

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

A 763

12-87-712

П.Ю.Апель, Л.И.Кравец, В.И.Кузнецов, А.Ю.Дидык

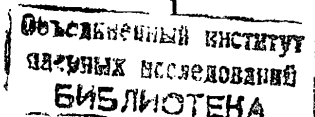
ВОЗДЕЙСТВИЕ УСКОРЕННЫХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ
НА ПОЛИКАРБОНАТ

Направлено в журнал "Химия высоких энергий"

1987

Исследование эффектов воздействия ускоренных тяжелых ионов на полимеры представляет большой интерес как для теоретической радиационной химии, так и для практики. В последние годы для изучения структуры треков тяжелых частиц в диэлектриках применяют метод химического травления, позволяющий найти размеры микрообластей, внутри которых свойства материала изменены воздействием излучения. Наиболее полезная информация может быть получена при параллельном использовании и других физико-химических методов, дополняющих метод травления. Так, в серии работ [1-4] были получены экспериментальные результаты, свидетельствующие о том, что трек высокоэнергетичной тяжелой заряженной частицы в полиэтилентерефталате (ПЭТФ) весьма неоднороден по конечным радиационно-химическим эффектам. В сердцевине трека происходит интенсивная деструкция полимера. На расстояниях 5-30 нм от оси трека преобладает процесс сшивания макромолекул. Конкретный механизм, приводящий к такому пространственному распределению актов разрывов и сшивок полимерных цепей, пока не ясен.

В связи с этим представляет интерес исследование структуры трека тяжелого иона в полимере, у которого склонность к радиационно-химическому структурированию не была бы столь выражена, как у ПЭТФ. В настоящей работе в качестве такого полимера выбран поликарбонат (ПК). Поликарбонат близок к ПЭТФ по атомному составу и уровню радиационной стойкости, однако, как следует из большинства литературных источников, практически не сшивается при действии излучений как с низкой [5,6], так и с высокой линейной передачей энергии (ЛПЭ) [6,7]. В кондуктометрических экспериментах, проведенных с облученным тяжелыми ионами ПК, найдено, что скорость травления монотонно спадает с увеличением радиуса тре-



ка [8,9] (в отличие от ПЭТФ, где наблюдается четко выраженный минимум в области сшивания). Преобладание деструкционных процессов связано, по-видимому, с отсутствием в ПК метиленовых звеньев, а также с наличием четвертичного атома углерода в главной цепи. Что же касается характерной для поликарбонатов группировки $-O-CO-O-$, то она является наиболее уязвимым местом в молекуле, и, подобно сложнойэфирной связи в ПЭТФ, в основном обуславливает склонность полимера к радиационной деструкции. Следует тем не менее заметить, что в недавних работах [10-12], в которых обсуждается кинетика травления треков в ПК на субмикроскопическом уровне, высказаны предположения о том, что и для этого полимера характерно образование поперечных связей между макроцепями в оболочке ("пинамбре") трека. Настоящая работа посвящена более детальному исследованию указанных эффектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали поликарбонатную пленку "Макроfol KG" фирмы "Bayer", получаемую методом полива с последующей ориентацией и кристаллизацией. Толщина пленки составляла 8 мкм, плотность полимера $1,21 \text{ г/см}^3$, средневязкостная молекулярная масса $\bar{M}_v = 127000$.

Облучение пленки ускоренными тяжелыми ионами (^{129}Xe с энергией 124 МэВ и ^{15}N с энергией 16,7 МэВ) проводили на циклотроне У-300 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. При накоплении больших доз полимерную пленку транспортировали под сканирующим пучком ионов несколько раз. На рис. I представлена временная зависимость интенсивности пучка, падающего на элемент поверхности пленки. При облучении ионами $^{129}\text{Xe}^{8+}$ мгновенная мощность дозы в микроимпульсе составляла $\sim 57 \text{ кГр/с}$, что соответствует плотности потока частиц $4,6 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. При облучении ионами $^{15}\text{N}^{1+}$ соот-

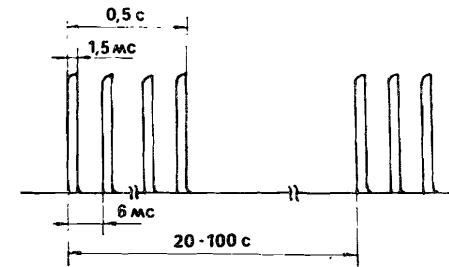


Рис. I. Временная зависимость интенсивности ионного пучка при облучении поликарбонатной пленки. Строго говоря, микроимпульс длительностью $\sim 1,5 \text{ мс}$ ("банч") также имеет тонкую структуру, которая для упрощения не показана на рисунке.

ветствующие величины составляли $\sim 20 \text{ кГр/с}$ и $\sim 1,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}\text{И}$. Мощность дозы, усредненная по всему времени облучения, примерно на 3 порядка ниже указанных мгновенных значений. Во время облучения образцы находились в вакуумной камере в течение 30-60 минут при давлении $\leq 10^{-2}$ Па. Далее образцы хранились на воздухе при обычных условиях. Флюенс ионов определяли исходя из интеграла тока пучка; калибровку производили путем прямого подсчета плотности треков в протравленных образцах при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-840. Поглощенную дозу в облученной ионами пленке рассчитывали, пользуясь соотношениями пробег - энергия по данным [13-15]. Погрешность определения поглощенной дозы при бомбардировке ионами Хе складывалась в основном из статистической погрешности измерения флюенса ионов (порядка $\pm 3\%$) и систематической погрешности величины потерь энергии. Дать точную оценку границ указанной систематической погрешности не представляется возможным. Основываясь на имеющихся данных о расхождениях между

*) Примерно при таких же условиях было проведено одно облучение ионами ^{40}Ar с энергией 225 МэВ.

экспериментальными и расчетными значениями пробегов тяжелых ионов с энергией порядка 1 МэВ/нуклон, можно полагать, что она лежит в пределах $\pm (15-20)\%$.

При определении флюенса ионов азота минимальная плотность треков в образцах составила $\sim 1 \cdot 10^{10}$ см⁻². Точный анализ электронно-микроскопического изображения при столь высокой плотности треков был затруднен из-за слияния части расположенных близко друг к другу треков и недостаточного разрешения. В связи с этим данные об абсолютных значениях флюенса ионов азота (и, соответственно, о поглощенных дозах) следует рассматривать как полуколичественные. Однако соотношение флюенсов является надежно установленным. Средняя ЛПЭ при облучении ионами азота и ксенона составила 0,94 и 9,7 МэВ/мкм соответственно.

Облучение γ -квантами проводили на источнике ¹³⁷Cs. Образцы облучали на воздухе и в вакууме. Мощность дозы измеряли ферросульфатным дозиметром и пересчитывали на атомный состав полимера. В зависимости от положения образца в камере облучения мощность дозы менялась в пределах от 0,41 до 0,51 Гр/с. Измерения вязкости растворов поликарбоната проводили при 25°, используя в качестве растворителя хлороформ. Молекулярную массу рассчитывали из соотношения $[\eta] = 1,2 \cdot 10^{-4} M_{\text{г}}^{0,82}$. Спектры поглощения облученного ПК в УФ-области записывали на спектрофотометре "Specord M40". Кондуктометрические измерения эффективного диаметра протравленных треков осуществляли по методике, описанной в [1-3]. Травление образцов ПК проводили в I и растворе едкого натра при 39°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Косвенную информацию о радиальной структуре трека дает измерение эффективного диаметра пор $d_{\text{эф}}$ как функции времени травления при условии, что скорость травления сердцевине трека превышает скорость травления полимера на 3-4 поряд-

ка [1-3,8]. Данное условие выполняется для ПК-пленки, облученной ионами ксенона. Соответствующие результаты кондуктометрических измерений представлены на рис.2. На экспериментальной кривой можно выделить три участка. Первый участок начинается в момент появления сквозных пор и характеризуется быстрым

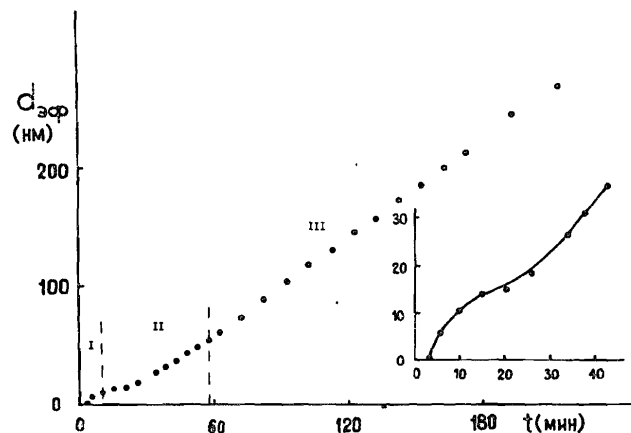


Рис. 2. Зависимость эффективного диаметра пор $d_{\text{эф}}$ в облученной ионами ¹²⁹Xe поликарбонатной пленке от времени травления. Во вставке показан начальный участок зависимости $d_{\text{эф}}(t)$ в увеличенном масштабе. Погрешность измерения $d_{\text{эф}}$ не более 6%.

ростом диаметра до величины ~ 10 нм. Эта стадия представляет собой растворение сильно деструктурированного полимера в сердцевине трека. Второй участок характерен тем, что рост диаметра пор происходит со скоростью более низкой, чем на стадиях I и III. Это служит указанием на существование зоны преимущественного сшивания, локализованной на расстояниях 5-30 нм от оси трека. Минимум радиальной скорости травления соответствует радиусу $r \approx 7$ нм. В зоне III идет травление неповрежденного полимера с постоянной скоростью $V_r = 0,70$ нм/мин.

На сшивание макромолекул ПК при воздействии ускоренных ионов с большим зарядом ядра указывают и результаты вискозиметрических экспериментов (см. рис.3). При флюенсах ионов ксенона $\Phi \geq 5,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ наблюдается увеличение характеристической вязкости полимера. Облучение же флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ приводит к образованию геле-фракции. Сравнивая результаты кондуктометрических экспериментов (а именно найденные размеры треков) с вискозиметрическими данными, можно предположить, что минимум на кривой "характеристическая вязкость - доза" соответствует такому значению флюенса, при котором периферийные области отдельных треков начинают перекрываться (или когда расстояние между ними становится меньше размера макромолекулы ПК).

Если допустить, что исследуемый нами полимер имеет случайное молекулярно-массовое распределение, то, приняв среднечисленную молекулярную массу равной $1/1,93$ от средневязкостной [5],

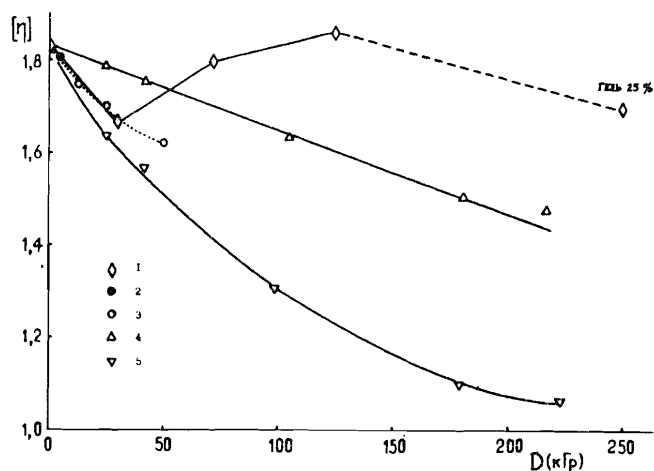


Рис. 3. Характеристическая вязкость ПК, облученного ионами ксенона (1), аргона (2), азота (3), γ -квантами в вакууме (4) и на воздухе (5), как функция поглощенной дозы D.

можно рассчитать радиационно-химический выход G_d деструкции поликарбоната при воздействии γ -излучения. Для полимера, облученного на воздухе и в вакууме, G_d составил $0,76 \pm 0,06$ и $0,21 \pm 0,02$ соответственно. Для облученного тяжелыми ионами ПК величину G_d рассчитать невозможно, поскольку одновременно с деструкцией происходит сшивание макромолекул. Однако, сравнивая зависимости $[\eta]$ от D в области малых доз, легко видеть, что при облучении в вакууме тяжелые ионы оказывают более сильное деструктурирующее воздействие, чем γ -кванты.

Некоторые суждения относительно соотношения вероятностей процессов деструкции и сшивания можно высказать на основе исследования УФ-спектров поглощения (см.рис.4). В спектре γ -облученного образца хорошо выражена полоса в районе 287 нм, которая скорее всего принадлежит концевым фенольным группам, образующимся в местах разрывов полимерных цепей [16]. В спектре ПК, облученного ионами ксенона, наряду с поглощением в области 280-290 нм (более интенсивным по сравнению с γ -облученным ПК) наблюдается широкая, монотонно спадающая в сторону больших длин волн бесструктурная полоса 300-500 нм. Подобный спектр характерен для полисопряженных систем [17]. Вероятно, сшивание макроцепей в треке тяжелого иона происходит за счет образования поперечных связей между ароматическими звеньями. В спектре ПК, облученного ионами ^{15}N , поглощение в длинноволновой области менее выражено. Поскольку условия облучения ионами азота и ксенона были практически одинаковы, то различия в спектрах поглощения обусловлены, по-видимому, лишь различной величиной ЛПЭ. Рост поглощения при $\lambda > 350 \text{ нм}$ с ростом ЛПЭ может свидетельствовать об увеличении соотношения выходов сшивания и деструкции, а также о том, что в треке образуются структуры с большей длиной цепи сопряжения. Трек иона большей массы характеризуется большими поперечными размерами (см. размеры треков ионов различной массы в [4]), и

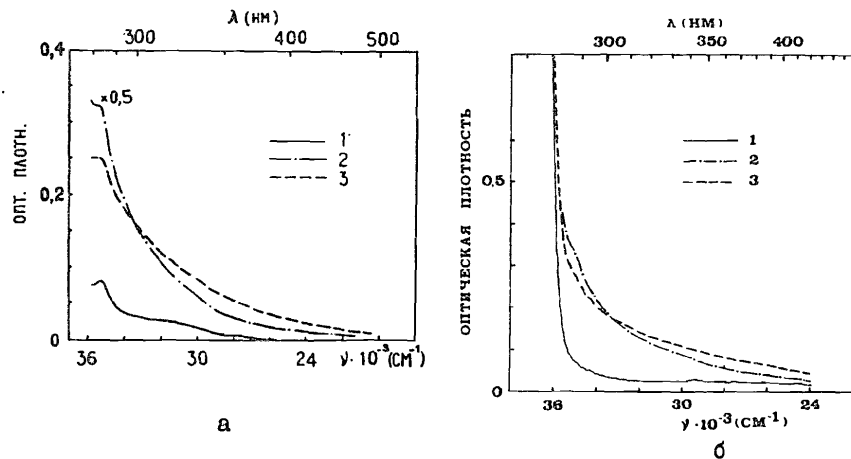


Рис. 4. Спектры оптического поглощения 0,1%-ного раствора ПК в метиленхлориде (а): 1 - после облучения γ -квантами, $D = 42$ кГр; 2 - после облучения ионами ^{15}N , $\Phi \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, $D \approx 50$ кГр; 3 - после облучения ионами ^{129}Xe , $\Phi = 5,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, $D = 71$ кГр. В качестве образца сравнения использовали раствор необлученного ПК.

Спектры оптического поглощения ПК-пленки (б): исходной (1); облученной ионами ^{15}N , $\Phi \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, $D \approx 50$ кГр (2); облученной ионами ^{129}Xe , $\Phi = 9,7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, $D = 125$ кГр (3).

поэтому в нем возможно образование спитых структур, включающих в себя цепочки из нескольких последовательно соединенных ароматических колец.

Отметим, что рост характеристической вязкости облученного ионами ксенона ПК начинается при более низких флюенсах, нежели в случае ПЭТФ. Вместе с тем поперечные размеры треков ксенона в этих полимерах одинаковы, как следует из анализа зависимостей $d_{\text{эф}}(t)$. Нет также оснований полагать, что радиационно-химический выход сшивания в ПК выше, чем в ПЭТФ. Вероятно, смещение минимума

зависимости $[\eta](D)$ в сторону меньших доз связано с тем, что молекулярная масса использованного нами ПК существенно выше молекулярной массы ПЭТФ. Большим различием в молекулярных массах, очевидно, объясняется и различие в дозах гелеобразования. Так, в ПЭТФ ($\bar{M}_v = 33000$) гелеобразование начинается при флюенсе ионов ксенона $\Phi \geq 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а в ПК ($\bar{M}_v = 127000$) мы наблюдали образование геля уже при $\Phi = 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Возникает вопрос о том, почему наши результаты противоречат работам [8-10], в которых не установлено существования области пониженной травимости в оболочке трека тяжелого иона в ПК. Скорее всего это объясняется неодинаковыми условиями эксперимента. В частности, в работах [8,10] облучение проводилось при довольно высоком остаточном давлении ($10-10^2$ Па), и, следовательно, присутствие кислорода и влаги могло сказаться на ходе радиолитиза. В известной мере могли повлиять и различия в надмолекулярной структуре полимера.

Суммируя полученные результаты, отметим, что структура трека тяжелого иона в поликарбонате на уровне конечных радиационно-химических эффектов полностью сходна со структурой трека в полиэтилентерефталате. В сердцевине трека происходит интенсивная деструкция, в результате чего локальная скорость травления увеличивается на несколько порядков. На периферии трека протяженностью до нескольких десятков нанометров преобладает процесс образования поперечных связей. Можно предположить следующий механизм, обеспечивающий указанное пространственное распределение актов деструкции и сшивания. Как известно, вблизи траектории тяжелой заряженной частицы происходит выбивание электронов из атомных оболочек, приводящее к многократной ионизации локализованных здесь участков макромолекул. В начальный момент за время порядка $10^{-15} + 10^{-14}$ с создается избыток положительных

зарядов в сердцевине трека и избыток отрицательных зарядов на расстояниях, соответствующих длинам пробега дельта-электронов. Кулоновское взаимодействие приводит к расталкиванию положительных ионов, составляющих сердцевину трека (ионный взрыв [18]). Кинетическая энергия расталкивающихся ионов быстро превращается в колебательную энергию решетки в процессе ион-атомных столкновений [19]. Последующая диссипация колебательной энергии в околотрековой области, по-видимому, способствует рекомбинации радикалов, образовавшихся под действием вторичных электронов в оболочке трека. Процессу рекомбинации благоприятствует и высокая локальная концентрация радикалов. Из вышесказанного ясно, что причины, вызывающие пространственное разделение актов деструкции и сшивания, не являются специфическими для рассматриваемого полимера. Поэтому естественно предположить, что установленная нами структура трека тяжелого иона характерна и для других полимеров, в первую очередь ароматических.

Авторы глубоко признательны академику Г.Н.Флерову за внимание к работе. Авторы благодарят О.Л.Ореловича и Н.И.Митарюка за помощь в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Apel P.Yu. -Nuclear Tracks, 1982, v.6, N 2/3, p.115.
2. Apel P.Yu., Pretzsch G.Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1986, v.11, N 1/2, p.45.
3. Апель П.Ю. и др. Препринт ОИЯИ, P12-84-773, Дубна, 1984.
4. Апель П.Ю., Кравец Л.И. В кн.: Материалы V Всесоюзного совещания по микродозиметрии. Тезисы докладов. М.: МИИ, 1986, с.31.
5. Golden J.H. et al.-Journal of Polymer Science, 1963, v.1(A), N5, 1671.
6. Мошковский Н.С. и др.-Высокомолекулярные соединения, 1977, т.19(A), № 7, с.1556.

7. Fadel M.A. et al.-Nuclear Instruments and Methods, 1981, v.187, N 2/3, p.505.
8. DeSorbo W.-Nuclear Tracks, 1979, v.3, N 1, p.13.
9. Guillot G. et al.-Journal of Applied Physics, 1981, v.52, N12, 7155.
10. Schnoor G. et al.-Nuclear Tracks, Supplement No.3. Oxford, Pergamon Press, 1982, p.51.
11. Fischer B.E. et al. -Reviews of Modern Physics, 1983, v.55, N 4, p.920.
12. Mazzei R. et al.-Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1985, v.9(B), N 2, p.163.
13. Northcliffe L.C., Shilling R.F.-Nuclear Data Tables, 1970, v.7, p.4
14. Tripiet J. et al.-Nuclear Instr.and Meth., 1974, v.115, N1, p.29.
15. Хеннигер Ю., Хорлбек Б. Сообщение ОИЯИ, IO-83-366, Дубна, 1983.
16. Schori E., McGraph J.E.-American Chemical Society, Polymer Preprints, 1978, v.19, N 1, p.494.
17. Берлин А.А. и др. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972.
18. Стародубцев С.В., Кив А.Е.-Известия АН УССР, серия физ.-мат. наук, 1963, т.3, с.41.
19. Seiberling L.E. et al.-Radiation Effects, 1980, v.52, N 3, p. 201.

Рукопись поступила в издательский отдел
25 сентября 1987 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

Д7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1985.	6 р.55 к.
Д12,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р.00 к.
Д13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р.50 к.
Д2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р.30 к.
Д1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р.50 к.
Д10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983.	3 р.50 к.
Д17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р.75 к.
Д11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р.00 к.
Д13-85-793	Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна, 1985.	4 р.80 к.
Д4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1985.	3 р.75 к.
Д3,4,17-86-747	Труды V Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1986.	4 р.50 к.
-	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984. /2 тома/	13 р.50 к.
Д1,2-86-668	Труды VIII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1986. /2 тома/	7 р.35 к.
Д9-87-105	Труды X Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1986. /2 тома/	13 р.45 к.
Д7-87-68	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Дубна, 1986.	7 р.10 к.
Д2-87-123	Труды Совещания "Ренормгруппа-86". Дубна, 1986.	4 р.45 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79. Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.

Апель П.Ю. и др.

12-87-712

Воздействие ускоренных тяжелых ионов на поликарбонат

Исследовались радиационно-химические процессы в поликарбонатной пленке, облученной ускоренными ионами азота и ксенона с энергией около 1 МэВ/нуклон. Для изучения структуры и размеров треков был использован метод химического травления с одновременным измерением электрической проводимости пленки. На основании сопоставления данных кондуктометрических, вискозиметрических и спектрофотометрических измерений установлено, что при ионном облучении в поликарбонате одновременно происходят процессы деструкции и сшивания. В сердцевине трека диаметром несколько нанометров преобладает деструкция. На расстояниях 5-30 нм от траектории тяжелого иона проявляются эффекты, связанные с образованием поперечных связей между макромолекулами. Высказано предположение, что указанное пространственное распределение актов деструкции и сшивания может быть характерным и для других полимеров.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

12-87-712

Apel P.Yu. et al.

The Effect of Accelerated Heavy Ions on Polycarbonate

The radiation-chemical processes in polycarbonate film irradiated with nitrogen and xenon ions (energy ca. 1 MeV/nucleon) were investigated. The method of chemical etching monitored by measuring the electrical conductivity of the film was used for the study of structure and size of tracks. Basing on the comparison of conductometric, spectrophotometric and viscosimetric data it has been found that under the ion-irradiation the processes of degradation and crosslinking occur simultaneously in polycarbonate. The degradation predominates in the track core with a diameter of a few nanometers. The effects related to the formation of cross links between macromolecular chains appear at the distances of 5-30 nm from the path of a heavy ion. The hypothesis is suggested that such a distribution of the chain scission and crosslinking events could be typical for other polymers.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987