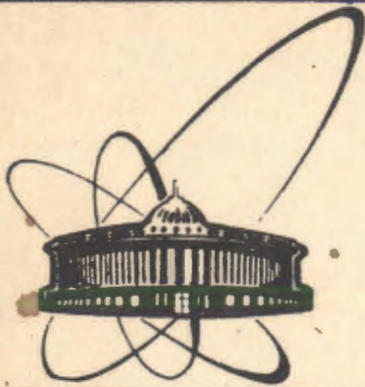


91-433



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P12-91-433

**П.Ю.Апель, В.И.Кузнецов, В.Г.Луппов,
А.В.Левкович, В.А.Алтынов, О.Л.Орелович**

**ВОЗДЕЙСТВИЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА
НА ПОЛИМЕРНЫЕ ТРЕКОВЫЕ ДЕТЕКТОРЫ**

Направлено в журнал "Химия высоких энергий"

1991

Атомарный водород - один из важнейших промежуточных продуктов радиолиза большинства полимеров. Реакции атомарного водорода в значительной степени определяют ход радиационно-химических превращений в водородсодержащих матрицах [1]. Представления о специфических реакциях водородных радикалов недавно были использованы для объяснения структуры треков, выявляемой при химическом травлении облученных тяжелыми ионами полимеров [2]. Характерной особенностью треков тяжелых заряженных частиц, например, в полиэтилентерефталате, является наличие сердцевин и оболочек, различающихся по своему поведению при химическом травлении. Сердцевина трека подвержена очень быстрому травлению, в то время как оболочка, напротив, характеризуется пониженной травимостью, что связано, вероятно, с преимущественным сшиванием полимера. В [2] было высказано предположение, что указанную структуру трека легче объяснить, базируясь на представлениях о реакциях радикалов, рождающихся в сердцевине трека и диффундирующих в окружающее пространство, нежели пытаться установить причинную взаимосвязь между радиальным распределением поглощенной дозы в треке и радиальной зависимостью локальной скорости травления.

Настоящая работа представляет собой попытку прямой проверки гипотезы о роли водородных радикалов в формировании областей с различной чувствительностью к воздействию химических травителей в треках тяжелых заряженных частиц в полимерах. В экспериментах использовали те же полимеры, которые были рассмотрены в [2]. Полимерные детекторы, предварительно облученные высокоэнергетическими тяжелыми ионами, подвергались обработке атомарным водородом, после чего контролировались изменения, произошедшие как с треками, так и с самим полимером.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали полимерные пленки следующих типов:

- 1) двухосноориентированная полиэтилентерефталатная пленка марки КЭ (ГОСТ 24234-80) толщиной 10 мкм;
- 2) двухосноориентированная поликарбонатная пленка "Makrofol KG" толщиной 8 мкм, выпускаемая фирмой "Bayer" (ФРГ);
- 3) двухосноориентированная полипропиленовая пленка "Torayfan T2400" толщиной 10 мкм производства фирмы "Toray" (Япония).

Образцы полимерных пленок облучали в вакууме ускоренными ионами ксенона. Условия облучения подробно описаны в [3]. Энергия ионов ксенона составляла около 125 МэВ. Облученные ионами пленки подвергали обработке атомарным водородом. Поток атомарного водорода создавался в безэлектродном высокочастотном разряде (30 МГц) диссоциатора. Разрядный промежуток состоял из двух коаксиальных кварцевых трубок, между которыми пропусклась охлаждающая вода. Напряжение высокой частоты подавалось на контурную медную спираль, навитую на внешнюю трубку. Давление в разрядной трубке, заканчивающейся цилиндрическим соплом, поддерживалось в пределах от 0,1 до 1 торр системой напуска газа. Атомарный водород транспортировался до зоны реакции с полимерной пленкой по тefлоновой трубке с внутренним диаметром 8 мм и длиной 800 мм. Внутри

трубки были установлены две тefлоновые полуперегородки, что позволяло полностью избежать воздействия ультрафиолетового излучения от ВЧ-разряда на полимер. Для уменьшения рекомбинации атомарного водорода на поверхностях стенки разрядной колбы и тefлоновой трубки были обработаны плавиковой кислотой. Суммарный поток атомарного водорода, попадающего на образец, измеряли калориметрическим методом по количеству жидкого гелия, испаряющегося в результате рекомбинации атомов [4]. Обработку полимеров атомарным водородом проводили при комнатной температуре.

Образцы травили в растворах соответствующих реагентов [2] и измеряли параметры, характеризующие процесс травления треков и собственно полимера. При помощи кондуктометрической методики определяли скорость травления вдоль треков [5]. В сканирующем электронном микроскопе (JSM-840, JEOL, Япония) наблюдали и фотографировали обработанную атомарным водородом поверхность полимерного детектора после травления. Для контроля фотографировали обратную сторону образца, а также образцы, не обработанные атомарным водородом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химическое взаимодействие атомов водорода с органическими соединениями можно описать следующими основными реакциями [1]:



Здесь M и RX - молекулы ненасыщенных и насыщенных соединений соответственно. Последовательность реакций (2) и (5) должна приво-

дуть к сшиванию полимера, ухудшению его растворимости и повышению устойчивости к химическому травлению. Реакция (1) возможна в треках ионизирующих частиц, где среди продуктов радиолиза обычно присутствуют ненасыщенные соединения. В зависимости от соотношения констант скоростей реакций (1 - 7) в различных полимерах могут наблюдаться те или иные изменения травимости как исходной матрицы, так и треков тяжелых частиц. Рассмотрим эффекты воздействия атомарного водорода, обнаруженные при химическом травлении выбранного нами набора полимерных детекторов.

ПОЛИЭТИЛТЕРЕФТАЛАТ. Регистрируемые изменения в образцах полимера происходят, начиная с флюенса атомарного водорода около 10^{18} см⁻². С ростом флюенса падает средняя скорость травления вдоль треков. Так, при увеличении флюенса от 10^{18} до 10^{19} см⁻² время, необходимое для проникновения раствора травителя по треку на всю толщину пленки, увеличивается с 0,7 до 2 минут. Диаметр отверстий, получаемых в результате травления треков, уменьшается по мере увеличения количества падающих на поверхность атомов водорода (см. фото на рис. 1). Это свидетельствует о том, что радиальная скорость травления треков в приповерхностном слое ПЭТФ снижается, что обусловлено модифицированием (сшиванием) самого полимера. Толщина модифицированного слоя увеличивается с ростом флюенса атомов водорода. При очень больших флюенсах ($> 3 \cdot 10^{20}$ см⁻²) полимерная пленка модифицируется на всю глубину, в результате чего треки полностью утрачивают травимость: после химической обработки отверстий не обнаруживается ни на фронтальной, ни на обратной поверхности. Необходимо отметить неравномерность воздействия атомарного водорода на разные участки поверхности ПЭТФ-пленки. На рис. 1д хорошо видно, что часть треков полностью "залечилась", другая же часть треков проявилась при травлении. Средний диаметр входных отверстий проявленных треков составляет 0,085 мкм, что существенно меньше, чем на обратной стороне этого же образца (0,16 мкм и на контрольном образце (0,19 мкм).

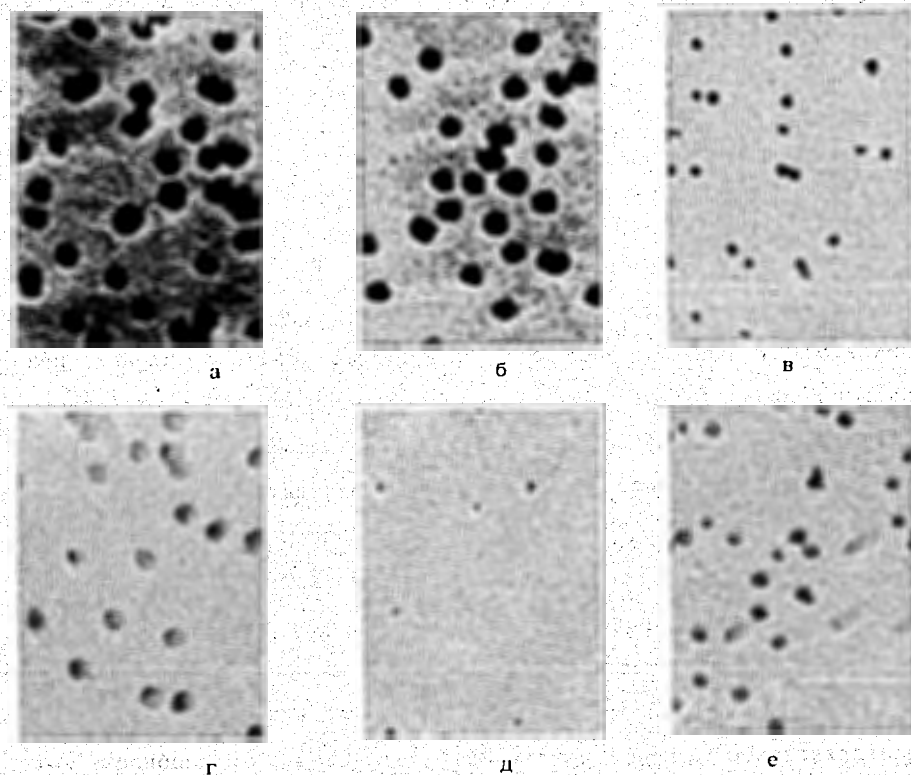


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности полиэтилентерефталатной пленки, облученной ионами ксенона, обработанной атомарным водородом и протравленной в 1 N NaOH при 70° в течение 20 минут:

а, б - лицевая и обратная, соответственно, стороны контрольного образца, не обработанного атомарным водородом;

в, г - лицевая и обратная, соответственно, стороны образца, обработанного атомарным водородом (флюенс $1,1 \cdot 10^{19}$ см⁻²);

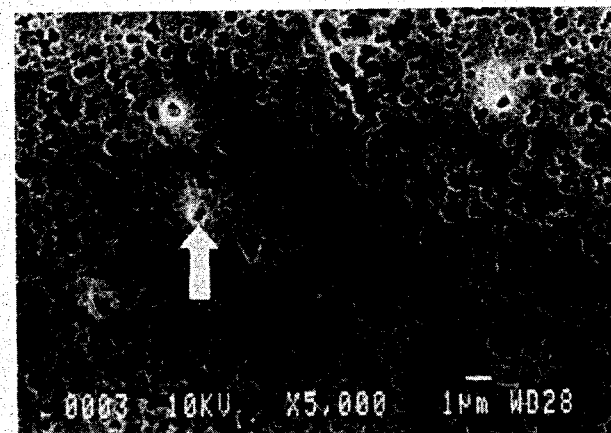
д, е - лицевая и обратная, соответственно, стороны образца, обработанного атомарным водородом (флюенс $9,5 \cdot 10^{19}$ см⁻²).

Увеличение на всех микрофотографиях соответствует масштабной черте на фото 1е.

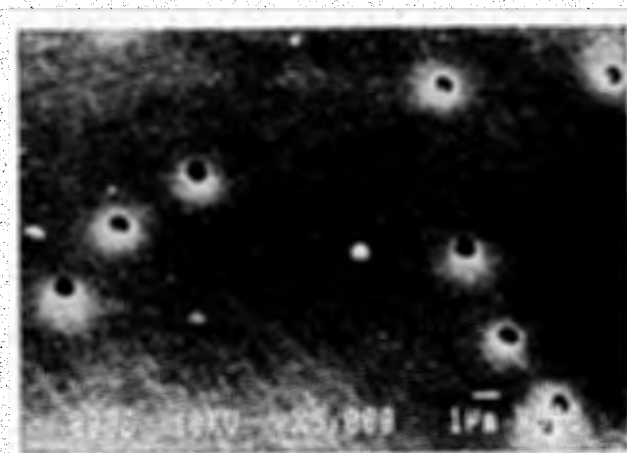
Глубина проникновения атомов водорода (или радикальных продуктов взаимодействия атомарного водорода с макромолекулами), судя по нашим результатам, при больших потоках атомов H сравнима с толщиной образца (10 мкм), что значительно больше, чем приведенные ранее в [1] оценки этой величины. Однако при малых флюенсах модифицируется лишь приповерхностный слой. Таким образом, средняя длина диффузии атомарного водорода до взаимодействия с макромолекулами ПЭТФ составляет, по-видимому, менее 1 мкм.

ПОЛИКАРБОНАТ. Влияние на поведение поликарбонатных пленок при травлении проявляется примерно при таких же флюенсах атомарного водорода, что и в случае ПЭТФ. Воздействие атомарного водорода на приповерхностный слой поликарбоната приводит, во-первых, к залечиванию треков и, во-вторых, к формированию микрообластей как с пониженной, так и с повышенной гидролитической устойчивостью. В результате после травления в щелочном растворе обработанная атомарным водородом поверхность приобретает характерный рельеф (см. рис. 2а). При флюенсе атомов водорода $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ треки в приповерхностном слое полностью утрачивают способность к избирательному травлению. Проводя достаточно длительное травление, можно полностью или частично разрушить модифицированный слой. Это иллюстрируется электронной микрофотографией на рис. 2а. Процесс травления изображенного на рис. 2а образца был остановлен в момент, когда модифицированный слой начал разрушаться, обнажая находящиеся в глубине пленки протравленные каналы треков. При флюенсе атомов водорода $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ толщина модифицированного слоя составляет не более 0,5 мкм. Следовательно, в поликарбонате средняя длина диффузии H радикалов до химического взаимодействия с полимером существенно меньше, чем в ПЭТФ.

ПОЛИПРОПИЛЕН. Поведение этого полимера при обработке атомарным водородом существенно отличается от поведения ПЭТФ и ПК. В



а

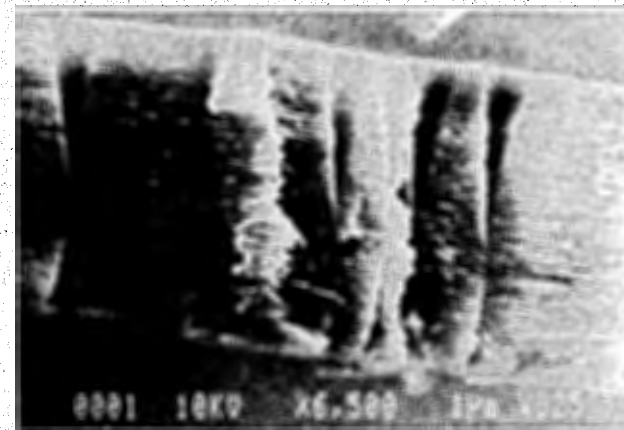


б

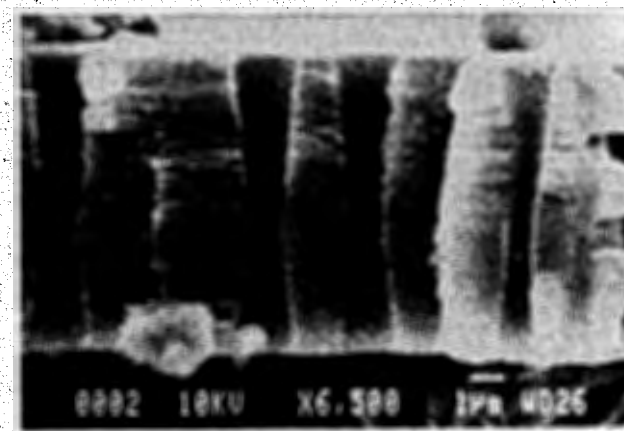
Рис. 2. Электронные микрофотографии лицевой (а) и обратной (б) сторон поликарбонатной пленки, облученной ионами ксенона (плотность треков $1,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$), обработанной атомарным водородом (флюенс $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$) и подвергнутой химическому травлению в 6 N NaOH при 41° в течение 80 минут. Белой стрелкой отмечен один из треков на лицевой стороне образца.

интервале флюенсов тепловых атомов водорода от $5 \cdot 10^{18}$ до $2 \cdot 10^{20}$ см^{-2} не было обнаружено изменения скорости травления полимера, превышающего случайную погрешность измерения (около $\pm 5\%$).

Обработка ПП атомарным водородом не приводит к образованию гель-фракции (проверяли растворимость ПП в м-ксилоле). В то же время наблюдается заметное снижение скорости травления вдоль треков тяжелых ионов. Сказанное иллюстрируется электронными микрофотографиями на рис. 3. Отчетливо видно, что в контрольном образце (фото 3б) протравленные треки представляют собой сквозные поры с конфигурацией "песочные часы", т.е. фигура травления составлена из двух усеченных конусов. Фигура травления несколько асимметрична, это обусловлено небольшим изменением ЛПЭ вдоль трека и связанным с этим уменьшением скорости травления вдоль пути тяжелой ионизирующей частицы. Используя известные соотношения, описывающие конфигурацию протравленных треков [6], легко определить, что отношение средней скорости проникновения травителя по сердцевине трека к скорости травления исходного полимера составляет 8,5. В образце, обработанном атомарным водородом (рис. 3а), произошло уменьшение скорости травления треков, в результате чего фигуры травления представляют собой встречно направленные от противоположных поверхностей пленки конусы, которые при тех же условиях травления не успели превратиться в сквозные каналы. Так же, как и в контрольном образце, скорость травления вдоль трека падает с уменьшением ЛПЭ, вследствие чего длины конусов, протравленных с одной и другой стороны пленки, различны. Отношение средней скорости травления трека к скорости травления неповрежденного полимера составило 6,2 и 3,5 для фигур травления, образовавшихся при травлении треков с одной и с противоположной сторон ПП-пленки. Сокращение скорости травления треков произошло равномерно по всей толщине пленки. Детальное электронно-микроскопическое исследование ПП-образцов, обработанных атомарным водородом, показало отсутствие



а



б

Рис. 3. Электронные микрофотографии поперечных сколов полипропиленовой пленки, облученной ионами ксенона и подвергнутой химическому травлению смесью серной и хромовой кислот в одинаковых условиях: а - образец перед травлением обработан атомарным водородом (флюенс $2 \cdot 10^{20}$ см^{-2}); б - необработанный образец.

приповерхностного слоя, отличающегося по скорости травления полимера от глубинных областей. Полученные результаты можно объяснить, предположив, что атомарный водород или радикальные центры, образующиеся при взаимодействии атомов H с макромолекулами ПП, способны легко мигрировать на большие расстояния. Вследствие этого изменение травимости наблюдается на всех участках треков, а не только в слое, прилегающем к поверхности, на которую падал поток атомарного водорода. Изменение скорости химического травления треков в ПП, скорее всего, обусловлено реакцией гидрирования кратных связей, образовавшихся в местах прохождения ионизирующих частиц, и, следовательно, частичным восстановлением исходной структуры полимера. Другой вероятный процесс, приводящий к "залечиванию" треков, - это цепочка реакций (1), (5) и (6). Остается непонятным полное отсутствие регистрируемых изменений в скорости травления полимерной матрицы ПП, которые должны были бы произойти в результате сшивания полимера за счет реакций (2) и (5). Возможно, радикалы гибнут в основном в реакциях, конкурирующих с (5). В дополнение к вышеуказанным, это могут быть реакции акцептирования антиоксидантами фенольного типа, которые присутствуют в ПП пленках, выпускаемых промышленностью.

Суммируя полученные результаты, можно заключить, что эффекты, наблюдаемые при обработке полимерных детекторов атомарным водородом, в общем согласуются с предположением о роли атомарного водорода в формировании травимого трека тяжелого иона. В самом деле, самый выраженный эффект снижения скорости травления матрицы мы обнаружили в ПЭТФ, т.е. в полимере, для которого наиболее характерно сшивание на больших расстояниях от оси трека [2]. Во всех случаях наблюдается влияние обработки атомарным водородом на состояние сердцевин трека. Это указывает на важность учета обратных реакций радикалов при рассмотрении процесса образования избирательно травимой сердцевин трека в полимерах. По мнению

авторов, рассмотрение конкурирующих реакций радикалов, в том числе водородных радикалов, позволит объяснить, например, эффект влияния температуры регистрации на чувствительность полимерных трековых детекторов [7], который до сих пор не получил четкой интерпретации.

В данной работе мы рассмотрели лишь брутто-эффекты, на основе которых нельзя судить о конкретных химических механизмах модифицирования свойств каждого полимерного детектора. Для выяснения этих вопросов необходимо использовать методы, регистрирующие промежуточные и конечные продукты радикальных реакций.

Тем не менее, полученные результаты подтверждают важность учета процесса генерации и диффузии радикалов при рассмотрении структуры радиационного повреждения в окрестности траектории тяжелого иона в полимере. По-видимому, диффузионная модель, применяемая для описания структуры трека в жидкостях [8], может быть полезна и при рассмотрении процесса формирования латентного трека в полимерном детекторе.

Литература

1. Дубинская А.М. Успехи химии, 1978, т.47, № 7, с.1169.
2. Апель П.Ю. Химия высоких энергий, 1991, т.25, № 2, с.132.
3. Апель П.Ю., Кравец Л.И., Кузнецов В.И., Дидык А.Ю. Химия высоких энергий, 1989, т.23, № 4, с.327.
4. Luppov V.G., Mertig M., Roser T. et al. Rev. Scient. Instrum. (in press).
5. Апель П.Ю., Третьякова С.П. Приборы и техника эксперимента, 1980, № 3, с.58.
6. Флейшер Р.Л., Прайс П.Б., Уокер Р.М. Треки заряженных частиц в твердых телах. Т.1, М., Энергоиздат, 1981, с.54.
7. O'Sullivan D. and Thompson A. Nuclear Tracks, 1980, v.4, No.4, p.271.
8. Magee J.L. and Chatterjee. J. Physical Chemistry, 1980, v.84, No. 26, p.3529.

Рукопись поступила в издательский отдел
1 октября 1991 года.