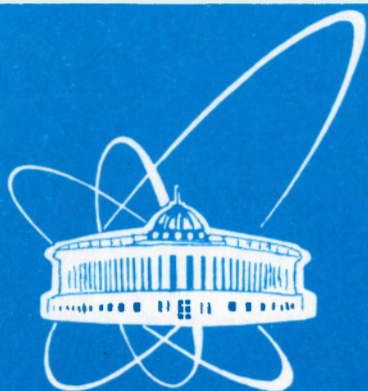


00-140



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

**Дубна**

00-140

**P13-2000-140**

**О.Л.Орелович, П.Ю.Апель**

**ПРИЕМЫ ПРЕПАРИРОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ  
ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН  
ДЛЯ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

**Направлено в журнал «Приборы и техника эксперимента»**

**2000**

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) широко используется для определения структурных характеристик различных пористых материалов - сорбентов, катализаторов, микрофильтрационных мембран. Среди микрофильтрационных мембран широко распространены полимерные мембраны, в частности трековые [1]. Трековые мембраны получают облучением полимерных пленок пучками высокоэнергетичных ионов и последующим химическим травлением, в результате чего в пленке формируется система сквозных пор (параллельных или не параллельных друг другу). В зависимости от особенностей технологии травления и других факторов каналы пор могут иметь цилиндрическую, коническую или иную форму. По этой причине исчерпывающую информацию о структуре мембраны можно получить, анализируя изображения обеих поверхностей мембраны и ее сечения. Последнее осуществляется исследованием сколов. Метод приготовления сколов весьма распространен в электронно-микроскопических исследованиях пористых объектов, какими являются микрофильтрационные и ультрафильтрационные мембраны [2-7].

Важное требование в технике приготовления сколов - это отсутствие деформации образца при препарировании. В противном случае скол (т.е. поверхность, по которой произошло разрушение образца) не отражает первоначальной структуры объекта. Чтобы избежать остаточной деформации полимера, образец замораживают и разрезают в жидком азоте. Однако даже в этих условиях такие распространенные полимеры, как полиэтилентерефталат или полипропилен, не становятся достаточно хрупкими, чтобы разрушаться без предшествующей деформации, изменяющей размеры образца и искажающей его микроструктуру. Под действием приложенной силы находящийся в стеклообразном состоянии полимер претерпевает вынужденно-эластическую деформацию, которая не исчезает после снятия нагрузки. В идеальном случае, ниже температуры хрупкости полимера вынужденно-эластическая деформация обращается в ноль [8]. На практике этого часто не удается достичь даже при температуре жидкого азота. Один из путей решения проблемы - использование дорогостоящего оборудования, в котором образец охлаждается до  $-260$  °С и разрушается при помощи специального устройства [9]. Анализ опубликованных данных показывает, что в подавляющем большинстве случаев при изготовлении сколов вручную качество их неудовлетворительное. На электронных микрофотографиях, приведенных в [2-7], можно видеть, что края сколов не имеют очевидных деформаций лишь в случае трековых мембран с большими размерами

пор ( $> 1$  мкм) и высокой пористостью (т.е. долей объема, приходящегося на пустоты). С уменьшением диаметров пор влияние деформаций увеличивается: края сколов имеют вид "бахромы", перегородки между соседними порами вытягиваются, вследствие чего кажущийся размер пор в толще мембраны выглядит существенно большим, нежели размер входных отверстий пор на поверхности недеформированных участков образца. Типичный вид таких сколов представлен на рис. 1 и 2. Эти изображения, а также все другие приводимые в настоящей статье микрофотографии получены на растровом электронном микроскопе JSM-840 в режиме вторичных электронов. Образцы перед просмотром покрывали слоем золота толщиной 20-30 нм при помощи ионного распылителя JFC-1100 в стандартном режиме (1200 В, 10 мА, 2-3 мин).

Целью настоящей работы была разработка приемов, позволяющих избежать деформации полимерных образцов в процессе их препарирования и получить достоверную информацию о пористой структуре при помощи метода РЭМ. Эти приемы были развиты применительно к полимерным трековым мембранам (ТМ), получаемым в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова ОИЯИ (г.Дубна). Материалом для серийно выпускаемых ТМ служит полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Для различных целей получают также ТМ из поликарбонатных, полипропиленовых, фторопластовых и полиимидных пленок. Методики, разработанные для ПЭТФ, могут быть полностью или частично перенесены на трековые мембраны из других полимеров.

Сделать полимер хрупким можно при помощи деструкции - радиационной, фотоокислительной или термоокислительной. При правильном выборе условий проведения реакции деструкции можно существенно изменить механические свойства полимера, не изменяя морфологии образца. В случае ПЭТФ эффективны методики, основанные как на радиационной, так и фотоокислительной деструкции. Макромолекулы ПЭТФ содержат ароматические звенья, что обуславливает значительную стойкость полимера по отношению к ионизирующей радиации [10]. Предел прочности ПЭТФ падает в два раза при поглощенной дозе гамма-излучения около 2 МГр. Уменьшение предела прочности сопровождается не менее существенным снижением предела деформируемости [10]. Наши эксперименты показали, что при облучении на воздухе гамма-квантами от источника  $^{137}\text{Cs}$  (мощность дозы около 0,5 Гр/с) образцы полиэтилентерефталатных и поликарбонатных (ПК) трековых мембран при поглощенной дозе 2-5 МГр охрупчиваются настолько, что позволяют получать

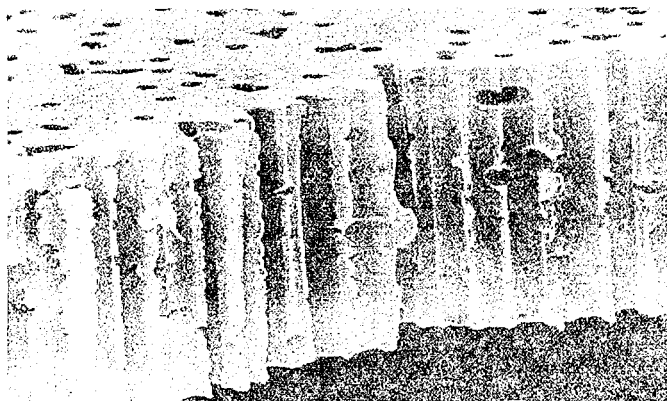


Рис. 1. Электронная микрофотография скола полиэтилентерефталатной трековой мембраны, сделанного путем разрыва образца в жидком азоте. Толщина мембраны 10 мкм, диаметр пор 0,8 мкм. Размер видимой области 24x14 мкм<sup>2</sup>

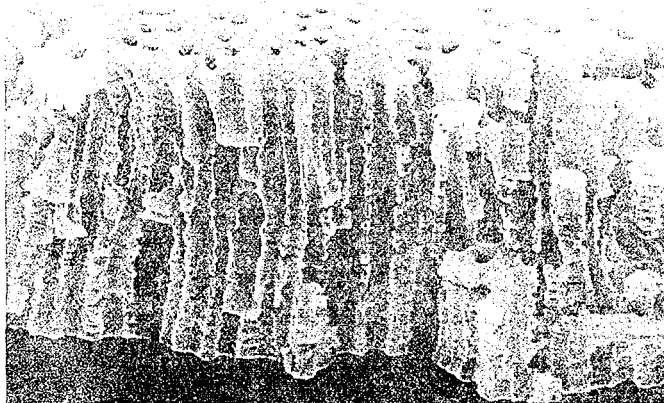


Рис. 2. Электронная микрофотография скола полипропиленовой трековой мембраны, сделанного путем разрыва образца в жидком азоте. Толщина мембраны 10 мкм, диаметр пор 0,6 мкм. Размер видимой области 18x11 мкм<sup>2</sup>

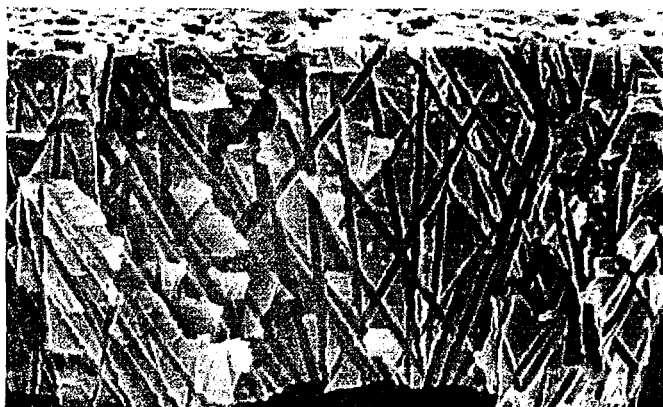


Рис. 3. Электронная микрофотография скола поликарбонатной трековой мембраны Cуслорге, сделанного после радиационной деструкции образца в поле гамма-излучения на воздухе. Поглощенная доза 2 МГр. Толщина мембраны составляет 10 мкм, диаметр пор 0,2 мкм. Размер видимой области 15,7x9,3 мкм<sup>2</sup>

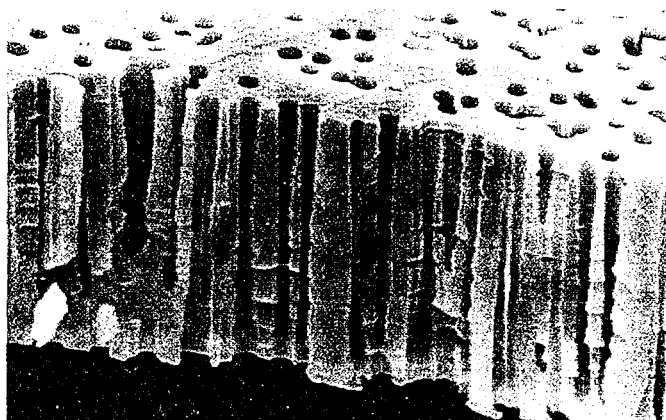


Рис. 4. Электронная микрофотография скола ПП трековой мембраны, подвергнутой радиационной деструкции в поле гамма-излучения на воздухе. Поглощенная доза 50 кГр. Толщина мембраны 20 мкм. Диаметр пор на поверхности 1 мкм. Размер видимой области 39x23 мкм<sup>2</sup>

хорошие сколы даже при комнатной температуре. Для полипропиленовых (ПП) ТМ соответствующая доза существенно ниже и составляет около 50 кГр - в соответствии со значительно меньшей устойчивостью ПП к радиационно-окислительной деструкции. На рис. 3 и 4 приведены электронные микрофотографии, иллюстрирующие вышеописанные методики. Представленные изображения сколов показывают, что поверхность, вдоль которой происходит разрушение "перепонок" между порами, практически плоская. Фактически, сколы полимерных образцов с "трековыми" порами в данном случае выглядят, как аналогичные объекты из неорганических стекол (см., например, [11]). Сравнивая попарно рис. 1 и 3, 2 и 4, можно убедиться в том, насколько четче выявляется внутренняя структура пор, если образец был предварительно деструктурирован. Из сравнения рис. 3 и 4 легко видеть характерное различие в форме каналов пор в поликарбонате и полипропилене. В первом случае каналы пор цилиндрические, во втором - поры сужаются по мере удаления от поверхностей к середине пленки. Это различие обусловлено высокой избирательностью травления треков в ПК, достигающей нескольких тысяч, в то время как в ПП эта величина на два порядка ниже.

В случае ТМ на основе полипропиленовых пленок следует учитывать, что радиационная стойкость и скорость пострадиационного окисления этого полимера в сильной степени зависят от наличия в нем стабилизирующих добавок, в частности антиоксидантов. Для ускорения процесса деструкции образца в поле гамма-излучения целесообразно предварительно удалить антиоксидант из матрицы полимера. Это может быть легко сделано при помощи экстракции растворителем, например хлороформом, при комнатной температуре. После нескольких часов экстракции образец высушивается на воздухе для удаления растворителя. При этом полипропиленовые трековые мембраны, изготовленные из двухосно-ориентированных пленок на основе изотактического полимера, сохраняют свои геометрические размеры и не обнаруживают изменений параметров пористой структуры.

Рис. 5 демонстрирует результат применения еще одного варианта методики, пригодной для ПЭТФ. В этом случае образец охрупчивали при помощи фотоокислительной деструкции. ПЭТФ относительно устойчив к воздействию ультрафиолетового (УФ) излучения, однако при соответствующем выборе длины волны  $\lambda$  можно добиться удовлетворительных результатов по деструкции тонких

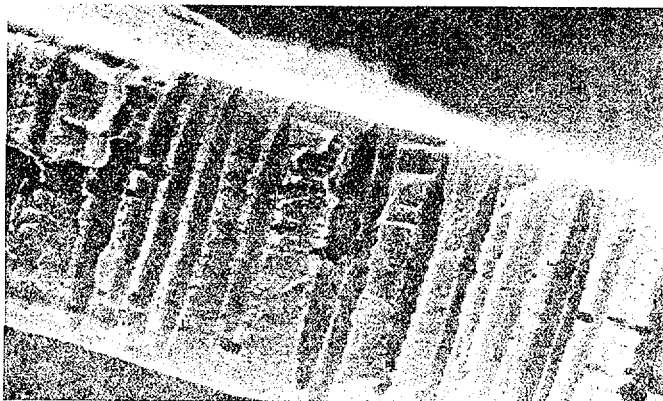


Рис. 5. Электронная микрофотография скола ПЭТФ трековой мембраны, подвергнутой фотоокислительной деструкции под действием ультрафиолетового излучения на воздухе. Толщина мембраны 5 мкм, диаметр пор: на поверхности мембраны 80 нм, в глубине матрицы около 400 нм. Размер видимой области 12,2x7,2 мкм<sup>2</sup>

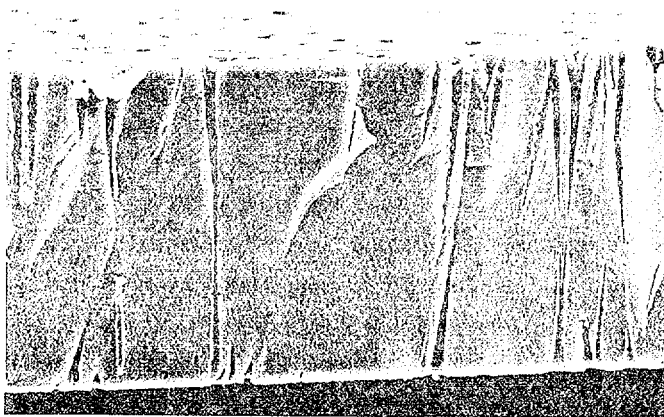


Рис. 6. Электронная микрофотография скола образца ПП-пленки, облученной ионами криптона и протравленной в водном растворе  $\text{CrO}_3$  (1000 г/л). Толщина пленки 45 мкм. Образец подвергнут термоокислительной деструкции при 120 °С в течение 10 ч. Размер видимой области 91,7x54,2 мкм<sup>2</sup>

(5-10 мкм) образцов. Граница прозрачности ПЭТФ по отношению к электромагнитному излучению находится при  $\lambda = 313$  нм. Более коротковолновое излучение поглощается в очень тонком ( $< 0,1$  мкм) приповерхностном слое полимера и практически не воздействует на более глубокие слои. Излучение с  $\lambda > 320$  нм уже практически не поглощается молекулами полиэтилентерефталата и, соответственно, не инициирует деструкцию. В связи с этим мы проводили обработку образцов ПЭТФ ТМ излучением эритемных ламп ЛЭ-30, максимум спектра испускания которых находится в области 310-320 нм. Для того, чтобы деструкция была более равномерной по толщине, обработке УФ-излучением подвергали обе стороны образца. При плотности потока квантов  $10^{17}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> необходимое время УФ-облучения на воздухе составляет 10-15 часов. После такой подготовки образец легко ломается при помощи пинцета при комнатной температуре. Рис. 5 показывает образец трековой мембраны с порами веретенообразной формы, полученными при помощи особой техники травления. Скол наглядно демонстрирует, что пористость существенно изменяется по толщине мембраны, достигая максимума в середине пленки и спадая к обеим поверхностям. Изучение таких сколов дает возможность оценить диаметр пор как функцию расстояния от поверхности пленки и вычислить общую объемную пористость мембраны (которая в данном случае хорошо согласуется с величиной, определенной гравиметрическим способом). Это - пример объекта, изучение поверхности которого дает абсолютно неадекватную информацию о его истинной структуре. Напротив, просмотр правильно приготовленных сколов позволяет выявить особенности морфологии этого типа мембран.

Фотоокислительная деструкция с использованием УФ-ламп ЛЭ-30 эффективна также в случае препарирования образцов полипропиленовых ТМ. УФ-излучение с  $\lambda = 310-320$  нм поглощается матрицей ПП-мембраны существенно слабее, и поэтому изменение свойств полимера происходит равномерно по глубине образца. Для ПП ТМ пригоден и третий из вышеупомянутых приемов, основанный на термоокислительной деструкции. Оптимальный режим, который мы выбрали в результате серии экспериментов с варьированием условий, - выдержка в течение 10 ч при температуре 120 °С. Результат использования такой процедуры иллюстрируется рис. 6. Подчеркнем, что процесс термоокислительной деструкции ПП также зависит от стабилизирующих добавок - их вида и концентрации в полимере. В связи с этим для каждого типа полипропиленовой



пленки время термообработки образца перед изготовлением скола должно подбираться индивидуально.

#### Литература

1. Г.Н.Флеров. Вестник Академии наук СССР, 1984, № 4, с.35-48.
2. J.Hopfe, B.Rauschenbach. Nucl. Tracks, 1981, v. 4, p.161-169.
3. Y.Komaki, T.Seguchi. Polymer, 1982, v. 23, p.1143-1146.
4. A.V.Mitrofanov, D.N.Tokarchuk. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. (A), 1989, v.282, p.546-550.
5. Т.И.Громова, Т.М.Лозинская, А.В.Митрофанов, Л.И.Самойлова, М.Н.Филиппов. Изв. АН СССР, сер. физ., 1990, т.54, № 2, с.19-23.
6. А.М. Ярошенко, И.А.Полякова, А.А.Ефремов. Высокочистые вещества, 1990, № 2, с.96-104.
7. W.Starosta, D.Wawszczak, B.Sartovska, M.Buczowski. Radiat. Meas., 1999, v.31, p.149-152.
8. В.Н.Кулезнев, В.А.Шершнев. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988, с. 152.
9. Preparation Technology for Electron Microscopy. Balzers Catalog. Edition 86/89. p.73.
10. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник. Под. ред. В.К.Милинчука и В.И.Тупикова. М.: Энергоатомиздат, 1986, с.132.
11. В.Е.Fischer, R.Spohr. Rev. Mod. Phys., 1983, v.55, p.907-948.

Рукопись поступила в издательский отдел  
14 июня 2000 года.