

# ОПТИМИЗАЦИЯ ФОРМЫ ПОР ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

*П.Ю. Апель, С.Н. Дмитриев*

Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н.Флерова,  
Объединенный институт ядерных исследований

Теоретически рассмотрены транспортные характеристики трековых мембран с порами, имеющими сужения у одной или обеих поверхностей. Проведены расчеты удельной производительности мембран с различной толщиной селективного слоя. Определены оптимальные соотношения между диаметром пор в селективном слое и диаметром пор в толще мембраны. В качестве примера рассчитан полный набор параметров структуры «оптимальных» трековых мембран с номинальными диаметрами пор 0,03 и 0,1 мкм.

*Ключевые слова:* трековая мембрана, асимметричная мембрана, удельная производительность, пористость

Transport characteristics of track membranes having narrowing parts at one or both surfaces are considered theoretically. Specific flow rate is calculated for the membranes with different thickness of selective layer. Optimal ratio between the pore diameter in the selective layer and that in the membrane bulk is determined. As an example, a complete set of structure parameters of “optimal” track membranes with the nominal pore diameters of 0.03 and 0.1  $\mu\text{m}$  is calculated.

*Keywords:* track-etch membranes, asymmetric membranes, water flow rate, porosity

## 1. Введение

Недавние достижения в технике травления треков тяжелых заряженных частиц в полимерах позволяют регулировать форму пор в трековых мембранах [1-3]. Взамен цилиндрических либо сужающихся к центру конических («песочные часы») каналов могут быть получены веретенообразные или бутылкообразные поры с различными соотношениями размеров участков пор разного диаметра. Таким образом могут быть изготовлены трековые мембраны (ТМ) с тонкими селективными слоями. Мембрана может иметь один селективный слой, то есть быть асимметричной. Возможен также вариант, когда поры сужаются к обеим поверхностям, и мембрана имеет два селективных слоя. Особенно перспективен способ изготовления таких мембран методом травления в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ) [1,2]. По сравнению с обычными трековыми мембранами новые структуры с «профилированными» порами обладают более высокой удельной производительностью. Это преимущество в значительной степени зависит от конкретных параметров структуры, в первую очередь от формы каналов пор. Однако, до настоящего времени задача оптимизации формы пор ТМ не только не анализировалась, но по сути дела даже не была сфор-

мулирована. Целью настоящей работы было теоретическое рассмотрение вопроса о производительности трековых мембран с профилированными порами и определение оптимальной формы пор.

## 2. Скорость течения воды сквозь профилированные поры

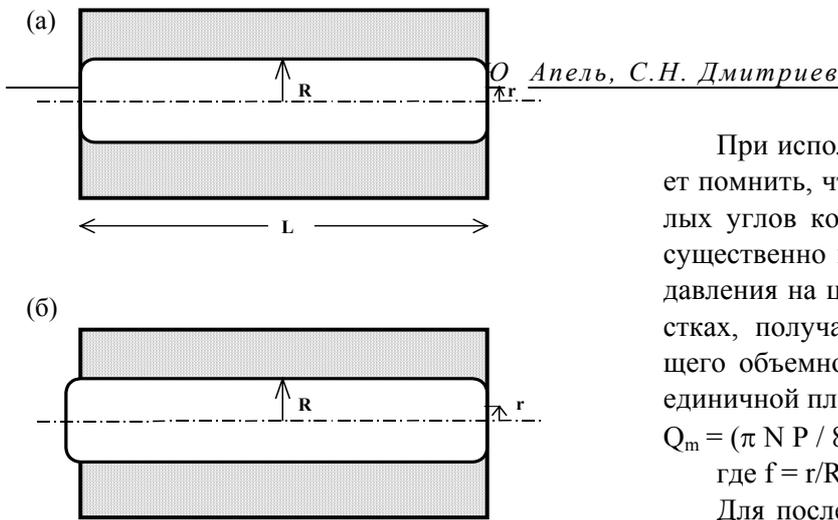
Рассмотрим скорость течения воды сквозь мембраны с порами различных конфигураций. При этом мы примем ряд допущений. Будем полагать, что все поры в мембране одинаковы по форме и размерам. Оси каналов пор прямые и перпендикулярны поверхности.

### 2.1. Цилиндрические поры с резкими сужениями на концах

Проанализируем конфигурацию, представленную рис. 1а. Пора представляет собой цилиндр с резкими сужениями на концах, которые могут быть рассмотрены как отверстия с нулевой толщиной стенки. Падение давления на цилиндрическом участке поры длиной  $L$  может быть найдено из формулы Хагена-Пуазейля:

$$P_{\text{cyl}} = 8\mu L Q / \pi R^4 \quad (1)$$

где  $P_{\text{cyl}}$  представляет собой перепад давления,  $\mu$  - коэффициент динамической вязкости среды,  $Q$  - объемная скорость течения,  $R$  - радиус цилиндра.



**Рис. 1.** Сечение канала поры с резкими сужениями на обеих сторонах (а) и на одной стороне (б) мембраны.

Перепад давления  $P_{\text{арег}}$  на отверстиях в перегородке нулевой толщины может быть выражен следующим образом [4]:

$$P_{\text{арег}} = 3 Q \mu / r^3 \quad (2)$$

Здесь  $r$  – радиус отверстия. В первом приближении примем, что перепад давления на всей поре  $P$  будет равен сумме перепадов давления на цилиндрической части и на концевых сужениях:  $P_{\text{цил}} + 2P_{\text{арег}}$ . Тогда взаимосвязь между объемной скоростью течения воды  $Q_m$  через мембрану единичной площади и ее геометрическими характеристиками будет выглядеть так:

$$Q_m = (N P / 2\mu)(3/r^3 + 4L/\pi R^4)^{-1} \quad (3)$$

Где  $N$  – число пор на единице площади поверхности мембраны. Объемная пористость  $\Pi$  мембраны с порами данной конфигурации вычисляется таким же образом, как и для обычной трековой мембраны:

$$\Pi = \pi R^2 N \cdot 100\% \quad (4)$$

Зная  $Q_m$  и  $\Pi$ , можно вычислить удельную производительность мембраны, отнесенную к 1% пористости. Величина  $Q_m/\Pi$  будет использована нами для выбора оптимальных параметров мембраны.

### 2.2. Цилиндрическая пора с коническими сужениями на концах

Данная конфигурация существенно ближе к реальной форме пор, которая может быть получена на практике (см. рис. 2в). Полагаем, что цилиндрическая часть длиной  $L$  на концах переходит в конические сужения длиной  $l$ , заканчивающиеся отверстиями радиусом  $r$  (рис. 2а). Падение давления  $P_{\text{кон}}$  на коническом участке поры может быть найдено из следующего соотношения [5]:

$$P_{\text{кон}} = (8\mu l Q / 3 \pi r^4)(r/R + (r/R)^2 + (r/R)^3) \quad (5)$$

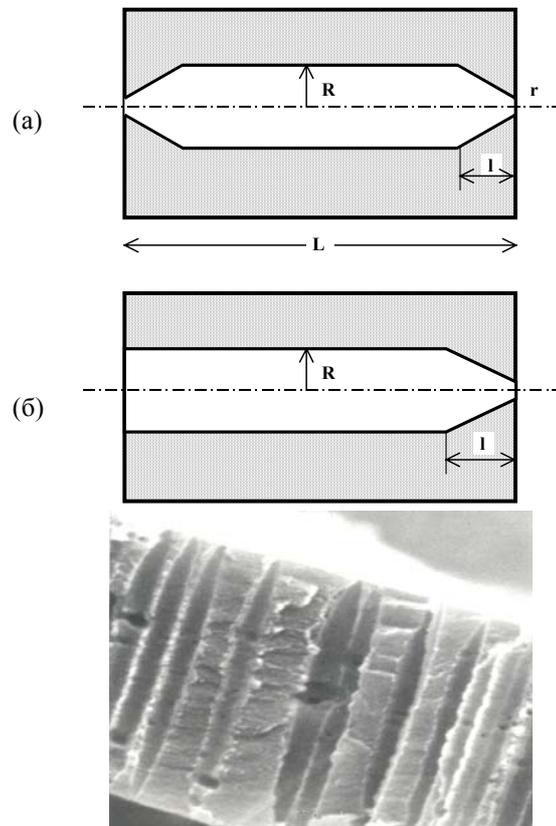
При использовании этого выражения следует помнить, что она верна для относительно малых углов конуса, то есть в случае, когда  $R$ -г существенно меньше, чем  $l$ . Суммируя падения давления на цилиндрической и конических участках, получаем выражение для результирующего объемного расхода воды через мембрану единичной площади:

$$Q_m = (\pi N P / 8\mu) ((2l/3r^4)f + (L-2l)/R^4)^{-1} \quad (6)$$

$$\text{где } f = r/R + (r/R)^2 + (r/R)^3.$$

Для последующей оптимизации нам потребуется выражение для объемной пористости мембраны. Оно легко выводится из элементарных геометрических соотношений:

$$\Pi = \pi R^2 \cdot N \cdot [(L-2l)/L + (2l/3L)(1+r/R+r^2/R^2)] \cdot 100\% \quad (7)$$



**Рис. 2.** Сечение канала поры с коническими сужениями на обеих сторонах (а) и на одной стороне (б) мембраны; скол трековой мембраны толщиной 5 мкм с профилированными порами, полученными по методу [2] (в).

(Микрофотография мембраны получена Ореловичем О.Л.)

### 2.3. Асимметричные мембраны

Рассмотрим теперь поры асимметричной конфигурации, то есть имеющие сужения только на одной стороне мембраны (рис. 1б и 2б). На практике асимметричная структура тоже

реализуема и представляет большой интерес в связи с еще большей производительностью. Для асимметричной мембраны с одним селективным слоем нулевой толщины получаем

$$Q_m = (N P / \mu) (3/\tau^3 + 8L/\pi R^4)^{-1} \quad (8)$$

Пористость рассчитывается так же, как и для симметричной мембраны, то есть по формуле (4).

Для мембраны, поры в которой имеют конические сужения с одной стороны, получаем:

$$Q_m = (\pi N P / 8\mu) [(1/3\tau^4)f + (L-1)/R^4]^{-1} \quad (9)$$

$$P = \pi R^2 \cdot N \cdot [(L-1)/L + (1/3L)(1 + \tau/R + \tau^2/R^2)] \cdot 100\% \quad (10)$$

Мы провели серию экспериментов по проверке справедливости выведенных формул. В качестве модельных объектов были выбраны стеклянные капилляры, соотношения между геометрическими характеристиками которых (диаметр, длина цилиндрической части, длина конической части и т.д.) близки к таковым для пор в трековых мембранах. Параметры изготовленных капилляров, а также результаты расчетов и измерений их проницаемости приведены в таблице. Конфигурация с резким сужением («нулевая» толщина стенки) была получена сле-

дующим образом. К концу цилиндрического капилляра была приклеена металлическая диафрагма с круглым отверстием 1,0 мм. Толщина диафрагмы составляла 200 мкм, то есть была существенно меньше диаметра отверстия. Измеряли объемную скорость течения полусинтетического моторного масла при перепаде давления  $P = 353$  Па. Продолжительность измерения выбирали таким образом, чтобы ошибки определения времени и количества протекшей жидкости вносили в конечный результат погрешность менее 1%. Соответствующие расчетные значения получены по формулам (8) и (9). Коэффициент динамической вязкости масла брали равным 0,293 Па·с (измерен при 18,5°C). При данных условиях течение жидкости соответствовало числам Рейнольдса порядка  $10^{-3} - 10^{-2}$ .

Как видно из сравнения двух последних столбцов таблицы, наблюдается вполне удовлетворительное согласие измеренных и расчетных значений. Различия отчасти обусловлены погрешностями определения вязкости и перепада давления. Поэтому более показательны отношения скоростей течения для разных капилляров. Эти отношения, рассчитанные отдельно из из-

Параметры капилляров различных конфигураций и результаты измерений проницаемости в ламинарном режиме течения

| Номер | Форма                         | Общая длина капилляра L, см | Длина цилиндрической части, см | Диаметр цилиндрической части, D, мм | Длина конической части l, см | Диаметр в наименьшем сечении, d, мм | Измеренная скорость течения, мл/мин | Рассчитанная скорость течения, мл/мин |
|-------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 1     | Цилиндр                       | 33.7                        | 33.7                           | 2.66                                | 0                            | 2.66                                | 2.56                                | 2.56                                  |
| 2     | Цилиндр с резким сужением     | 33.7                        | 33.7                           | 2.66                                | 0                            | 1.0                                 | 2.33                                | 2.36                                  |
| 3     | Цилиндр с коническим сужением | 35.1                        | 33.7                           | 2.67                                | 1.6                          | 1.0                                 | 1.71                                | 1.79                                  |
| 4     | Цилиндр с коническим сужением | 29.9                        | 28.7                           | 2.67                                | 1.2                          | 1.15                                | 2.30                                | 2.37                                  |
| 5     | Цилиндр                       | 29.9                        | 29.9                           | 1.15                                | 0                            | 1.15                                | 0.107                               | 0.101                                 |
| 6     | Цилиндр с коническим сужением | 31.0                        | 30.0                           | 1.17                                | 1.0                          | 0.50                                | 0.091                               | 0.088                                 |

Примечание: погрешности определения параметров D и d составляют  $\leq 0,01$  и  $\leq 0,05$  мм, соответственно

меренных и предсказываемых значений, согласуются значительно лучше. Так, для капилляров 5 и 6 имеем  $0,107 : 0,091 = 1,17$  (эксперимент) и  $0,101 : 0,088 = 1,15$  (теория). Обратим внимание также на отношение проницаемостей капилляров 4 и 5, имеющих одинаковую длину и одинаковый диаметр канала в наименьшем сечении – 1,15 мм. Это отношение составляет 23,5 (расчет) и 21,5 (эксперимент). Легко найти, что измеренная проницаемость, отнесенная к единице объема, в 4 раза выше для капилляра 4. Это выигрыш в производительности, который достигнут переходом от цилиндрической формы к конусно-цилиндрической. Отметим, что, несмотря на довольно грубые упрощения при выводе формул (3) и (8), эксперимент с капилляром 2 не показал существенного расхождения с расчетными данными. Эти результаты позволили нам заключить, что вышеизложенный формализм достаточно адекватен и может быть применен для оптимизации формы пор в ТМ.

### 3. Оптимизация параметров трековых мембран

Используя выведенные соотношения, рассчитаем удельные производительности мембран, имеющих различные конфигурации пор. В пределах одной и той же конфигурации будем варьировать соотношение между  $R$  и  $r$ , а также между  $L$  и  $l$ . Нашей задачей будет нахождение такой комбинации параметров мембраны, при которой объемная скорость течения для данного фиксированного  $r$  будет максимальна. Для простоты будем рассчитывать удельную производительность мембраны, отнесенную к единичной пористости. В этом случае результаты оптимизационных расчетов могут быть представлены в двухмерной системе координат, а именно в виде функции  $Q_m/\Pi (R)$  при варьируемых значениях параметров  $l$  и  $r$  и фиксированном  $L$ .

Рис. 3 показывает зависимости удельной производительности симметричных мембран с профилированными порами в зависимости от внутреннего радиуса пор  $r$  и от формы сужений на концах. Номинальный диаметр пор взят равным 0,1 мкм (то есть  $r = 0,05$  мкм). Расчеты проведены для воды при 20°C и перепада давления 0,07 МПа. Для случая  $l = 0$  использовали формулу (3), а для случая  $l > 0$  - формулу (6). Толщина мембраны выбрана равной 12 мкм.

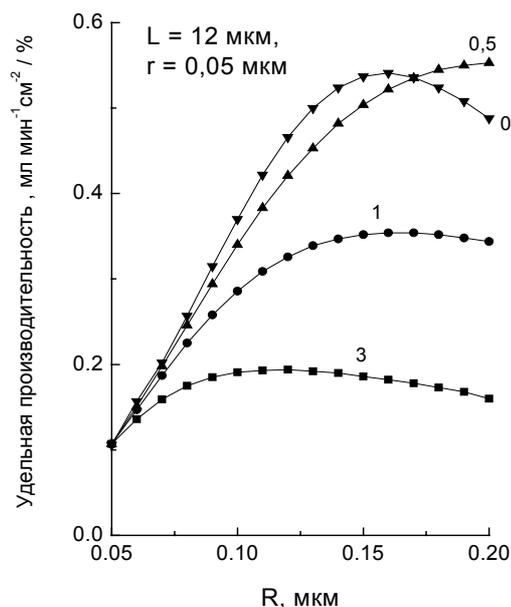


Рис. 3. Удельная производительность, отнесенная к единичной объемной пористости мембраны с профилированными порами, как функция радиуса внутренней цилиндрической части пор  $R$ . Диаметр пор на обеих поверхностях 0,1 мкм. Толщина мембраны 12 мкм. Числа при кривых означают толщину селективных слоев  $l$ .

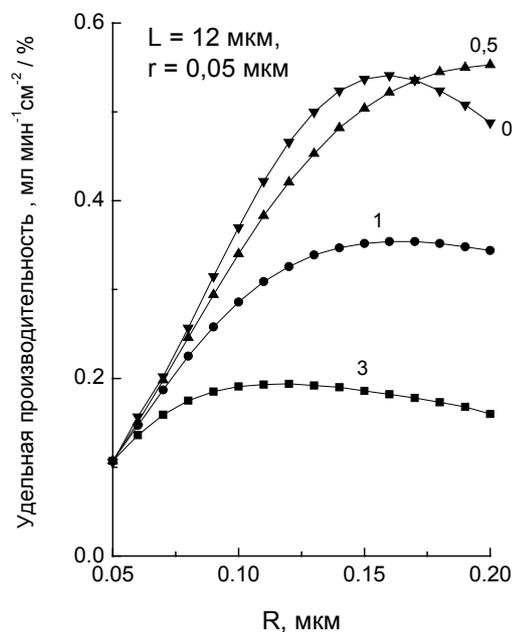


Рис. 3. Удельная производительность, отнесенная к единичной объемной пористости мембраны с профилированными порами, как функция радиуса внутренней цилиндрической части пор  $R$ . Диаметр пор на обеих поверхностях 0,1 мкм. Толщина мембраны 12 мкм. Числа при кривых означают толщину селективных слоев  $l$ .

Семейство рассчитанных кривых выходит из одной и той же точки в месте пересечения с осью ординат. Ордината этой точки представляет собой удельную производительность мембраны с цилиндрическими порами единичной пористости. Анализ результатов позволяет сделать ряд важных выводов:

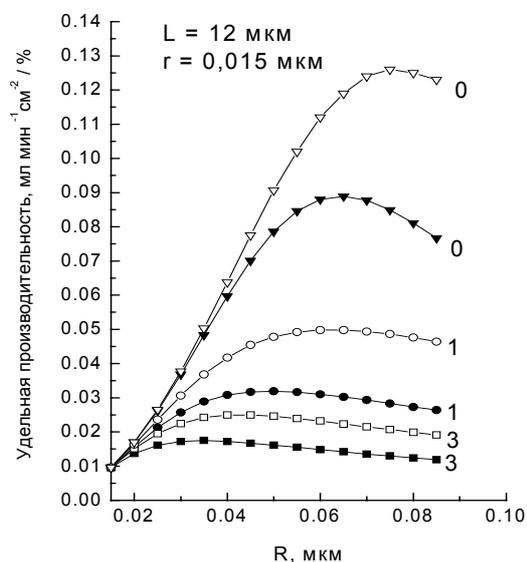
1. Даже при нулевой толщине селективного слоя рост производительности мембраны ограничен фактором 4-5.
2. С ростом внутреннего радиуса пор отнесенная к единичной пористости удельная производительность мембраны проходит через максимум. Положение максимума зависит от толщины селективного слоя.
3. При толщине селективного слоя 3 мкм выигрыш в производительности незначителен. При толщине селективного слоя 1 мкм рост производительности существен, при этом оптимальное соотношение между внутренним радиусом пор и радиусом пор в селективном слое составляет 3- 3,5.

Заметим, что на рис. 3 кривые для мембран с толщиной селективных слоев 0 и 0,5 мкм пересекаются. Это является следствием приближенности расчетов. При  $l = 0,5$  мкм и  $R-r = 0,1-0,2$  мкм угол конуса не является малым, вследствие чего использование формулы (6) ведет к существенной погрешности. Отметим еще один факт, который явно не виден из графиков: наложенное нами условие постоянства пористости означает, что с увеличением  $R$  плотность пор  $N$  в мембранах соответственно уменьшается.

Рассчитаем параметры «оптимальной» мембраны, которая может быть получена на практике. При толщине селективного слоя 1 мкм мембрана толщиной 12 мкм и пористостью 15% будет иметь производительность по воде  $5,25 \text{ мл мин}^{-1}\text{см}^{-2}$  при  $P=0,07$  МПа. Внутренний радиус каналов пор должен составлять 0,16 мкм, плотность пор составит  $2,1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Мембрана с цилиндрическими порами радиусом 0,05 мкм и пористостью 15% (плотность пор  $1,9 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ ) имеет производительность около  $1,5 \text{ мл мин}^{-1}\text{см}^{-2}$ . Таким образом, симметричная мембрана с оптимальной формой пор может дать трехкратный выигрыш в производительности.

На рис. 4 представлены результаты для мембран с номинальным диаметром пор  $2r = 30$  нм. Рассмотрены как симметричные так и асим-

метричные структуры. В последнем случае расчет проведен по формулам (9) и (10). Как и в случае мембран с большим радиусом пор, для каждой фиксированной толщины селективного слоя имеется оптимальное значение внутреннего радиуса пор, при котором удельная производительность принимает максимальное значение. Чем тоньше селективный слой, тем больше оптимальный внутренний радиус канала. Характерно, что оптимальные значения  $R$  для симметричных и асимметричных мембран несколько различаются. Из сравнения кривых на рис. 4 видно, что селективные слои вносят существенный вклад в общее сопротивление мембраны: удаление одного из них приводит к росту производительности в 1,3 – 1,5 раза. При толщине селективного слоя 1 мкм параметры наилучшей асимметричной мембраны с радиусом пор на поверхности 0,015 мкм следующие: внутренний радиус пор 0,065 мкм, плотность пор  $1,3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  (здесь мы вновь объемную пористость принимаем равной 15%); производительность по воде  $0,75 \text{ мл мин}^{-1}\text{см}^{-2}$  при 0,07 МПа. Из экспериментальных исследований [1-3], в первую очередь



**Рис. 4** Удельная производительность, отнесенная к единичной объемной пористости мембраны с профилированными порами, как функция радиуса внутренней цилиндрической части пор  $R$ . Диаметр пор на поверхности со стороны селективного слоя 0,03 мкм. Толщина мембраны 12 мкм. Числа при кривых означают толщину селективных слоев  $l$ . Светлые и темные символы относятся к мембранам с одним и двумя селективными слоями, соответственно.

из электронно-микроскопических данных, очевидно, что получение мембран с предлагаемой структурой является вполне реальной задачей.

В наших расчетах мы полагали, что объемная пористость должна быть ограничена величиной 15%. Выбор этой границы несколько условен, в основном он диктуется требованием к механической прочности мембраны. Как известно из эксперимента, трековые мембраны на основе ПЭТФ пленок достаточно прочны при пористости не более 15-25%. Более тщательная процедура оптимизации должна учитывать, что прочность зависит не только от объемной пористости, но и толщины пленки, а также плотности пор [6]. При равных значениях объемной пористости мембраны с более высокой плотностью пор имеют несколько худшие механические характеристики, чем мембраны с меньшей плотностью пор [7]. Поэтому окончательный подбор оптимальных параметров мембран может быть осуществлен лишь экспериментальным путем.

#### 4. Заключение

Проведенное теоретическое рассмотрение позволяет рассчитать удельную производительность трековых мембран с тонкими селективными слоями. Несмотря на приближенный ха-

рактер модельных расчетов, они представляются весьма важными для оптимизации структуры мембран и последующей отработки технологии их получения. Следующим шагом в исследованиях будет получение мембран с порами различного профиля и сравнение их свойств с расчетными.

#### Литература

1. *Apel P.Yu., Dmitriev S.N., Root D., Vutsadakis V.* // *Particles and Nuclei, Letters.* 2000. No.4[101]. P.69.
2. *Apel P.Yu., Blonskaya I.V., Didyk A.Yu. et al.* // *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res.* 2001. V. B179. No.1. P.55.
3. *Нечаев А.Н., Березкин В.В., Виленский А.И. и др.* Критические технологии. МЕМБРАНЫ. 2000. №6. С.17.
4. *Roscoe R.* // *Phil. Mag.* 1949. V. 40. P. 338.
5. *Гусинский Г.М., Кремер Е.Б., Кремер М.И., Мчедлишвили Б.В.* // *Инженерно-физический журн.* 1979. Т.37. С.1119.
6. *Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Житарюк Н.И. и др.* // *Коллоидн. журн.* 1994. Т.56. №6. С.746.
7. *Акименко С. Н., Мамонова Т.И., Орелович О.Л. и др.* Препринт ОИЯИ P12-2002-187. Дубна, ОИЯИ, 2002. с.1-12.