

**СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

0355

18-87-637

**В.В.Овчинников, В.Д.Селезнев\*, В.И.Кузнецов,  
Л.И.Кравец, Д.В.Акиншин\***

**ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРОВ ПОР  
ЯДЕРНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ МЕМБРАН  
В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ**

---

\*Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова,  
Свердловск

**1987**

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Последнее десятилетие характерно широким распространением ядерных полиэтилентерефталатных /ПЭТФ/ мембран<sup>/1/</sup>. Расширяется сфера применения этих уникальных фильтрационных материалов в народном хозяйстве. Так, кроме ставших уже традиционными областей применения<sup>/1/</sup>, следует отметить развиваемые в последнее время - технологию получения особо чистых биопрепаратов<sup>/2,3/</sup>, экранно-вакуумную тепловую изоляцию криогенных систем<sup>/4/</sup>, контроль концентрации газовых смесей<sup>/5-7/</sup> и многое другое<sup>/8-10/</sup>.

Возможность удовлетворить требованиям, предъявляемым в настоящее время к степени очистки, концентрирования и разделения, определяется такими эксплуатационными характеристиками полимерных мембран, как прочность полимерной матрицы и постоянство размеров пор.

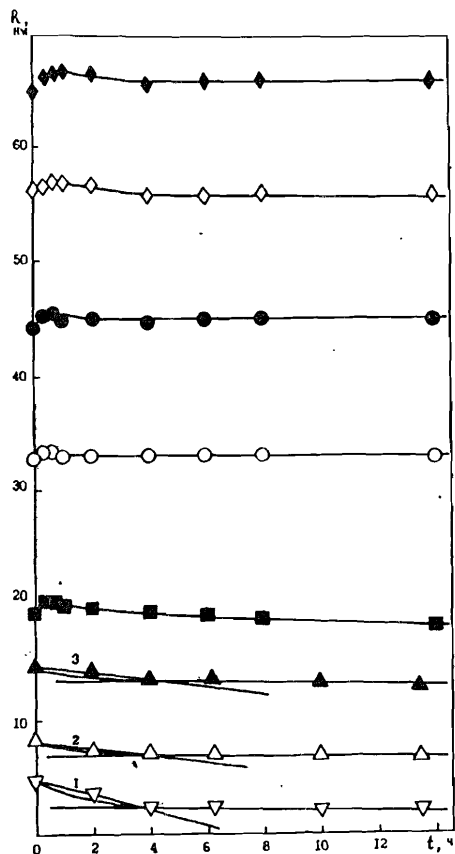
Так, для слюдяных мембран<sup>/11-13/</sup> наиболее важной является проблема механической прочности /хрупкости/, которая может быть решена в рамках отдельных практических задач<sup>/14, 15/</sup>. Для менее хрупких ПЭТФ мембран одной из главных проблем является проблема нестабильности размеров пор, причиной которой служит вязкое течение полимера под действием лапласовских напряжений. Эти напряжения становятся особенно велики для радиусов пор менее ~ 20 нм /больше 2 МПа/. На практике это может проявиться в существенном изменении размеров пор ядерной мембраны при кратковременном воздействии повышенных температур, например, в процессе термического напыления металлических пленок при изготовлении слоисто-вакуумной изоляции<sup>/7/</sup>, при стерилизации мембран автоклавированием в медицине и пищевой промышленности /когда температура термообработки свыше 100°C/ и т.п. И если при этом температура воздействия на мембрану превышает температуру стеклования полимера, то полимер переходит в так называемое высокоэластическое состояние, характеризующееся наличием колебательных движений /крутильные колебания/ звеньев полимерной цепи. Под действием внешних сил /например, лапласовского давления/ полимерная матрица ядерной мембраны в таком состоянии может значительно деформироваться.

Настоящая работа посвящена исследованию изменения размеров пор ядерных ПЭТФ мембран в высокоэластическом состоянии полимера.

## 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Все ядерные ПЭТФ мембраны были изготовлены стандартным образом /1/ с размерами пор в диапазоне от ~9 до 170 нм и средней пористостью не более 1%, что позволило в целом поры считать одиночными /достаточно удаленными друг от друга/. Полимерной матрицей служила частичнокристаллическая /степень кристалличности  $\geq 50\%$ / двухосноориентированная ПЭТФ пленка толщиной 10 мкм /ГОСТ 24234-80/, средней плотностью  $1,4 \text{ г/см}^2$  и средним молекулярным весом  $\sim 31000$  /16/.

Для удобства контроля размеров пор образцы ядерных мембран фиксировали клеем БФ-6 на металлическую подложку фильтродержателя, имеющего калиброванное отверстие диаметром  $3,00 \pm 0,05$  мм. Фиксирование образцов обеспечило проведение отжига и газодинамического контроля пор без каких-либо дополнительных манипуляций с полимерными мембранами.



Радиус пор мембран определяли на установке газодинамического контроля с ошибкой 1,5-2% /17/. В качестве контрольного газа использовали гелий /паспортной чистотой не хуже 99,99%/, не образующий заметной поверхностной диффузии вплоть до размеров пор в несколько нм /18/. Равномерность усадки всех пор образца до

Рис.1. Зависимость радиуса пор от времени отжига ПЭТФ ядерной мембраны при  $110^\circ\text{C}$ .  $\nabla - R = 4,5 \pm 0,4 \text{ нм}$ ,  $n = (5,0 + 0,8) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ ;  $\Delta, \blacktriangle - R = 10,0 \pm 1,5$  и  $14,5 \pm 1,2 \text{ нм}$ ,  $n = (4,0 \pm 0,5) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ ;  $\blacksquare - R = 24 \pm 4 \text{ нм}$ ,  $n = (3,0 \pm 0,3) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ ;  $\circ, \bullet - R = 30 \pm 5 \text{ нм}$  и  $45,0 \pm 2,8 \text{ нм}$ ,  $n = (2,00 \pm 0,18) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ ;  $\diamond, \blacklozenge - R = 60 \pm 5 \text{ нм}$  и  $71 \pm 6 \text{ нм}$ ,  $n = (2,0 \pm 0,3) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Прямые 1, 2 и 3 - аппроксимация уравнением /14/.

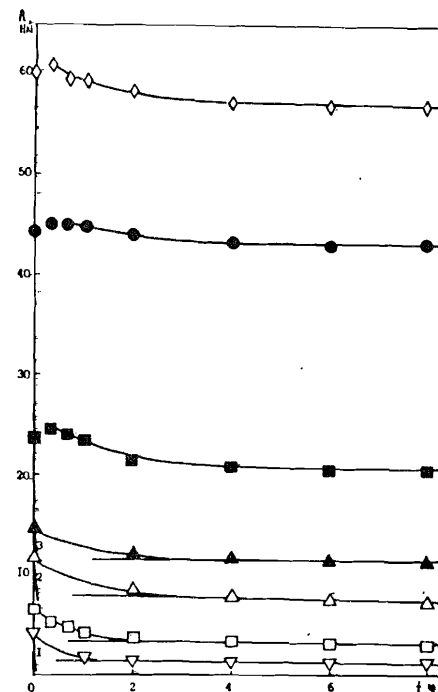


Рис.2. Зависимость радиуса пор от времени отжига ПЭТФ ядерной мембраны при  $130^\circ\text{C}$ .  $\diamond - R = 6,7 \pm 1,2 \text{ нм}$ ,  $n = (3,0 + 0,3) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Прямые 1, 2 и 3 получены аппроксимацией уравнением /14/ на основе коэффициента вязкости  $\eta$ , найденного из /26/.

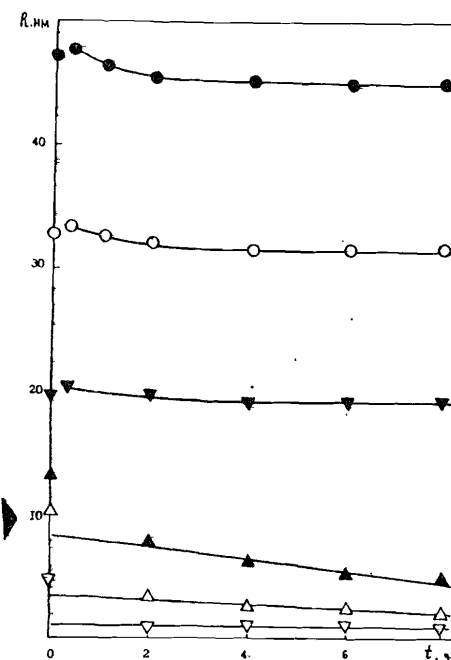


Рис.3. Зависимость радиуса пор от времени отжига ПЭТФ ядерной мембраны при  $150^\circ\text{C}$ .  $\nabla - R = 19 \pm 1 \text{ нм}$ ,  $n = (4,0 + 0,5) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ .

размеров менее  $\sim 5$  нм контролировали по появлению поверхностного течения ксенона в соответствии с /18/.

Высокоэластическое состояние ПЭТФ мембран достигалось при температурах, превышающих условный диапазон температуры стеклования двухосноориентированной ПЭТФ пленки /100-115°C/ /19, 20/. Образцы выдерживали при заданной температуре в вакуум-сушилке типа SPT-200 при откачке до давления  $\leq 10$  Па. После каждого сеанса отжига в вакуум-сушилку напускали аргон /что препятствовало активному воздействию на материал мембраны кислорода воздуха/, понижали температуру и извлекали образцы наружу для контроля.

Экспериментальные результаты газодинамического контроля размеров пор в зависимости от времени отжига представлены на рис.1-5 /110, 130, 150, 180 и  $200^\circ\text{C}$  соответственно/.

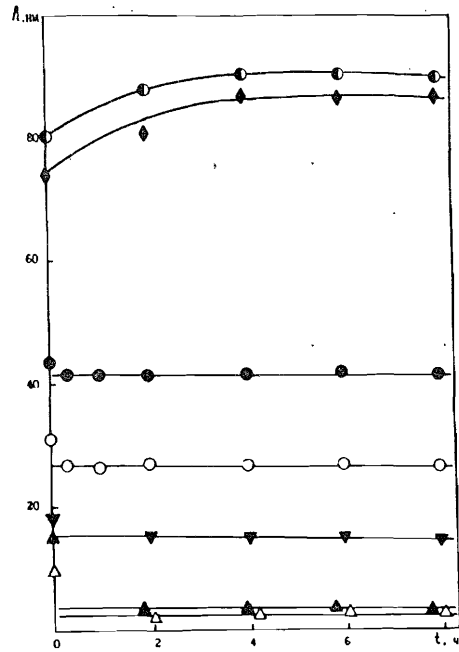


Рис.4. Зависимость радиуса пор от времени отжига ПЭТФ ядерной мембраны при 180°C.  $\bullet$  -  $R = 80 \pm 8$  нм,  $n = (1,00 \pm 0,15)10^7$  см<sup>-2</sup>.

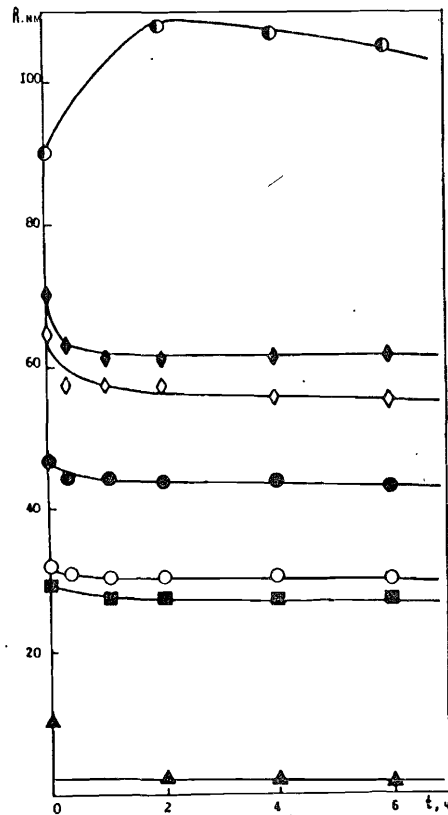


Рис.5. Зависимость радиуса пор от времени отжига ПЭТФ ядерной мембраны при 200°C.

В силу наличия дисперсии размеров и числа пор образцов ядерных мембран начальные радиусы могут отличаться от их средних значений в пределах 10%.

Из анализа экспериментальных данных можно выделить две характерные области изменения размеров пор. Первая, отчетливо наблюдающаяся особенно для радиусов пор менее ~15 нм на рис.1 и 2, - характеризуется достаточно коротким временем релаксации /менее 4 ч/, вторая, проявляющаяся при всех температурах /до 200°C/, отвечает длительному изменению радиуса пор /время релаксации > 10 ч/. При этом количественно первую область изме-

нения размеров пор можно оценить лишь при 110°C /рис.1/, тогда как при более высоких температурах наблюдается только начальный скачок радиуса, что соответствует времени релаксации менее 1-2 ч. На рис.1-5 в большинстве случаев размеры пор уменьшаются, что характерно явлению термического залечивания пор в твердом теле под действием лапласовских напряжений. Однако для больших начальных радиусов пор при температурах 180 и 200°C /рис.4,5/ наблюдается заметное увеличение размеров пор, которое, по-видимому, связано с процессами переноса массы к зародышам кристаллической фазы при росте степени кристалличности полимера.

Для проверки предполагаемой причины увеличения размеров пор, связанной с фазовым переходом из аморфного состояния полимера в кристаллическое, было проведено исследование изменения степени кристалличности ПЭТФ мембраны во времени при различных температурах отжига.

### 3. ИЗМЕНЕНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПЭТФ МЕМБРАН ПРИ ОТЖИГЕ

Поскольку исходная полимерная пленка представляет собой частично кристаллический полимерный материал, то при отжиге возможны процессы вторичной кристаллизации и совершенствования кристаллов. И то и другое проявилось для ПЭТФ в процессе изотермического отжига в высокоэластическом состоянии. При этом основной эффект заключался в существенном уменьшении показателя Аврами /с 3-4 до 1/ после того, как основная доля полимера была закристаллизована /21/. В этом случае термин "вторичная кристаллизация" часто используется для характеристики всех эффектов увеличения степени кристалличности после того, как первичная кристаллизация заканчивается.

Для оценочных расчетов в уравнении Аврами можно использовать весовую степень кристалличности  $v_k$  без поправочного

множителя  $v_k = \frac{\rho_k}{\rho} \omega_k$ , где  $\rho_k$  и  $\rho$  - плотность кристаллического

полимера и полимера в данном состоянии;  $\omega_k$  - объемная степень кристалличности /22/. В этом случае ошибка, вносимая в показатель степени, колеблется от 0,15 до 0,25 /23/. С учетом этого уравнение Аврами можно записать в виде

$$v_k = v_0 + (1 - v_0)[1 - \exp(-Kt^n)], \quad /1/$$

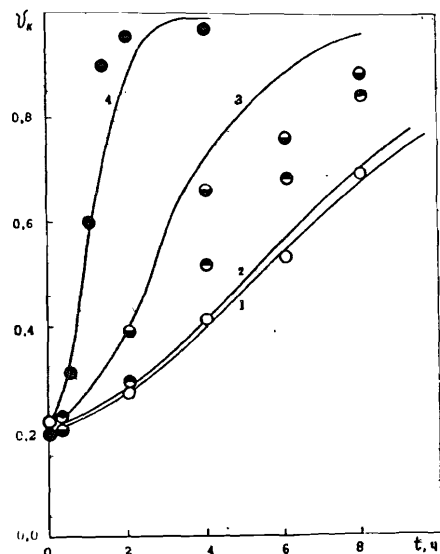


Рис.6. Весовая степень кристалличности ПЭТФ ядерной мембраны в зависимости от времени отжига. О, ◐, ◑, ● - 130, 150, 160 и 180 °С соответственно. Кривые 1, 2, 3 и 4. получены по уравнению Аврами/1/ на основе данных табл.1 со средним значением  $n = 1,61 \pm 0,17$ .

где  $v_0$  - начальная весовая степень кристалличности;  $n$  характеризует тип и геометрию роста кристаллов;  $K$  соответствует скорости роста кристалличности. Этим выражением можно непосредственно воспользоваться для оценки вторичной кристаллизации в ПЭТФ ядерной мембране. Для

этого требуется экспериментальным путем определить параметры уравнения Аврами  $K$  и  $n$ . С этой целью была выбрана ядерная мембрана с размером пор  $\sim 50$  нм /середина диапазона пор исследуемых мембран/. Ее весовая степень кристалличности определялась как отношение веса кристаллической фазы к исходному весу образца. Аморфную фазу /соответственно с частью кристаллической/ удаляли активным растворителем смеси фенола и дихлорэтана в соотношении 40:60 объемных % в течение 30 мин. при температуре 85 °С /режимы обработки подбирались опытным путем/. Отжиг проводили при 130, 150, 160 и 180 °С в вакуум-сушилке при давлении  $\leq 10$  Па. Полученные опытные данные зависимости степени кристалличности  $v_k$  от времени отжига  $t$  приведены на рис.6. Эмпирические коэффициенты уравнения Аврами /1/  $K$  и  $n$  определяли методом наименьших квадратов /МНК/ из выражения вида

$$\lg \left[ -\ln \frac{1-v_k}{1-v_0} \right] = \lg K + n \lg t. \quad /2/$$

Полученные значения сведены в табл.1.

Как видно из таблицы, константа скорости кристаллизации  $K$  растет с увеличением температуры отжига, а показатель степени, даже с учетом ошибки, вносимой весовой степенью кристалличности  $v_k^{/23/}$ , остается приблизительно постоянным  $/\bar{n} = 1,61 \pm 0,17/$ .

Таблица 1

Коэффициенты уравнения Аврами

T, °C	130	150	160	180
K, ч <sup>-n</sup>	0,0321±0,0021	0,035±0,005	0,115±0,022	0,63±0,14
n	1,61±0,06	1,85±0,09	1,41±0,12	1,6±0,3

Здесь следует отметить, что константа скорости кристаллизации резко увеличивается /~ в 6 раз/ при изменении температуры отжига от 160 до 180 °С. Именно при 180 °С в наших опытах радиус пор мембран стал значительно увеличиваться /см.рис.4/.

Таким образом, проведенные опыты по определению степени кристалличности подтверждают предположение о том, что при 180 °С резко возрастает перенос массы полимера к зародышам кристаллизации, который может превысить поток массы, связанный с залечиванием пор. Для более точного описания этих двух конкурирующих процессов необходимо рассмотреть их простейшие модели.

#### 4. СКОРОСТЬ ЗАЛЕЧИВАНИЯ ПОР ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАПЛАСОВСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Для определения скорости залечивания пор под действием лапласовского давления необходимо прежде всего найти поле напряжений и деформаций в околпоровом пространстве мембраны. Учитывая, что толщина пленки и среднее расстояние между порами много больше размеров пор, можно ожидать, что поле напряжений около поры будет мало отличаться от распределения напряжений в толстостенной трубе бесконечной длины с внутренним радиусом  $R_1$  и внешним  $R_2$ , находящейся под действием лапласовского давления  $P = -2a/R_1$  / $a$  - коэффициент поверхностного натяжения/, направленного по радиусу трубы к центру. Интересующее нас поле напряжений было найдено в<sup>/24/</sup> и для случая  $R_2 \gg R_1$  в цилиндрической системе координат может быть записано в виде

$$\sigma_{rr} = PR_1^2 \left( \frac{1}{R_2^2} - \frac{1}{r^2} \right), \quad \sigma_{\phi\phi} = PR_1^2 \left( \frac{1}{R_2^2} + \frac{1}{r^2} \right), \quad \sigma_{zz} = 2P \frac{R_1^2}{R_2^2}. \quad /3/$$

В силу конечной вязкости полимера, под действием данных напряжений, в нем возникает определенная скорость деформаций, компоненты тензора которой для изотропного тела связаны с компонентами тензора напряжений известным соотношением

$$\sigma_{ik} = 2\eta \left[ \dot{U}_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \dot{U}_{\ell\ell} \right], \quad /4/$$

где  $\dot{U}_{ik}$  ( $\dot{U}_{\ell\ell}$ ) - компоненты тензора скорости деформаций;  $\eta$  - коэффициент динамической вязкости.

В цилиндрической системе координат /4/ можно переписать следующим образом:

$$\sigma_{rr} = 2\eta \left[ \dot{U}_{rr} - \frac{1}{3} (\dot{U}_{rr} + \dot{U}_{\phi\phi} + \dot{U}_{zz}) \right],$$

$$\sigma_{\phi\phi} = 2\eta \left[ \dot{U}_{\phi\phi} - \frac{1}{3} (\dot{U}_{rr} + \dot{U}_{\phi\phi} + \dot{U}_{zz}) \right], \quad /5/$$

$$\sigma_{zz} = 2\eta \left[ \dot{U}_{zz} - \frac{1}{3} (\dot{U}_{rr} + \dot{U}_{\phi\phi} + \dot{U}_{zz}) \right].$$

Из /4/ и /5/ можно найти

$$\dot{U}_{rr} = \frac{P}{2\eta} \frac{R_1^2}{r^2} = \frac{d}{dr} (\dot{U}_r), \quad /6/$$

или, окончательно, после интегрирования /6/, получим, что при  $r = R_1$  и  $R_2 \rightarrow \infty$

$$P = -2\eta \frac{\dot{R}_1}{R_1}. \quad /7/$$

Подставляя в /7/ выражение для лапласовского давления, запишем уравнение, описывающее скорость залечивания пор ядерной мембраны

$$\dot{R} = \frac{a}{\eta}. \quad /8/$$

Решение /8/ совпадает с решением Гегузина для залечивания одиночной поры в кристаллическом теле<sup>/25/</sup>. Однако реальный полимерный материал в высокоэластическом состоянии характеризуется релаксационным механизмом деформации, что обусловлено временной зависимостью коэффициента вязкости  $\eta = \eta(t)$  в /8/. Поэтому для дальнейшего описания залечивания пор необходимо обратиться к модельному представлению механизма деформации в полимере.

## 5. РЕЛАКСАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ИЗМЕНЕНИЯ РАЗМЕРОВ ПОР В ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЕ

Макроскопическую релаксацию напряжения в аморфных полимерах обычно описывают на основе теории вязкоупругости<sup>/28/</sup>. Простейшей моделью вязкоупругой релаксации является модель Максвелла, состоящая из последовательно соединенных демпфера /вязкого элемента/, характеризующегося некоторым значением вязкости  $\eta_0$ , и пружины /упругого элемента/ с очень высоким модулем жесткости  $G_1$ , вообще не проявляющемся в обычных условиях измерений<sup>/27/</sup>. Однако в реальных полимерных материалах, особенно находящихся в высокоэластическом состоянии, наблюдается более сложная картина релаксации напряжений, которая может быть аппроксимирована лишь бесконечным набором параллельно и последовательно соединенных демпферов и пружин /модель Алфрея/. В этом случае связь между напряжением и деформацией /для полимерного стержня/ можно выразить уравнением<sup>/28/</sup>

$$\frac{\gamma}{\sigma} = \frac{1}{G_0} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{G_i} [1 - \exp(-\frac{G_i}{\eta_i} t)] + \frac{t}{\eta_0}, \quad /9/$$

где  $\gamma$  - относительное удлинение полимерного стержня;  $\eta_i/G_i = \tau_i$  - время релаксации /запаздывания/. Из /9/ дифференцированием по времени легко найти скорость относительной деформации при заданной величине напряжения

$$\frac{\dot{\gamma}}{\sigma} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\eta_i} \exp(-\frac{G_i}{\eta_i} t) + \frac{1}{\eta_0}. \quad /10/$$

Сравнивая это выражение с /4/, можно показать, что правая часть /10/ представляет собой обратную эффективную вязкость:

$$\frac{\dot{\gamma}}{\sigma} = \frac{1}{\eta(t)}. \quad /11/$$

Воспользовавшись выражением /8/, из /10/ и /11/ можно получить уравнение

$$\dot{R} = -\frac{a}{\eta_0} - a \sum_{i=1}^n \frac{1}{\eta_i} \exp(-\frac{t}{\tau_i}). \quad /12/$$

После интегрирования /12/ получим

$$R(t) = R_0 - \frac{a}{\eta_0} t - a \sum_{i=1}^n \frac{1}{G_i} [1 - \exp(-\frac{t}{\tau_i})] \quad /13/$$

Обозначим величину  $1/G_i$  через  $J_i$  /податливость материала/ и рассмотрим различные предельные случаи.

Если  $t \ll \tau_i$ , из /13/

$$R(t) = R_0 - a t \sum_{i=1}^n \frac{1}{\eta_i} \quad /14/$$

Для  $t \gg \tau_i$

$$R(t) = R_0 - \frac{a}{\eta_0} t - a \sum_{i=1}^n J_i \quad /15/$$

В последнем случае получается уравнение прямой, отсекающей на оси ординат отрезок

$$R' = R_0 - a \sum_{i=1}^n J_i \quad /16/$$

и имеющей тангенс угла наклона

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{a}{\eta_0} \quad /17/$$

Зависимость /13/ соответствует изменению /залечиванию/ размеров пор ядерных мембран только под действием лапласовского давления. Однако для достаточно больших размеров пор лапласовское давление становится незначительным, и в экспериментах начинают проявляться другие механизмы деформации полимера.

## 6. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВНУТРЕННИХ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЙ

Полимерным пленкам, зачастую находящимся при обычных условиях в стеклообразном состоянии, присущи внутренние перенапряжения, которые, однако, не могут релаксировать из-за высокой вязкости и малой подвижности "замороженных" макромолекул.

Причиной появления таких внутренних перенапряжений могут служить технологические условия формирования полимерных пленок, и, в частности, одноосная или двухосная ориентация макромолекул. Но поскольку полимер /ПЭТФ/ вновь находится в высокоэластическом состоянии, эти внутренние напряжения начинают релаксировать. Особенно это заметно в наших экспериментах при относительно невысоких температурах /рис.1-3/ для пор с радиусом более 15 нм /лапласовские напряжения малы/. В этом случае оказывается, что макромолекулы ПЭТФ, время релаксации которых при обычной температуре составляет десятки лет, в высокоэластическом состоянии релаксируют в течение немногих минут. Это приводит к небольшому /2-5%/ росту радиуса пор мембраны, который в течение остального времени опыта остается практически без изменений. Совсем по иному механизму происходит рост при более высоких температурах, когда существенную роль играют процессы кристаллизации.

## 7. ОЦЕНКА ЭФФЕКТОВ ПЕРЕНОСА МАССЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЭТФ МЕМБРАНЫ

Высокоэластическая кристаллизация полимерного материала ядерной мембраны, особенно при больших радиусах пор, может приводить к заметному увеличению размеров пор. Попытаемся оценить этот эффект.

Рассмотрим ядерную мембрану со средним радиусом пор  $R_0$  и плотностью пор  $n$  /см<sup>-2</sup>/, тогда  $n^{-1}$  будет площадью, принадлежащей на одну пору. Предположим, что в процессе изотермического отжига при кристаллизации полимера, уменьшение объема образца будет происходить за счет увеличения объема пор. Тогда относительное изменение объема при кристаллизации будет равно относительному изменению площади, занятой порами мембраны, т.е.

$$\frac{V_t - V_0}{V_0} = \pi n (R^2 - R_0^2) \quad /18/$$

С другой стороны, положим, что изменение объема образца будет соответствовать изменению его плотности, т.е.

$$\frac{V_t - V_0}{V_0} = \frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_0} \quad /19/$$

где  $\rho_0 = \rho_k \omega_0 + \rho_a (1 - \omega_0)$  - исходная плотность образца;  
 $\rho_t = \rho_k \omega_t + \rho_a (1 - \omega_t)$  - плотность образца в момент времени  $t$ ;  
 $\omega_0, \omega_t$  - объемная степень кристалличности в начальный момент

времени и в момент времени  $t$ ;  $\rho_k, \rho_a$  - плотности кристаллической и аморфной фаз. Тогда из /18/ и /19/ легко получить уравнение

$$\pi n (R^2 - R_0^2) = (\omega_t - \omega_0) \frac{\rho_k - \rho_a}{\rho_0} \quad /20/$$

Для малого изменения  $R$

$$2\pi n (R - R_0) R_0 = (\omega_t - \omega_0) \frac{\rho_k - \rho_a}{\rho_0} \quad /21/$$

Выражение /21/ можно переписать в соответствии с уравнением Аврами

$$2\pi n R_0 (R - R_0) = (1 - \omega_0) [1 - \exp(-Kt^n)] \frac{\rho_k - \rho_a}{\rho_0} \quad /22/$$

Однако реально имеют место два механизма изменения размеров пор, т.е. с учетом /13/, для изменения радиуса пор, окончательно можно записать

$$R_t - R_0 = \frac{1}{2\pi n R_0} (1 - \omega_0) [1 - \exp(-Kt^n)] \frac{\rho_k - \rho_a}{\rho_0} - \frac{\alpha}{\eta_0} t + \alpha \sum_{i=1}^n J_i \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) - 1 \right] \quad /23/$$

Здесь первое слагаемое характеризует перенос массы полимера при его кристаллизации, когда выполняются условия /18/ и /19/. В действительности /19/ следует записать следующим образом:

$$\frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_0} = \lambda \frac{V_t - V_0}{V_0} \quad (\text{где } \lambda < 1), \quad /24/$$

что позволяет учитывать при кристаллизации также процесс роста /появления/ внутренних пор в полимере. В этой связи /23/ целесообразно записать в несколько ином виде

$$R_t - R_0 = A [1 - \exp(-Kt^n)] - \frac{\alpha}{\eta_0} t + \alpha \sum_i \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) - 1 \right], \quad /25/$$

где  $A$  - подгоночный параметр.

## 8. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Рассмотрим первоначально только те экспериментальные данные  $R_0 < 15$  нм/, которые явно характеризуют залечивание пор под действием лапласовского давления, т.е. описываются выражением /13/.

На рис.1 для малых пор и при малых временах  $t$  можно выделить линейные участки, описываемые уравнением /14/, в которых множитель  $\alpha \sum_i \eta_i^{-1}$  можно заменить на множитель с эффектив-

ным коэффициентом вязкости полимера  $\alpha \eta^{-1}$ . Обработка МНК начальных точек по /14/ позволила построить на рис.1 соответствующие прямые /1, 2 и 3/. При более высоких температурах отжига начальный участок в  $R(t)$  становится практически неразличимым, по-видимому, в связи с очень сильной зависимостью эффективного коэффициента вязкости от температуры.

Действительно, для полимеров вблизи температуры стеклования, эффективный коэффициент вязкости можно выразить следующей эмпирической формулой /28/:

$$\ln \eta_c - \ln \eta = \frac{40 (T - T_c)}{51,6 + (T - T_c)}, \quad /26/$$

где  $T_c$  и  $\eta_c$  - температура стеклования и соответствующий ей коэффициент вязкости полимера.

В табл.2 представлены значения коэффициентов  $\alpha \eta^{-1}$ , полученные из эксперимента для  $110^\circ\text{C}$  /рис.1/. Если принять коэффициент поверхностного натяжения для ПЭТФ  $\sim 43$  дин/см /29/, то из экспериментальных данных можно оценить величину вязкости  $\eta$  /см.табл.2/. Если теперь учесть, что для температуры стеклования полимеров обычно принимают  $\eta_c \sim 10^{15}$  пуаз /30/, то на основе /26/, используя экспериментальные данные для отжига ПЭТФ при  $110^\circ\text{C}$ , можно оценить температуру стеклования полимера  $T_c$  /табл.2/. Полученное значение хорошо согласуется с данными работ /19, 20/. Если теперь использовать формулу /26/ для малых пор и при  $130^\circ\text{C}$ , то на основе ранее полученных коэффициентов, можно также определить величины  $\alpha \eta^{-1}$  и  $\eta$  /см.табл.2/.

На рис.2 /130°C/, на основе полученных  $\alpha \eta^{-1}$ , по /14/ построены прямые 1, 2 и 3, описывающие "быстродействующую" релаксацию. Значительное расхождение с экспериментом показывает, по-видимому, плохую работоспособность выражения /26/ для "быстродействующей" вязкости. Следовательно, опытные данные для  $T = 130$  и  $150^\circ\text{C}$  / $r \leq 15$  нм/ должны описываться уравнением /13/, а при  $t \geq 2\tau_i$  будут соответствовать  $t \gg \tau_i$ , т.е.



Таблица 2  
Значения коэффициентов, полученных из /26/, при различных температурах отжига

T, °C	$a\eta^{-1}$ , нм/ч	$\eta$ , пуаз	T <sub>c</sub> , °C
110*	0,41 ± 0,16	(4,2 ± 1,3) · 10 <sup>12</sup>	~ 102
130	43 ± 16	(4,0 ± 0,06) · 10 <sup>10</sup>	-

\* получены МНК по трем первым точкам

описываться линейной зависимостью /15/. Характерные прямые, полученные обработкой результатов эксперимента МНК по /15/, представлены также на рис.1-5. Однако для пор с радиусами более ~ 15 нм наблюдается релаксация внутренних перенапряжений, проявляющаяся в небольшом начальном изменении размеров пор с последующим выходом на плато.

Рассмотрим теперь экспериментальные данные, которые отображают заметный рост пор вследствие процессов вторичной кристаллизации в полимере. Действительно, из табл.1 следует, что при 180°C скорость кристаллизации значительно увеличивается. Обработка данных пор, представленных на рис.4 и 5, для радиусов свыше 70 нм, по уравнению /25/, позволила оценить подгоночный параметр А с учетом полученных ранее К и п/следует отметить, что в этих случаях последний член в /25/ оказался достаточно малой величиной/. В табл.3 представлены полученные значения.

Таблица 3

Значения параметра А

R, нм	T, °C	180°C	200°C
74 ± 4		9	-
85 ± 3		10	27

Однако прямое вычисление А из /25/, при средней плотности пор ~ 10<sup>7</sup> см<sup>-2</sup> дает величину ~ 10<sup>3</sup> нм. Имеющуюся разницу в А можно связать с тем, что в процессе кристаллизации полимера только часть общего изменения объема будет скомпенсирована увеличением объема пор. В этом случае возможно образование внутренних пустот в ПЭТФ пленке, уменьшение ее толщины, а значит, изменение размеров пор не будет столь значительным, как это определяется выражением /19/. Аппроксимирующие кривые на основе полученных значений А представлены на рис.4 и 5 для больших размеров пор.

Следует заметить, что при 180 и 200°C область действия лапласовского давления простирается до радиуса пор ~ 70 нм, что, по-видимому, связано с возрастанием податливости при повышении температуры. Имеющиеся в данном случае количественные расхождения могут быть связаны с различиями в плотности пор. Последнее обстоятельство определяет степень "однородности" пор.

## 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально установлено, что размеры пор ядерных ПЭТФ мембран в процессе воздействия повышенных температур /свыше 100°C/ могут как уменьшаться, так и расти. При этом для относительно небольших температур /процессы кристаллизации не столь интенсивны/ наблюдается релаксация внутренних перенапряжений. Рост пор при температурах отжига 180 и 200°C связан с большими скоростями вторичной кристаллизации в полимере.

Получены теоретические формулы, описывающие кинетику изменения радиуса пор во времени в полимерной ядерной мембране, находящейся в высокоэластическом состоянии полимера и удовлетворительно совпадающие с экспериментальными данными для ядерных ПЭТФ мембран в исследованном диапазоне параметров. Однако некоторые количественные расхождения эксперимента с построенной теоретической моделью могут быть вызваны кроме всего прочего также и исходной конусностью каналов мембраны. Этот вопрос заслуживает отдельного рассмотрения.

Авторы выражают искреннюю признательность Г.Н.Флерову за поддержку и постоянный интерес к работе, П.Ю.Апелю - за ряд ценных замечаний.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров Г.Н. Вестник АН СССР, 1984, № 4, с.35.
2. Мчедlishvili Б.В. и др. - В кн.: Этиология и профилактика гриппа. Труды института им.Пастера. Л., 1978, с.43.
3. Мчедlishvili Б.В. и др. Коллоидный журнал, 1978, №1, с.59.
4. Першин Н.П., Михальченко Р.С. - В кн.: Теплообмен при низких температурах. Киев: Изд.во Наукова думка, 1979, с.56.
5. Овчинников В.В. и др. А.с.СССР № 1128149 от 11.07.83. ОИ, 1984, № 45, с.129.
6. Кузнецов В.И. и др. Измерительная техника, 1984, № 7, с.64.

7. Овчинников В.В. и др. Инженерно-физический журнал, 1985, т.49, № 4, с.688.
8. Szabo S.A., Nagy A., Ember G. Elémezési Ipar, 1983, v.36, p.176.
9. Szabo S.A. Soeripari Kutatasi Celsarsasag, 1983, v.30, N 3, p.87.
10. Совещание по использованию ядерных фильтров для решения научно-технических и народнохозяйственных задач и радиационному материаловедению. P18-86-110, Дубна, 1986, с.43-61.
11. Bean C.P., Doyle M.V., Entine G.J. Appl.Phys., 1970, v.41, p.1454.
12. Quinn J.A. et al. Biophys.J., 1972, v.12, p.990.
13. Beck R.E., Shultz L.S. Biochim. Biophys. Acta, 1972, v.255, p.273.
14. Brandt R. et al. J. Aerosol. Sci., 1983, v.14, N 3, p.288.
15. Khan H.A. et al. J. Aerosol. Sci., 1983, v.14, N 3, p.234.
16. Апель П.Ю. и др. Препринт ОИЯИ P12-84-773, Дубна, 1984, с.5.
17. Кузнецов В.И. и др. Инженерно-физический журнал, 1983, т.45, № 2, с.332.
18. Овчинников В.В. и др. Препринт ОИЯИ 18-85-801, Дубна, 1985, с.2.
19. Duiser J.A., Keijzers A.E.M. Polymer, 1978, v.19, N 8, p.889.
20. Alfonso G.C., Verdone M.P., Wasiak A. Polymer, 1978, v.19, N 6, p.711.
21. Zachmann H.G., Stuart H.A., Macromol. Chemie, 1960, N.41, S.131.
22. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т.1,2.
23. Price F.P.J. Appl. Phys., 1965, v.36, p.3014.
24. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965, с.204.
25. Гегузин Я.Е., Лифшиц И.М. ФТТ, 1962, т.4, В.5, с.1326.
26. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963.
27. Вязкоупругая релаксация в полимерах. М.: Мир, 1974, с.16.
28. Gee G. Contemp. Phys., 1970, v.11, p.313.
29. Owens D.K., Wendt R.C. J. Appl. Pol. Sci., 1969, v.13, p.1741.
30. Turnbull D. Contemp. Phys., 1969, v.10, p.473.
31. Henkel H., Wiesener E. Faserforsch. und Textilteckn., 1968, N 8, S.369.

Рукопись поступила в издательский отдел  
13 августа 1987 года

Овчинников В.В. и др.  
Изменение размеров пор ядерных полиэтилентерефталатных мембран в высокоэластическом состоянии

18-87-637

Экспериментально установлено, что размеры пор ядерных полиэтилентерефталатных мембран в процессе воздействия повышенных температур /выше 100°C/ могут изменяться как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. При этом для относительно небольших температур /процесс кристаллизации не столь интенсивен/ наблюдается релаксация внутренних перенапряжений. Рост пор при температурах отжига 180 и 200°C связан с большими скоростями вторичной кристаллизации в полимере. Получены теоретические формулы, описывающие кинетику изменения радиуса пор во времени в полимерной ядерной мембране, находящейся в высокоэластическом состоянии, и удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными для ядерных полиэтилентерефталатных мембран в исследованном диапазоне параметров.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

Ovchinnikov V.V. et al.  
A Change in Pore Size of Nuclear Polyethylene Terephthalate Membranes In High-Viscoelasticity State

18-87-637

It has been found experimentally that pore size of nuclear polyethylene terephthalate membranes after annealing at temperatures above 100°C would increase or decrease. For small temperatures (about 110-130°C) the internal stress relief is observed. The increase in pore size of membranes at 180 and 200°C temperatures connected with a high speed of secondary crystallization is measured. Equations for kinetics change in pore size of any nuclear polymer membrane in high-viscoelasticity state are deduced. Experimental values of change in pore size of polyethylene terephthalate membranes agree satisfactorily with theoretical formulae.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987