, 4 – вазелиновое масло, 5 – хинолин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали трековые мембранны из ПЭТФ, изготовленные путем облучения полимерной пленки ускоренными на циклотроне тяжелыми ионами ксенона и последующем ее травлении в КОН (лаборатория ядерных реакций ОИЯИ, г. Дубна). В результате получали мембранны со сквозными порами цилиндрической формы и заданным размером [4]. В работе исследовали мембранны с диаметрами пор 0.04–12.0 мкм. В качестве иммерсионных жидкостей для заполнения пор в мемbrane использовали глицерин, вазелиновое масло, о-ксилол и хинолин с показателями преломления 1.4728;

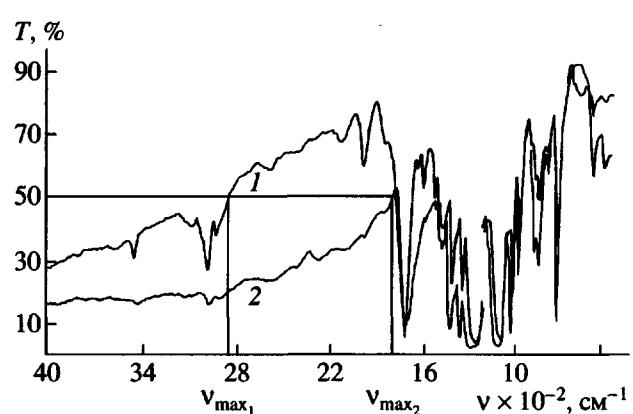


Рис. 3. ИК-спектры мембран ПЭТФ с диаметром пор 0.30 (1) и 1.5–1.7 мкм (2).

Ожидаемые размеры пор трековой мембранны ПЭТФ D_n и максимальные размеры пор d_n , полученные из ИК-спектров

D_n , мкм	ν_{max} , см ⁻¹	d_n , мкм
0.3	2800	3.6
0.4	>4000	<2.5
0.5	>4000	<2.5
1.08	900	11
1.5–1.7	1800	5.6
3	700	14.3
12	<400	>25

1.4800; 1.5055 и 1.6268 соответственно. Показатель преломления самого ПЭТФ при 20°C равен 1.6625.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре "Specord IR-75" в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹. Максимальный диаметр пор рассчитывали в соответствии с методикой изложенной в работах [5, 6, 10]. В ряде случаев конфигурацию пор и их диаметр исследовали методом оптической и атомно-силовой микроскопии. Методика изучения пористости на поверхности полимерного материала с помощью этих методов рассмотрена в работе [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При записи спектров трековых пленочных мембран было обнаружено, что многие из них дают рассеяние, несмотря на то, что подобный эф-

фект можно было ожидать только от пленок, имеющих размер пор не менее 2.5 мкм. На рис. 2 в качестве примера представлен ИК-спектр трековой мембранны с диаметром пор 1.08 мкм (спектр 1). Видно, что для нее наблюдается эффект сильного рассеяния света, особенно в высокочастотной области ИК-спектра. При заполнении пор мембранны различными иммерсионными жидкостями было установлено, что при этом по-разному изменяется светопропускание в пленке (рис. 2, спектры 2–5). Оказалось, что для наиболее эффективного устранения рассеяния в ИК-спектре полимерного образца иммерсионная жидкость должна обладать тремя качествами: показателем преломления, близким к показателю преломления полимера, хорошим химическим сродством к полимеру и малой летучестью. Из всех жидкостей, рассмотренных в работе, самые хорошие результаты показал хинолин (рис. 2, спектр 5), так как практически полностью устранил эффект рассеяния в ИК-спектре пленочной мембранны.

На рис. 3 представлены ИК-спектры трековых пленочных мембран ПЭТФ с диаметром пор 0.3 (спектр 1) и 1.7 мкм (спектр 2), отчетливо демонстрирующие эффект рассеяния. С ростом диаметра пор в мемbrane характерный "перегиб", определяемый по значению ν_{max} , сдвигается в сторону меньших значений волновых чисел. Подобный эффект не наблюдали на пленках с диаметром пор 0.04–0.1 мкм, так как средний ИК-диапазон не "чувствует" такие малые поры. Однако, начиная с мембран, имеющих диаметр пор 0.3 мкм, в ИК-спектрах наблюдается рассеяние света, свидетельствующее о наличии пор более крупного размера, что превышает ожидаемый размер в 3–10 раз (таблица).

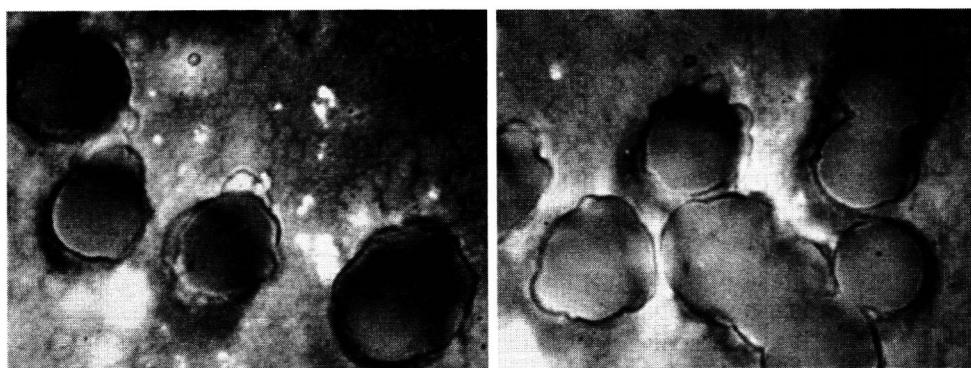


Рис. 4. Микрофотографии структуры трековой мембранны ПЭТФ с диаметром пор 12 мкм для различных участков поверхности (микроскоп МИМ-8, иммерсионный объектив).

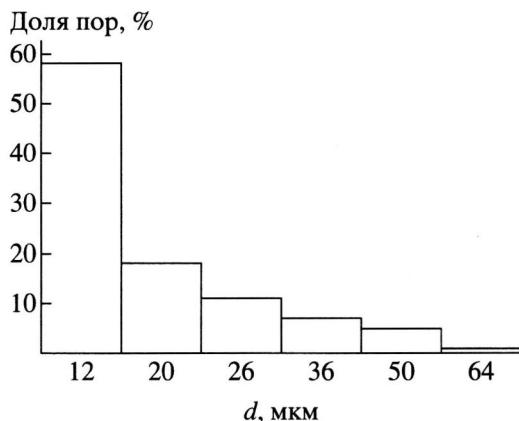


Рис. 5. Диаграмма распределения диаметра пор d трековой мембраны с предполагаемым диаметром пор 12 мкм.

Методом оптической микроскопии для наиболее крупных пор были получены микрофотографии поверхности трековых мембран (рис. 4). На снимке четко видно, что поры расположены преимущественно скоплениями, а не поодиночке, и, кроме того, заметны кластеры из двух, трех и большего числа пор. При этом доля кластеров составляла ~40% по отношению к общему количеству пор на поверхности мембранны. Более того, по мере уменьшения заряда ядра, используемого для облучения пленки ПЭТФ, число пор на единицу поверхности увеличивалось. При облучении полимерной пленки выбор траектории прохождения ядра сквозь образец происходил случайным образом. И вероятность того, что два ядра пройдут рядом, достаточно высока и возрастает по мере увеличения числа ядер, используемых для облучения. Дальнейшее химическое травление материала устранило перегородку между двумя

порами, что приводило к появлению кластера, образующегося в результате слияния двух или большего числа пор (рис. 4). Метод ИК-спектроскопии учитывает все поры, как одиночные, так и кластеры. Таким образом, становится понятным расхождение между ожидаемым диаметром пор в мемbrane и тем, который определили с помощью метода ИК-спектроскопии. Диаграмма распределения пор по диаметрам (рис. 5), полученная на основе данных метода оптической микроскопии, показывает, что больше всего в мемbrane одиночных пор, хотя достаточно высоко и содержание пор более крупного размера. Это не позволит в дальнейшем использовать данную мембрану в качестве высоко селективного фильтра по отношению к частицам определенного размера, которые следует улавливать.

Вывод о кластерной природе части сквозных пор в мемbrane подтверждают и данные метода атомно-силовой микроскопии (рис. 6).

Таким образом, методами ИК-спектроскопии, оптической и атомно-силовой микроскопии выявлены существенные различия между предполагаемым размером пор и полученным на практике вследствие наличия большого числа кластеров в мемbrane. Количественные ИК-спектроскопические данные по определению диаметра пор полимерных мембран подтверждены независимыми микроскопическими методами.

В заключение выражаем благодарность В.А. Друину и П.Ю. Апелю за любезно предоставленные образцы пленочных трековых мембран, Р.М. Гречишкуну и М.О. Гаямову за помощь в проведении исследований методами оптической и атомно-силовой микроскопии.

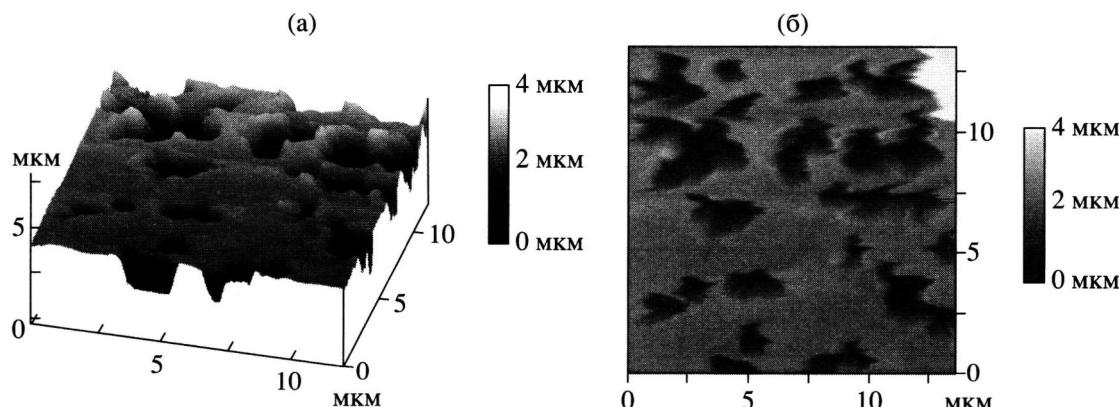


Рис. 6. Микрофотография (данные атомно-силовой микроскопии) поверхности трековой мембраны ПЭТФ (предполагаемый диаметр пор 1.5 мкм): а – объемное изображение поверхности мембранны; б – плоское изображение поверхности мембранны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kesting R.E.* Synthetic Polymeric Membranes. New York: Wiley, 1991.
2. *Начинкин О.И.* Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985.
3. *Brock T. D.* Membrane Filtration. Madison. Publ. of Sci. Tech. Inc., 1987.
4. Ядерные мембранны. Дубна: Объединенный институт ядерных исследований, 1989.
5. *Круглова Е.В., Волков Ф.В., Хижняк С.Д., Начинкин О.И., Пахомов П.М.* // Ученые записки. Тверь: Тверской гос. ун-т, 1998. Т. 4. С. 52.
6. *Круглова Е.В., Пахомов П.М., Волков Ф.В., Ананьева Т.А., Пакшвер Э.А., Начинкин О.И.* // Физикохимия полимеров. Тверь: Тверской гос. ун-т, 1999. Вып. 5. С. 77.
7. *Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
8. *Плаченов Т.Г., Колосенцов С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988.
9. *Gregg S. J., Sing R.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. London : Academic Press, 1984.
10. *Пахомов П.М., Круглова Е.В., Хижняк С.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 6. С. 1081.
11. *Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О.* Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986.

IR Spectroscopic Study of Track Membranes Based on Poly(ethylene terephthalate)

P. M. Pakhomov, M. N. Malanin, E. V. Kruglova, and S. D. Khizhnyak

*Tver State University,
Sadovyi per. 35, Tver, 170002 Russia*

Abstract—The porous structure of track membranes based on PET films was studied by the methods of IR spectroscopy and optical and atomic force microscopy. The size of pores and their configuration were determined. It was found that there exists an essential difference between the expected and actual pore sizes.

Сданов набор 22.12.2000 г.

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Подписано к печати 01.03.2001 г.

Усл. кр.-отт. 8.1 тыс.

Тираж 332 экз.

Формат бумаги 60×88^{1/8}

Уч.-изд. л. 24.1

Бум. л. 12.0

Зак. 4500

Свидетельство о регистрации № 0110165 от 04.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,

Отделение общей и технической химии РАН,

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6