

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

95-315

P18-95-315

Л.И.Кравец, П.Ю.Апель

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ТРЕКОВ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ
В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

Направлено в журнал «Химия высоких энергий»

1995

Сенсибилизация треков тяжелых ионов в полипропилене

В работе описан метод сенсибилизации треков высокоэнергетичных ионов ксенона в полипропилене путем обработки растворителями, растворяющими продукты радиолитического распада в зоне трека. Найден широкий круг органических растворителей, воздействие которых приводит к сенсибилизации треков ионов в полипропилене. Установлено, что последующими необходимыми стадиями процесса являются сушка и термообработка, применяемые с целью удаления адсорбированного растворителя из матрицы полимера, вызывающего его набухание. Для каждой из стадий определены оптимальные режимы обработки. Приведены данные электронно-микроскопического исследования структуры полипропиленовых трековых мембран, получаемых при помощи метода, включающего сенсибилизацию органическими растворителями.

Результаты проведенных исследований показывают, что воздействие растворителей на облученный полипропилен приводит к значительному повышению избирательности травления треков тяжелых ионов, что позволяет получать высококачественные мембраны с цилиндрическими порами диаметром 0,1—0,2 мкм и более.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им.Г.Н.Флёрва ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1995

Перевод авторов

Kravets L.I., Apel P.Yu.

P18-95-315

Heavy Ion Track Sensibilization in Polypropylene

In this paper the method of high energy ion xenon track sensibilization in polypropylene by treatment of solvents dissolving the products of radiolysis in track zone is described. A variety of organic solvents the effect of which leads to the ion track sensibilization in polypropylene has been detected. It has been found that the next necessary stages of the process is the drying and thermal treatment aimed to remove the adsorbed solvent from polymer matrix which causes its swelling. The optimal procedures of sensibilizing treatment for the chosen solvents, drying and their next thermal treatment have been determined. The data on electron microscopic investigation of polypropylene track membrane structure obtained by the method involving sensibilization with organic solvents are given.

Results of the performed investigations show that the influence of solvents on the irradiated polypropylene results in substantial increase of selectivity of heavy ion track etching, this allows to produce the membranes of high quality with cylindrical pores of 0.1—0.2 μm in diameter and more.

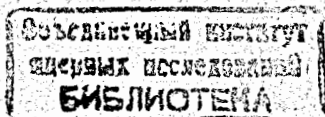
The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

ВВЕДЕНИЕ

Существующий способ изготовления трековых мембран на основе полимерных материалов, например, полиэтилентерефталата [1, 2], заключающийся в том, что облученную высокоэнергетичными тяжелыми заряженными частицами пленку полимера подвергают химическому травлению в растворах щелочей, содержит стадию сенсibilизации треков перед травлением. Эта стадия, состоящая в дальнейшем углублении радиационно-химических процессов в треках, заключается в обработке облученной ускоренными ионами пленки УФ-излучением [2, 3]. Проведение сенсibilизирующей обработки существенно повышает избирательность травления треков, благодаря чему после травления в пленке образуются сквозные каналы цилиндрической формы одинакового размера.

Разработанный способ получения трековых мембран на основе полипропилена [4], включающий также облучение полимерной пленки тяжелыми заряженными частицами и химическое травление, не содержит стадию сенсibilизации треков. Отсутствие стадии сенсibilизации вызвано тем, что известный метод УФ-облучения (фотосенсibilизация), как было установлено, не эффективен. Избирательность травления не сенсibilизированных треков низка, в результате чего полипропиленовые трековые мембраны (ППТМ) имеют конусообразные поры типа "песочные часы" с большим разбросом диаметров по величине, что значительно снижает их качество.

К настоящему времени хорошо изучены закономерности химического травления треков тяжелых ионов в полипропилене (ПП). Найдены составы травителей [5], позволяющие повысить избирательность травления. Однако, недостаточно исследована возможность повышения травимости треков при помощи методов сенсibilизации. Предложенный способ сенсibilизации [6], состоящий в том, что облученную тяжелыми заряженными частицами полипропиленовую пленку перед травлением подвергают термообработке при повышенных температурах, хотя и приводит к повышению избирательности травления треков, не позволяет, однако, создавать полипропиленовые трековые мембраны с цилиндрическими порами на уровне 0.2 мкм и менее.



Поэтому поиск эффективных методов сенсibilизации треков в полипропилене является весьма актуальным.

Целью настоящего исследования является разработка метода сенсibilизации, который бы позволил повысить избирательность травления треков ионов в полипропилене до значительного уровня, что обеспечило бы возможность получения высококачественных ПП трековых мембран с порами менее 0.2 мкм.

Для полиэтилентерефталата (ПЭТФ) предложен метод сенсibilизации треков при помощи воздействия растворителем [7], заключающийся, по мнению авторов, в том, что в результате происходящей индуцированной кристаллизации в треках образуются микропустоты, способствующие быстрому проникновению травителя при последующем травлении. Данный способ достаточно эффективен и позволяет не только значительно повысить избирательность травления треков тяжелых ионов в ПЭТФ, но и использовать для получения трековых мембран пучки ускоренных ионов с малыми атомными номерами. В связи с этим представляется, что наиболее перспективным направлением поиска метода сенсibilизации треков в полипропилене следует считать поиск растворителей, воздействие которых на треки ионов в данном полимере может привести к повышению их травимости. Данная работа и посвящена поиску органических растворителей, приводящих к сенсibilизации треков ионов в ПП, а также определению оптимальных условий проведения процесса сенсibilизации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами для исследований служили полипропиленовые пленки "Тогау" типов T2372 и T2400 производства фирмы "Тогау" (Япония). Номинальная толщина пленок составляла 10.0 и 10.2 мкм соответственно. По данным изготовителя пленки имели двухосную ориентацию и состояли из изотактического полимера. Плотность материала составляла около 0.92 г/см³, что соответствует 80% кристалличности.

Образцы полипропиленовых пленок облучали ионами Хе (энергия 1 МэВ/нуклон) на циклотроне У-400 Лаборатории ядерных реакций. После облучения образцы хранились на воздухе при комнатной температуре. Травление образцов проводили при повышенных температурах в растворах, содержащих соединения шестивалентного хрома. Кондуктометрические измерения в процессе травления производили по методике, описанной в [8]. Образцы помещали в предварительно нагретую до температуры травления ячейку. Просмотр и фотографирование протравленных образцов проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-840

(JEOL). Распределение пор по размерам оценивали на приборе Coulter porometer II (Coulter Electronics Ltd). Описание экспериментальных методик будет дано ниже в следующем разделе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее при изучении радиационно-химических процессов, происходящих при облучении полиэтилентерефталата и поликарбоната, нами установлено, что в сердцевине трека происходят процессы деструкции макромолекул полимера [9, 10]. В [11] на примере ПЭТФ сделана попытка извлечения и анализа деструктированных цепей макромолекул полимера — продуктов радиолита. Для экстрагирования были применены растворители хорошо их растворяющие, но не растворяющие полимерную матрицу (хлороформ, диметилформамид). Воздействие данных растворителей, как показано в [7], приводит к сенсibilизации треков тяжелых частиц в ПЭТФ. В отличие от мнения авторов, мы считаем, что повышение травимости треков в полиэтилентерефталате при воздействии растворителей на него происходит в результате возникновения свободного объема в области трека, образующегося в процессе экстрагирования продуктов радиолита. Принимая данный механизм сенсibilизации и распространяя его на другие полимеры, естественно предположить, что для каждого из исследуемых полимеров сенсibilизирующим будет являться такой растворитель, который достаточно хорошо растворяет продукты радиолита в зоне трека.

При облучении ПП-пленок ускоренными тяжелыми ионами происходят радиационно-химические процессы, также приводящие к образованию в треках продуктов деструкции макромолекул полимера [12]. Поэтому к кругу перспективных сенсibilизирующих растворителей следует отнести растворители, растворяющие низкомолекулярные гомологи полипропилена, а следовательно, и продукты радиолита. Анализируя литературные данные [13], к таким растворителям следует отнести следующие:

- алифатические углеводороды и их смеси, хлорпроизводные алифатических углеводородов, растворяющие атактические фракции полипропилена при комнатной температуре; а при повышенной — стереоблочные фракции;
- спирты, кетоны, сложные и простые эфиры, растворяющие атактические структуры при повышенных температурах;
- ароматические, гидроароматические углеводороды, растворяющие при высоких температурах изотактический полипропилен (наиболее эффективные растворители).

Для проведения экспериментов был выбран ряд растворителей, относящихся к различным классам органических соединений, из приведенного

выше перечня. Методика изготовления трековых мембран с применением метода сенсibilизации растворителем состояла в следующем. Облученные ускоренными ионами полипропиленовые пленки обрабатывали в течение определенного времени в растворителе. Температура обработки варьировалась. После выдержки в растворителе образцы высушивали на воздухе. Травление обработанных ПП пленок проводили в кондуктометрической ячейке или в стакане с обогреваемой водяной рубашкой. В последнем случае совместно проводили травление контрольного (необработанного в растворителе) образца. После травления полученные мембраны промывали в воде и высушивали.

Измеряли следующие параметры, характеризующие процесс травления:

- изменение толщины пленок;
- газопроницаемость мембран (поток воздуха, прошедший через мембрану), из величины которой по формуле Пуазейля рассчитывали эффективный диаметр пор;
- время сквозного травления треков, регистрируемое кондуктометрическим методом непосредственно в процессе травления;
- продольную скорость травления треков V_l , определяемую из данных кондуктометрии;
- радиальную скорость травления треков V_r , определяемую из данных электронной микроскопии.

Результаты проведенных исследований по травлению полипропиленовых пленок, облученных ионами ксенона, приведены в таблицах 1–3 и графиках 1–4, где каждое экспериментально найденное значение представляет собой результат усреднения по крайней мере трех значений. Увеличение проницаемости мембран, изготовленных с применением метода сенсibilизации растворителем, по сравнению с контрольным образцом, и уменьшение времени сквозного травления позволяют сделать вывод о повышении травимости треков, то есть обработка облученных тяжелыми ионами пленок полипропилена в выбранных растворителях приводит к сенсibilизации треков.

Используемые органические растворители весьма эффективны, они растворяют низкомолекулярные фракции полипропилена при комнатной температуре. Поэтому следовало ожидать, что эффект сенсibilизации проявится уже при низких температурах. В самом деле, как видно из результатов (Табл.1), сенсibilизация треков в облученном ионами ксенона полипропилене наступает при комнатной температуре за довольно короткое время обработки. Повышение температуры не вызывает увеличения сенсibilизирующего эффекта – дальнейшего уменьшения времени сквозного травления треков не наблюдается. Поэтому нет необходимости в прове-

дении сенсibilизации при повышенной температуре, тем более, что применяемые растворители являются веществами легколетучими и вследствие этого пожароопасными. На рис.1 приведена зависимость времени сквозного травления треков ионов ксенона от длительности обработки в растворителе (уайт-спирите). Как видно, обработку необходимо вести в течение 3–5 мин. Выбор данного интервала объясняется следующим. За меньшее время обработки сенсibilизация малоэффективна, использование же большего значения нецелесообразно, поскольку не приводит к увеличению сенсibilизирующего эффекта. Кроме того, длительная обработка полипропиленовых пленок в органических растворителях может привести к их значительному набуханию или даже к частичному растворению. Таким образом, оптимальный режим сенсibilизации, приводящий к повышению травимости треков в полипропиленовых пленках, облученных тяжелыми ионами, заключается в обработке органическими растворителями, растворяющими продукты радиолиза, при комнатной температуре в течение 3–5 мин.

Таблица 1. Данные о травлении* полипропиленовой пленки "Torayfan" T2400 (плотность пор 10^7 см^{-2}), обработанной растворителями в течение 3 мин

Растворитель для обработки	Температура обработки в растворителе (°C)	Время сквозного травления треков (мин)	Толщина мембраны (мкм)	Газопроницаемость при $\Delta P=0.21 \text{ ат}$ (мл/мин)	Эффективный диаметр пор (мкм)
Контрольный образец		7.5	9.8	2.0	0.12
Бензин	20	2.5	9.6	60.0	0.34
	30	2.0	9.6	62.0	0.35
	40	2.0	9.6	60.0	0.34
Уайт-спирит	50	2.5	9.5	58.0	0.34
	60	2.0	9.5	62.0	0.35
	70	2.5	9.5	60.0	0.34
Гептан	20	2.0	9.6	62.0	0.35
м-Ксилол	20	2.0	9.5	59.0	0.34
Тетралин	25	2.5	9.5	58.0	0.35
Хлороформ	25	2.3	9.5	60.0	0.34
Бутиловый спирт	20	2.2	9.6	62.0	0.35

*Травление производилось при температуре 80°C в растворе серной кислоты с $d=1.303 \text{ г/см}^3$, содержащем 250 г/л хромового ангидрида (время травления 20 мин).

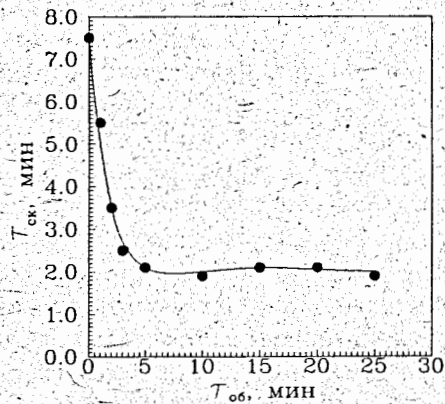


Рис. 1. Зависимость времени сквозного травления трекв ионов ксенона (температура травления 80°C) в полипропилене "Togaufan" T2400 от длительности обработки в растворе

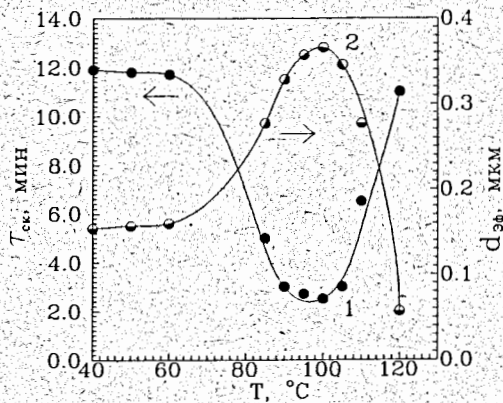


Рис.2. Зависимость времени сквозного травления трекв ионов ксенона (температура травления 70°C) в полипропилене "Togaufan" T2400 и эффективного диаметра пор мембраны сенсibilизированной в растворе от температуры термообработки; время термообработки 15 мин

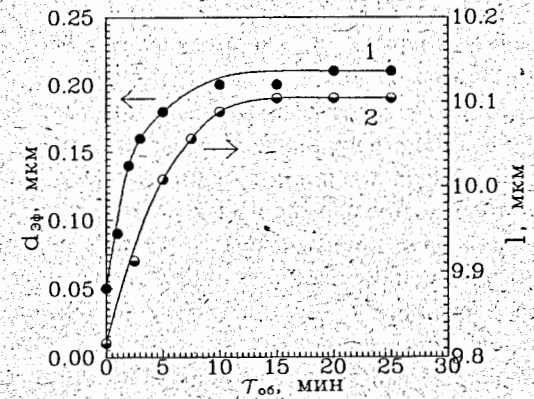


Рис. 3. Зависимость эффективного диаметра пор и толщины полипропиленовой треквой мембраны сенсibilизированной в растворе от времени термообработки; температура термообработки 95°C.

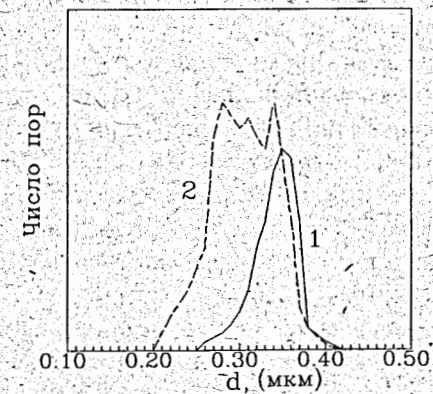


Рис.4. Зависимость числа пор (отн. ед.) от величины их диаметров для ППТМ: 1 - сенсibilизированной в растворе, $V_t/V_r = 600$; 2 - без сенсibilизации, $V_t/V_r = 40$

Характерно, что после обработки растворителями возрастает скорость травления пленок с поверхности, о чем свидетельствует меньшая толщина получаемых мембран по сравнению с контрольным образцом. Это обусловлено тем, что применяемые растворители, вызывая набухание полипропилена, приводят к его пластификации. Повышенная скорость травления поверхностного слоя материала снижает избирательность травления треков, в результате чего происходит формирование конусных пор. Чтобы избежать этого нежелательного явления, необходимо удалять адсорбированный растворитель из матрицы полимера. Растворитель не удаляется полностью при высушивании обработанных пленок при комнатной температуре. Десорбция его происходит лишь при повышении температуры. Поэтому в процесс сенсibilизации следует ввести стадию термообработки.

О влиянии температуры и времени термообработки на процесс десорбции растворителя судили по изменению времени сквозного травления треков, толщины и проницаемости мембран (рис.2–3). Результаты проведенных экспериментов приводят к следующему выводу: термообработку обработанных в растворителе полипропиленовых пленок облученных тяжелыми ионами следует проводить при температуре от 85°C до 105°C в течение 10–15 мин. Поясним выбор данного интервала. Проведение непродолжительной по времени термообработки при температуре меньшей, чем 85°C не приводит к полной десорбции растворителя, что снижает избирательность травления. Термообработка при температуре большей, чем 105°C приводит к коллапсу треков, что проявляется в снижении их скорости травления (рис.2). Следует отметить, что скорость удаления растворителя зависит от величины его относительной летучести. Поэтому использование растворителей малолетучих и трудолетучих нежелательно, поскольку это значительно увеличивает время термообработки.

Проведение термообработки сенсibilизированных в растворителе ПП пленок без предварительной сушки вызывает коллапс треков. Это, по-видимому, связано с тем, что растворитель не удаленный из зоны трека, при быстрой десорбции, происходящей при повышении температуры, вызывает схлопывание стенок трека. В результате образующиеся мембраны либо не имеют сквозных пор, либо сформированные поры имеют значительную конусность (Табл.2). Сказанное позволяет заключить о необходимости введения стадии сушки после обработки в растворителе. Таким образом, повышение избирательности травления треков в полипропилене при сенсibilизации растворителем достигается лишь в том случае, если выполняются три стадии в следующей последовательности: обработка в растворителе, сушка и термообработка. Сушку полимера после обработки растворителем необ-

ходимо проводить в мягких условиях, а именно при температуре не выше 40°C, ибо в противном случае происходит коллапс треков. В дальнейшем все эксперименты по сенсibilизации растворителем включали стадию сушки образцов при комнатной температуре в течение 5–10 мин.

Таблица 2. Влияние введения стадии высушивания образцов ПП-пленок, облученных ионами ксенона (плотность пор 10^7 см^{-2}), после обработки в растворителе на структуру образующихся мембран

Растворитель	Время обработки в растворителе, $t_{\text{ком}}$ (мин)	Время высушивания, $t_{\text{ком}}$ (мин)	Время термообработки, $t=95^\circ\text{C}$ (мин)	Толщина мембраны (мкм)	Газопроницаемость при $\Delta P=0.16 \text{ ат}$ (мл/мин)	Эффективный диаметр пор (мкм)
Контрольный образец				9.6	0	Сквозных пор нет
Гептан	5	Не производилась	10	10.0	0	Сквозных пор нет
Гептан	5	5	10	9.9	42.0	0.34
Уайт-спирит	5	Не производилась	15	9.9	1.2	0.12
Уайт-спирит	5	10	15	9.8	40.0	0.34

Примечание: условия травления образцов одинаковые.

Установленный режим термообработки, применяемый с целью удаления растворителя-сенсibilизатора, совпадает с режимом термосенсibilизации, предложенным в [6]. Возникает вопрос: приводит ли обработка в растворителе к дополнительному эффекту сенсibilизации или на повышение травимости треков сказывается лишь процесс термообработки. Поэтому следующим шагом в исследованиях было сравнение методов сенсibilизации и установление преимуществ одного из них. Для этой цели был проведен дополнительный ряд экспериментов, результаты которых приведены в табл.3. Сопоставляя оба метода, видим, что сенсibilизация растворителем ведет к более значительному повышению избирательности травления треков. Достигнутое значение $V_i/V_r = 600$ и 165 для "Тогафан" T2372 и T2400 соответственно способствует формированию цилиндрических пор, о чем

Таблица 3. Сравнительные данные о влиянии методов сенсбилизации на избирательность травления треков в полипропилене ("Togafan"), облученном ионами ксенона

Марка полипропилена	Метод сенсбилизации	Время травления (мин)	Толщина мембраны (мм)	Эффективный диаметр пор (мм)	Диаметр пор на поверхности мембраны (мм)	Продольная скорость травления V_l (мм/мин)	Радиальная скорость травления V_r (мм/мин)	Избирательность травления V_l/V_r
Т2372, плотность пор 10^7 см^{-2}	Контрольный образец	35	8.8	0.55	0.85	1.45	0.012	120
	Термосенсбилизация (15 мин при $t=95^\circ\text{C}$)	35	8.8	0.65	0.85	3.30	0.012	280
	Сенсбилизация растворителем (бензин, 5 мин при $t_{\text{ком}}$, термообработка 15 мин при $t=95^\circ\text{C}$)	35	9.0	0.75	0.75	6.70	0.010	600
Т2400, плотность пор 10^7 см^{-2}	Контрольный образец	15	8.8	0.70	1.23	1.75	0.040	40
	Термосенсбилизация (15 мин при $t=95^\circ\text{C}$)	15	8.8	0.90	1.25	2.90	0.040	75
	Сенсбилизация растворителем (бензин, 5 мин при $t_{\text{ком}}$, термообработка 15 мин при $t=95^\circ\text{C}$)	15	9.0	1.05	1.10	6.10	0.035	165

Примечание: травление образцов ИП марки Т2372 производилось в растворе серной кислоты с $d=1.303 \text{ г/см}^3$, содержащем 250 г/л хромового ангидрида; травление образцов ИП марки Т2400 производилось в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л

свидетельствует совпадение диаметров пор эффективного и на поверхности мембраны (определение последнего проводилось из данных электронной микроскопии). Повышение избирательности травления треков приводит также к уменьшению разброса диаметров пор по величине, как видно из рис.4, что позволяет получать трековые мембраны с более однородной структурой.

Диаметр пор на поверхности мембраны, сенсбилизированной в растворителе, меньше диаметра пор термосенсбилизированной и контрольной мембран (диаметры двух последних совпадают). Это говорит о том, что значение радиальной скорости травления треков V_r в полипропилене при сенсбилизации растворителем ниже. Более низкая скорость травления полимера V_b наблюдается в случае обработки растворителем. Причем, величина V_b существенно зависит от времени термообработки, что вызывает изменение толщины мембраны (рис.3). Вызвано это увеличением степени кристалличности полипропилена, что может быть объяснено следующим. В [11] показано, что наряду с продуктами радиолитиза из облученного ускоренными ионами ПЭТФ экстрагируются и низкомолекулярные продукты поликонденсации (олигомеры). Последний вывод согласуется с результатами других авторов [14, 15], исследовавших воздействие растворителей на полимеры. Удаление олигомеров, образующих аморфные области в полимерных материалах, и влечет за собой повышение степени кристалличности.

Уменьшение V_r , наблюдаемое в случае сенсбилизации растворителем, также приводит к повышению избирательности травления. Таким образом, повышение избирательности травления треков в полипропилене сенсбилизированном в растворителе, определяемая отношением V_l/V_r , достигается не только увеличением продольной скорости травления V_l , но и уменьшением радиальной скорости травления V_r .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована сенсбилизация треков ионов ксенона в полипропилене путем обработки растворителями, растворяющими продукты радиолитиза в зоне трека. Найден широкий круг органических растворителей, воздействие которых приводит к сенсбилизации треков. Установлено, что последующими необходимыми стадиями процесса являются сушка и термообработка, применяемые с целью удаления адсорбированного растворителя из матрицы полимера, вызывающего его набухание. Для каждой из стадий определены оптимальные режимы обработки.

Способ сенсбилизации растворителем применен для получения полипропиленовых трековых мембран. Показано, что данный метод сенсбилизации приводит к значительному повышению избирательности травления

треков ионов, что позволяет получать микрофильтрационные ППТМ, имеющие цилиндрические поры с диаметром на уровне 0.1–0.2 мкм. Преимущество разработанного способа сенсбилизации заключается также в том, что получаемые мембраны обладают меньшим разбросом диаметров пор по величине, то есть более высокой однородностью.

Авторы благодарят О.Л.Ореловича и И.В.Янину за помощь в эксперименте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент США N 3335278, кл.250-83, опубл. 1963.
2. Флеров Г.Н. Вестник АН СССР, 1984, N 4, с.35.
3. Патент США N 3612871, кл. 250-83, опубл. 1971.
4. Апель П.Ю. и др. Высокочистые вещества, 1990, N 2, с.105.
5. Авторское свидетельство N 1739770 (1989). Апель П.Ю.
6. Апель П.Ю. Приборы и техника эксперимента, 1994, N 6, с.80.
7. Luck H.V. et al. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. 1990, B50, p.395.
8. Апель П.Ю. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Л-д, 1986.
9. Апель П.Ю., Кравец Л.И. и др. Препринт ОИЯИ Р12-84-773, Дубна, 1984.
10. Апель П.Ю., Кравец Л.И. Химия высоких энергий, 1989, т.23, N 4, с. 327.
11. Апель П.Ю., Кравец Л.И. Химия высоких энергий, 1991, т.25, N 2, с.138.
12. Апель П.Ю. Препринт ОИЯИ З16-89-401, Дубна, 1989.
13. Полипропилен. Под ред. Пилиповского В.И., Ярцева И.К. Л-д, "Химия", 1967.
14. Bredereck K., Koch E. et al. Melliand Textilber., 1975, v.56, N 1, p.50.
15. Hudgins W.R. et al. J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp. 1978, v.34, N 1, p.145.

Рукопись поступила в издательский отдел
12 июля 1995 года.