

P18-2008-164

Ю. С. Ковалев¹, Н. В. Левкович¹, А. И. Куклин¹,
П. Ю. Апель^{1,2}

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ УПРАВЛЕНИЯ ФОРМОЙ
ПОР В ТРЕКОВЫХ МЕМБРАНАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ
СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ
ПРИ ТРАВЛЕНИИ ТРЕКОВ**

Направлено в «Коллоидный журнал»

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

²Международный университет «Дубна», Дубна

Ковалев Ю. С. и др.

P18-2008-164

К вопросу о механизме управления формой пор в трековых мембранах: исследование состояния поверхностно-активных веществ в растворах, применяемых при травлении треков

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) используются при травлении трековых мембран для формирования пор особой геометрии, например, с целью получения мембран повышенной производительности. Для понимания механизмов воздействия ПАВ на процесс травления треков важно знать состояние молекул ПАВ в рабочих растворах, в частности закономерности их агрегации. В данной работе представлены результаты исследования мицеллообразования додецил(сульфифеноксид)бензолсульфоната натрия и нонилбензолдекаэтиленоксида в нейтральных и щелочных растворах электролитов различных концентраций. Измерения проведены методом малоуглового рассеяния нейтронов. Показано, что образующиеся в растворах мицеллы имеют цилиндрическую (эллипсоидальную) форму. Определены характерные размеры мицелл в зависимости от концентрации ПАВ и добавляемого электролита. Обсуждается корреляция полученных данных с геометрией и динамикой травления «трековых» нанопор в ПАВ-содержащих растворах.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2008

Kovalev Yu. S. et al.

P18-2008-164

Controlling the Pore Structure in Track Membranes: The Behavior of Surface-active Substances in Track-Etching Solutions

Surfactants are used in track-membrane etching in order to obtain special pore geometries, for instance, with the aim of manufacturing high-productivity membranes. To understand how the surfactants affect the track etching process, it is necessary to know the behavior of surfactant molecules in etching solutions. In particular, it is necessary to know how they aggregate in track-etching solutions. We present here the results of our investigations of the micelle formation for the dodecyl sulfophenoxy benzene sulfonate and nonyl benzene decaethyleneoxide (NBDEO) in neutral and alkaline solutions of electrolytes. The measurements are performed using the method of Small-Angle Neutron Scattering (SANS). We found that the micelles formed in etching solutions are cylindrical (elliptical) in shape. We also study the influence of the surfactant concentration and of the type of added electrolytes on the characteristic micelle sizes. We end the paper by discussing how the obtained data is related to the geometry and dynamics of «track» nanopores etching in surfactant-enhanced solutions.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2008

ВВЕДЕНИЕ

Трековые мембраны (ТМ) обладают рядом уникальных свойств, среди которых — высокая однородность пор, механическая прочность, химическая стойкость, возможность варьирования в широких пределах диаметра и плотности пор. Эти и другие качества ТМ дают возможность широко использовать их в науке и технике в качестве модельных объектов, содержащих массив пор с заданными параметрами, а также в некоторых промышленных процессах, таких как очистка, разделение, концентрирование и др. [1].

Механизмы травления трека в процессе химической обработки облученного ионами полимера являются предметом исследований, нацеленных на совершенствование свойств ТМ и развитие методов получения новых нано- и микроструктур. Форма образующейся «трековой» поры определяется в основном двумя величинами — скоростью травления латентного трека частицы и скоростью травления необлученного полимерного материала. В зависимости от их соотношения образующиеся при травлении поры принимают различную форму — цилиндра, конуса, песочных часов и др. На форму пор также оказывает влияние присутствие в травильном растворе ПАВ, который изначально добавляли для лучшего смачивания и обеспечения более однородной обработки. Недавно было установлено, что помимо смачивающего эффекта молекулы ПАВ могут оказывать более комплексное воздействие на процесс формирования нанометровых пор [2, 3]. Упрощенно влияние ПАВ на травление трека в полимере можно описать исходя из следующих предпосылок:

- адсорбция ПАВ и образование адсорбционного слоя снижает восприимчивость поверхности полимера к воздействию травильного раствора;
- молекулы ПАВ имеют размер порядка нескольких нанометров, что сравнимо с радиусом сердцевины трека;
- коэффициент диффузии молекул ПАВ по крайней мере на порядок меньше, чем коэффициент диффузии ионов травителя.

При контакте травильного раствора с полимером молекулы ПАВ адсорбируются на его поверхности, ориентируясь своими гидрофобными группами к полимеру, а полярными группами — в сторону водной фазы. Образовавшийся слой ПАВ представляет собой барьер для проникновения щелочи (а именно ионов гидроксида) к поверхности полимера, поэтому скорость травления в присутствии ПАВ ниже, нежели в его отсутствие. Тем не менее адсорбционный слой частично проницаем для травителя. В результате че-

рез некоторое время в местах входа треков на поверхности формируются поры, соразмерные молекулам ПАВ. Адсорбция молекул ПАВ во входных отверстиях приводит к образованию «пробок», которые препятствуют дальнейшему проникновению ПАВ в глубь пор [3], в то время как возможность для диффузии гидроксид-ионов сохраняется. В результате некоторое время внутренний объем поры оказывается свободным от молекул ПАВ, и поэтому диаметр канала в глубине поры растет быстрее, чем диаметр входного отверстия. Со временем размер входного отверстия увеличивается достаточно для проникновения ПАВ внутрь канала и адсорбции на стенках пор, и дальнейшее травление происходит с одинаковой скоростью в каждой точке межфазной поверхности полимер/раствор.

Этот эффект был успешно использован для управления формой пор в трековых мембранах для получения ультра- и микрофильтрационных мембран повышенной производительности [5–7], а также для создания нанопористых систем с иными перспективными свойствами и применениями [8, 9]. Электронно-микроскопические изображения на рис. 1 иллюстрируют возможность управления формой микро- и нанопор путем введения ПАВ в травильные растворы и варьирования концентрации щелочи. На рис. 1, *а* показан скол трековой мембраны, полученной травлением треков в отсутствие ПАВ. Каналы характеризуются обычной цилиндрической геометрией. На рис. 1, *б* показана мембрана с сигарообразными порами, полученная травлением в концентрированной щелочи (6 моль/л) с добавлением додецил(сульфофенокси)-бензолсульфоната (ДВА-Na). Снижение концентрации щелочи ведет к получению каналов пор с менее резким изменением профиля по длине (рис. 1, *в*),

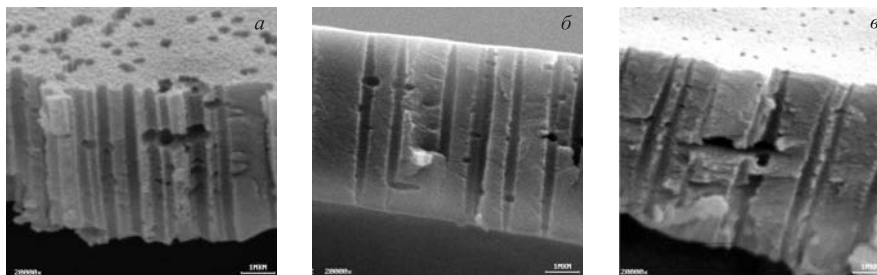


Рис. 1. Примеры формы пор ТМ, образующихся в различных условиях травления ПЭТФ-пленки, облученной параллельным пучком ускоренных ионов криптона [6, 9]. *а*) 2 моль NaOH, травление в отсутствие ПАВ, 80 °С; *б*) 6 моль NaOH с добавлением ДВА-Na, 70 °С; *в*) 3 моль NaOH с добавлением ДВА-Na, 80 °С. Толщина пленки 5 мкм

что связано, по-видимому, с изменением соотношения диффузионных потоков молекул ПАВ и щелочи в пору. В работах [2, 3] представлено качественное описание процесса образования пор в ПАВ-содержащих травителях (графическая иллюстрация представлена на рис. 2, а); тем не менее многие аспекты соответствующего механизма остаются не выясненными. В частности, не известно — в какой мере диффузия одиночных молекул ПАВ и диффузия мицелл могут вносить вклад в транспорт ПАВ внутрь канала поры. Также не известно, каков размер и форма мицелл в используемых растворах и каково

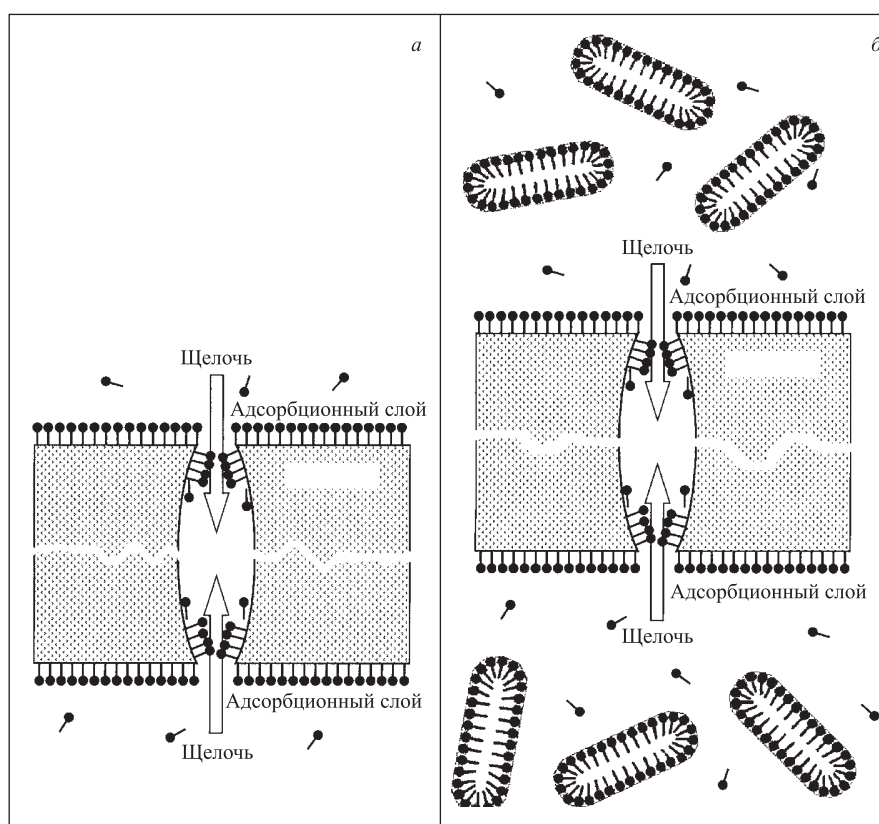


Рис. 2. Схема образования поры в облученной ионами полимерной пленке в присутствии ПАВ в травильном растворе. Обе стороны пленки контактируют с раствором. Стрелки показывают диффузионные потоки щелочи внутрь поры. Толщина пленки существенно превышает диаметр поры. а) без учета мицелл; б) с учетом размеров и формы мицелл

соотношение между числом молекул ПАВ, находящихся в растворе и в мицеллах. Для лучшего понимания происходящих процессов в порах, радиус которых сравним с радиусами мицелл, исследование вышеперечисленных вопросов представлялось целесообразным. В настоящей работе была предпринята попытка исследовать состояние поверхностно-активных веществ в растворах, которые, как было показано ранее, эффективны в процессах модификации формы «трековых» пор. Были выбраны вещества, относящиеся к двум различным классам ПАВ, — анионное (ДВА-Na) и в качестве неионогенного — додецил(сульфофенокси)бензолсульфоната (NBDEO). Измерения проводили методом малоуглового рассеяния нейтронов, который позволяет определять характеристики наноразмерных дисперсных систем. В качестве электролитов были выбраны два вещества — гидроксид натрия и хлорид калия. Первое вещество — это компонент травящих растворов, применяемых для проявления нано- и микропор в облученных ионами полимерных пленках, в частности в полиэтилентерефталате и поликарбонате [1]. Таким образом, эксперименты с ПАВ-содержащими растворами NaOH представляли собой непосредственное исследование рабочей системы. Недостатком этой системы (в плане постановки эксперимента по малоугловому рассеянию нейтронов) являлось то, что используемый реактив NaOH содержал обычный водород (не дейтерий), что при больших концентрациях гидроксида приводило к повышению некогерентной составляющей фона. В связи с этим были проведены параллельные измерения на системе с нейтральным электролитом (KCl), не содержащим водорода. Это позволило получить данные о структуре образцов с меньшими концентрациями мицелл и, следовательно, меньшей интенсивностью рассеяния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для приготовления растворов ПАВ использовали Dowfax 2A1 (производства «Dow Chemicals»), представляющий собой 50 %-й водный раствор додецил(сульфофенокси)бензолсульфоната натрия, нонилбензолдекаэтиленоксид производства фирмы «Chameleon» (Япония) и тяжелую воду (D₂O) производства «Изотоп» (С.-Петербург, Россия). Хлорид калия и гидроксид натрия были квалификации ЧДА. Реактивы предварительно высушивали до постоянной массы при температуре 85 °С, после чего делали навески компонентов и готовили растворы необходимой концентрации.

Измерения проводили на установке малоуглового рассеяния нейтронов ЮМО Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ высокопоточного реактора ИБР-2 [10] в двухдетекторной конфигурации установки [11]. Во время эксперимента управление отдельными узлами находилось под контролем пакета программного обеспечения Sonix [12]. Образец помещали в

стандартные кварцевые кюветы «Hellma» толщиной 2 и 5 мм. Кюветы размещали в термобоксе. Измерения проводили при температуре 20 °С. Температуру во время измерений поддерживали термостатом «Lauda» [13] с точностью до 0,3 °С. Первичную обработку данных производили с помощью программы SAS [14], а подгонку экспериментальных кривых к модельным — с помощью программы Fitter [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа экспериментальных данных использовали нормировку на ванадий [16], что дало возможность представить полученные кривые рассеяния в абсолютных единицах для вычисления инвариантов рассеяния.

Кривые рассеяния, приведенные к одной интенсивности, для исследованных серий образцов растворов представлены на рис. 4–7. Вид кривых на рис. 5 и 7 практически не меняется в зависимости от концентрации сурфактанта, что говорит о том, что форма мицелл также постоянна. Небольшое изменение наклона кривых в диапазоне векторов рассеяния Q до 0,03 Å⁻¹ при повышении концентрации ПАВ связано с взаимодействием между мицеллами и, следовательно, с появлением структурного фактора. На рис. 4 и 6 показано изменение формы мицелл при добавлении NaOH или KCl.

Подгонка модельными кривыми показывает наилучшее совпадение для моделей вытянутых объектов с осевой симметрией (цилиндр, эллипсоид вращения и т. п.), что согласуется с физическими представлениями о форме мицелл. Для оценки геометрических параметров объектов была выбрана модель вытянутых цилиндров.

Для обоих видов ПАВ во всех экспериментах наблюдаются вытянутые цилиндрические мицеллы с радиусом основания, равным длине молекулы сурфактанта. Радиус практически не меняется при изменениях концентрации ПАВ. Типичная кривая фитирования представлена на рис. 3. Геометрические параметры мицелл, полученные в результате фитирования, приведены в табл. 1. Из представленных в табл. 1, 2 данных следует, что при добавлении электролита к растворам DBA-Na длина мицелл увеличивается. Эффект увеличения длины становится заметным при концентрациях электролита свыше 3 моль (удлинение в 3–4 раза для KCl и в от 2 до 7 раз для NaOH), при концентрации 1 моль этот эффект не наблюдается. Важно отметить, что с ростом концентрации NaOH длина мицелл DBA-Na увеличивается в меньшей степени, чем при добавлении того же количества KCl, а для NBDEO в большей степени (при концентрации электролита 1 моль удлинение в 1,5 раза для KCl и в 9 раз для NaOH, табл. 3, 4).

Полученные результаты позволяют высказать предположения относительно деталей процесса травления треков ПАВ-содержащими растворами. Увели-

Таблица 1. Геометрические параметры мицелл DBA-Na в присутствии KCl, полученные в результате фитирования моделью вытянутых цилиндров

Концентрация сурфактанта DBA-Na, %	Концентрация электролита KCl, моль	Радиус цилиндра, нм	Длина цилиндра, нм
0,45	0	1,5	6,3
0,8		1,6	6,7
2,3		1,5	8,1
0,15	1	1,6	5,4
0,4		1,4	7,3
1,2		1,5	6,3
4,5		1,5	6,3
0,2	3	1,6	21,8
2		1,5	22,2
7,5		1,4	19,6

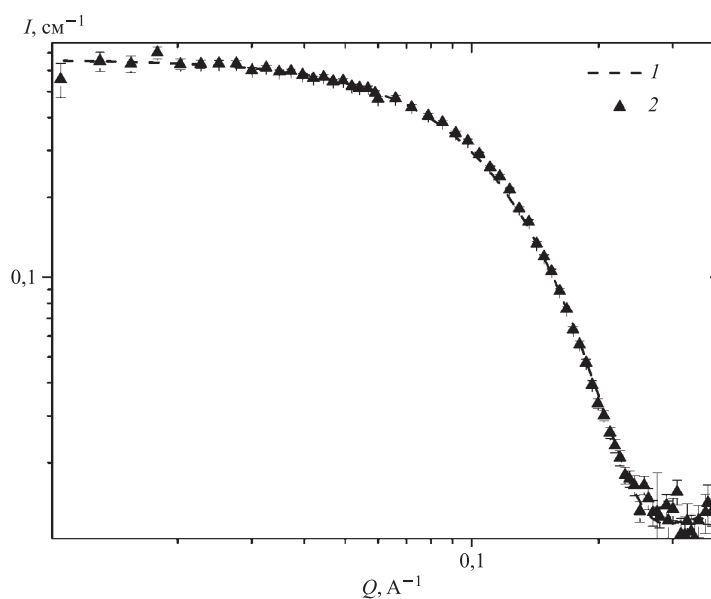


Рис. 3. Кривая малоуглового рассеяния нейтронов на образце 1,50 % DBA-Na + 1 моль NaOH и соответствующая ей кривая фитирования. На графике обозначены: 1 — кривая подгонки моделью вытянутых цилиндров; 2 — экспериментальные данные

Таблица 2. Геометрические параметры мицелл DBA-Na в присутствии NaOH, полученные в результате фитирования моделью вытянутых цилиндров

Концентрация сурфактанта DBA-Na, %	Концентрация электролита NaOH, моль	Радиус цилиндра, нм	Длина цилиндра, нм
0,45	0	1,5	6,3
0,8		1,6	6,7
2,3		1,5	8,1
0,15	1	1,5	6,0
0,5		1,5	6,3
1,5		1,5	5,7
0,03	3	1,5	7,8
0,05		1,6	7,7
0,15		1,5	6,9
0,25		1,4	7,8
0,7		1,4	8,1
0,06	6	0,9	13,5
0,15		1,5	29,4
0,25		1,7	48,9
0,6		2,3	57,5

чение размеров мицелл при росте концентрации гидроксида от 3 до 6 моль/л коррелирует с наблюдавшимся более резким («пулеобразным») профилем нанопор, полученных травлением треков в более концентрированной щелочи [9]. По-видимому, это связано с увеличением плотности адсорбционного слоя и, возможно, с уменьшением подвижности молекул ПАВ в нем. Отметим также, что все исследованные в данной работе растворы обнаруживали характерную для мицелл картину рассеяния. Следовательно, концентрация ПАВ в типичном «травильном» растворе (6 моль NaOH + 0,05 % ПАВ) существенно превышает критическую концентрацию мицеллообразования. Это означает, что поставщиками «строительного материала» для адсорбционного слоя на поверхности полимера являются как мицеллы, так и одиночные молекулы анионного ПАВ в растворе.

В связи с полученными данными графическая иллюстрация возможного механизма образования трека в процессе химической обработки облученного ионами полимера в ПАВ-содержащих травителях представлена на рис. 2, б, который, по сути, представляет собой уточнение модели, изображенной на рис. 2, а. Поскольку длина мицелл существенно больше диаметра «трековой» поры на начальной стадии ее образования, проникновение мицелл в пору за счет диффузии практически исключено, и, следовательно, адсорбционный слой внутри поры может формироваться только за счет диффузии одиночных

Таблица 3. Геометрические параметры мицелл NBDEO в присутствии KCl, полученные в результате фитирования моделью вытянутых цилиндров

Концентрация сурфактанта NBDEO, %	Концентрация электролита KCl, моль	Радиус цилиндра, нм	Длина цилиндра, нм
0,4	0	2,3	15,2
0,8		2,3	18,0
0,9		2,3	18,0
1,0		2,2	17,2
0,1	1	2,1	25,6
0,3		2,4	24,4
0,9		2,3	28,5
1,2	3	2,4	163,2

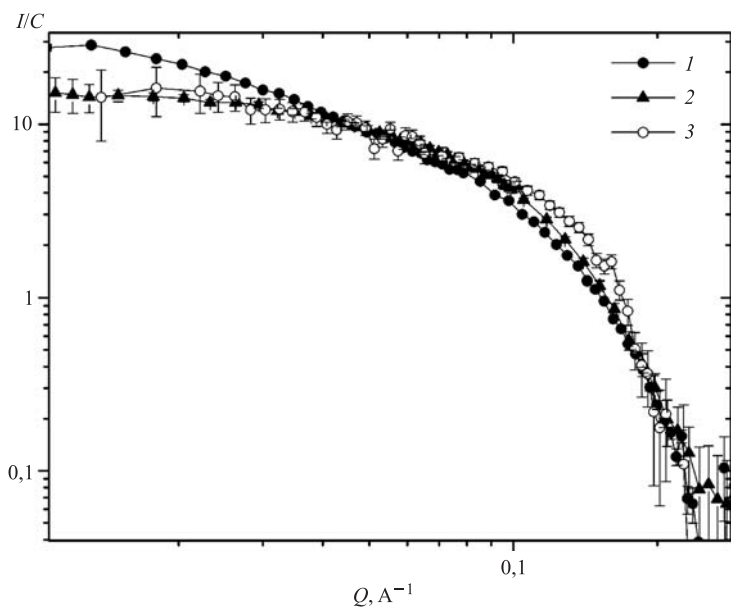


Рис. 4. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов, нормированные на концентрацию ПАВ в образце. На графике обозначены: 1 — DBA-Na + 3 моль KCl; 2 — DBA-Na + 3 моль NaOH; 3 — DBA-Na

молекул ПАВ. Таким образом, на стадии проявления малых (нанометровых) пор, т. е. на начальной стадии травления, события разворачиваются во времени в следующей последовательности. Вначале внутренний объем поры недоступен как для одиночных молекул ПАВ, так и для мицелл, и внутрь поры поступают лишь катионы натрия и гидроксид-ионы. Последние реагируют

Таблица 4. Геометрические параметры мицелл NBDEO в присутствии NaOH, полученные в результате фитирования моделью вытянутых цилиндров

Концентрация сурфактанта NBDEO, %	Концентрация электролита NaOH, моль	Радиус цилиндра, нм	Длина цилиндра, нм
0,4	0	2,3	15,2
0,8		2,3	18,0
0,9		2,3	18,0
1,0		2,2	17,2
0,15	1	2,5	175,0
0,4		2,5	180,0
0,9		2,4	148,8
1,3		2,5	145,0

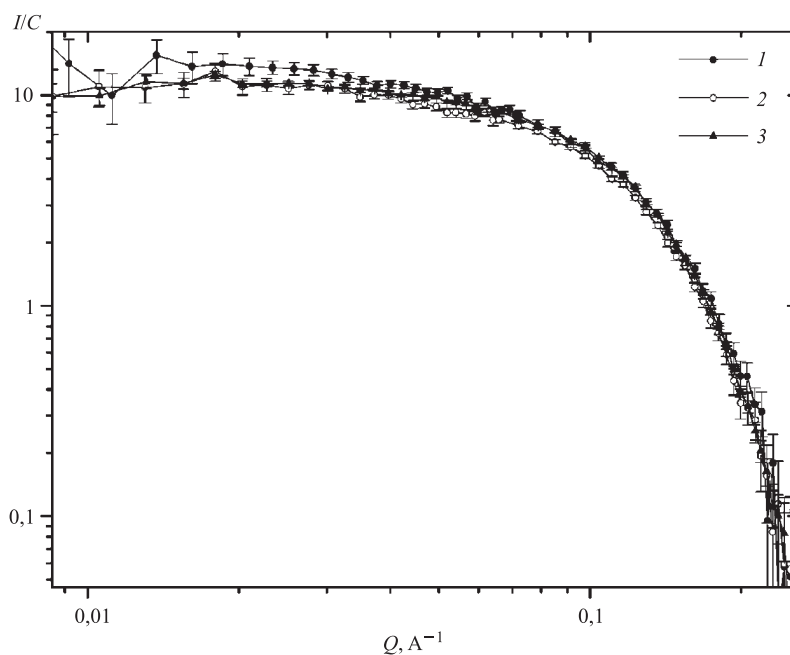


Рис. 5. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов, нормированные на концентрацию ПАВ в образце. На графике обозначены: 1 — 0,15 % DBA-Na + 1 моль NaOH; 2 — 0,50 % DBA-Na + 1 моль NaOH; 3 — 1,50 % DBA-Na + 1 моль NaOH

со стенками поры, расширяя ее. В дальнейшем открывается возможность для диффузии молекул ПАВ внутрь поры, однако мицеллы по-прежнему не могут проникнуть в «трековый» канал. Проникающие в каналы одиночные моле-

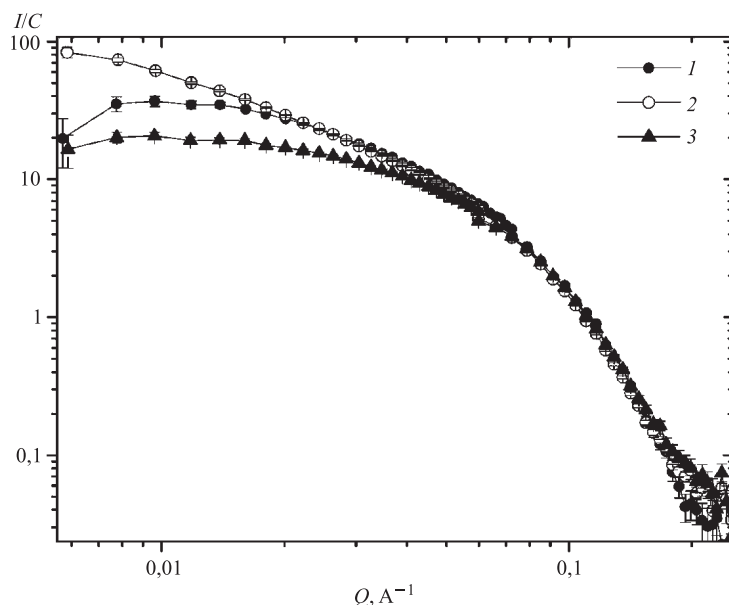


Рис. 6. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов, нормированные на концентрацию ПАВ в образце. На графике обозначены: 1 — NBDEO + 1 моль KCl; 2 — NBDEO + 1 моль NaOH; 3 — NBDEO

кулы ПАВ устилают прежде всего ближайшую окрестность устья поры. При этом средняя активность ПАВ в поре существенно ниже, чем вне поры, где его концентрация гораздо выше ККМ [17]. Условия для формирования адсорбционного слоя внутри поры и снаружи на гладкой поверхности полимера сравниваются, скорее всего, лишь когда входное отверстие поры увеличивается до радиуса, существенно превышающего длину мицеллы. Можно полагать, что именно с этим связан тот факт, что сигарообразный профиль пор можно получить при входном отверстии более 100 нм, т. е. при размере, более чем на порядок превышающем размер молекулы ПАВ и толщину адсорбционного слоя.

Рассмотрение результатов, представленных в табл. 3, 4, позволяет заключить, что все вышесказанное справедливо и для растворов NBDEO, однако для этого ПАВ влияние соли на длину мицелл сильнее выражено. В отличие от анионного ПАВ, при концентрациях NaOH более 3 моль резко падает интенсивность рассеяния растворов NBDEO. Это связано с эффектом «высаливания»: часть ПАВ выпадает из раствора, и его концентрация в мицеллярной форме уменьшается. Это коррелирует с известным фактом понижения температуры помутнения растворов ПАВ на основе оксида этилена при добавлении

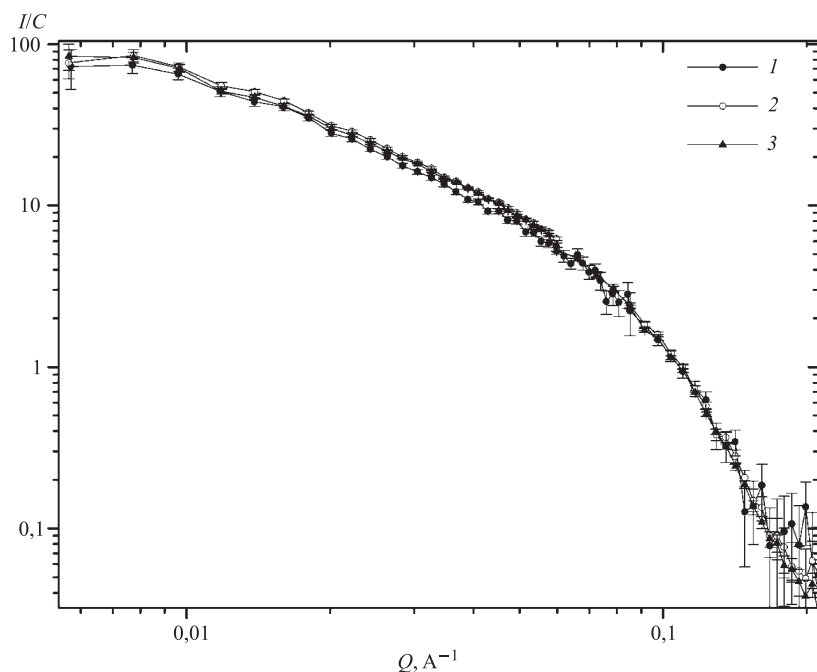


Рис. 7. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов, нормированные на концентрацию ПАВ в образце. На графике обозначены: 1 — 0,1 % NBDEO + 1 моль NaOH; 2 — 0,3 % NBDEO + 1 моль NaOH; 3 — 1,0 % NBDEO + 1 моль NaOH

солей [18]. Особенно сильно этот эффект проявляется при добавлении щелочи или соли, повышающей pH раствора. Эта закономерность объясняется разрушением водородных связей между молекулами воды и эфирными атомами кислорода [18]. Поэтому, даже несмотря на то, что при некоторых условиях NBDEO обеспечивает сильный защитный эффект при травлении поверхности полимера [3], этот вид ПАВ менее удобен для использования в процессах формирования трековых нанопор различной геометрии, поскольку он не позволяет работать в широких интервалах концентраций щелочи и температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования мицеллообразования анионного (DBA-Na) и неионогенного (NBDEO) ПАВ в нейтральных и щелочных растворах электролитов различных концентраций при помощи метода малоуглового рассеяния нейтронов.

Показано, что образующиеся в растворах мицеллы имеют цилиндрическую (эллипсоидальную) форму с длиной малой полуоси (в среднем) 1,5 нм для DBA-Na и 2,3 нм для NBDEO. При добавлении электролита (NaOH или KCl) длина мицелл увеличивается в 2–4 раза при постоянном радиусе, равном длине молекулы ПАВ. Эффект увеличения длины становится заметным при концентрациях электролита свыше 3 моль для DBA-Na и при концентрации 1 моль для NBDEO. При высоких концентрациях NaOH (3–6 моль/л) в растворах NBDEO наблюдается резкое уменьшение количества рассеивающих мицелл. В растворах DBA-Na подобного эффекта не наблюдается, что говорит о предпочтительном использовании DBA-Na в процессах формирования трековых нанопор различной геометрии. На основании полученных результатов сделаны предположения относительно некоторых деталей процесса травления треков ПАВ-содержащими растворами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Apel P.* // *Radiat. Meas.* 2001. V. 34. P. 559.
2. *Apel P. Yu. et al.* // *Nucl. Instr. Meth.* 2001. V. 179. P. 55.
3. *Apel P. Yu. et al.* // *Nucl. Instr. Meth.* 2003. V. 209. P. 329.
4. *Apel P. et al.* // *Radiat. Meas.* 1999. V. 31. P. 51.
5. *Нечаев А. Н. и др.* // *Мембраны.* 2003. № 4(20). С. 18.
6. *Апель П. Ю. и др.* // *Коллоидный журн.* 2004. Т. 66. С. 1.
7. *Апель П. Ю., Дмитриев С. Н.* // *Мембраны.* 2004. № 3(23). С. 32.
8. *Балыкин В. И. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2006. Т. 84, вып. 8. С. 544.
9. *Apel P. Yu. et al.* // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. P. 305302.
10. *Куклин А. И. и др.* Препринт ОИЯИ Р13-2002-249. Дубна. 2002.
11. *Kuklin A. I., Islamov A. Kh., Gordeliy V. I.* // *Neutron News.* 2005. V. 16, No. 3. P. 16.
12. *Kirilov A. S. et al.* // *Instruments and Experimental Techniques.* 2004. V. 47, No. 3. P. 334.
13. *Куклин А. И. и др.* Препринт ОИЯИ Р13-2004-77. Дубна, 2004.
14. *Соловьев А. Г. и др.* Сообщение ОИЯИ Р10-2003-86. Дубна, 2003.
15. *Soloviev A. G. et al.* // *JINR Commun.* E10-2003-36. Dubna, 2003.
16. *Куклин А. И. и др.* // *Поверхность.* 2006. № 6. С. 74.
17. *Русанов А. И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
18. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Под ред. Н. Н. Лебедева. М.: Химия, 1982.

Получено 19 ноября 2008 г.

Редактор *Е. В. Сабеева*

Подписано в печать 27.01.2009.

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

Усл. печ. л. 1,0. Уч.-изд. л. 1,17. Тираж 270 экз. Заказ № 56478.

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

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/