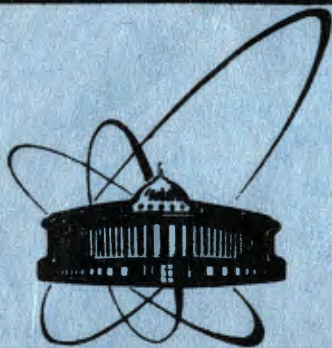


85-376



объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

СЗ49.1
4482/85

18-85-376

П.Ю.Апель, В.И.Кузнецов, В.В.Овчинников

КАПИЛЛЯРНАЯ КОНТРАКЦИЯ ПОР
В ПОЛИМЕРНЫХ ЯДЕРНЫХ МЕМБРАНАХ

Направлено в "Коллоидный журнал"

1985

Настоящее сообщение посвящено обнаружению и исследованию эффекта капиллярной контракции пор в мембранах, полученных методом травления ядерных треков. Капиллярная контракция - хорошо известное явление "залечивания" пор при высушивании в обычных условиях микропористых объектов, пропитанных хорошо смачивающей жидкостью. В качестве примера можно указать на мембраны, полученные методом мокрого формования^{/1/}. Ядерные мембраны - объекты иной структуры и природы, и поэтому исследование капиллярной контракции в них представляет определенный интерес. Актуальность этого исследования связана с разработкой ядерных мембран с порами диаметром менее 10 нм^{/2/}.

Эксперименты проводили с полиэтилентерефталатными /ПЭТФ/ пленками толщиной 10 мкм. Облученные тяжелыми ионами /¹³²Xe, энергия ~ 1 МэВ/нуклон/ образцы помещали в кондуктометрическую ячейку, электрическую проводимость которой непрерывно регистрировали в процессе травления, и по ее величине рассчитывали эффективный диаметр пор $d_{эф}$ ^{/3/}. Процесс останавливали, вытесняя раствор /0,1 н NaOH при 80 °С/ дистиллированной водой. После многократной промывки мембраны либо высушивали на воздухе при комнатной температуре, либо подвергали повторному травлению. Во втором случае проводили обратную замену промывной воды на раствор травителя /1,8 н NaOH 23 °С/, предварительно термостатировав ячейку.

Диаметр пор сухих мембран измеряли газодинамическим методом^{/4,5/}.

На рис.1 представлены результаты повторного травления двух идентичных образцов, в которых при первом травлении были сформированы микропоры диаметром 14 нм. В образце, не подвергнутом сушке между травлениями, рост диаметра пор возобновляется с того же значения, какое было зарегистрировано в конце первого травления. В высушенном на воздухе образце эффективный диаметр пор в начале второго травления оказывается существенно меньшим. Наблюдаемая картина хорошо воспроизводится при проведении серии одинаковых опытов.

Обнаружено, что если в подобных экспериментах после первого травления диаметр пор составляет менее 10 нм, то второе травление высушенного образца начинается практически с нулевого

* В отличие от работы^{/3/}, при расчете $d_{эф}$ вводили поправку на поверхностную проводимость, обусловленную наличием карбоксильных групп на стенках пор.

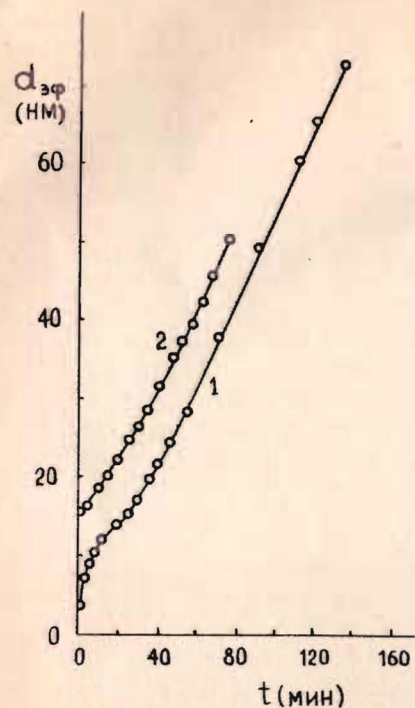
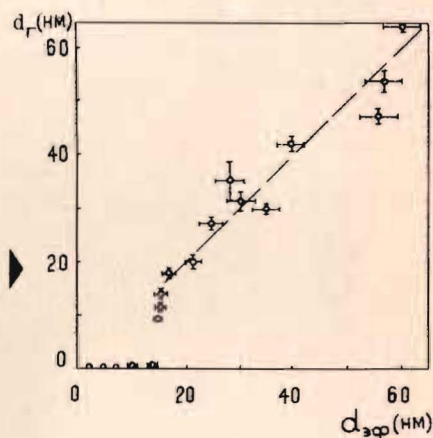


Рис.1. Эффективный кондуктометрический диаметр пор ядерной мембраны при ее повторном травлении в 1,8 н NaOH как функция времени травления. 1 - после первого травления $d_{эф} = 14$ нм, образец между травлениями высушивался; 2 - после первого травления $d_{эф} = 14$ нм, образец хранился в дистиллированной воде. Плотность пор в образцах $1,0 \pm 0,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Рис.2. Соотношение между эффективным кондуктометрическим диаметром пор ядерных мембран и газодинамическим диаметром пор d_r , измеренным после их высушивания. Плотность пор в мембранах $1,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.



значения $d_{эф}$. После длительной промывки в аппарате Сокслета высушенные на воздухе образцы также не обнаруживают сквозных пор.

На рис.2 представлено соотношение между эффективным кондуктометрическим диаметром пор ядерных ПЭТФ-мембран и газодинамическим диаметром, измеренным сразу после их высушивания. Из этих данных следует, что капиллярная контракция отчетливо проявляется в области $d_{эф} < 15$ нм. Переход к области действия сил капиллярной контракции происходит в узком интервале изменения диаметров пор. Этот факт объясняется, по-видимому, тем, что начинающееся при некотором значении радиуса r сжатие капилляра под действием капиллярного давления, равного $P = 2\sigma/r$,

приводит к уменьшению радиуса и тем самым к дальнейшему росту P . /Здесь σ - поверхностное натяжение испаряющейся из пор жидкости/. Следует заметить, что "залечивание пор" происходит в глубине мембран. Электронно-микроскопические наблюдения реплик с поверхности мембран, потерявших проницаемость при высушивании, показали наличие входных отверстий пор диаметрами 15-20 нм.

Максимальный радиус пор, исчезающих под действием капиллярного давления, очевидно, зависит от прочностных характеристик материала мембраны. Так, судя по литературным данным, в слюде капиллярная контракция не наблюдается даже при диаметре пор ~ 6 нм^{6,7}.

Поскольку структура ядерных мембран характеризуется узким распределением пор по размерам, их исследование может дать точную и однозначную информацию о том, при каких масштабах пор наблюдается их "залечивание" в том или ином материале. Более того, существует принципиальная возможность проследить судьбу одной отдельной "ядерной" поры^{7,7}, что окончательно устранило неопределенности, связанные с полидисперсностью изучаемого объекта. Применение данного метода, по нашему мнению, могло бы стать следующим шагом в изучении физики явления капиллярной контракции.

Авторы благодарны академику Г.Н.Флерову за поддержку и интерес к работе. Авторы признательны также А.В.Митрофанову /ФИАН СССР им.П.Н.Лебедева/ за оказанную им помощь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синицына Г.М. В кн.: Успехи коллоидной химии. "Наука", М., 1973, с.331; Остриков М.С., Дибров Г.Д., Данилова Е.П. ДАН СССР, 1958, 118, с.753.
2. Флеров Г.Н. Вестник АН СССР, 1984, №4, с.35.
3. ApeI P.Yu. Nucl.Tracks, 1982, vol.6, No.2/3, p.115.
4. Кузнецов В.И. и др. Инженерно-физ.ж., 1983, 45, №2, с.332.
5. Митрофанов А.В. Заводская лаборатория, 1983, т.49, №5, с.44.
6. Quinn J.A. et al. Biophys.J., 1972, vol.12, p.990.
7. DeSorbo W. Nucl.Tracks, 1979, vol.3, No.1, p.13.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 мая 1985 года.

COMMUNICATIONS, JINR RAPID COMMUNICATIONS, PREPRINTS, AND PROCEEDINGS OF THE CONFERENCES PUBLISHED BY THE JOINT INSTITUTE FOR NUCLEAR RESEARCH HAVE THE STATUS OF OFFICIAL PUBLICATIONS.

JINR Communication and Preprint references should contain:

- names and initials of authors,
- abbreviated name of the Institute (JINR) and publication index,
- location of publisher (Dubna),
- year of publication
- page number (if necessary).

For example:

1. *Pervushin V.N. et al. JINR, P2-84-649, Dubna, 1984.*

References to concrete articles, included into the Proceedings, should contain

- names and initials of authors,
- title of Proceedings, introduced by word "In:"
- abbreviated name of the Institute (JINR) and publication index,
- location of publisher (Dubna),
- year of publication,
- page number.

For example:

Kolpakov I.F. In: XI Intern. Symposium on Nuclear Electronics, JINR, D13-84-53, Dubna, 1984, p.26.

Savin I.A., Smirnov G.I. In: JINR Rapid Communications, N2-84, Dubna, 1984, p.3.

Апель П.Ю., Кузнецов В.И., Овчинников В.В. 18-85-376
Капиллярная контракция пор
в полимерных ядерных мембранах

При высушивании полиэтилентерефталатных ядерных мембран обнаружен эффект залечивания пор диаметрами менее 15 нм. Предполагается, что наблюдаемое явление вызвано действием сил капиллярной контракции.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод О.С.Виноградовой

Apel P.Yu., Kuznetsov V.N., Ovchinnikov V.V. 18-85-376
Capillary Contraction in Polymer
Nuclear Membranes

Process of drying polyethyleneterephthalate nuclear membranes is accompanied by disappearance of pores with the diameter less than 15 nm. It is assumed that the discovered phenomenon is conditioned by the forces of capillary contraction.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985