

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ТРЕКОВ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ В ПОЛИМЕРАХ

А.И.Виленский, Д.Л.Загорский, Н.В.Первов, Б.В.Мчедlishvili
 Институт кристаллографии РАН, РФ, 117333 Москва, Ленинский пр. 59.
 Факс (095) 135 1011, E-mail: track@imb.imb.ac.ru

В работе изучены пленки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), облученные тяжелыми ионами. Облучение ионами Ag, Xe и Bi (энергии до 3.5 МеВ/ нуклон, флюенс 10^{10} см⁻²) проводилось на ускорителе У-400 в Дубне. Исследовалась структура латентного трека и начальные стадии травления. Диаметр трека (ямки) на поверхности полимера составил 3, 7 и 12 нм для облучения ионами Ag, Xe и Bi, соответственно. Были изучены термосенсибилизация и контракция треков. Показано, что при нагреве образца до 80-100° С скорость травления возрастает (в 1.5-2 раза) а при последующем нагреве - уменьшается. Обсуждаются возможные механизмы этого явления. Показано, что структура трека имеет сложный характер: она состоит из сердцевин, области деструкции и области сшивки. Для ПЭТФ, облученного ионами Хе, эти области составляют соответственно, 7, 17 и 100-150 нм.

Введение

В работе излагаются некоторые физико-химические проблемы, касающиеся получения трековых мембран: сюда входит облучение полимеров тяжелыми ионами, формирование треков, их сенсбилизация, термическая регрессия треков. На основе полученных результатов предложена структура трека тяжелого иона в полимере.

Современная технологическая схема получения ТМ включает следующие операции: облучение полимерной пленки тяжелыми ионами, в результате которых формируются радиационные дефекты-треки, сенсбилизация облученной пленки (обычно УФ светом), травление латентных треков (ЛТ) до образования на их месте сквозных каналов определенного диаметра.

Основная часть

В настоящей работе полимерную пленку облучали ионами Ag, Хе и Bi с энергиями до 3.5 Мэв/а.е.м и плотностью до 10^{10} см⁻² на циклотроне У-400 в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова (ОИЯИ, г.Дубна). В работе для изучения латентных треков (ЛТ) был использован метод послыного травления, который заключается в последовательном вытравливании областей трека раствором КОН. Состав продуктов радиолита исследовали с помощью хроматографии. Исходную и протравленную пленку изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Кроме того, исследовалась проницаемость пленки по воде.

Типичное АСМ-изображение треков тяжелых ионов на поверхности ПЭТФ представлено на рис. 1.

Для ионов Ag, Хе и Bi средние диаметры ЛТ (D_1), составляют 3, 7 и 12 нм, соответственно. Эти размеры примерно соответствуют значению поперечного размера ЛТ, рассчитанному по величине поглощенной энергии, и полученными другими методами исследования [1,2]. Поэтому эти морфологические образования можно отнести к ЛТ и рассматривать их как его сердцевину.

Продукты радиолита из зоны треков исследовали методом адсорбционной

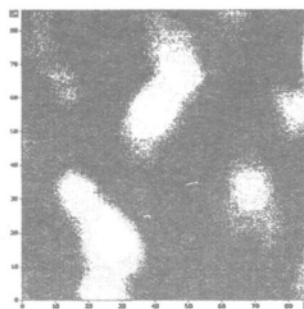


Рис.1. Поверхность ПЭТФ, облученная Хе.
 Область сканирования 80 × 80 нм

высокоэффективной жидкостной хроматографии с обращенными фазами. Для этого их экстрагировали водой или раствором КОН (0,25моль/л). При экстракции водой продукты радиолита удаляли в основном из сердцевин трека. В случае экстракции раствором КОН, вначале ЛТ растравливали до определенного размера, а затем проводили анализ продуктов травления. Наилучшим растворителем из опробованных оказалась вода. Продукты радиолита в течение 10-15 мин удаляются из треков. По характеру хроматограмм, временам удерживания продуктов на гидрофобном адсорбенте (Eugospher C18-5) можно утверждать, что они состоят из низших олигомеров с концевыми карбонильными, карбоксильными, гидроксильными группами. Установлено, что продукты радиационной деструкции гидролитически неустойчивы и постепенно разрушаются с образованием, главным образом, терефталевой кислоты.

Нами исследованы закономерности травления ЛТ до образования пор и кинетика накопления продуктов радиолита в растворе для травления (рис2).

Обнаружено, что образование пор в полимере происходит не сразу. Вначале за счет капиллярных сил происходит проникновение электролита в рыхлую структуру трека и удаление низкомолекулярных продуктов радиолита.

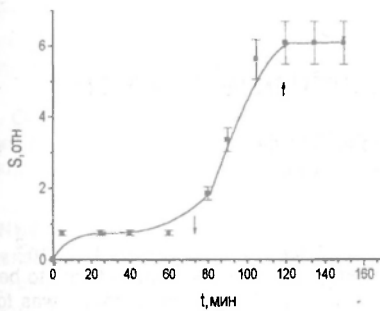


Рис.2. Кинетика накопления продуктов пор радиолитиза. Стрелки указывают на образование пор 7 нм (70 мин) и 60 нм (120 мин). S- суммарная площадь пиков на хроматограмме.

В этот период пленка проницаема для воды (примерный диаметр пор около 7 нм). Затем начинается набухание сшитой (за счет вторичных электронов) области полимера вокруг оси трека, т.е. происходит формирование гелеобразного слоя. Эта область была обнаружена методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) по характерным бугоркам [3,4]. Изображение такого бугорка показано на рис.3. Пленка при этом становится непроницаемой для воды (плато на рис.2). В определенный момент гелеобразные слои разрушаются и на их месте образуются сквозные каналы с минимально возможным размером пор 7 нм.

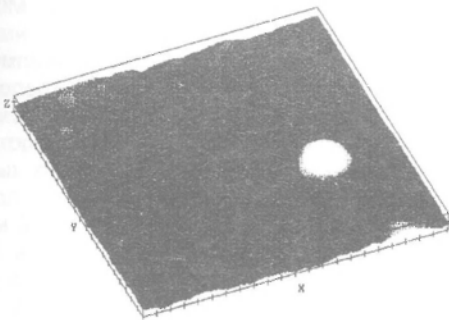


Рис.3. Область трека Хе, набухшего в растворе КОН. Область сканирования 22x23 нм

Установлено, что диаметры этих каналов зависят от массы и энергии иона, используемого для облучения полимера и, примерно совпадают с размером сердцевин трека: для иона Хе примерно 7 нм. В случае облучения ионами Вi и Аг минимальные размеры таких каналов составили соответственно 12 и 3 нм. Таким

образом, минимальные размеры каналов пор соответствуют размерам сердцевин трека.

Исследовано явление термосенсибилизации и контракции треков. Термосенсибилизация – повышение скорости травления после предварительной термообработки облученной пленки вплоть до 80°C. Этот эффект можно объяснить терморазрушением продуктов радиолитиза в области ЛТ с образованием соединений с меньшей молекулярной массой. В результате ускоряется диффузия, следовательно, и скорость травления треков. При более высокой температуре скорость травления падает (контракция треков-[1]). Наибольшее падение скорости травления ЛТ происходит в интервале температур 100-150°C. Установлено, что после термообработки облученной пленки в треке образуются области диаметром 10, 20 и 30 нм, имеющие повышенную химическую стойкость. Образование этих областей в интервале температур 100-200°C можно объяснить более глубоким разрушением продуктов радиолитиза с образованием графитоподобного полимера. Таким образом, термообработка ЛТ в ПЭТФ выявляет сложную структуру трека.

Исследована УФ и гамма сенсбилизация ЛТ в ПЭТФ. Установлено, что УФ и гамма сенсбилизация ускоряет травление треков в несколько раз в диапазоне диаметров пор 7 - 50 нм. С помощью хроматографии обнаружено, что под воздействием УФ или гамма облучения происходит разрушение продуктов радиолитиза с образованием в зоне трека дифталевои кислоты. Методом АСМ показано также, что УФ и гамма облучение разрушают сшитую область трека- исчезают бугорки на поверхности образца. Это, в свою очередь, является основной причиной ускорения травления трека.

Заключение

Таким образом, вышеприведенные исследования показали, что треки тяжелых высокоэнергетических ионов в полимере имеют сложную структуру, которая, по нашему мнению, состоит из нескольких областей:

1 -сердцевина трека тяжелого иона. Средний диаметр этой области трека иона Хе равен примерно 7 нм и соответствует размерам треков, полученных расчетным путем по величине поглощенной энергии.

2 – область, в которой преобладает деструкция полимера, ее средний размер для этого иона составляет около 17 нм.

3 - область, в которой преобладает сшивка, с размером до ≈ 150 нм. Такая сложная структура треков позволяет объяснить различия в их размерах, существующие в литературе.

Список литературы

1. С.Дюррани, Р.Балл. Твердотельные ядерные детекторы. М.: Энергоатомиздат, 1990. – 263 с.
2. Р.Л.Флейшер, П.Б.Прайс, Р.М.Уокер, Треки заряженных частиц в твердых телах.- М.: Энергоатомиздат, 1981.- 248 с.

3. А.И.Виленский, А.Л.Толстихина // Изв. РАН, Сер.хим. – 1999.-N6 - с.1111.
4. А.И.Виленский, А.Л.Толстихина // Изв. РАН, Сер.хим. – 1999.-N6 - с.1115.
5. А.Л.Толстихина, А.И.Виленский, Р.В.Гайнутдинов, П.Ю.Апель, Б.В.Мchedlishvili // Поверхность.- 2000.- N12.- с.16.

STRUCTURE OF HEAVY IONS TRACKS IN POLYMER INVESTIGATION

A.Vilensky, D.Zagorski, N.Pervov, B.Mchedlishvili
Institute of Crystallography, Moscow, Russia
E-mail: track@imb.ac.ru

Polymer (PET) films were irradiated with Ar, Xe and Bi ions (energy up to 3.5 MeV/n and fluence 10^{10} cm⁻², Dubna). Structure of latent track as well as initial stages of these track etching were investigated. Track radii were found to be 3 nm, 7 nm, 12 nm for Ar, Xe and Bi ions respectively. Thermosensitization and contraction of track were measured: it was found that etching speed grows up to 80⁰ -100⁰ C and decrease by further heating. Possible mechanisms of such behaviour are discussed. Tracks found to have complex structure: track core (7 nm - for Xe-irradiated polymer), zone of destruction (17 nm) and zone of linking (up to 100-150 nm).