

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P12-84-773

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

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
И СТРУКТУРА ТРЕКОВ
В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ,
ОБЛУЧЕННОМ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ**

Направлено в журнал
"Высокомолекулярные соединения"

1984

Исследование радиационно-химических превращений в полиэтилен-терефталате /ПЭТФ/ при воздействии тяжелых ионов представляет как теоретический, так и практический интерес. ПЭТФ - весьма /1/ распространенный трековый детектор тяжелых заряженных частиц и исходный материал для изготовления "ядерных" мембран /2/. Несмотря на это, радиационно-химические процессы в ПЭТФ, происходящие при облучении тяжелыми ионами, до сих пор мало изучены. На данную тему имеется лишь несколько опубликованных работ. В /3,4/ методом ЭПР показано, что при облучении ПЭТФ высокоэнергетичными ионами криптона и аргона образуются такие же радикалы, как и при облучении электронами. При этом имеет место реакция декарбоксилирования. В /5,6/ предприняты более подробные исследования воздействия на ПЭТФ ускоренных дейтронов и альфа-частиц. Была обнаружена значительная разница между γ -радиолизом ПЭТФ и воздействием на него тяжелых частиц. При поглощенной дозе α -излучения более 100 кГр наблюдаются процессы сшивания ПЭТФ, в то время как γ -излучение приводит к деструкции во всем исследованном диапазоне доз. Одновременно со сшиванием полимера повышается его устойчивость к воздействию агрессивных сред /травителей/.

Представляется важным рассмотреть поведение ПЭТФ при облучении его высокоэнергетичными ионами с большим зарядом ядра. Представляет практический интерес также исследование последовательного воздействия на полимер ускоренных ионов и ультрафиолетового /УФ/ излучения, т.к. последнее применяется как при обработке трековых детекторов из ПЭТФ, так и на одной из стадий изготовления "ядерных" мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Использовали ПЭТФ-пленку промышленного производства толщиной 10 мкм, плотностью 1,41 г/см³. Пленку облучали ускоренными ионами ¹²⁹Xe с энергией 125 МэВ на циклотроне У-300 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. При облучении образцы находились в вакуумной камере в течение 30-60 мин. Облученные пленки хранили на воздухе. Флюенс ионов определяли исходя из величины интеграла тока пучка; калибровку производили путем прямого подсчета плотности треков в протравленных образцах при помощи электронного микроскопа "ЭММА-2". Статистическая погрешность при калибровке составляла менее 2%. Для препарирования образцов использовали метод реплик.

Облучение γ -квантами проводили на воздухе /источник ^{137}Cs , мощность дозы 0,80 Гр/с/. Для обеспечения условия электронного равновесия образцы помещали в середину стопки пластинок ПЭТФ общей толщиной 5 мм.

Источником УФ-излучения служила батарея ламп ЛЭ-30. Облучение образцов проводили через слой ПЭТФ-пленки толщиной 5 мкм, которая выполняла роль фильтра, отсекающего излучение с длиной волны $\lambda < 313$ нм. Поток квантов УФ-излучения составлял $\sim 10^{16}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$ /оценка выполнена при помощи ферриоксалатной актинометрической системы/.

Спектры поглощения в УФ-области записывали на спектрофотометре "Specord M40" /Карл Цейсс Иена/.

Для вискозиметрических измерений образцы ПЭТФ растворяли в смеси фенол-дихлорэтан⁷⁷ при температуре 85-90 С. Определенные вязкости проводили при $20 \pm 0,02^\circ$.

Радиальную скорость травления треков тяжелых ионов определяли кондуктометрическим методом^{8,9}. Для кондуктометрических измерений использовали образцы пленки ПЭТФ толщиной 5 и 10 мкм, облученной малыми флюенсами ионов ^{132}Xe , ^{84}Kr и $^{59}\text{Co}/\text{F}$ $\sim 10^6 - 10^7$ см $^{-2}$ /с энергией ~ 1 МэВ/нуклон, а также образцы с одиночными треками ионов ксенона^{9,10}.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В УФ-ОБЛАСТИ

Как видно из рис.1, полоса поглощения, вызванного ионным облучением, интенсивнее и шире, нежели в случае облучения γ -квантами; ее правый край заходит в видимую область. Сходная картина наблюдается при облучении ПЭТФ протонами¹¹. По-видимому, это означает, что при воздействии тяжелых ионов образуются структуры с большим числом сопряженных кратных связей /в том числе полифенильные системы/. С учетом того, что диссипация энергии иона происходит в малом объеме вокруг его траектории, вполне логично ожидать образования большого числа расположенных близко друг к другу кратных связей, а также сшитых структур, формирующихся в областях с высокой концентрацией радикалов в результате рекомбинации последних. В случае же γ -излучения изменения в спектре поглощения связаны, по-видимому, с накоплением гидрокситерефталатных групп / $\lambda_{\text{макс}} \sim 340$ нм¹²/.

Увеличение оптической плотности в расчете на единицу поглощенной дозы значительно выше в случае тяжелых ионов. Так, кривая 3 на рис.1а и кривая 2 на рис.1б соответствуют одной и той же величине поглощенной дозы ~ 600 кГр, однако изменение оптической плотности ПЭТФ после γ -облучения в ~ 6 раз меньше изменения оптической плотности образца, облученного тяжелыми ионами /сравнение проводилось при длине волны 320 нм/. Заметим, что аналогичный эффект был обнаружен при облучении ПЭТФ протонами и ионами углерода с энергией 3-150 кэВ^{11,13}. Доза облучения

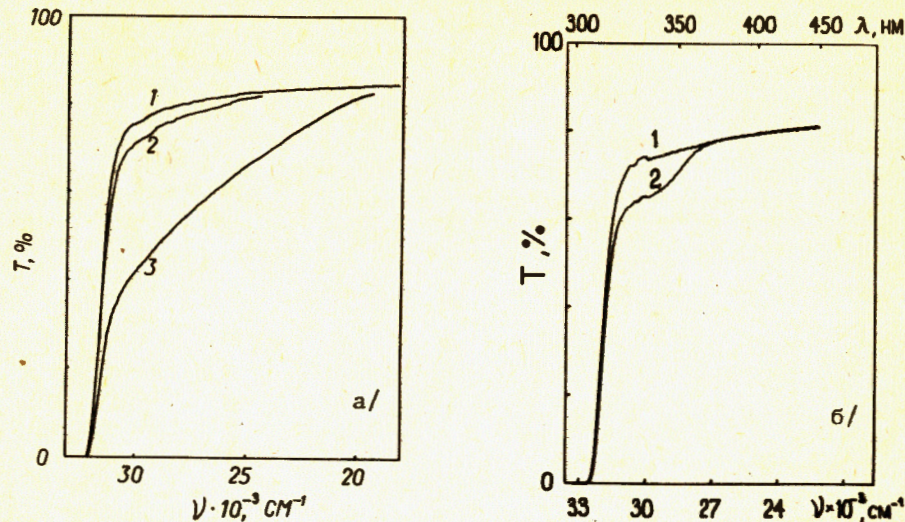


Рис.1. а/ 1 - спектр пропускания исходной ПЭТФ-пленки; 2,3 - спектры пропускания ПЭТФ-пленки, облученной ионами ^{129}Xe при флюенсе $5 \cdot 10^9$ см $^{-2}$ и $5 \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$ соответственно; б/ спектры пропускания ПЭТФ-пленки до /1/ и после /2/ облучения γ -радиацией /доза 600 кГр/.

ионами ксенона, приводящая к увеличению оптической плотности ПЭТФ на 0,01, составляет $1-1,6 \cdot 10^{11}$ МэВ/см 2 , в то время как для ионов углерода эта величина равна $0,9-2,2 \cdot 10^{11}$ МэВ/см 2 , а для протонов - $2,4-7,5 \cdot 10^{11}$ МэВ/см 2 . Таким образом, облучение ПЭТФ тяжелыми ионами /заряд ядра $Z = 54$ / приводит к качественно и количественно таким же изменениям оптических характеристик, как и облучение легкими ионами / $Z = 1$ и б/.

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Результаты вискозиметрических измерений молекулярного веса ПЭТФ, облученного большими дозами ионов ксенона, представлены на рис.2 и в таблице. С увеличением дозы вязкость растворов сначала падает, а при флюенсах $\geq 2 \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$ вновь начинает расти. Характерно, что для всех облученных ионами образцов коэффициент k' в уравнении Хаггинса принимает большее по сравнению с необлученным ПЭТФ значение /см. таблицу/. Это указывает на наличие сшивок в полимере при всех дозах облучения, в том числе и при малых. Следовательно, при облучении тяжелыми ионами в ПЭТФ происходят одновременно процессы деструкции и сшивания макромолекул. Однако в зависимости от дозы молекулярно-весовое распределение меняется таким образом, что величина \bar{M}_v оказывается больше или меньше исходной.

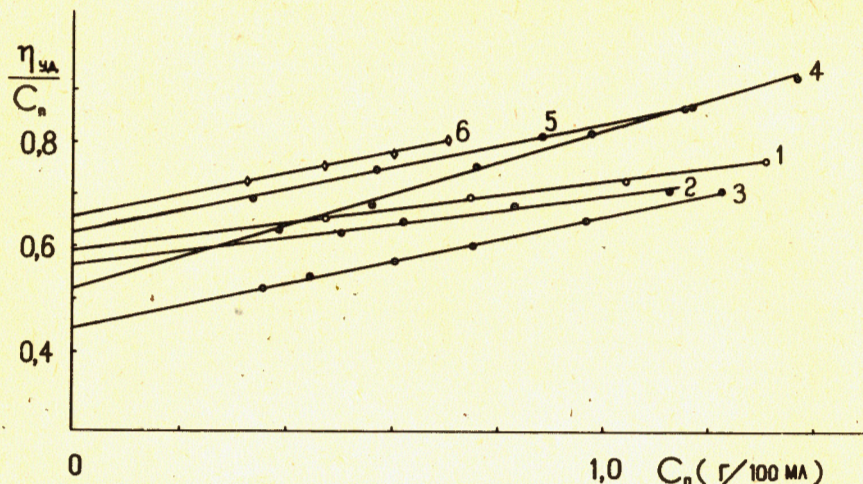


Рис.2. Приведенная вязкость растворов ПЭТФ $\eta_{уд}/C_n$ как функция концентрации полимера C_n . /Условия облучения и дополнительной обработки образцов см. в таблице/.

При флюенсах ионов $F \leq 10^{10} \text{ см}^{-2}$ деструкция полимера протекает с высокой эффективностью. Для оценки радиационно-химического выхода деструкции $G_{дест}$ воспользуемся соотношением

$$G_{дест} = \left(\frac{1}{\bar{M}_n} - \frac{1}{\bar{M}_{n_0}} \right) \frac{100 \cdot A}{D} \quad /1/$$

где \bar{M}_n , \bar{M}_{n_0} - среднечисленный молекулярный вес облученного и исходного образцов, соответственно: A - число Авогадро, D - поглощенная доза в единицах эВ/г. Заметим, что /1/ дает в этом случае лишь качественную оценку. Во-первых, наряду с деструкцией в ПЭТФ происходит процесс сшивания макромолекул. Во-вторых, при расчете мы пользуемся соотношением $\bar{M}_n \approx \frac{1}{2} \bar{M}_v^{14/}$, которое справедливо для случайного молекулярно-веса распределения, однако может быть неверным в случае облученных ионами образцов, где велика вероятность разрывов в соседних звеньях полимера. В результате мы фактически находим нижний предел величины $G_{дест}$. Расчет для $F = 1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ дает $G_{дест} \approx 2$. Это аномально высокий выход деструкции для ПЭТФ. Вероятно, он обусловлен очень высокой мощностью дозы в сердцевине трека тяжелого иона. Заметим, что к аналогичному выводу приводит применение теории попаданий к описанию структуры трека тяжелого иона в ПЭТФ^{/9/}.

Исследован также образец, подвергнутый предельному травлению /кривая 6 на рис.2/. При травлении из сердцевины треков удален разрушенный ионами материал, так что средний диаметр пор, найденный по уменьшению веса, составил 20 нм. Характеристиче-

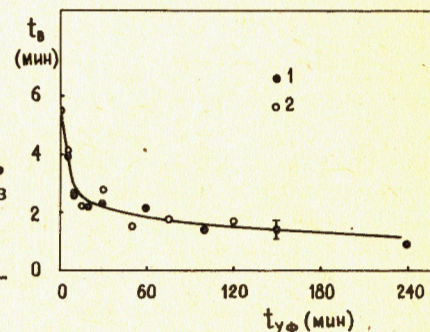
СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ТРЕКОВ УФ-ИЗЛУЧЕНИЕМ

Как известно, УФ-облучение полимерных трековых детекторов увеличивает скорость травления треков заряженных частиц. Приведем некоторые новые данные, позволяющие лучше понять механизм сенсibilизации треков УФ-излучением.

Обнаружено, что при УФ-облучении одновременно с увеличением травимости треков происходит существенное снижение интенсивности поглощения в полосе $\sim 320 \text{ нм}$. Это показывает, что УФ-излучение уничтожает часть хромофорных групп, возникающих в ПЭТФ при воздействии высокоэнергетических ионов. Одним из механизмов наблюдаемого явления может быть гибель за счет фотоокисления фенильных радикалов $R-\text{C}_6\text{H}_5^{\bullet}$ ^{/20/}.

Путем взвешивания образцов, облученных большими интегральными потоками тяжелых ионов, установлено, что УФ-облучение приводит к увеличению массы полимера. Следовательно, в треках тяжелых заряженных частиц процессы захвата кислорода /по-видимому, с образованием концевых групп $-\text{COOH}$ / преобладают над процессами отщепления газообразных продуктов. Напротив, не облученные ионами образцы обнаруживают незначительное падение массы под действием УФ-излучения. Последнее согласуется с литературными данными о том, что при воздействии УФ-излучения на ПЭТФ процессы отщепления CO и CO_2 несколько преобладают над процессом образования групп $-\text{COOH}$ ^{/12/}.

Рис.4. Время сквозного травления t_b пленки ПЭТФ толщиной 10 мкм, облученной ионами ^{59}Co , как функция времени УФ-облучения $t_{уф}$. 1 - облучение производилось полным потоком УФ-излучения, 2 - облучение производилось через тонкую металлическую сетку с 25%-ной прозрачностью, t_b - величина, равная половине отношения толщины пленки к скорости травления треков. Условия травления - 1 N NaOH , 70°C .



Было исследовано изменение скорости травления треков тяжелых ионов при воздействии УФ-излучения различной интенсивности. На рис.4 представлены результаты экспериментов, проведенных при двух уровнях интенсивности, отличающихся в 4 раза. Экспериментальные данные укладываются на одну кривую, если масштаб времени для серии результатов, полученных при меньшей интенсивности излучения, изменить вдвое. В работе^{/21/} также приведены данные, из которых следует, что величина $dV_T/dt_{уф}$ растет прямо

пропорционально квадратному корню из интенсивности падающего УФ-излучения. Такая закономерность характерна для цепных фотохимических реакций, в которых обрыв цепи обусловлен рекомбинацией радикалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящего исследования представляются полезными для разработки методов радиационно-химической модификации ПЭТФ-пленок на пучках ускоренных тяжелых ионов, а также при использовании ПЭТФ в качестве дозиметра и детектора тяжелых заряженных частиц. Установленный экспериментальный факт, что воздействие δ -электронов может приводить не к увеличению, а, напротив, к снижению скорости травления ПЭТФ в окрестности траектории тяжелого иона, меняет представление о применимости модели δ -лучей ^{1/} к описанию образования травимого трека в полимере.

Авторы выражают глубокую благодарность академику Г.Н.Флерову за поддержку и внимание к работе. Авторы благодарны также В.Д.Шестакову за ряд критических замечаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флейшер Р.Л., Прайс П.Б., Уокер Р.М. Треки заряженных частиц в твердых телах. Энергоиздат, М., 1981.
2. Флеров Г.Н. Вестник Академии наук СССР, 1984, №4, с.35.
3. Chambaudet A., Vernas A., Roncin J. Rad.Eff., 1977, 34, p.57.
4. Chambaudet A., Roncin J. Nucl.Tracks, Suppl., Pergamon Press, Oxford, 1982, No.3, p.15.
5. Мошковский Н.С., Пасальский Б.К., Лаврентович Я.И. Высокомолек.соед., 1976, Ф18, №9, с.2011.
6. Мошковский Н.С., Гайченко Л.Н., Лаврентович Я.И. АЭ, 1977, 42, №2, с.104.
7. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. "Химия", М.-Л., 1966, с.695.
8. Apel P.Yu. Nucl.Tracks, 1982, 6, No.2/3, p.115.
9. Апель П.Ю., Претш Г. ОИЯИ, 16-83-240, Дубна, 1983.
10. Schnoor G. et al. Nucl.Tracks, Suppl. No.3, Pergamon Press, Oxford, 1982, p.51.
11. Капчигашев С.П. и др. АЭ, 1973, 34, №4, с.299.
12. Day M., Wiles D.M. J.Appl.Polym.Sci., 1972, vol.16, No.1, p.191,203.
13. Капчигашев С.П. и др. В сб.: Вопросы микродозиметрии. Атомиздат, М., 1974, вып.2, с.57.
14. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. ИИЛ, М., 1962, с.133.

15. Moliton J.P. et al. J.Polym.Sci.: Polym.Phys.Ed., 1982, 20, p.1289.
16. Cheung Ping-Sun R., Roberts C.W., Wagener K.V. J.Appl. Polym.Sci., 1979, 24, p.1809.
17. Кро Е., Петшак М. Химия высоких энергий, 1970, 4, с.246.
18. Райцимринг А.М., Моралев В.М., Цветков Ю.Д. Химия высоких энергий, 1975, 9, с.517.
19. Уильямс Ф. В кн.: Радиационная химия макромолекул. Атомиздат, М., 1978, с.17.
20. Ильичева З.Ф., Словохотова Н.А. Химия высоких энергий, 1969, 3, с.528.
21. Lück H.V. Kinetik und Mechanismus der Bildung und Ätzung von Teilchenspuren in Polyethylenterephthalat. Zentralinstitut für Kernforschung. Rossendorf, ZfK-473, 1982.

Рукопись поступила в издательский отдел
5 декабря 1984 года.

Внимание организаций и лиц, заинтересованных в получении публикаций Объединенного института ядерных исследований

Принимается подписка на препринты и сообщения Объединенного института ядерных исследований.

Установлена следующая стоимость подписки на 12 месяцев на издания ОИЯИ, включая пересылку, по отдельным тематическим категориям:

ИНДЕКС	ТЕМАТИКА	Цена подписки на год
1.	Экспериментальная физика высоких энергий	10 р. 80 коп.
2.	Теоретическая физика высоких энергий	17 р. 80 коп.
3.	Экспериментальная нейтронная физика	4 р. 80 коп.
4.	Теоретическая физика низких энергий	8 р. 80 коп.
5.	Математика	4 р. 80 коп.
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия	4 р. 80 коп.
7.	Физика тяжелых ионов	2 р. 85 коп.
8.	Криогеника	2 р. 85 коп.
9.	Ускорители	7 р. 80 коп.
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных	7 р. 80 коп.
11.	Вычислительная математика и техника	6 р. 80 коп.
12.	Химия	1 р. 70 коп.
13.	Техника физического эксперимента	8 р. 80 коп.
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами	1 р. 70 коп.
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях	1 р. 50 коп.
16.	Дозиметрия и физика защиты	1 р. 90 коп.
17.	Теория конденсированного состояния	6 р. 80 коп.
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники	2 р. 35 коп.
19.	Биофизика	1 р. 20 коп.

Подписка может быть оформлена с любого месяца текущего года.

По всем вопросам оформления подписки следует обращаться в издательский отдел ОИЯИ по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79.

Апель П.Ю. и др.
Радиационно-химические процессы и структура треков в полиэтилентерефталате, облученном тяжелыми ионами

P12-84-773

Исследованы изменения, происходящие в полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) пленках при облучении ускоренными тяжелыми ионами. Использованы методы абсорбционной спектроскопии в ближней ультрафиолетовой области, вискозиметрии растворов полимера, а также кондуктометрическая методика исследования процесса травления треков. Обнаружено, что при облучении ионами в ПЭТФ одновременно происходят процессы деструкции и сшивания молекулярных цепей. В сердцевине трека диаметром в несколько нанометров преобладает деструкция полимера. На периферии трека преобладает процесс образования поперечных связей между макромолекулами ПЭТФ. В случае ионов ксенона (~ 1 МэВ/нуклон) плотность сшивок максимальна на расстоянии 5-7 нм от оси трека и медленно убывает с радиусом.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод О.С.Виноградовой

Apel P.Yu. et al.
Radiation Chemical Processes and Track Structure in Polyethyleneterephthalate Irradiated by Heavy Ions

P12-84-773

The changes occurring in polyethyleneterephthalate (PETP) films after accelerated heavy ion irradiation are investigated. The method of absorption spectroscopy in the nearest ultraviolet region, viscosimetry of polymer solutions and conductometric technique were used for investigation of track formation. It has been discovered that in PETP irradiated with heavy ions both the cross linking process and chain rupture process occur simultaneously. The chain rupture process predominates in the track core of a few nanometer diameter. The cross linking process predominates at large distances from an ion path. The density of cross links is maximum at radii of about 5-7 nm (in the case of xenon ions with ~ 1 MeV/nucleon energy) and decreases slowly with increasing radius.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984