

## ВВЕДЕНИЕ

Трековые мембраны представляют собой тонкие полимерные материалы с четко определенной структурой пор, созданные путем облучения частицами или ионами известного размера / или путем химического травления. Эти процессы позволяют тщательно контролировать размер и плотность пор мембраны. Считается, что трековые мембраны имеют цилиндрические поры (с диаметром, равным размеру частицы, используемой для создания каналов пор, которые почти структурно идентичны идеальным моделям, на которых основаны все расчеты размера пор и проницаемости). Хотя верно и то, что распределение пор по размерам у трековых мембран является удивительно точным, все же существует определенное отклонение по размерам. В процессе бомбардировки ионами / частицами может происходить «перекрытие» луча частиц и в процессе травления могут образовываться агрегаты частиц. В обоих процессах это всегда приводит к образованию пор с большими размерами.

**Газожидкостная порометрия (GLP)** широко используется при определении характеристик пористых сред и является идеальным методом для анализа трековых мембран по качеству и стабильности. Принцип измерения - пропитка пористого образца смачивающей жидкостью и вытеснение жидкости из пор при использовании газа при повышении давления (Рис. 1).

Поры в материалах можно разделить на три основные группы, в зависимости от типа пути пор (Рис. 2):

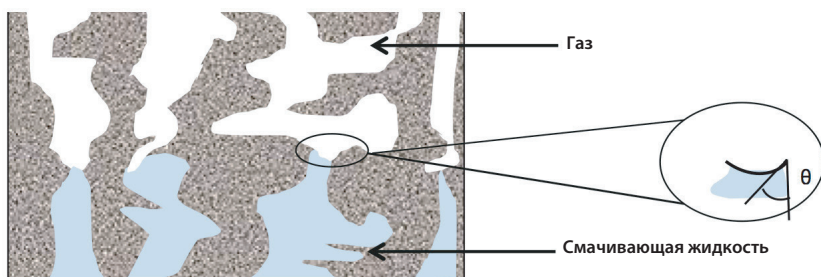


Рис. 1. Вытеснение жидкости из пор в CPF (порометр капиллярного потока).

- Закрытые поры: поры с полностью закрытым путем пор
- Глухие поры: путь пор начинается на одной поверхности и заканчивается внутри материала.
- Сквозные поры: путь пор соединяет одну поверхность материала с другой поверхностью.

Закрытые и глухие поры не способствуют прохождению материала. Только сквозные поры могут быть измерены с помощью системы GLP.

Две измеряемые переменные в GLP - это приложенное дифференциальное давление газа и скорость потока газа через образец. Размер пор рассчитывается по уравнению Юнга-Лапласа, уравнение 1:

$$P = 4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta / D \quad (1)$$

где (P) - давление, необходимое для вытеснения смачивающей жидкости из поры, ( $\gamma$ ) поверхностное натяжение жидкости, ( $\theta$ ) угол контакта и (D) - диаметр поры. Чем меньше размер пор, тем выше давление, необходимое для вытеснения смачивающей жидкости из пор.

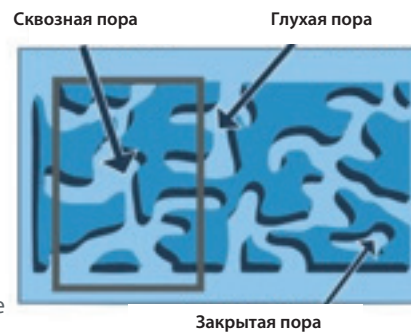


Рис. 2. Различные типы пор

Однако GLP имеет ограничения при измерении размеров пор в субмикронном и нанометровом диапазоне, поскольку максимальное давление, достигаемое коммерческими устройствами GLP (35 бар или 500 psi), является недостаточно высоким для вытеснения смачивающей жидкости из очень маленьких пор (диаметром менее 15 нм). Также считается, что давление выше 35 бар вызывает значительную деформацию или повреждение испытуемых материалов. Следовательно, высокие перепады давления на зачастую чувствительных мембранах не идеальны в качестве метода определения характеристик. К счастью, были усовершенствованы другие методы, которые обеспечивают гораздо меньшее искажение и более реалистичные условия измерения.

**Порометрия, основанная на взаимном вытеснении жидкостей (LLDP)**, является идеальной альтернативой GLP для оценивания микро- и нано-пор. LLDP состоит (также) из пропитки пористого образца смачивающей жидкостью, но, в отличие от GLP, вытеснение смачивающей жидкости осуществляется с использованием второй жидкости (так называемой «вытесняющей» жидкости) при повышении давления (рис. 3).

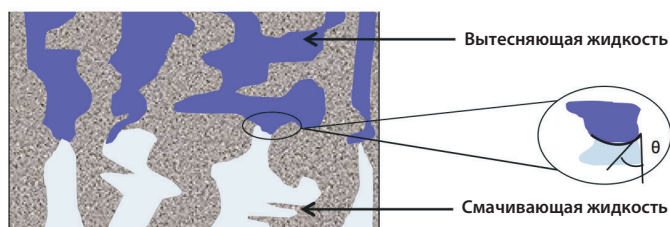


Рис. 3. Вытеснение жидкости из пор в LLDP.

Опять же, как и в GLP, перепад давления используется для расчета размера пор по уравнению Юнга-Лапласа. Однако, поскольку межфазное натяжение между двумя жидкостями намного ниже, чем поверхностное натяжение на границе раздела газ-жидкость (почти на порядок), LLDP измеряет поры меньшего размера, чем GLP, без необходимости высоких давлений. LLDP также идеально подходит для полного определения характеристик полых волокон при низких давлениях, тогда как в GLP полые волокна обычно подвержены разрыву или разрушению из-за механического повреждения в результате применения высоких давлений.

**Сканирующая электронная микроскопия (SEM)** - это метод определения характеристик, основанный на анализе изображений, полученных в результате взаимодействия сфокусированного пучка электронов высокой энергии с поверхностью материала. Когда такой электронный пучок воздействует на образец, электроны замедляются и создают пучок вторичных электронов, который генерирует изображение SEM. Это дает информацию о структуре и морфологии образца. В настоящей работе GLP, LLDP и SEM были использованы для определения

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### 1. ОБРАЗЦЫ

Гидрофильные поликарбонатные трековые мембраны производства IT4IP (Бельгия).  
Партия: M/160909/R/1.  
Толщина: 25 мкм  
Размер пор, указанный производителем: 50 нм.

### 2. ГАЗО-ЖИДКОСТНЫЕ ПОРОМЕТРЫ: POROLUX™ 500 И POROLUX™ 1000

Образец пропитывают инертной и нетоксичной смачивающей жидкостью, а инертный газ (например, азот) используется для вытеснения жидкости из пористой структуры (мокрая кривая). «Мокрая кривая» представляет собой измеренный расход газа через образец в зависимости от приложенного давления (обратно пропорционального размеру пор). Расход газа в зависимости от приложенного давления через сухой образец («сухая кривая») также измеряется. «Полусухая кривая» получается путем деления значений потока сухой кривой на 2, и она также наносится на график в зависимости от приложенного давления на том же графике. Из мокрой кривой, сухой кривой и данных «полусухой кривой» можно получить информацию о пористой структуре (рис. 4).

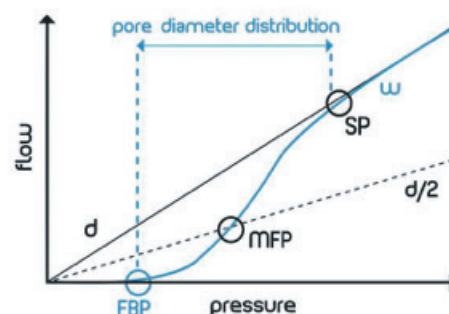


Рис. 4: Измерение кривых и результирующих параметров в GLP ( $d$  = сухая кривая,  $w$  = мокрая кривая,  $d/2$  = полусухая кривая, FBP = наибольшая пора, MFP = средняя пора потока, рассчитанная при давлении, где мокрая и полусухая кривые встречаются, и это размер поры, при котором можно рассчитывать 50% общего потока газа). Минимальный размер пор рассчитывается при давлении, при котором влажная и сухая кривые встречаются (с этого момента поток будет одинаковым, поскольку все поры опустошены).

В порометрии капиллярного потока используются два метода измерения:

- Метод сканирующего давления (POROLUX™ 500): давление постоянно увеличивается с постоянной скоростью, и измеряется расход газа, проходящего через образец. Этот метод является очень воспроизводимым и рекомендуется для контроля качества (Рис. 5).
- Метод с пошаговой стабилизацией давления (POROLUX™ 1000): точка данных регистрируется только тогда, когда выполняются алгоритмы стабильности (определяемые пользователем) как для давления, так и для расхода. Это означает, что порометр обнаруживает, когда поры открываются при определенном давлении, и ждет, пока все поры одинакового диаметра (но с разной длиной и извилистостью) будут полностью открыты перед принятием точки данных. Это подтверждается измерением стабильного расхода газа перед повышением давления до следующего значения. Этот метод является более точным и рекомендуется для исследований и разработок (Рис. 6).

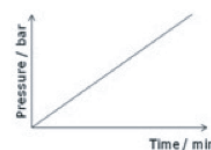


Рис. 5. Метод сканирующего давления

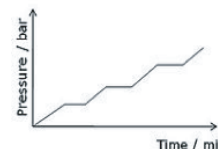


Рис. 6. Метод с пошаговой стабилизацией давления

Стандарт ASTM F-316-03 определяет расчет FBP (максимальный размер поры) при давлении, при котором обнаруживаются первые непрерывные пузырьки газа. Поскольку ASTM не дает однозначного определения минимального потока через образец, доступны другие критерии.

- Расчетная FBP: FBP рассчитывается с использованием давления, необходимого для достижения определенного минимального расхода. Однако этот метод создает риск того, что произвольный выбор определенного значения расхода может пропустить фактическое открытие первой поры, поскольку для достижения выбранного расхода могут потребоваться более высокие давления. Метод сканирующего давления использует только данный расчетный метод FBP.
- Измеренное значение FBP: устанавливая постоянную скорость расхода в приборе, достигается линейная скорость повышения давления (то есть при входном потоке, без выходного потока происходит постоянное увеличение давления). В точное время открытия первой поры (точка пузырька) эта линейная скорость увеличения давления изменяется (потому что входной поток сейчас встречается с некоторым выходным потоком). FBP определяется при точном давлении, при котором обнаруживается определенное отклонение в линейной скорости увеличения давления.

### 3. Порометр взаимного вытеснения жидкостей (LLDP) POROLIQ 1000

**Экспериментальный метод:** образец сначала пропитывают смачивающей жидкостью и помещают в держатель образца (специально предназначенный для устранения любого возможного источника пузырьков воздуха и, следовательно, предотвращения возмущений значений расхода). Затем держатель образца заполняется вытесняющей жидкостью. Давление медленно повышается, и расход вытесняющей жидкости в зависимости от приложенного давления регистрируется. Это известно как «кривая LLDP». Перед вытеснением смачивающей жидкости все сквозные поры «блокируются», и, таким образом, расход через поры равен нулю. Как только достигается достаточное давление для вытеснения смачивающей жидкости из самых больших пор, определяется «первая точка потока».

POROLIQ™ 1000 основан на методе с пошаговой стабилизацией давления. Это означает, что порометр обнаруживает, когда поры открываются при определенном давлении, и ждет, пока все поры одинакового диаметра (при одном и том же давлении) будут полностью открыты перед принятием точки данных. Важно отметить, что в зависимости от таких факторов, как извилистость, взаимосвязанность и длина, поры одинакового диаметра могут открываться с разной скоростью. Поэтому для оптимальной точности важно определить стабильность давления и расхода с помощью сложных алгоритмов управления. Измерение продолжается при повышении давления до тех пор, пока смачивающая жидкость не будет полностью удалена из всех пор. Эта точка подтверждается линейной зависимостью расхода (вытесняющей жидкости) от давления.

После того, как кривая LLDP записана, также измеряется расход одной вытесняющей жидкости в зависимости от приложенного давления на образец. Данная кривая является кривой проницаемости (PERM).

### 4. Сканирующая электронная микроскопия

Изображения SEM были получены на настольном приборе Phenom SEM G2 Pro от Phenom World (Нидерланды). Увеличение и ускоряющее напряжение, используемые для каждого изображения, указаны на самом изображении.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты CFP, полученные на обеих моделях POROLUX™

### Настройки, используемые в POROLUX™ 500

- Подложка: трековая металлическая пластина
- Коэффициент формы: 1
- Смачивающая жидкость: PoreX™, поверхностное натяжение 16 дин/см
- Критерии FBP: определяется как размер при расходе выше 10 мл/мин.
- Наклон повышения давления: 60 с/бар
- Количество точек данных: 50

### Настройки, используемые в POROLUX™ 1000

- Подложка: трековая металлическая пластина
- Коэффициент формы: 1
- Смачивающая жидкость: PoreX™, поверхностное натяжение 16дин/см
- Критерии FBP: определяется как размер при расходе 30 мл/мин, наклон отклонения повышения давления 30%
- Наклон повышения давления: 20 с/бар
- Количество точек данных: 50
- Критерии стабильности для давления: 5%, 0,2 с
- Критерии стабильности потока: 5%, 0,2 с.

	POROLUX™ 500	POROLUX™ 1000
Первая точка пузырька (нм)	53 ± 2	58 ± 4
Средняя пора потока (нм)	47 ± 3	53 ± 1
Наименьший размер поры (нм)	38 ± 5	37 ± 5

Доверительный интервал определяется как 3-кратное стандартное отклонение 10 отдельных измерений.

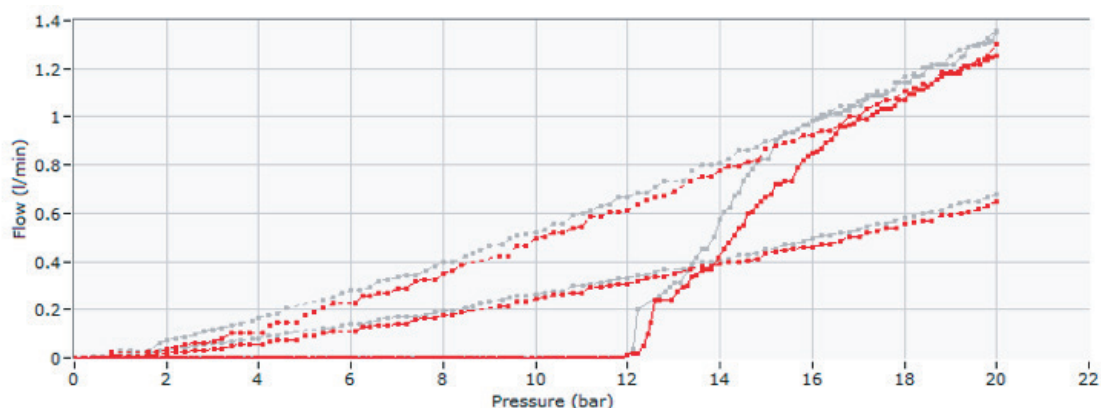


Рис. 7. Измерения мокрой, сухой и полусухой кривых с помощью POROLUX™ 500.

Расход газа, проходящего через образец, используемого для расчета распределения потока, см. на рисунке 8 ниже.

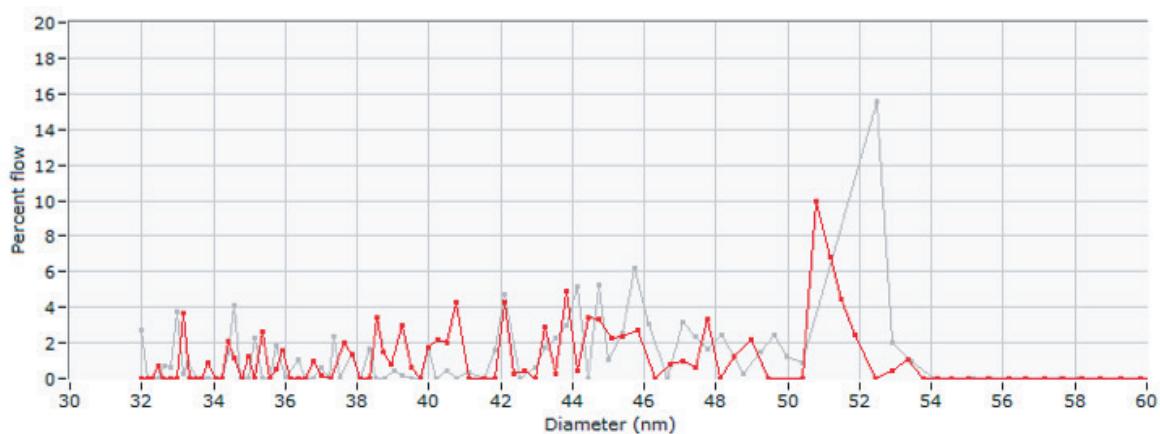


Рис. 8: Дифференциальное распределение потока, полученное на POROLUX™ 500

Графики, полученные с помощью POROLUX™ 1000

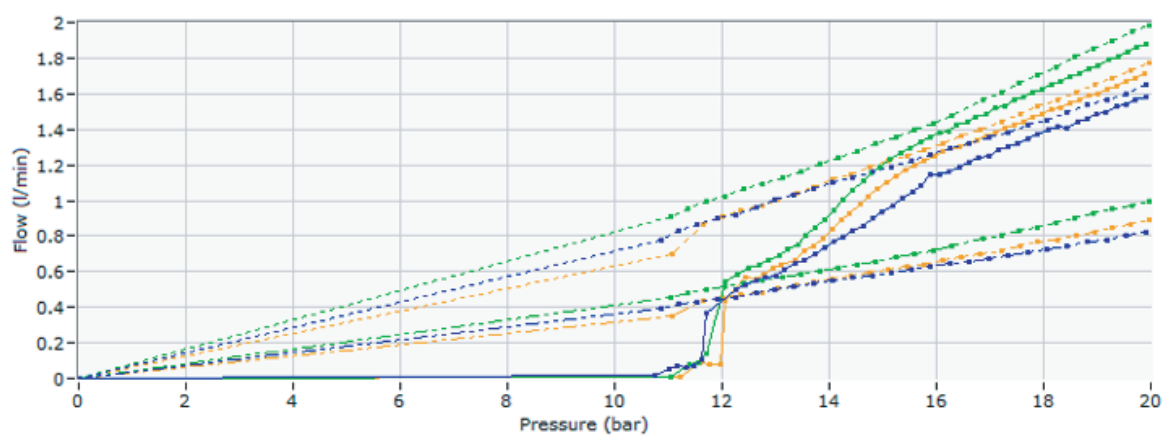


Рис. 9: Измерения мокрой, сухой и полусухой кривых, полученные на POROLUX™ 1000.

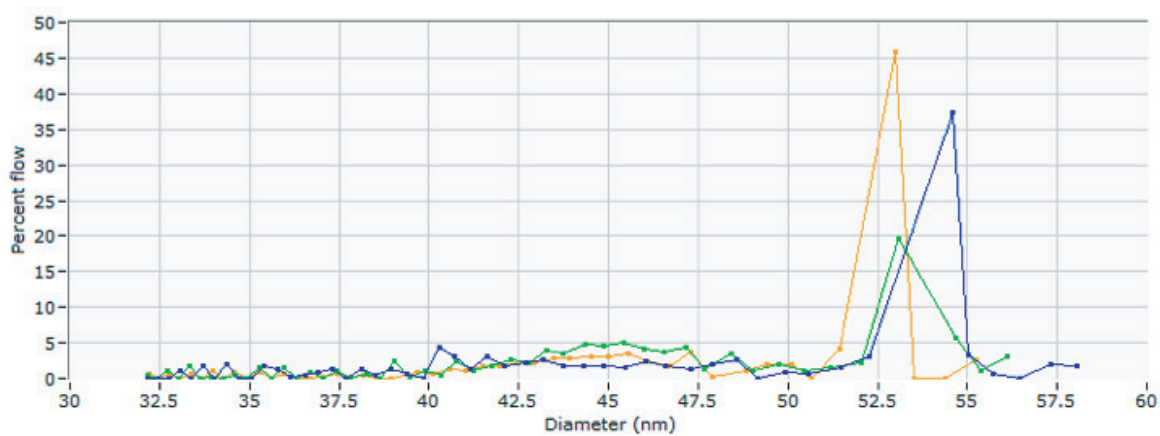


Рис. 10: Дифференциальное распределение потока, полученное на POROLUX™ 1000.

## Результаты LLDP, полученные с помощью POROLIQ™ 1000

- Подложка: трековая металлическая пластина
- Коэффициент формы: 1
- Смачивающая жидкость: изобутанол, поверхностное натяжение 2 дин/см
- Критерии FBP: определяется как размер при расходе выше 2 мкл/мин
- Количество точек данных: 10
- Критерии стабильности потока: 1%, 90 с.

POROLIQ™ 1000	
Первая точка пузырька (нм)	85 ± 14
Средняя пора потока (нм)	50 ± 4
Наименьший размер поры (нм)	36 ± 8

Доверительный интервал определяется как 3-кратное стандартное отклонение 3-х отдельных измерений. Расчет размера первой поры потока (FFP) был выполнен, приняв первую точку данных, у которой скорость потока выше 2 мкл/мин. В самом начале измерения LLDP часто наблюдается некоторое неустановившееся движение столба жидкости - это может при неправильных пределах обнаружения привести к ложной точке FFP. Экспериментально подтверждено, что предел 2 мкл/мин избегает этого сценария и позволяет получать надежные, точные значения FFP.

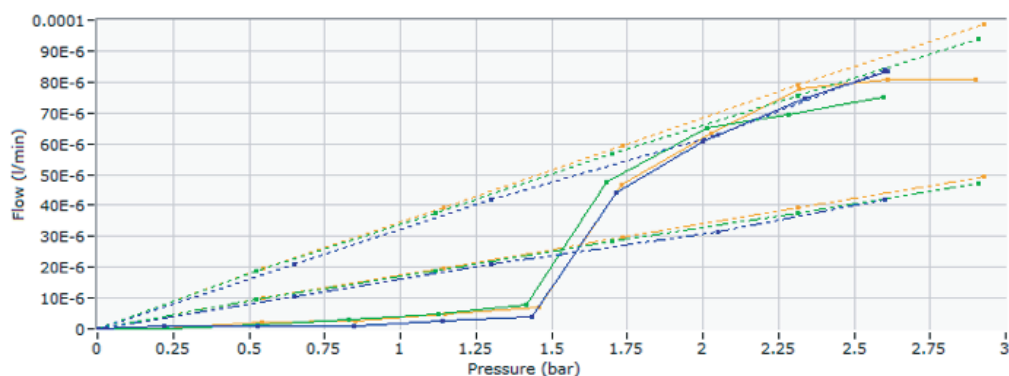


Рис. 11. Измерения кривых вытеснения, проницаемости и полупроницаемости, полученные на POROLIQ™ 1000.

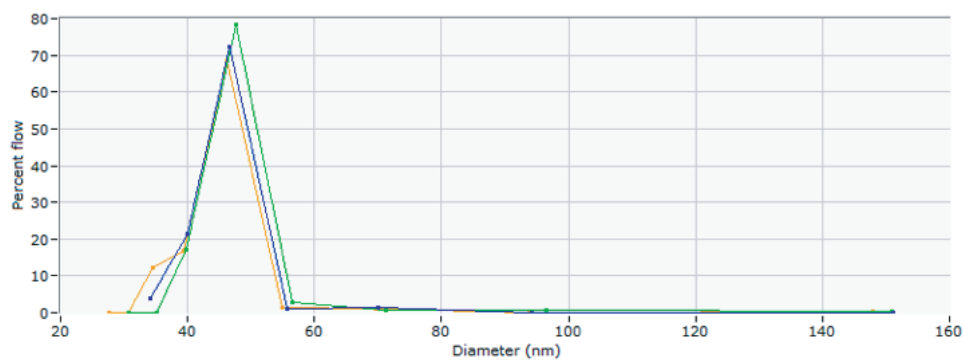
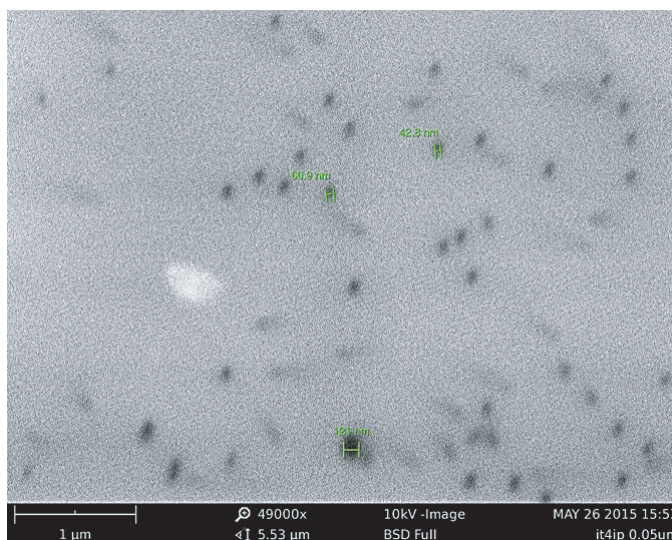


Рис.12: Дифференциальное распределение потока, полученное на POROLIQ™ 1000.

## РЕЗУЛЬТАТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ АНАЛИЗА ИЗОБРАЖЕНИЯ



Размеры пор в диапазоне 40-60 нм, измеренные вручную по снимку SEM.

## ВЫВОДЫ

Результаты, полученные с помощью CFP, SEM и LLDP, хорошо согласуются между собой - в пределах, установленных применением совершенно разных методов, с различными допущениями и параметрами.

Сравнение результатов CFP, полученных с помощью двух моделей POROLUX™, показывает немного большие размеры MFP, чем полученные с помощью POROLUX™ 1000. Это связано с тем, что в режиме с пошаговой стабилизацией, когда достигается стабильное условие давления, POROLUX™ ожидает, пока расход газа, проходящего через образец, не станет стабильным, прежде чем принять точку. Таким образом, если есть поры с различной извилистостью и длиной, они все равно будут записываться при одном и том же давлении. В противоположность этому, с системой сканирующего давления (POROLUX™ 500) не требуется время ожидания до получения точки данных, поэтому поры с таким же диаметром, но разной длины и извилистости могут открываться, возможно, позже, и, следовательно, будут записываться с немного большим давлением, которое переводится в меньший размер пор.

Результаты SEM основаны только на размерах входного отверстия пор, в то время как CFP и LLDP измеряют самую узкую часть поры по всей длине пор, также известную как устье поры. Следовательно, ожидается, что распределения размеров пор CFP и LLDP показывают несколько меньшие размеры по сравнению со значениями, полученными при анализе изображений.