

P18-2004-52

П. Ю. Апель, И. В. Блонская, О. Л. Орелович,
С. Н. Акименко, Б. Сартовска*, С. Н. Дмитриев

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ФОРМУ ПОР
В ТРЕКОВЫХ МЕМБРАНАХ ИЗ ПОЛИКАРБОНАТА

Направлено в «Коллоидный журнал»

*Институт ядерной химии и техники, Варшава

Апель П. Ю. и др.

P18-2004-52

Факторы, определяющие форму пор
в трековых мембранах из поликарбоната

Исследован процесс формирования пор в облученных ускоренными ионами поликарбонатных пленках при их обработке в растворе щелочи с добавлением поверхностно-активного вещества (ПАВ). Установлено, что форма каналов пор определяется как структурой исходной пленки, так и особенностями взаимодействия ПАВ с поверхностью полимера и транспорта ПАВ в трек. Вследствие неоднородности исходного материала сечение «трековой» поры меняется по длине канала. Присутствие поверхностно-активного вещества приводит к дополнительному эффекту. Молекулы ПАВ, сорбируясь на поверхности пленки и в устьях вытравливаемых треков тяжелых ионов, снижают скорость травления, что приводит к формированию «веретенообразных» каналов пор. Использование ПАВ в качестве компонента химического травителя позволяет направленным образом изменять форму пор в трековых мембранах, оптимизируя их производительность и селективные свойства.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2004

Перевод авторов

Apel P. Yu. et al.

P18-2004-52

Factors Determining the Pore Shape
in Polycarbonate Track Membranes

The process of pore formation in ion-irradiated polycarbonate films on treatment with alkali solutions in the presence of a surfactant is studied. It is found that the pore shape depends on both the structure of the initial films and the peculiarities of the interaction of the surfactant with the polymer surface and the transport of the surfactant into tracks. Due to heterogeneity of the films the cross-section of a track pore channel changes along its length. The presence of the surfactant results in a further effect. Surfactant molecules adsorb on the polymer surface at the pore entries and reduce the etch rate which leads to formation of cigar-like pore channels. The use of surfactant as a component of chemical etchant enables one to control the pore shape in track membranes thus optimizing their retention and permeation characteristics.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2004

ВВЕДЕНИЕ

Форма пор в трековых мембранных неоднократно обсуждалась в публикациях последних лет в связи с использованием материалов этого типа в качестве пористых модельных сред. Трековые мембранные (ТМ) часто рассматриваются как «идеальные» объекты, содержащие массив прямых цилиндрических пор. Во многих работах предпочтение отдается промышленно выпускаемым трековым мембранным на основе поликарбоната (ПК), поскольку данный полимер характеризуется наиболее высокой избирательностью травления треков [1]. Как следствие, поры практически не сужаются в глубине пленки – в отличие, например, от ТМ из полиэтилентерефталата [2]. Однако детальные исследования показывают, что и в поликарбонате форма трековых пор не всегда является круговым цилиндром. В ряде работ наблюдали «парадоксальный» сигарообразный профиль, который противоречит общепринятой модели травления трека тяжелой частицы в однородном изотропном материале [3–10]. Неоднократно делались попытки объяснить происхождение подобной формы пор [6, 8, 9]. Тем не менее многие аспекты данной проблемы оставались неясными. Цель настоящей работы состояла в подробном исследовании факторов, определяющих форму каналов пор в поликарбонатных трековых мембранных. При этом основное внимание было уделено поверхностным явлениям, которые могут оказывать влияние на формирование трековых каналов с радиусами в микро- и нанометровом диапазонах.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве исходных материалов использовали поликарбонатные пленки «Makrofol KG» и «Pokalon N38EM» производства фирм «Bayer» и LOFO (Германия) соответственно с номинальными толщинами 10, 12 и 20 мкм. По данным производителя, пленки получены методом полива из растворов. «Makrofol KG» (в отличие от материала «Pokalon N38EM») после полива и сушки подвергается вытяжке и кристаллизации. Пленки облучали ускоренными ионами криптона с энергией 250 МэВ на выведенном пучке циклотрона У-400 ЛЯР им. Г. Н. Флерова ОИЯИ. При указанной энергии ионы проходили пленку насквозь, оставляя треки, пронизывающие образец от одной поверхности к другой. Углы наклона треков составляли от -30 до $+30^\circ$ к нормали к поверхности пленки. Плотность треков составляла $(2\text{--}5)\cdot10^6$ или $2\cdot10^9 \text{ см}^{-2}$. После облучения пленки выдерживали на воздухе в течение нескольких месяцев. Контакт с кислородсодержащей атмосферой обеспечивал окисление продуктов радиолиза, благодаря чему при последующей химической обработке достигалась высокая избирательность травления треков.

Треки в облученных образцах проявляли путем травления в растворе гидроксида натрия (6М NaOH) при температуре 60°C в течение фиксиро-

ванного времени (16 мин). Параллельно в аналогичных условиях проводили обработку растворами 6М NaOH с добавлением поверхностно-активного вещества. В качестве последнего использовали додецилбензолсульфонат натрия («Chameleon OSAKA», Япония) в концентрации 0,01 % по массе.

Часть образцов поликарбонатных пленок была подвергнута химическому травлению до облучения ускоренными ионами (6М NaOH, 60 °C, 60 или 120 мин). При этой процедуре с обеих сторон пленки удалялся приповерхностный слой толщиной ~ 1 или 2 мкм в зависимости от времени обработки. Далее модифицированные образцы облучали ускоренными ионами и исследовали травление треков в них по той же методике, что и для немодифицированных образцов.

Газопроницаемость полученных образцов ТМ измеряли при помощи калиброванных поплавковых ротаметров, как описано в [2]. Плотность пор на поверхности, а также их размеры и форму определяли при помощи растровых электронных микроскопов JSM-840 (JEOL) и LEO-1530 (LEO). Сколы образцов готовили по специально разработанной методике, описанной в [11]. Особенностью ПК-пленок является неодинаковость сторон: поверхности различаются по микрорельефу. Отверстия пор на более шероховатой (матовой) стороне пленок отличались большим разбросом по диаметрам, что затрудняло точное определение среднего размера. В связи с этим измерения диаметра входных отверстий трековых каналов методом рastровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили только на гладкой (глянцевой) стороне образцов.

Углы смачивания определяли методом «сидящей» капли при помощи микроскопа БИОЛАМ, соединенного с проекционной приставкой. Брали среднее значение из 10–15 измерений, выполненных на разных участках образца.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Травление немодифицированных поликарбонатных пленок. В первой серии экспериментов были исследованы образцы поликарбонатных пленок, не подвергнутых предварительной модификации. Сравнение диаметров и формы протравленных каналов показало заметные различия между образцами, обработанными щелочным раствором с добавлением ПАВ и без него. Наиболее типичные изображения поверхности и сколов, выбранные на основе просмотра и анализа большого числа образцов, представлены на рис. 1 и рис. 2.

Присутствие додецилбензолсульфоната натрия (ДБСН) снижает скорость химической реакции на границе раздела фаз полимер–раствор. Количественно этот эффект может быть оценен из соотношения диаметров входных отверстий пор. Средний диаметр пор в ПК «Makrofol», обработанном в чи-

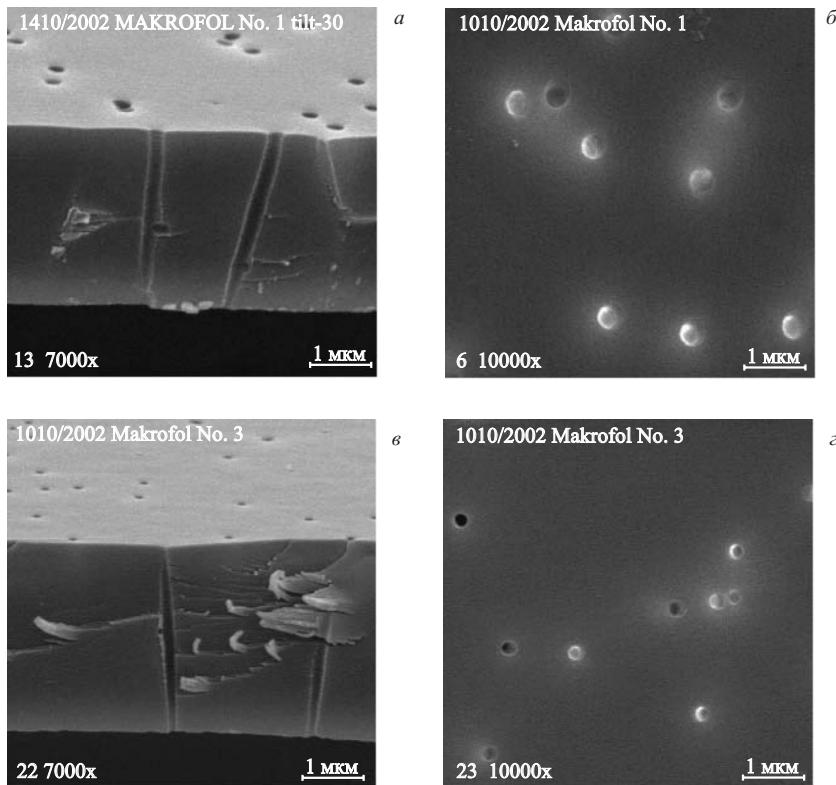


Рис. 1. Образец пленки «Makrofol», облученной ионами криптона и обработанной в 6М NaOH (а, б) и в 6М NaOH+0,01% ДБСН (в, г) при 60 °С в течение 16 мин. Показаны фронтальная (б, г) и боковая поверхности скола ТМ (а, в)

стом NaOH, составил 0,89 мкм, в то время как присутствие ДБСН уменьшило эту величину до 0,54 мкм. В ПК «Pokalon» соответствующие величины равны 0,70 и 0,54 мкм. Таким образом, эффект замедления поверхностно-активным веществом реакции травления при данных условиях выражается факторами 1,65 и 1,30 для пленок «Makrofol» и «Pokalon» соответственно.

Исследование сколов мембранны показало, что поры во всех случаях не являются цилиндрами. При травлении в чистой щелочи наблюдаются небольшие сужения каналов к поверхности пленок (см. рис. 1, а и 2, а). Степень сужения больше у матовой (нижней на изображениях) стороны пленки. (На всех изображениях сколов здесь и далее образцы ориентированы гладкой стороной вверх.) По-видимому, приповерхностные слои полимера имеют иную структуру, отличающуюся более высокой химической устойчивостью. Это

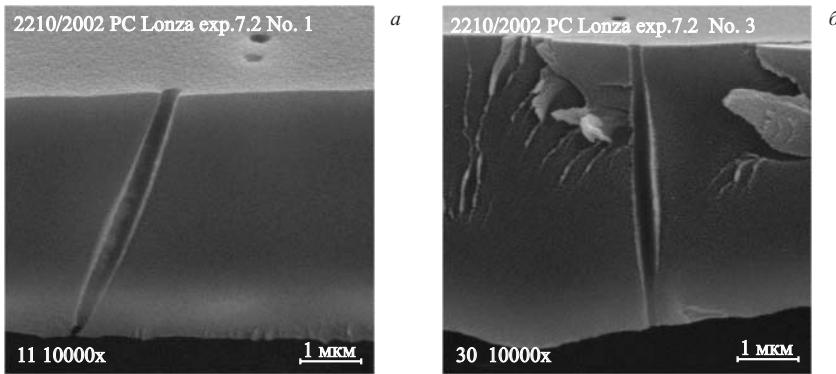


Рис. 2. Сколы образца пленки «Pokalon», облученной ионами криптона и обработанной в 6М NaOH (а) и в 6М NaOH+0,01% ДБСН (б) при 60 °С в течение 16 мин

может быть обусловлено методом получения ПК-пленок. ПК-пленки получают поливом из раствора полимера с последующим удалением растворителя и вытяжкой пленки при повышенной температуре. Возможно, что макромолекулы ПК в приповерхностном слое имеют более плотную упаковку из-за различия в условиях кристаллизации в глубине полимера и вблизи поверхности. Это явление наблюдается во многих пленочных материалах [12].

Четко выраженная веретенообразная форма пор на рис. 1, в и рис. 2, б указывает на то, что присутствие ПАВ в травильном растворе приводит к дополнительному снижению скорости химической деструкции в устьях пор. Как хорошо видно из электронных фотографий, эффект ПАВ в основном проявляется вблизи каждой поверхности, в то время как диаметр канала в среднем сечении пленки почти не уменьшается.

Подчеркнем, что, в отличие от ТМ из других полимеров, в полученных образцах каналы пор не сужаются к середине пленки. Это связано с тем, что в ПК, облученном тяжелыми ионами, отношение скорости травления вдоль трека V_T к скорости травления полимера V очень велико и при соответствующем выборе условий травления может достигать 10^4 – 10^5 [1]. Известно, что максимальные значения V_T/V_B достигаются при концентрации щелочи 6 моль/л. Травитель очень быстро проникает вдоль узкой (диаметром несколько нм) сердцевины трека, после чего рост поры происходит в радиальном направлении. В большинстве других полимеров травитель проникает вдоль трека медленнее. К моменту образования сквозной поры в полиэтилен-терефталатной (ПЭТФ) или полипропиленовой (ПП) пленке входные отверстия успевают вырасти до диаметра в десятки и сотни нм, и формирующийся канал напоминает по форме сильно вытянутые песочные часы [1, 2, 11].

2.2. Травление предварительно модифицированных поликарбонатных пленок. В данной серии экспериментов исследовали ПК-пленки, которые были предварительно обработаны раствором щелочи для удаления приповерхностных слоев. Мы рассчитывали, что эксперименты с модифицированными таким способом образцами позволят устранить эффект, обусловленный неоднородностью структуры, и изучить в чистом виде влияние поверхностноактивного вещества. На рис. 3 проиллюстрирован результат, полученный на

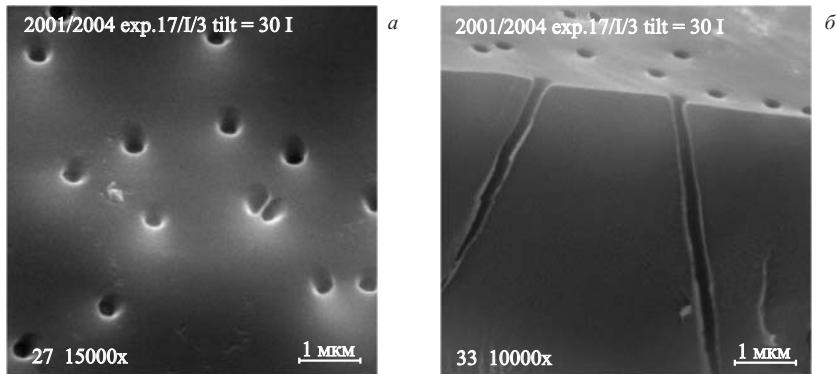


Рис. 3. Поверхность (а) и скол (б) образца пленки «Pokalon», облученной ионами криптона и обработанной в 6М NaOH+0,01% ДБСН при 60 °C в течение 16 мин. Перед облучением ионами пленка была пропарена в течение 60 мин

ПК «Pokalon». Как после травления в чистой щелочи, так и после травления щелочью с ПАВ веретенообразная форма треков в предварительно модифицированной пленке значительно менее выражена. Характерной для данного вида ПК-пленки деталью оказалось появление воронкообразных расширений в устьях пор (см. рис. 3, б).

Причиной их формирования может быть частичная деструкция материала при предварительном травлении. Недавно было показано, что при щелочном травлении полиэтилентерефталата и поликарбоната зона реакции не ограничена только межфазной границей полимер–раствор, а простирается в полимер на глубину нескольких сотен нанометров [13].

В пленке «Makrofol», подвергавшейся предварительному травлению, формирование воронкообразных устьев пор не отмечено. Удаление приповерхностных слоев приводит к менее выраженному изменению диаметра канала по толщине пленки, чем наблюдалось для исходного материала (рис. 4, а).

Присутствие ПАВ в растворе, как видно из сравнения рис. 4, а и 4, б, влияет на форму пор и в этом случае. Сужение каналов к гладкой (верхней) поверхности хорошо различимо на рис. 4, б. Снижение скорости травления

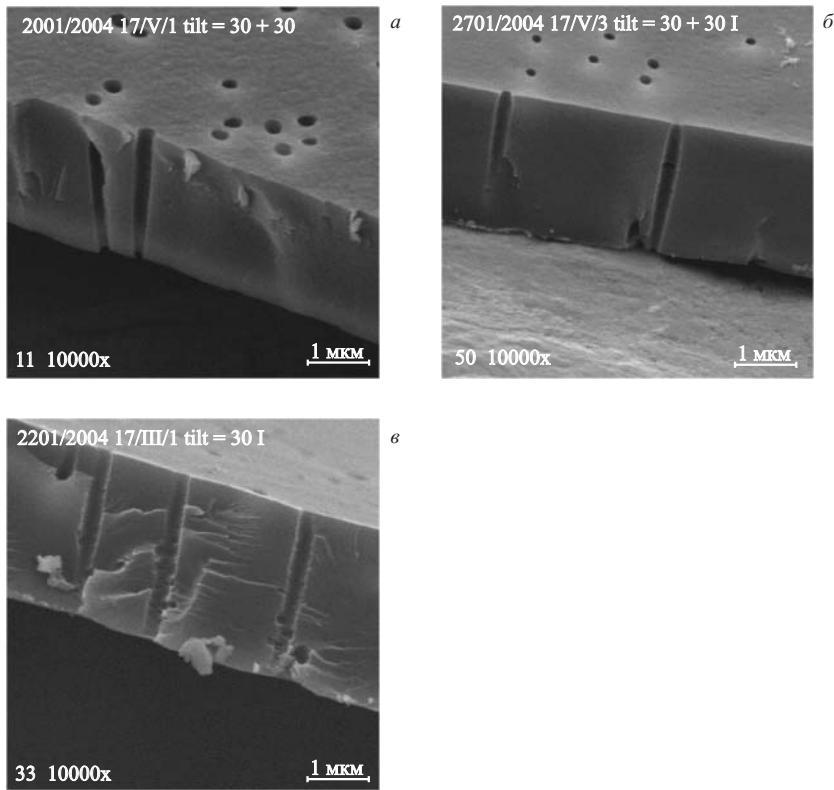


Рис. 4. Сколы образца пленки «Makrofol», облученной ионами криптона и обработанной в 6М NaOH (а, в) и в 6М NaOH+0,01% ДБСН (б) при 60 °С в течение 16 мин. Перед облучением ионами пленка протравлена в течение 120 (а, б) и 60 (в) мин

полимера у поверхности за счет ПАВ было рассчитано из соотношения средних диаметров пор на изображениях, полученных при помощи РЭМ. Это соотношение составило 1,3, что существенно меньше, чем для этой же пленки, не подвергнутой предварительному травлению.

На некоторых сколах хорошо видны дефекты структуры, находящиеся в глубине пленки и имеющие вид пузырьков субмикронных и микронных размеров (см. рис. 4, в). Неоднородности такого рода в поливных пленках были описаны ранее [14]. Область преимущественной локализации дефектов, по-видимому, представляет собой более рыхлую структуру, скорость химического травления которой выше, чем скорость травления полимера с плотной упаковкой макромолекул.

2.3. Интерпретация эффекта поверхностно-активного вещества. Для объяснения влияния ПАВ на процесс химического травления треков следует обратить внимание на следующие обстоятельства. Во-первых, адсорбция ПАВ на поверхность полимера должна снижать уязвимость макромолекул к атаке химически активным компонентом раствора. Во-вторых, молекулы поверхностно-активных веществ имеют размер порядка нескольких нанометров, что сравнимо с радиусом сердцевины трека. В-третьих, коэффициенты диффузии молекул ПАВ, по крайней мере, на порядок меньше, чем коэффициент диффузии ионов травителя, в частности гидроксид-ионов. С учетом этого механизма начальной стадии проявления трека тяжелого иона в полимере должен выглядеть следующим образом. При контакте полимера с раствором молекулы ПАВ сорбируются на его поверхности, ориентируясь своими гидрофобными частями к полимеру, а полярными группами – к водной фазе (см. рис. 5). Образовавшийся слой адсорбированного ПАВ толщиной $h = 1,5-$

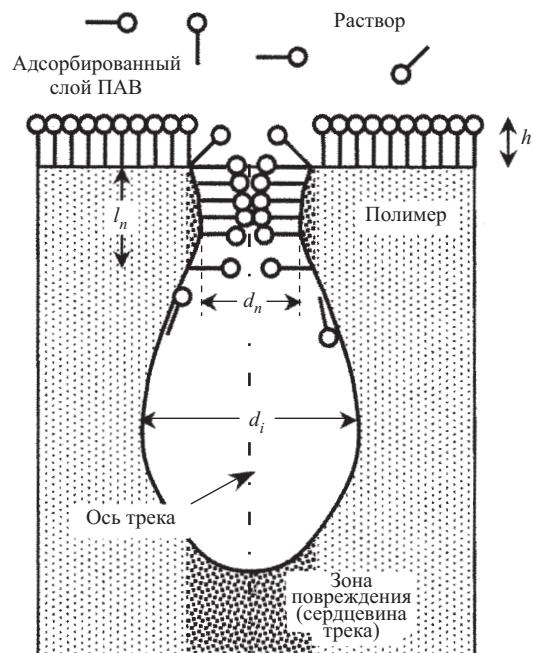


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая начальную стадию травления трека тяжелого иона в полимере в присутствии поверхностно-активного вещества

2 нм представляет собой барьер, который должен быть преодолен гидроксид-ионами прежде, чем они вступят в реакцию со сложноэфирными группами на поверхности полимера. Проникающие сквозь адсорбированный слой ионы щелочи реагируют с поверхностью полимера и с поврежденными участками на ней (треками). Через короткое время сердцевины треков вытравливаются и на их месте формируются поры радиусом несколько нанометров. Адсорбция молекул ПАВ в устьях пор приводит к образованию «пробок», которые препятствуют дальнейшей диффузии ПАВ внутрь пор. Ионы гидроксида, тем не менее, продолжают диффундировать внутрь трека сквозь гидрофильтральный канал вдоль оси образующейся поры. В результате внутренний объем поры оказывается свободным от молекул ПАВ. Стенки канала не защищены адсорбированным слоем, и поэтому диаметр канала в глубине полимера d_i растет быстрее, чем диаметр входного отверстия d_n . Длина сужения на входе в пору l_n зависит, очевидно, от скорости проникновения ПАВ в канал. Чем медленнее диффузия ПАВ внутрь канала, тем резче изменение профиля поры по длине. По мере увеличения входного отверстия постепенно открывается доступ в канал и для молекул ПАВ. Они проникают во внутренний объем и сорбируются на всей боковой поверхности канала. Дальнейшее травление происходит с одинаковой (пониженнной) скоростью в каждой точке поверхности раздела полимер/раствор.

Предлагаемое нами качественное описание процесса травления трека в присутствии ПАВ, разумеется, представляет собой упрощенную модель. В используемых растворах ПАВ находится в основном в виде мицелл. Растворенный гидроксид натрия, как известно, существенно понижает критическую концентрацию мицеллообразования за счет эффекта высаливания. Мицеллы имеют существенно больший размер, чем отдельные молекулы. Поэтому стericеские затруднения для проникновения ПАВ в трек еще более сильны, чем это следует из схемы на рис. 5.

Сорбция ПАВ на внутренней поверхности нанопор сходна с формированием внутреннего слоя везикулы. Условия упаковки молекул на вогнутой поверхности отличаются от таковых как в плоском монослое, так и в мицелле [15]. Для цилиндрической геометрии монослоя, обращенного полярными группами внутрь, можно вывести следующее соотношение:

$$a = v/l(1 + l/2r), \quad (1)$$

где a — площадь, приходящаяся на одну молекулу; v — объем углеводородного радикала; l — толщина углеводородного слоя; r — внутренний радиус углеводородного слоя. С уменьшением радиуса r площадь, занимаемая одной молекулой, должна уменьшаться. При наиболее плотной упаковке углеводородных радикалов $a = \tilde{a}$, где $\tilde{a} = v/l_c$; l_c — длина вытянутого радикала (здесь мы сохранили обозначения, принятые в [15]). Это условие ограничи-

вает размер полярных групп: если собственная посадочная площадь полярной группы $a_0 > a$, то такие молекулы не могут быть упакованы в цилиндрический монослой малого радиуса. Очевидно, имеется критический радиус r_{cr} вогнутой поверхности, при котором упорядоченный монослой не образуется. В силу сказанного при малых радиусах пор (по-видимому, порядка нескольких нанометров) защитный эффект должен быть слабым или даже полностью отсутствовать. Таким образом, можно выделить несколько фаз взаимодействия поверхности с растворенным ПАВ в процессе травления поры. При $r < r_{\text{cr}}$ на внутренней поверхности поры нет упорядоченного адсорбированного слоя, гидроксид-ионы имеют прямой доступ к поверхности. При $r \approx r_{\text{cr}}$ на поверхности начинает формироваться упорядоченный монослой, скорость травления поверхности снижается. На третьей стадии, $r > r_{\text{cr}}$, наступает динамическое равновесие. Поверхность покрыта монослоем ПАВ, сквозь который происходит диффузия гидроксид-ионов из раствора к поверхности и продуктов травления от поверхности в раствор. Наши предварительные исследования динамики роста входного отверстия поры, сделанные при помощи электронной микроскопии высокого разрешения, показывают, что уже при $r > 10$ нм мы имеем дело с установившимся процессом.

Угол смачивания водой исходных и модифицированных химическим травлением поликарбонатных пленок. Измерения проведены на глянцевой (а) и матовой (б) сторонах

Материал, толщина	Сторона	Исходный угол	После травления в течение 60 мин	После травления в течение 120 мин
«Pokalon», 20 мкм	а	$81,1 \pm 2,0$	$72,5 \pm 0,8$	$72,9 \pm 0,8$
	б	$94,8 \pm 1,3$	$86,0 \pm 2,1$	$86,2 \pm 2,0$
«Makrofol», 10 мкм	а	$80,0 \pm 1,1$	$77,6 \pm 1,6$	$75,3 \pm 1,7$
	б	$82,2 \pm 1,2$	$90,1 \pm 1,8$	$80,0 \pm 1,6$

Известно, что для обеспечения более однородной обработки полотна мембранны при промышленном производстве ТМ в травильные растворы добавляют смачиватели. В тех случаях, когда реализуются условия для вышеописанного процесса, промышленные ТМ имеют веретенообразные каналы пор. Эффект особенно выражен в случае пор малых диаметров (15–50 нм) [3, 8, 9], что естественным образом вытекает из механизма, ответственного за формирование «аномального» профиля канала. Поликарбонатные мембранны с такой морфологией пор при измерениях скорости течения жидкости или газа показывают характеристики, которые соответствуют большему эффективному диаметру, чем диаметр пор на поверхности, определяемый при помощи РЭМ.

Можно ожидать, что формирование адсорбированного слоя ПАВ и степень его влияния на скорость химической деструкции полимера зависят от

состояния поверхности полимера, в частности гидрофильно-гидрофобного баланса. Наши эксперименты с исходными и химически модифицированными пленками ПК позволяют сравнить эффекты воздействия ПАВ на поверхностях с разной степенью гидрофильности. В табл. приведены данные о краевых углах смачивания исходных и модифицированных травлением пленок. В случае пленки «Pokalon» предварительное травление приводит к закономерному уменьшению краевого угла смачивания водой на обеих поверхностях. Естественно предположить, что адсорбция дифильных молекул на гидрофилизованной поверхности происходит с меньшей эффективностью, что приводит к ослаблению защитного эффекта ПАВ. Одновременно ослабляется влияние ПАВ на форму канала поры, что может быть связано с изменением свойств полимера на некоторую глубину. В случае пленок «Makrofol» изменение краевого угла смачивания по мере удаления слоев полимера с поверхности происходит сложным образом. С ростом толщины удаленного слоя угол смачивания на шероховатой поверхности сначала увеличивается, а затем уменьшается. Такое поведение может быть обусловлено, например, эволюцией микрорельефа, оказывающего влияние на макроскопически измеряемый контактный угол [16]. По-видимому, короткое травление частично сглаживает неровности микрорельефа. Однако во всех случаях – независимо от поведения контактного угла смачивания — предварительное травление поликарбоната снижает эффект от присутствия ПАВ при последующем проявлении треков. Отсюда ясно, что фактором, во многом определяющим профиль поры в трековой ПК-мембране, является сорбция ПАВ на исходной поверхности в начальный момент травления.

Эффект ПАВ при травлении треков представляет собой пример самоорганизующейся супрамолекулярной системы, которая может иметь важные практические приложения. В качестве одного из них можно назвать получение асимметричных трековых мембран с высокой удельной производительностью. Если защитное действие ПАВ локализовать на одной стороне пленки, то можно сформировать асимметричную структуру, как показано на рис. 6, *a*. При этом подбором условий (вид и концентрация ПАВ, температура, концентрация щелочи) можно регулировать величину l_n и соотношение между величинами d_i и d_n [17, 18]. Получаемая мембрана с тонким селективным слоем характеризуется существенно более низким гидравлическим сопротивлением, чем обычная ТМ. Структура селективного слоя такой мембранны представлена электронно-микроскопическим изображением на рис. 6, *b*. (Заметим, что каналы пор в мембране не параллельны, что обеспечивается специальной геометрией облучения с целью сокращения числа «многиплетных» пор.) Диаметр пор на селективной поверхности составляет 30 нм, а толщина селективного слоя не превышает 1 мкм. По мере удаления от поверхности каналы пор расширяются до размера 80–100 нм. Удельная производительность мембранны по воде и воздуху при перепаде давления 0,1 МПа составляет

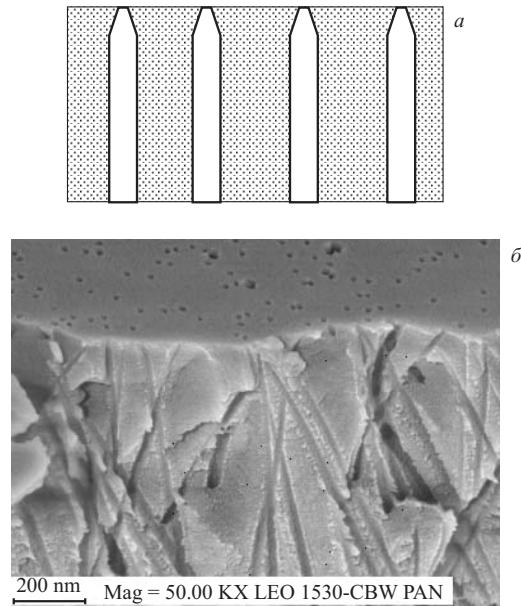


Рис. 6. Структура асимметричной трековой мембранны (а); электронно-микроскопическое изображение селективного слоя асимметричной ультрафильтрационной трековой мембранны из поликарбоната (б). Полная толщина мембранны 10 мкм, плотность пор $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$

$0,5 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ и $0,8 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно. Это в несколько раз выше, чем производительность трековой мембранны с цилиндрическими порами такого же диаметра и такой же объемной пористости. Достоинства трековых мембранны с тонким селективным слоем были показаны в [19], где исследовали селективность ТМ при фильтрации суспензий латексных частиц с размерами 40–100 нм. Асимметричные трековые мембранны из ПЭТФ и ПК, полученные этим методом, обнаружили существенные преимущества в процессах ультрафильтрации белков [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы показали, что профиль каналов пор в поликарбонатных трековых мембранных определяется в основном двумя факторами – неоднородностью материала ПК-пленки по толщине и замедленной диффузией поверхностно-активных добавок внутрь вытравливаемого трека. Полученная детальная информация о форме пор важна для правильной интерпретации результатов исследований транспортных, электрохимических, сорбционных и других

характеристик ТМ и изготавливаемых на их основе вторичных структур [3–10]. Метод управления формой пор, основанный на регулируемом снижении скорости травления в приповерхностном слое, представляется весьма перспективным как для улучшения параметров микро- и ультрафильтрационных ТМ, так и для создания других пористыхnanoструктур.

Авторы благодарят О. М. Иванова за облучение образцов ПК-пленок на ускорителе, А. Преша за помощь при просмотре образцов мембран на микроскопе LEO-1530 и Н. В. Первова за предоставление полезной информации при обсуждении результатов экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Apel P. Yu.* // Radiation Measurements. 2001. V. 34. P. 559.
2. Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Житарюк Н.И. и др. // Коллоидн. журн. 1994. Т. 56, №6. С. 746.
3. *Cannell D. S., Rondelez F.* // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1599.
4. *Guillot G., Leger L., Rondelez F.* // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 2531.
5. *Hernandez A., Martinez-Villa F., Ibanez J.A. et al.* // Sep. Sci. Technol. 1986. V. 21. P. 665.
6. *Hernandez A., Ibanez J.A., Martinez-Diez L. et al.* // Sep. Sci. Technol. 1987. V. 22. P. 1235.
7. *Kim K. J., Stevens P. V., Fane A. G.* // J. Membrane Sci. 1994. V. 93. P. 79.
8. *Schoenenberger C., van der Zande B. M. I., Fokkink L. G. J. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 5497.
9. *Ferain E., Legras R.* // Nucl. Instrum. Meth. B. 1997. V. 131. P. 97.
10. *Kim K. J., Stevens P. V.* // J. Membrane Sci. 1997. V. 123. P. 303.
11. Орлович О.Л., Апель П.Ю. // Приборы и техника эксперимента. 2001. №1. С. 133.
12. *Lipatov V. S., Moisya E. O., Semenovich G. M.* // Polymer. 1975. V. 16, No. 8. P. 582.
13. *Baur D., Apel P., Korchev Y.E. et al.* // EuNITT Workshop (24-26 February, 2002, CIRIL-GANIL Caen, France). Book of abstracts. P. 9.
14. *Hipper Z., Mauberg W.* // Przemysl Chemiczny. 1963. No. 3. P. 311.
15. Русанов А.И. Мицеллобразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. С. 222.
16. *Zisman W.A.* Contact angle. Wettability and adhesion. Advances in Chemistry Series 43 / Ed. R.F.Gould. Washington: Amer. Chem. Soc., 1964. P. 1.
17. *Apel P. Yu., Blonskaya I. V., Didyk A. Yu. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. B. 2001. V. 179. P. 55.
18. *Apel P. Yu., Blonskaya I. V., Orelович O. L. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. B. 2003. V. 209, P. 329.
19. *Оганесян В.Р., Орлович О.Л., Янина И.В., Апель П.Ю.* // Коллоидн. журн. 2001. Т. 63, №6. С. 825.
20. *Нечаев А.Н., Апель П.Ю., Черкасов А.Н., и др.* // Сер. Критические технологии. Мембранны. 2003. №4 (20). С. 18.

Получено 14 апреля 2004 г.

Редактор *Аксенова Е.К.*

Подписано в печать 6.06.2004.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 0,75. Уч.-изд. л. 1,16. Тираж 265 экз. Заказ № 54464.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@pds.jinr.ru
www.jinr.ru/publish/