

P18-2013-52

Л. Г. Молоканова, А. Н. Нечаев, П. Ю. Апель

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ  
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ  
ПРИ ТРАВЛЕНИИ ОБЛУЧЕННЫХ  
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ИОНАМИ ПЛЕНОК  
ИЗ ПОЛИЭТИЛЕННАФТАЛАТА  
НА ГЕОМЕТРИЮ ФОРМИРУЕМЫХ ПОР**

Направлено в «Коллоидный журнал»

Молоканова Л. Г., Нечаев А. Н., Апель П. Ю.

P18-2013-52

Влияние концентрации поверхностно-активных веществ при травлении облученных высокоэнергетичными ионами пленок из полиэтиленафталата на геометрию формируемых пор

Проведено исследование травления латентных треков высокоэнергетичных тяжелых ионов в полиэтиленафталатных (ПЭНФ) пленках щелочными растворами с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Присутствие ПАВ обеспечило формирование пор, сужающихся к обеим поверхностям пленки. Таким образом получены трековые мембраны (ТМ) с веретенообразной формой пор. Разработана методика количественной оценки степени веретенообразности пор. Исследовано влияние концентрации щелочи, температуры травящего раствора и концентрации ПАВ на структурные и транспортные характеристики формируемой системы пор. Найдены условия, при которых достигается максимальный выигрыш в транспортных свойствах получаемых мембран (по сравнению с ТМ с цилиндрическими порами).

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2013

Molokanova L. G., Nechaev A. N., Apel P. Yu.

P18-2013-52

The Effect of Surfactants' Concentration on the Geometry of the Formed Pores by Etching of the Polyethylene Naphtalate Films Irradiated with High-Energy Ions

A process of alkaline etching of latent tracks of high-energy heavy ions in polyethylene naphtalate is studied. Surface-active agents have been added to the alkaline etching solution. The presence of surfactants thus provides the formation of non-cylindrical spindle-shaped pores in the track etched membrane. A method for the quantitative assessment of the spindle-shaped morphology of pores has been developed. The influence of the alkali concentration, temperature of the etching solution, and the surfactants' concentration on the membrane pore structure and its transport properties has been investigated. The synthesis conditions which allow one to produce track membranes (as compared to TM with cylindrical pores) with the best transport properties have been found.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2013

## ВВЕДЕНИЕ

Современными тенденциями в технологии изготовления трековых мембран являются: использование новых полимерных материалов и направленное формирование пористой структуры, включающее вариации как пространственного расположения, так и геометрии ее отдельных элементов (пор). В настоящее время коммерческие трековые мембраны (ТМ) по рулонной технологии выпускаются на основе пленок из сложных полиэфиров — полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната (ПК) [1]. Наряду с этим в работах [2, 3] было показано, что в качестве перспективного материала для изготовления ТМ можно рассматривать полиэтиленафталят (ПЭНФ) — поликонденсационный полимер, получаемый из диметилнафталата и этиленгликоля. Латентные треки в облученных пленках ПЭНФ в процессе щелочного гидролиза травятся с высокой селективностью, аналогичной травлению латентных треков в поликарбонате и ПЭТФ. По технологии щелочного гидролиза были получены ТМ из ПЭНФ с цилиндрическими порами. По сравнению с ТМ из ПК- и ПЭТФ-пленок ПЭНФ ТМ являются более химически, термически и радиационно стойкими, при этом по прочностным свойствам они не уступают традиционным, имеющим широкое применение ТМ из ПЭТФ [3].

Использование особых приемов облучения ионами, сенсibilизации и химического травления позволяет улучшить внутреннюю «архитектуру» ТМ и за счет этого превзойти эксплуатационные параметры мембран с цилиндрической формой пор, полученных по «классической» технологии [4–6]. Теоретическое обоснование влияния геометрии пор на эксплуатационные параметры ТМ приведено в работах [7, 8].

Среди новых перспективных технологических методов направленного изменения геометрии пор следует отметить травление латентных треков с использованием ПАВ и изменение режимов УФ-сенсibilизации [9]. Детально метод управления профилем пор ТМ на основе ПЭТФ с применением ПАВ и его механизм описаны в работах [9–11]. Использование методов травления с добавками ПАВ и односторонней обработкой УФ-излучением позволило получить асимметричные ультрафильтрационные ТМ из ПЭТФ и ПК. Эксплуатационные и структурные параметры (дисперсия пор по размерам, производительность, селективность) этих мембран существенно отличаются

от ТМ с цилиндрическими наноразмерными порами [13]. Проблема создания нанопор с изменяющимся по длине сечением также весьма актуальна в связи с активно проводимыми в настоящее время разработками молекулярных сенсоров. Здесь находят применение «диодоподобные» асимметричные поры, имеющие диаметр устья от единиц до десятков нанометров [14]. Также перспективны симметричные веретенообразные поры с «нанометровыми» устьями на концах, которые могут быть использованы в качестве «временных» сенсоров биомолекул или наночастиц [15, 16]. Работа сенсоров данных типов основана на измерении вольт-амперной характеристики либо на так называемом резистивно-импульсном принципе (см. рис. 1).

Добавка ПАВ в щелочной раствор травителя замедляет скорость травления поверхности пленки за счет защитного слоя из адсорбированных молекул ПАВ. Молекулы ПАВ на начальном этапе травления практически не могут проникать в глубину вытравливаемого трека. Таким образом, стенки в глубине растущей поры остаются незащищенными, подвергаются атаке химически активного компонента раствора, и пора быстро растет в радиальном направлении [9]. При этом травление устья поры затруднено слоем молекул ПАВ. В результате формируются каналы веретенообразной (или сигарообразной) формы. При изменении условий проведения процесса получающийся продольный профиль поры может варьировать [9, 17]. В част-

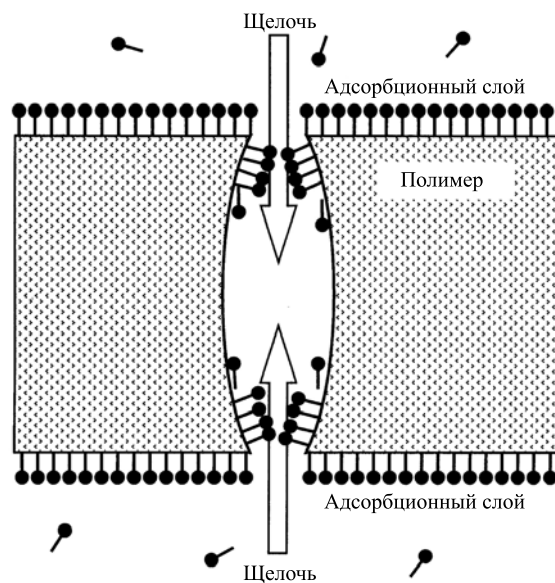


Рис. 1. Схема образования поры в облученной тяжелыми ионами полимерной пленке в присутствии ПАВ в травильном растворе [9]

ности, длина сужающихся концов поры, а также степень расширения поры в глубине могут быть различными в зависимости от того, каким образом развивается адсорбционный слой в поре. Диффузия ПАВ внутрь поры — довольно сложный механизм и включает объемную диффузию ПАВ в молекулярной и мицеллярной форме, а также диффузию по поверхности. Всем трем компонентам соответствуют разные значения коэффициентов диффузии, а их относительные вклады нам неизвестны. Поскольку на начальной стадии травления радиус поры сравним с размером молекулы ПАВ, коэффициент диффузии «по раствору» существенно меньше табличного значения для данного вещества. С ростом радиуса поры коэффициент диффузии, описывающий проникновение ПАВ в пору по жидкой фазе, должен, очевидно, расти. Начиная с определенного момента не только одиночные молекулы, но и мицеллы ПАВ могут диффундировать сквозь устье. Поскольку кривизна поверхности, на которой происходит диффузия, также изменяется во времени, коэффициент поверхностной диффузии не может оставаться постоянным. Таким образом, исследуемая нами система весьма сложна для теоретического описания. В связи с этим в данной работе предпринят сугубо эмпирический подход, предполагающий подбор таких условий травления, при которых формируется оптимальный продольный профиль поры. Оптимальным профилем, очевидно, следует признать такой, при котором мембрана приобретает наибольшую удельную производительность при сохранении селективности. При ситовом механизме процесса мембранного разделения селективность мембраны с веретенообразными порами определяется диаметром отверстия на поверхности.

Учитывая вышеизложенные тенденции в разработках новых типов ТМ, в настоящей работе мы поставили задачу исследования формы пор, образующихся при травлении латентных треков в ПЭНФ в щелочных растворах с добавлением ПАВ. При этом основное внимание было уделено влиянию концентрации ПАВ, поскольку в предшествующих работах данный аспект практически не рассмотрен. Влияние концентрации ПАВ на скорость травления единичного ионного трека в поликарбонате изучено в [12]. Однако изменение конфигурации канала в зависимости от содержания ПАВ в растворе не было исследовано. Для решения данной задачи относительно ПЭНФ ТМ мы применили методику определения продольного профиля пор, основанную на исследовании поверхности мембраны методом растровой электронной микроскопии и измерении ее газопроницаемости. Ранее для количественной характеристики формы пор в трековых мембранах из ПЭТФ был предложен «прямой» метод, включающий охрупчивание образца, изготовление скола и его исследование в электронном микроскопе [17]. Нами было установлено, что в отношении ПЭНФ развитый для ПЭТФ метод охрупчивания неэффективен, поэтому мы были вынуждены применить прием, основанный на косвенных измерениях.

## 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного материала использовали ПЭНФ-пленку толщиной 12 мкм марки «Teonex» фирмы «Teijing Ltd.», облученную ионами криптона с энергией 250 МэВ с флюенсом  $4,6 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$  на ускорителе У-400 Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Исследуемые образцы пленки подвергали воздействию УФ-излучения и видимого света от ламп ЛЭ-30 через защитный слой пленки ПЭНФ. Этот прием позволяет поглотить коротковолновое излучение и использовать только часть спектра с длиной волны выше 380 нм. Такие условия сенсibilизации вызывают фотоокисление продуктов радиолиза в треках, облегчая их травление. Исключение коротковолновой части спектра предупреждает фотоокисление поверхностного слоя полимера и связанное с этим увеличение входного отверстия поры.

Химическое травление проводили в растворах гидроксида натрия как с добавлением, так и без добавления ПАВ. В качестве ПАВ использовали додецил(сульфофеноксид)бензосульфونات натрия (торговое название «Dowfax 2A1», производство «Dow Chemicals»). Травление образцов пленки, закрепленных в тефлоновых рамках размером  $6 \times 8 \text{ см}$ , проводили в термостатируемых стаканах. Во избежание падения температуры раствора при внесении в него рамки ее предварительно нагревали до температуры травильного раствора. Эта процедура необходима при работе с пленками ПЭНФ, так как, в отличие от других материалов для ТМ, энергия активации процесса травления ПЭНФ в растворах щелочи (85 кДж/моль) очень высока, из-за этого скорость реакции взаимодействия полимера и щелочи сильно зависит от температуры [3], поэтому поддерживать ее надо с высокой точностью. Для сравнения, энергия активации процесса травления ПЭТФ в растворах щелочи составляет 71 кДж/моль. После травления образцы промывали в деионизованной воде и сушили на воздухе.

*Газопроницаемость* образцов ( $Q$ ) определяли при помощи калиброванных поплавковых ротаметров, пропуская воздух через мембрану площадью  $1 \text{ см}^2$  при перепаде давления 0,01 МПа. Из величины газопроницаемости рассчитывали эффективный диаметр пор  $d_{\text{эф}}$ , который равен диаметру пор мембраны с цилиндрическими порами и такими же газопроницаемостью, толщиной и плотностью пор [18]. Алгоритм расчета эквивалентен формулам Кнудсена и Пуазейля для больших и малых значений числа Кнудсена ( $Kn$ ) соответственно. В переходном режиме,  $0,3 < Kn < 5$ , алгоритм учитывает вклады обоих механизмов течения (свободно-молекулярного и вязкого).

*Точку пузырька* измеряли в соответствии с действующим ГОСТ [19].

*Размеры, форму пор на поверхности*, а также их *плотность* определяли при помощи растрового электронного микроскопа JSM-840 (JEOL), работающего в режиме вторичных электронов. Образцы перед просмотром покрывали

слоем золота толщиной 20 нм при помощи ионного распылителя JFC-1100 в стандартном режиме (1200 В, 10 мА, 2–3 мин).

*Прочность* ТМ на разрыв определяли по перепаду давления, при котором разрушается образец, помещенный в держатель с круглым отверстием площадью 1 см<sup>2</sup>.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**2.1. Травление в отсутствие ПАВ.** В табл. 1 приведены результаты травления пленки ПЭНФ в растворе 6,0 М NaOH. Видно, что при травлении без добавления ПАВ эффективный диаметр пор  $d_{эф}$ , вычисленный по величине газопроницаемости ТМ, и диаметр пор на поверхности пленки  $d_{пов}$ , определенный с помощью электронного микроскопа, практически совпадают. Таким образом, для ТМ, протравленных в щелочном растворе без добавления ПАВ, степень изменения диаметра пор по толщине пленки с точностью до нескольких процентов равна 1, что естественно для каналов цилиндрической формы. Значение точки пузырька не коррелирует ни с  $d_{эф}$ , ни с  $d_{пов}$ , поскольку этот параметр отражает кажущийся диаметр отверстий, образовавшихся при слиянии нескольких одиночных пор, количество которых резко увеличивается с ростом пористости (пористость пропорциональна квадрату диаметра пор). Поэтому в дальнейшем мы не рассматривали точку пузырька в качестве характеристического параметра, а степень уширения пор в глубине мембраны (для пор веретенообразной формы) отождествили с соотношением  $d_{эф}/d_{пов}$ .

**Таблица 1. Характеристики ТМ из пленки ПЭНФ, полученных при травлении в 6,0 М NaOH при температуре 90 °С, в отсутствие ПАВ**

Время травления, мин	$d_{эф}$ , мкм	$P_{пуз}$ , МПа	$d_{пов}$ , мкм	$d_{эф}/d_{пов}$
8	0,87	0,072	0,84	1,04
9	1,02	0,050	1,07	0,95
10	1,18	0,035	1,20	0,98
11	1,40	0,025	1,40	1,0

**2.2. Влияние на форму пор температуры и концентрации гидроксида натрия при фиксированной концентрации ПАВ.** Для получения профилированных веретенообразных пор по аналогии с работой [5] травление проводили в растворах гидроксида натрия с добавлением 0,05 % ПАВ.

Предварительно было необходимо определить температуру процесса, при которой степень уширения пор в глубине матрицы была бы максимальной. Для изучения влияния температуры на соотношение  $d_{эф}/d_{пов}$  травление ТМ

**Таблица 2. Характеристики ТМ из пленки ПЭНФ, полученных при травлении в 3,0 М NaOH при разных температурах. Концентрация ПАВ — 0,05 %**

$T, ^\circ\text{C}$	Время травления, мин	$d_{\text{эф}}, \text{мкм}$	$d_{\text{пов}}, \text{мкм}$	$d_{\text{эф}}/d_{\text{пов}}$
80	60	0,44	0,35	1,26
80	80	0,69	0,55	1,25
90	30	0,42	0,28	1,50
90	50	0,83	0,63	1,31

проводили в растворе 3,0 М гидроксида натрия с добавлением 0,05 % ПАВ «Dowfax» при температурах 80 и 90 °С.

Результаты показывают, что повышение температуры травления приводит к росту соотношения  $d_{\text{эф}}/d_{\text{пов}}$ , поэтому дальнейшие эксперименты проводились при температуре 90 °С.

Для определения влияния концентрации гидроксида натрия на соотношение  $d_{\text{эф}}/d_{\text{пов}}$  травление пленки ПЭНФ проводили в растворах NaOH с концентрацией 3,0 и 6,0 М добавлением 0,05 % ПАВ при постоянной температуре 90 °С. Характеристики полученных ТМ приведены в табл. 2.

Видно, что рост концентрации гидроксида натрия увеличивает соотношение  $d_{\text{эф}}/d_{\text{пов}}$  в ТМ. Как и повышение температуры реакции, увеличение концентрации травящего агента приводит к ускорению процесса травления, что ведет к увеличению разницы между скоростью травления пор на поверхности пленки и в ее глубине [9]. Поэтому дальнейшие эксперименты по определению оптимальной концентрации ПАВ проводили при температуре 90 °С и концентрации гидроксида натрия 6,0 М.

**2.3. Влияние концентрации ПАВ на профиль пор.** Для исследования влияния концентрации ПАВ на конфигурацию пор ТМ был поставлен эксперимент по травлению образцов сенсibilизированной пленки ПЭНФ при температуре 90 °С в растворе гидроксида натрия с концентрацией 6,0 М с добавлением ПАВ «Dowfax 2A1» в концентрации от 0,01 до 1 % (по массе). Тем самым мы перекрыли диапазон содержания ПАВ в растворе от минимального, который был ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) на порядок, до количества, превышающего ККМ в несколько раз [10].

Характеристики образцов, полученных при травлении в растворах с добавлением 0,03 % ПАВ, приведены в табл. 3. Зависимости диаметров пор и соотношения  $d_{\text{эф}}/d_{\text{пов}}$  от времени травления при разных концентрациях ПАВ представлены на рис. 2–4.

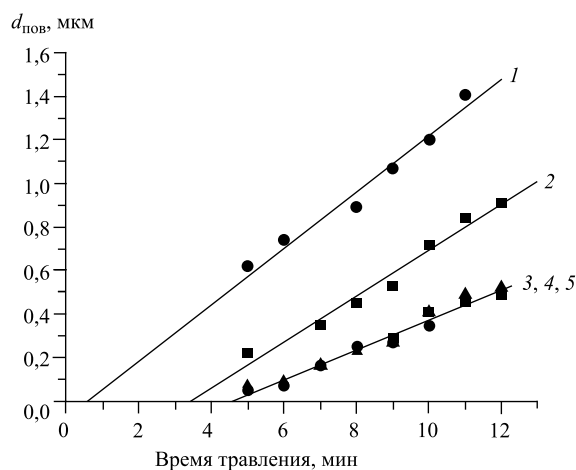
При добавлении ПАВ в травильный раствор скорость травления входных отверстий пор (рис. 2) снижается, что следует из уменьшения угла наклона зависимости  $d_{\text{пов}}$  от времени травления  $t$ . При достижении концентрации ПАВ 0,03 % дальнейшее падение скорости приостанавливается. Оче-



**Таблица 3. Характеристики ТМ из пленки ПЭНФ, протравленной при 90 °С в 6,0 М NaOH с добавлением 0,03 % ПАВ**

Время травления, мин	$Q$ , л/ч · см <sup>2</sup>	$d_{эф}$ , мкм	$d_{пов}$ , мкм	$d_{эф}/d_{пов}$	$Q_{шил}$ , л/ч · см <sup>2</sup>
5	4,6	0,30	0,07	4,29	0,021
6	9,5	0,38	0,09	4,22	0,060
7	23	0,45	0,17	2,65	0,96
8	42	0,50	0,23	2,17	2,9
9	55	0,58	0,27	2,14	4,3
10	84	0,65	0,41	1,60	10,8
11	147	0,74	0,49	1,50	29,7

видно, при этой концентрации происходит заполнение наружной поверхности мембраны слоем ПАВ и дальнейшее увеличение его количества в растворе уже существенно не меняет динамику роста входных отверстий пор. Поэтому зависимости диаметров пор  $d_{пов}$  от времени травления для растворов с содержанием 0,03, 0,05 и 0,1 % ПАВ практически совпадают. Следует отметить линейный характер зависимости диаметров пор на поверхности от времени травления после некоторого «инкубационного» периода в первые минуты травления. Инкубационный период при травлении в отсутствие ПАВ, возможно, обусловлен обнаруженной в [2] нелинейностью роста поры, когда в диапазоне радиусов 5–50 нм происходит медленное растворение радиационно сшитой



**Рис. 2. Зависимость диаметра пор на поверхности от времени травления ПЭНФ в 6,0 М NaOH с добавлением разного количества ПАВ (1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,03; 4 — 0,05; 5 — 0,1 %). Температура травления — 90 °С**

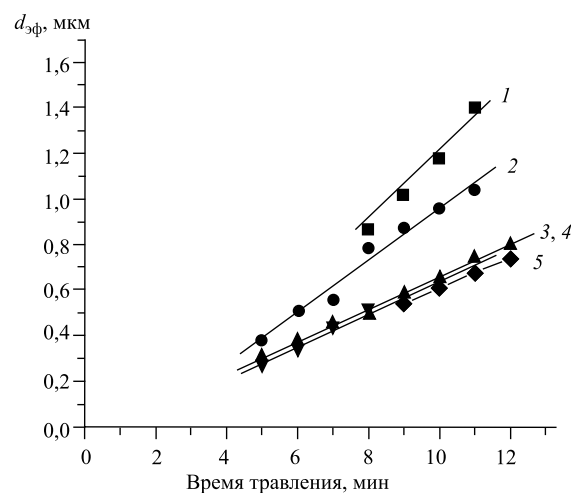


Рис. 3. Зависимость эффективного газодинамического диаметра от времени травления ПЭНФ в 6,0 М NaOH с добавлением разного количества ПАВ (1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,03; 4 — 0,05; 5 — 0,1 %). Температура травления — 90 °С

оболочки лагентного трека. Добавление ПАВ наряду с уменьшением скорости травления поверхности и входных отверстий пор еще и увеличивает продолжительность инкубационного периода. Это может быть связано с тем, что наиболее плотный адсорбционный слой образуется на исходной (нетравленной) поверхности полимера. Далее в процессе травления поверхность ПЭНФ становится более гидрофильной за счет образования полярных групп, что приводит к «разрыхлению» адсорбционного слоя и ослаблению его защитного действия. В результате начальные участки зависимостей  $d_{пов}(t)$  существенно нелинейны. Интересно отметить, что зависимости  $d_{эф}(t)$  для растворов с разными концентрациями ПАВ не различаются по длительности инкубационного периода (рис. 3). Экстраполяция всех прямых до пересечения с осью абсцисс отсекает на ней примерно один и тот же отрезок, соответствующий времени, затрачиваемому на проникновение травящего раствора вдоль всего трека. Ранее аналогичный результат был получен кондуктометрическим методом при травлении треков в ПЭТФ [5]. Данная закономерность убедительно свидетельствует о том, что при выбранных условиях фронт диффузии ПАВ отстает от фронта травления в треке (см. рис. 4).

При травлении в растворах, не содержащих ПАВ, наблюдается практически полное совпадение диаметров пор, рассчитанных из газопроницаемости и измеренных на электронных микрофотографиях. Это свидетельствует о цилиндрической форме пор. При травлении в присутствии ПАВ (табл. 3 и 4) фактор  $d_{эф}/d_{пов}$  превышает единицу (рис. 3). Значение этого фактора ха-

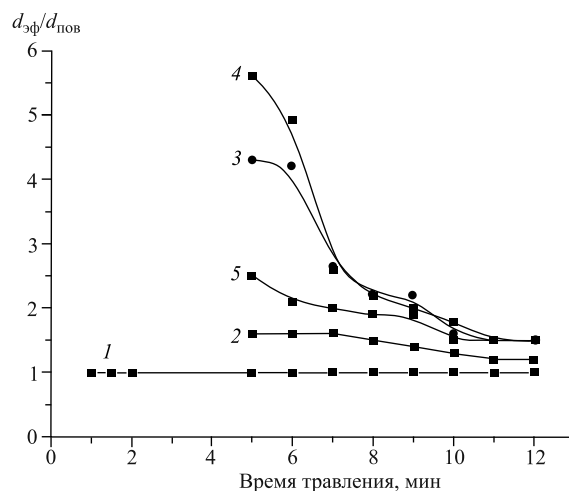


Рис. 4. Изменение фактора  $d_{эф}/d_{пов}$  в зависимости от времени травления в 6,0 М NaOH с различным содержанием ПАВ (1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,03; 4 — 0,05; 5 — 0,1 %). Температура травления — 90 °С

рактически характеризует разницу между диаметром пор на поверхности и диаметром пор в толще мембраны. Экспериментальные данные, представленные на рис. 4, показывают, что наивысшие значения фактора  $d_{эф}/d_{пов}$  наблюдаются при концентрации ПАВ 0,03–0,05 %. При более высоком содержании ПАВ, по-видимому, формируются более узкие в средней части веретенообразные поры. Высокая концентрация ПАВ во внешнем растворе приводит к интенсивной диффузии амфифильных молекул внутрь поры и выравниванию продольного градиента скорости роста поры в радиальном направлении. Таким образом, результаты наших экспериментов устанавливают оптимальный диапазон содержания ПАВ в рабочих растворах.

Как следует из рис. 4, при больших временах травления фактор  $d_{эф}/d_{пов}$  стремится к единице. На этой стадии процесса стенки пор полностью покрыты адсорбционным слоем ПАВ, что привело к исчезновению продольного градиента скорости травления. Веретенообразная пора равномерно увеличивается в поперечных размерах.

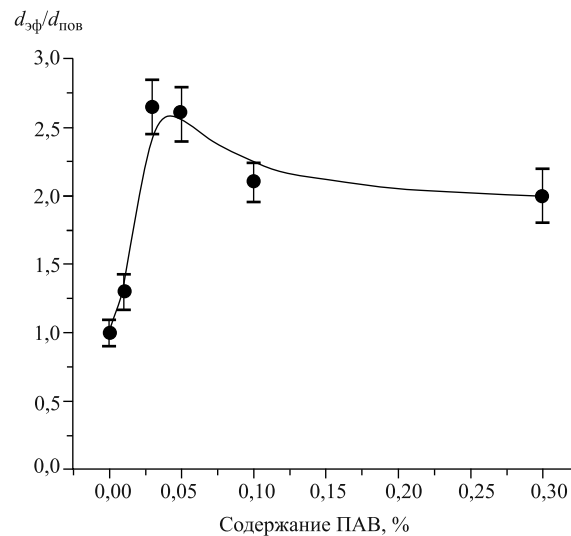
Представленные в табл. 3 данные демонстрируют, насколько поры веретенообразной формы выигрывают в производительности по воздуху по сравнению с цилиндрическими порами. Во второй колонке приведены значения газопроницаемости  $Q$ , полученные прямыми измерениями на изготовленных образцах мембран. В шестой колонке даны значения газопроницаемости  $Q_{цил}$ , рассчитанные для цилиндрических пор, имеющих диаметр, равный по величине диаметру устья веретенообразных пор ( $d_{пов}$ ). За счет резкой зависи-

**Таблица 4. Характеристики ТМ из пленки ПЭНФ, полученных при травлении в 3,0 и 6,0 М NaOH с добавлением 0,05 % ПАВ при температуре 90 °С**

Концентрация NaOH, М	Время травления, мин	$d_{эф}$ , МКМ	$d_{пов}$ , МКМ	$d_{эф}/d_{пов}$
3,0	30	0,42	0,28	1,50
3,0	50	0,83	0,63	1,31
6,0	5	0,28	0,05	5,60
6,0	6	0,34	0,05	4,90
6,0	7	0,44	0,17	2,60
6,0	8	0,52	0,24	2,20
6,0	9	0,55	0,27	2,00
6,0	10	0,62	0,35	1,80

мости газопроницаемости от размера сечения поры при факторе  $d_{эф}/d_{пов}$  в несколько единиц рост производительности по газу, отнесенной к тому же числу пор, достигает нескольких порядков. Разумеется, необходимо помнить, что при одинаковой объемной пористости мембрана с цилиндрическими порами может иметь более высокую плотность пор, чем мембрана с веретенообразными порами. Этот аспект подробно рассмотрен в работе [7].

Поскольку рост объемной пористости и зависящей от нее производительности ведет к ухудшению механических свойств мембран, мы исследовали из-



**Рис. 5. Изменение фактора  $d_{эф}/d_{пов}$  в зависимости от концентрации ПАВ в травильном растворе для мембран при сохранении допустимой прочности (давление разрушения выше 0,18 МПа)**

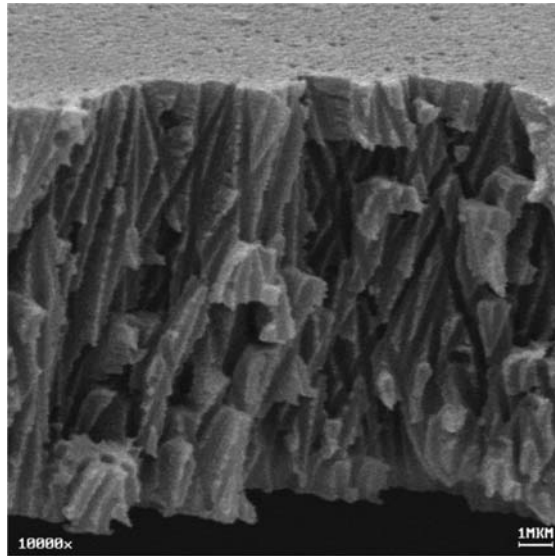


Рис. 6. Электронная микрофотография трековой мембраны из ПЭНФ с веретенообразными порами

менение фактора  $d_{эф}/d_{пов}$  в зависимости от концентрации ПАВ в травильном растворе для мембран с минимально допустимой эксплуатационной прочностью ТМ на разрыв. С этой целью образцы ТМ, полученные травлением при разных условиях, были подвергнуты тесту на разрыв. Построена зависимость отношения  $d_{эф}/d_{пов}$  для мембран, выдерживающих давление на разрыв в диапазоне 0,18–0,19 МПа, от содержания ПАВ в растворе (рис. 5). Содержание ПАВ в 6,0 М растворе гидроокиси натрия варьировали в диапазоне от 0 до 0,3 %. Из графика на рис. 5 следует, что выбранный ранее диапазон концентраций ПАВ (0,03–0,05 %) является оптимальным и с учетом прочностных свойств получаемых ПЭНФ ТМ.

Электронная микрофотография на рис. 6 иллюстрирует внутреннюю структуру одной из полученных мембран. Поры имеют обычное для трековых мембран угловое распределение:  $\pm 30^\circ$  относительно нормали к поверхности. Отчетливо видно, что диаметр каналов в толще мембраны существенно больше диаметра отверстий на поверхности. Объемная пористость мембраны в несколько раз превышает поверхностную пористость.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс формирования веретенообразных пор при травлении треков тяжелых ионов в пленках ПЭНФ. Изучено влияние концентрации ПАВ на профиль каналов пор при разных временах травления, температурах и

концентрациях травящего реагента. Установлено, что в диапазоне наружных диаметров 0,05–0,72 мкм поры, образующиеся при добавлении в травильный раствор 0,03–0,05 % ПАВ «Dowfax 2A1», имеют наибольший выигрыш в проницаемости по сравнению с цилиндрическими порами. Поскольку механизм влияния ПАВ на формирование нано- и микропор в разных полимерных матрицах имеет одинаковую природу, можно полагать, что полученные результаты в большой степени справедливы и для процесса травления мембран на основе ПЭТФ и ПК. Результаты работы могут быть использованы при разработке технологии получения новых поколений трековых мембран, а также молекулярных сенсоров.

Авторы благодарят С. Н. Акименко, Н. Е. Лизунова и О. Л. Ореловича за содействие в экспериментах.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 14.513.11.0063).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Apel P. Yu.* // Radiat. Measurements. 2001. V. 34, Iss. 1–6. P. 559.
2. *Apel P. Yu. et al.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2001. V. 185. P. 216–221.
3. *Акименко С. Н. и др.* // Мембраны. Сер. «Критические технологии». 2002. № 15. С. 21.
4. *Апель П. Ю. и др.* // Коллоидный журнал. 1985. Т. 47, № 4. С. 772.
5. *Apel P. Yu. et al.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2001. V. 179. P. 55.
6. *Нечаев А. Н. и др.* // Мембраны. Сер. «Критические технологии». 2000. № 6. С. 17.
7. *Апель П. Ю., Дмитриев С. Н.* // Мембраны. Сер. «Критические технологии». 2004. № 3, вып. 23. С. 32.
8. *Beriozkin V. V. et al.* // Radiat. Measurements. 2001. V. 34. P. 593.
9. *Apel P. Yu. et al.* // Nanotechnology. 2007. V. 18.
10. *Ковалев Ю. С. и др.* // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. С. 616.
11. *Apel P. Yu. et al.* // Radiat. Measurements. 2008. V. 43. P. 552.
12. *Man L. C. T. et al.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2007. V. 265. P. 621.
13. *Черкасов А. Н. и др.* // Мембраны. Сер. «Критические технологии». 2003. № 4, вып. 20. С. 18.
14. *Kocer A., Tauk L., Dejardin P.* // Biosensors and Bioelectronics. 2012. V. 38. P. 1.
15. *Ali M. et al.* // ACS Nano. 2012. V. 6, No. 4. P. 3631.
16. *Langecker M. et al.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 5002.
17. *Orelovich O. L. et al.* // J. Microscopy. 2010. V. 237. P. 404.
18. *Кузнецов В. И. и др.* Сообщение ОИЯИ № 18-83-578. Дубна, 1983. 4 с.
19. ГОСТ Р 50516-93. Мембраны полимерные. Метод определения точки пузырька плоских мембран. М., 1993.

Получено 16 мая 2013 г.

Редактор *А. И. Петровская*

Подписано в печать 17.07.2013.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 1,14. Тираж 225 экз. Заказ № 58027.

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

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)