

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СИЛ В ПРОЦЕССАХ УЛЬТРА- И МИКРОФИЛЬТРАЦИИ

А.Н. Филиппов

Кафедра «Высшая и прикладная математика», МГУПП

Предложено проводить классификацию процессов ультра- и микрофльтрации по наличию поверхностных явлений и сил при осуществлении процесса разделения. На основе подхода Дерягина развита новая количественная теория электростатического и молекулярного взаимодействия коллоидной частицы и искривленной поверхности мембраны при учете гидродинамической силы, действующей на такую частицу в устье мембранной поры.

Ключевые слова: метод Дерягина, электростатическое и молекулярное взаимодействие, гидродинамическая сила Стокса, ультра- и микрофльтрация.

It is suggested to classify the ultra- and microfiltration processes on the base of the surface phenomena and forces to be arisen during separation. Using the Derjaguin method new quantitative theory of electrostatic and molecular interaction between colloidal particle and curved membrane surface has been developed taking into account hydrodynamic force acting at the pore entrance.

Key words: Derjaguin method, electrostatic and molecular interaction, Stoke's hydrodynamic force, ultra- and microfiltration.

На начальном этапе развития теории мембранного разделения растворов преобладали механистические представления об этом сложном физико-химическом процессе. В частности предлагалось описывать степень разделения как функцию отношения характерного размера частицы и среднего (гидравлического) радиуса поры. Учитывая, что лишь трековые мембраны (ядерные фильтры) имеют более или менее определенную структуру пор, а большинство неорганических мембран имеют не только простое распределение пор по размерам, но для них понятие поры является достаточно сложным, то вышеупомянутый подход является слишком упрощенным для исследования и понимания природы процесса разделения. Существующие теоретические представления о природе поверхностных взаимодействий (молекулярных, электростатических и иных) позволяют лишь качественно оценить порядок величины коэффициента равновесного распределения молекул в мембранных порах. Известно, что этот безразмерный коэффициент γ для обратноосмотических мембран достигает нескольких сотен, а для ультрафльтрационных – лишь десятков единиц

($\gamma = \exp(\Phi/kT)$, Φ – энергия специфического взаимодействия молекул (ионов) растворенного вещества со стенками пор мембраны, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура).

Таким образом, основную роль в баромембранных процессах разделения играют поверхностные взаимодействия, которые определяют природу и степень влияния на характеристики процесса тех или иных явлений на рабочей или поровой поверхности мембран. Поэтому классификацию мембранных процессов правильнее было бы проводить по учету тех или иных поверхностных явлений (сил), имеющих место при его осуществлении. С этой точки зрения подход к описанию баромембранных процессов должен быть единым, но учитывающим специфику (поверхностные взаимодействия) конкретного процесса, будь то обратный осмос, нано-, ультра- или микрофльтрация.

За последние 20 лет были развиты такие новые средства и способы для измерения поверхностных и межмолекулярных сил, как:

1) аппарат Израелашвили и Адамса для измерения поверхностных сил [1, 2],

2) метод силового баланса Дерягина-Чураева-Рабиновича [3],

3) устройство Парсегэна, работа которого основана на использовании осмотических напруг [4].

Развитие указанных методов способствовало точным измерениям поверхностных сил и привело к большему пониманию природы этих сил, а также к приложениям в задачах смачивания, смазки, самоорганизации ПАВ и устойчивости коллоидов. Однако было исследовано лишь относительно небольшое количество материалов и, кроме того, при исследовании устойчивости коллоидов вместо изучения реальных коллоидов применялись макроскопические модели.

Между тем достижения в развитии контроля и измерений вплоть до нанометрической шкалы привели к изобретению Биннигом и Рорером в 1982 г. сканирующего туннельного микроскопа [5], атомно-силового микроскопа (АСМ) [6] и сопутствующих методик [7]. Изобретение АСМ впервые позволило измерить молекулярные и поверхностные силы на расстояниях порядка межмолекулярных, причем и в воздушной среде [8–10], и в воде [11, 12]. Аналогичным образом можно определить и силы трения на кончике тестирующего приспособления (иглы) [13]. В упомянутых исследованиях силы измерялись между этим тонким наконечником – иглой и плоской поверхностью. Поскольку геометрия самого наконечника была либо сложной, либо даже вообще неизвестной, сравнение с теорией было затруднено. В связи с последним обстоятельством в работах [14, 15] была разработана методика использования АСМ для измерения сил, действующих на малые частицы или волокна диаметром от 1 до 50 микрон. Было изучено многообразие композиций различных материалов и их геометрических свойств. Вследствие трудности работы с такими малыми частицами большинство исследований коллоидных сил, предшествующих АСМ, основывались либо на модельных макроскопических представлениях (т. е. на поверхностно-силовом аппарате), либо на непрямых методах, таких как седиментация [16], рассеяние света или нейтронов [17].

В работе [15] предложенная АСМ-методика была реализована при измерениях поверхност-

ных сил между кремнево-стеклянной сферой и большой гладкой кремневой поверхностью, находящихся в водном растворе, при изменении концентрации соли и рН раствора.

Метод атомно-силовой микроскопии состоит в получении топографических изображений поверхности при ее сканировании тонкой иглой (пробником) [18] и используется для исследования в атомном масштабе морфологических поверхностных изображений как проводников, так и непроводников [19], включая биологические материалы [20]. АСМ может давать изображения непроводящих поверхностей с нанометрическим разрешением на воздухе и даже, как уже отмечалось, в жидкости. Следовательно, испытываемые образцы не нужно помещать в вакуум и такие подготовительные процедуры, как напыление тонкого металлического покрытия или создание копии, не являются необходимыми. Даже мягкие органические поверхности могут быть успешно отсканированы с помощью АСМ при использовании специальных микроскопических кронштейнов [21], которые позволяют оперировать с результирующими силами в диапазоне 10^{-7} – 10^{-8} Н в контактом способе и порядка 10^{-12} Н в неконтактном способе. Контактный способ, называемый также модой отталкивания, характеризуется тем, что сканирующая игла очень близка к исследуемой поверхности и фиксирует короткодействующие силы отталкивания с образцом. Во втором способе, развитом позднее, и называемом неконтактной модой, игла испытывает ван-дер-ваальсовы силы притяжения к образцу. Эти силы являются дальнедействующими, так что во время получения изображения игла находится в основном на расстоянии 5–10 нм от поверхности. Неконтактный способ исследования наиболее подходит для мягких или весьма хрупких материалов, так как силы, возникающие при сканировании, являются также слабыми. Полимерные мембраны, в частности, являются одним из таких классов материалов. Следует подчеркнуть, что использование неконтактного способа в некоторых случаях позволяет получить изображения поверхности мембран, которые не могут быть отсканированы в контактной моде [21].

Изучение поверхностной морфологии мембран позволяет определить фильтрационные характеристики процессов разделения на этих

мембранах, такие как диаметр пор, их плотность и распределение по размерам. Причем для исследования малых пор мембран требуется микроскоп высокого разрешения. Поэтому атомно-силовая микроскопия идеально подходит для изучения поверхностной структуры ультра- и микрофильтрационных мембран [21–31].

В данной работе для определения фильтрационных характеристик трековой ультрафильтрационной мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ), которая была предоставлена профессором Б.В. Мчедлишвили (Институт кристаллографии РАН), использовался АСМ Autoprobe (CP-100) – коммерческий продукт компании Park Scientific Instruments (США). Измерения и их обработка проводились в Уэльском университете (г. Свонзи, Великобритания). В России (г. Зеленоград) также серийно выпускается аналогичный микроскоп СММ-2000Т.

Принцип работы обоих микроскопов одинаков и состоит в следующем. Датчиком является острая металлическая (платиновая) игла. К ней относительно испытуемого образца прикладывается небольшое напряжение (около 1 В). При приближении иглы к поверхности образца еще до контакта на расстоянии около 10 Å возникает так называемый «туннельный» ток, имеющий квантовую природу. Величина этого тока так сильно зависит от расстояния между иглой и образцом, что по току можно мерить это расстояние с точностью до 0,1 Å даже при воздушной внешней среде. Образец укрепляется на пьезодвигателе, который автоматически приближает образец к игле. Игла укреплена на пьезосканере, который обеспечивает развертку иглы по назначенному кадру в плоскости образца и имеет возможность подвода иглы относительно него на некоторую глубину. По всем координатам точность пьезосканера иглы могла бы быть около 0,1 Å, если бы на иглу не передавались внешние вибрации, которые и определяют разрешение микроскопа. Дополнительно в комплект оборудования могут входить специальные виброгасящие столики, которые увеличивают стоимость прибора, как и точность экспериментов. При построчной развертке иглы в кадре (сканировании) вертикальная координата иглы регулируется так, чтобы оставалось постоянным значение туннельного тока. При этом остается постоянным и расстояние между иглой и поверхностью и таким образом игла огибает рельеф

поверхности, не касаясь ее. По окончании сканирования в компьютере образуется трехмерный массив, являющийся слепком рельефа поверхности образца. Такой режим работы микроскопа называется *контактным*. В *неконтактном* режиме сканирующая игла не повторяет рельеф поверхности, а находится на некотором «безопасном» (50–100 Å) для образца расстоянии. В этом режиме другой датчик действующих молекулярных сил фиксирует их значения, которые пропорциональны расстоянию между взаимодействующими поверхностями.

На рис. 1–2 представлены результаты атомно-силовой микроскопии трековой микрофильтрационной мембраны на основе ПЭТФ, созданной в лаборатории проф. Б.В. Мчедлишвили (Институт кристаллографии РАН). Из рисунков видно, что поры имеют приблизительно цилиндрическую форму и характерное закругление на входе, которое является следствием технологии изготовления трековых мембран. Хорошо просматриваются также и сдвоенные поры, получающиеся в результате попадания двух частиц в примерно одно и то же место при бомбардировке ими пленочной основы. Отмеченные особенности поверхностной структуры мембран были использованы в работах [32, 33] при построении модели взаимодействия коллоидной частицы и мембраны и описании процесса микрофильтрации полидисперсных суспензий с учетом вероятности забивки пор с течением времени. На рис. 3 представлены результаты линейного анализа мембраны ПЭТФ, а на рис. 4 – гистограмма распределения пор этой мембраны по диаметрам, полученная на основании проведенного анализа.

В таблице приведены численные характеристики пор исследованной мембраны, которые показали поверхностную пористость 4,83%, что характерно для трековых мембран, и средний диаметр пор – 0,6 мкм. Отметим, что средний диаметр пор, определенный разработчиками гидравлическим образом – 0,46 мкм. По-видимому, это связано с тупиковостью и/или конусностью некоторых пор мембраны. Характер гистограммы на рис. 4 указывает на уни- или билогарифмически нормальное распределение пор трековой мембраны по размерам, что использовалось в диссертационной работе [33].

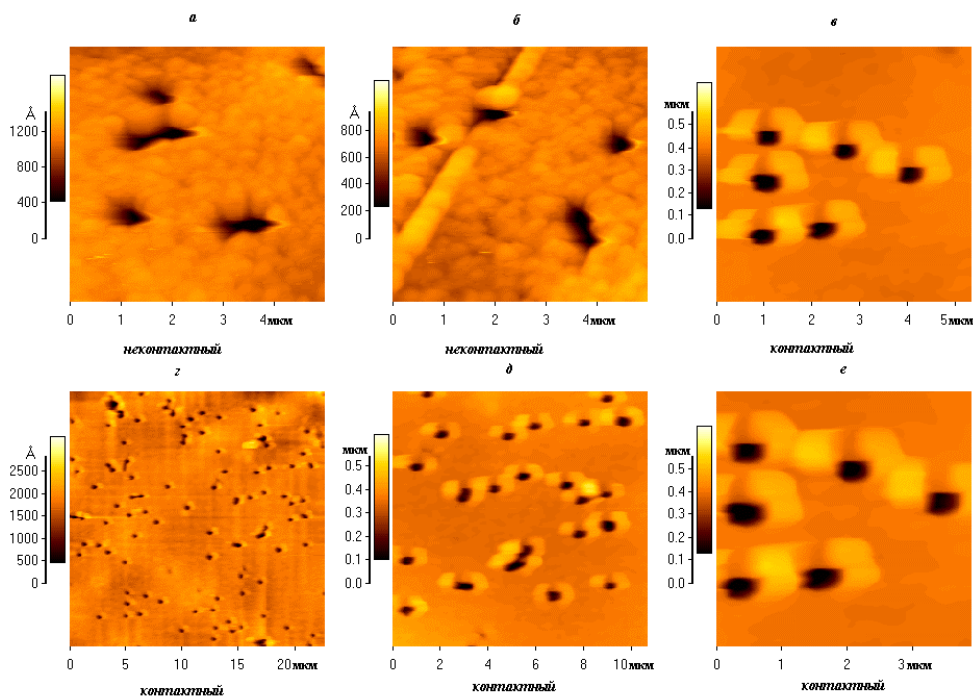


Рис. 1. Контактные и неконтактные образы трековой ПЭТФ-мембраны

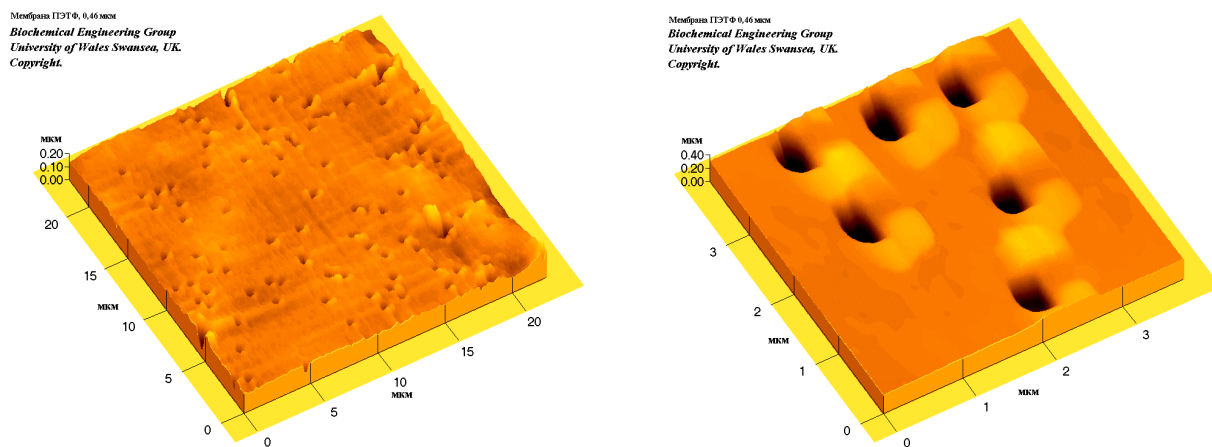


Рис. 2. АСМ-образы трековой микрофильтрационной мембраны

Численные характеристики пор мембраны ПЭТФ

Диаметр пор, мкм	0,3–0,4	0,4–0,5	0,5–0,6	0,6–0,7	0,7–0,8	0,8–0,9	Всего
Число пор	1	3	31	35	16	1	87
% пор	1,15	3,45	35,63	40,23	18,39	1,15	100
Средний диаметр пор, мкм	Общая площадь пор, мкм ²		Общая площадь образа, мкм ²		Пористость, %		
0,598	24,44		505,57		4,83		

Линейный анализ мембраны ПЭТФ
 Biochemical Engineering Group
 University of Wales Swansea, UK
 Copyright.

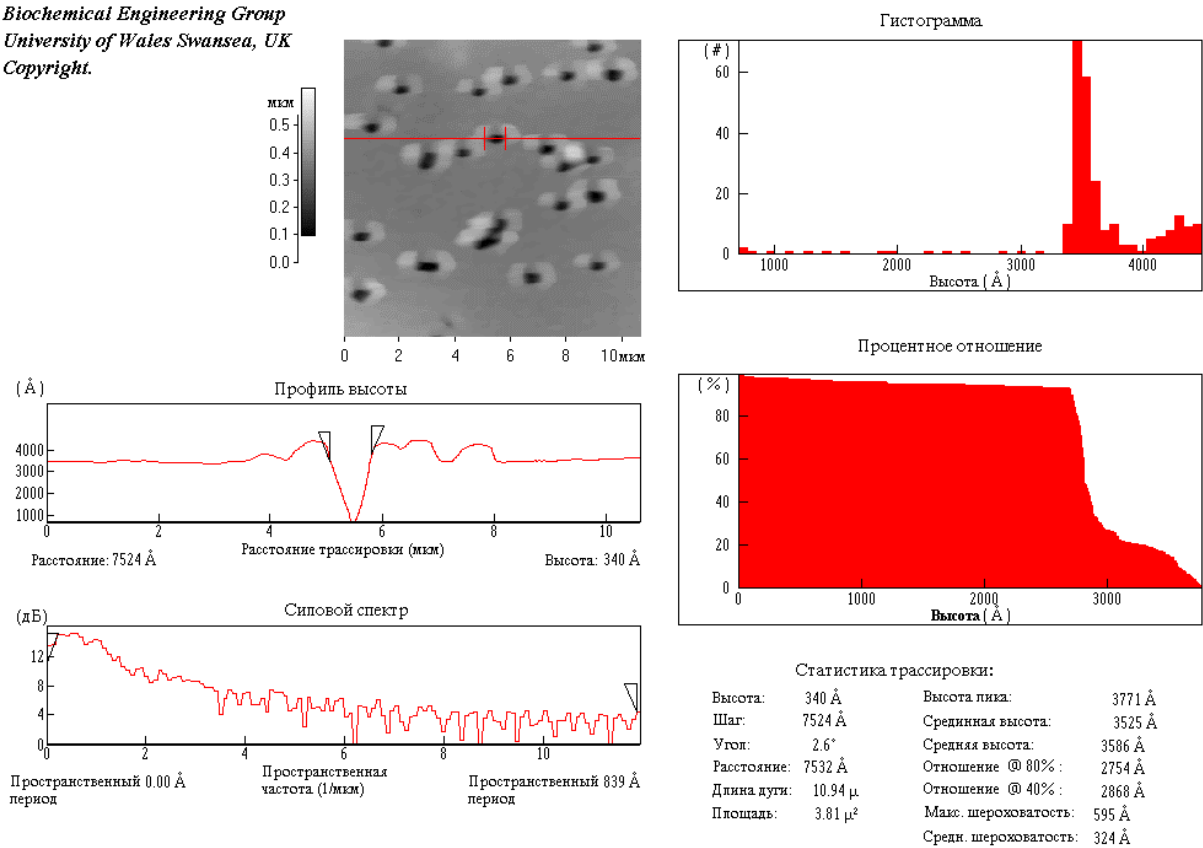


Рис. 3. Результаты линейного анализа мембраны ПЭТФ по срезу, показанному на левом верхнем рисунке

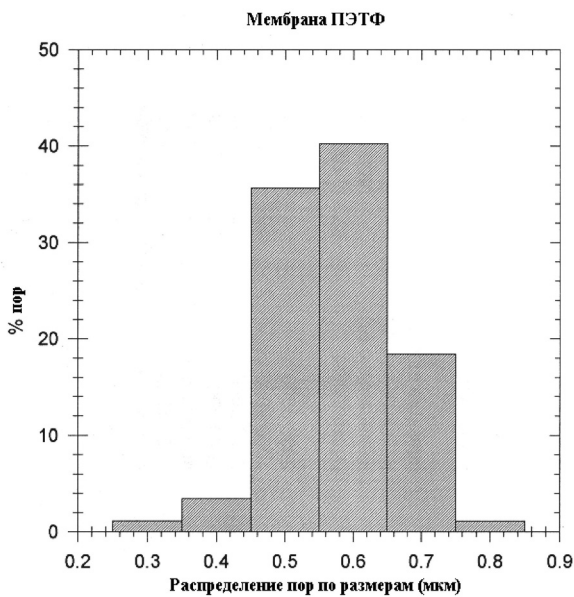


Рис. 4. Гистограмма распределения по диаметрам пор трековой мембраны

Цель работы состояла в

– развитии количественной теории электростатического и молекулярного взаимодействия коллоидной частицы с заряженной порой мембраны при использовании геометрии системы, приближенной к реальной (рис. 5),

– показе возможности применения этой теории к вычислению коэффициентов равновесного распределения,

– использовании этих коэффициентов при применении гомогенной и гетерогенной моделей мембраны для различных физико-химических процессов (ультрафильтрации с учетом образования осадка, нанофильтрации водных растворов неорганических электролитов на заряженных мембранах, концентрирования таких электролитов в фильтрате при ультрафильтрации в присутствии полиэлектролита, микрофильтрации разбавленных суспензий), и тем самым

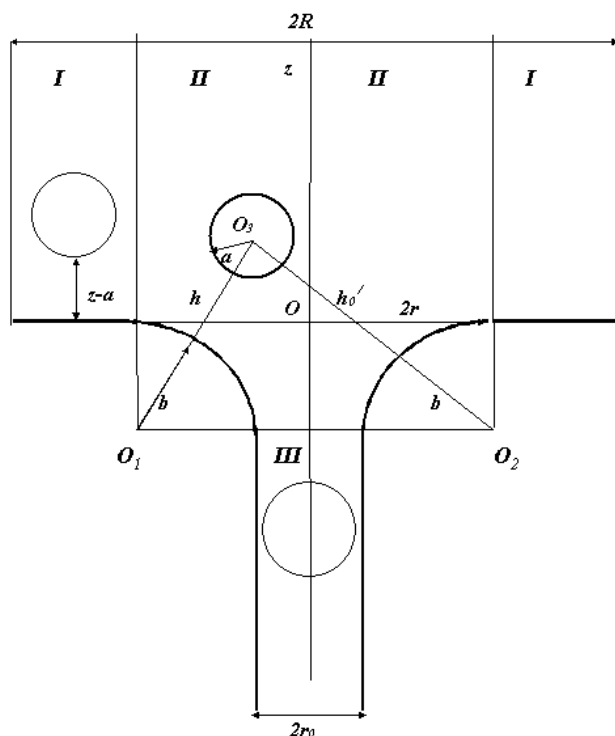


Рис. 6. Схема взаимодействия сферической частицы с порой мембраны: a – радиус частицы, b – радиус закругления входа в пору, r_0 – радиус поры мембраны, R – радиус «влияния» поры, I, II и III – главные области взаимодействия

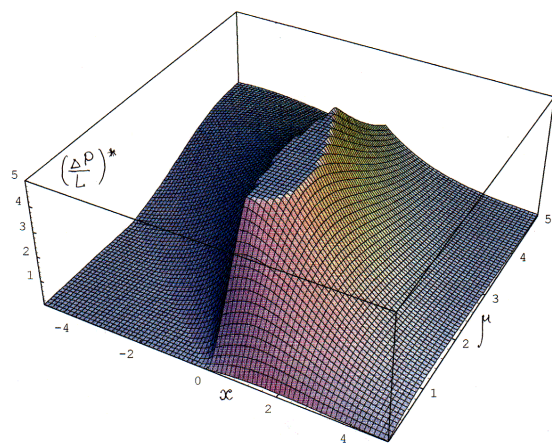


Рис. 7. Безразмерные критические градиенты давления (КГД) $\left(\frac{\Delta P}{L}\right)^*$ как функции безразмерного положения центра частицы $x = kz$ и отношения $\mu = b/r_0$ ($\lambda = 0,8, \delta = 2$) в пренебрежении молекулярной компонентой силы ($\gamma_m = 0$) и $\psi_m^* = \psi_p^* = 1$

– выявлении определяющей роли поверхностных сил во всех рассмотренных баромембранных процессах.

Научная новизна

Впервые предложено проводить классификацию процессов ультра- и микрофльтрации не по среднему размеру пор используемой мембраны или характерному размеру частиц растворенного вещества, а по наличию тех поверхностных явлений и сил, которые предполагается учитывать при описании процесса разделения.

На основе подхода Дерягина развита новая количественная теория электростатического и молекулярного взаимодействия коллоидной частицы (крупной молекулы) и искривленной поверхности мембраны при учете упрощенной гидродинамической силы, действующей на такую частицу в устье мембранной поры.

Впервые теоретически установлена экстремальная зависимость критического градиента давления (КГД), при котором происходит проскок частицы в пору, от значения радиуса закругления b на входе в пору (рис. 6).

Практическое значение работы

Аналитические формулы для расчета энергии и силы ван-дер-ваальсовых и электростатических взаимодействий коллоидной частицы с заряженной мембранной поверхностью могут быть использованы для определения величины потенциального барьера на входе в пору, а значит и для вычисления коэффициентов равновесного распределения крупных молекул. Установленное наличие максимума на зависимости критических градиентов давления от радиуса закругления поры на входе, позволяет проектировать трековые мембраны с оптимальными фильтрационными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 01-01-00276.

Литература

1. Israelachvili J.N., Adams G.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1978. V. 74, p. 975.
2. Parker J.L., Christenson H.K., Ninham B.W. // Rev. Sci. Instrum. 1989. V. 60, p. 3135.
3. Derjaguin B.V., Rabinovich Y.I., Churaev N.V. // Nature. 1978. V. 272, p. 313–318.

4. *LeNeveu D.M., Rand R.P., Parsegan V.A.* // Nature. 1976. V. 259, p. 101.
5. *Binnig G., Rohrer H.* // Helv. phys. acta. 1982. V. 55, p. 726–735.
6. *Binnig G., Quate C., Gerber G.* Atomic force microscope // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56, p. 930–983.
7. *Wickramasinghe H.K.* // Sci. Amer. 1989. Oct., p. 74–81.
8. *Durig U, Gimzewski J.K., Pohl D.W.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57, p. 403.
9. *Martin Y., Williams C., Wickramasinghe H.* // J. Appl. Phys. 1987, p. 4723–4729.
10. *Burnham N.N., Dominguez D.D., Momery R.L., Colten R.J.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64, p. 1931.
11. *Weisenhorn A.L., Hansma P.K., Albrecht T.R., Quate C.F.* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54, p. 2651–2653.
12. *Ducker W.A., Cook R.F.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56, p. 2408.
13. *Erlandsson R., Hadziannou G., Mate C.M., McClelland G.M., Chiange S.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 89, p. 5190–5193.
14. *Ducker W.A., Senden T.J., Pashley R.M.* // Nature. 1991. V. 353, p. 239–241.
15. *Ducker W.A., Senden T.J.* Measurement of forces in liquids using a force microscope // Langmuir. 1992. V. 8, p. 1831–1836.
16. *Zhenge X., Yoon R.* // J. Colloid and Interface Sci. 1990. V. 134, p. 427–434.
17. *Ottewill R.H.* // In Concentrated Dispersions. Goodwin J.W.: Royal Society of Chemistry. London. 1982.
18. *Hansma P.K., Elings V.B., Marti O., Bracker C.E.* Scanning tunnelling microscopy and atomic force microscopy: Applications to Biology and Technology // Science. 1988. V. 242, p. 209–216.
19. *Albrecht T.R., Quate C.F.* Atomic resolution with the atomic force microscope on conductors and non-conductors // J. Vac. Sci. and Technol. A. 1988. V. 6, p. 271–275.
20. *Morris V.J.* Biological applications of scanning probe microscopies // Prog. Biophys. Mol. Biol. 1994. V. 61, p. 131–185.
21. *Fritzsche A.K., Arevalo A.R., Moore M.D., O'Hara C.* The surface structure and morphology of polyacrylonitrile membranes by atomic force microscopy // J. Membr. Sci. 1993. V. 81, p. 109–120.
22. *Chahboun A., Coratger R., Ajustron F., Beauvillian J.* Comparative study of micro- and ultrafiltration membranes using STM, AFM and SEM techniques // Ultramicroscopy. 1992. V. 41, p. 235–244.
23. *Bessieres A., Meireles M., Airnar P., Sanchez V., Coratger R., Beauvillian J.* Surface analysis of ultrafiltration membranes by atomic force microscopy, in P. Aimar and P. Aptel (Eds.), Recent Progres en Genie des Precedes // Membrane preparation Fouling - Emerging processes. CPIC, Nancy. 1992. V. 6, p. 111–116.
24. *Miwa T., Yamaki M., Yoshimusa H., Ebina S., Nagayama K.* Fibrous textured surface of an ultrafiltration membrane delineated by atomic force microscope // Jap. J. Appl. Phys. 1992. V. 31, p. L1495–L1497.
25. *Dietz P., Hansma P.K., Inacker O., Lehmann H.D., Herrmann K.H.* Surface and pore structures of micro- and ultrafiltration membranes imaged with the atomic force microscope // J. Membr. Sci. 1992. V. 65, p. 101–111.
26. *Fritzsche A.K., Arevalo A.R., Connolly A.F., Moore M.D., Elings V.B., Kjoller K., Wu C.M.* The structure and morphology of the skin of polyethersulfone ultrafiltration membranes. A comparative atomic force microscope and a scanning electron microscope study // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45, p. 1945–1956.
27. *Fritzsche A.K., Arevalo A.R., Moore M.D., Weber C.J., Elings V.B., Kjoller K., Wu C.M.* Image enhancement of polyethersulfone ultrafiltration membranes surface structure for atomic force microscopy // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 46, p. 167–178.
28. *Fritzsche A.K., Arevalo A.R., Moore M.D.* Examination of membrane surface pore structure by atomic force microscopy, in P. Aimar and P. Aptel (Eds.), Recent Progres en Genie des Precedes // Membrane preparation Fouling - Emerging processes. CPIC, Nancy. 1992. V. 6, p. 59–64.
29. *Bottino A., Capannelli G., Grosso A., Monticelli O., Cavalleri O., Rolandi R., Soria R.* Surface characterization of ceramic membranes by atomic force microscopy // J. Membr. Sci. 1994. V. 95, p. 289–296.
30. *Bowen W.R., Hall N.J.* Properties of microfiltration membranes: mechanisms of flux loss in the recovery of an enzyme // Biotechnol. and Bioeng. 1995. V. 46, p. 28–35.
31. *Bowen W.R., Hilal N., Lovitt R.W., Williams P.M.* Atomic force microscope studies of membranes: Surface pore structures of Cyclopore and Anopore membranes // J. Membr. Sci. 1996. V. 110, p. 233–238.
32. *Bowen W.R., Filippov A.N., Sharif A.O., Starov V.M.* A model of the interaction between a charged particle and a pore in a charged membrane surface // Adv. Colloid and Interface Sci. 1999. V. 81, No. 1, p. 35–72.
33. *Филиппов А.Н.* Роль поверхностных сил в процессах ультра- и микрофльтрации: Дисс... доктора физ.-мат. наук по спец. 02.00.11 – коллоидная химия. М., 1999, 300 с.