УДК 539.1.074

ЭВОЛЮЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН В ПРОЦЕССЕ ТРАВЛЕНИЯ

Е.Ю. КАНЮКОВ^{1*}, Е.Е. ШУМСКАЯ¹, Д.В. ЯКИМЧУК¹, А.Л. КОЗЛОВСКИЙ^{2,3}, М.А. ИБРАГИМОВА³, М.В. ЗДОРОВЕЦ^{2,3,4}

 ¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь
²Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, Казахстан
³Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
⁴Уральский федеральный университет им. Первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: ka.egor@mail.ru

(Поступила в редакцию 1 декабря 2016 г.)

Проведено комплексное изучение параметров трековых мембран на основе полиэтилентерефталата на различных этапах их формирования. С использованием рентгеноструктурного анализа продемонстрированы изменения структуры полимера при его облучении, УФ-сенсибилизации и травлении. Посредством растровой электронной микроскопии проведен последовательный анализ изменения параметров трековой мембраны в процессе травления, на основании которого показана эволюция морфологии поверхности и размеров пор.

1. Введение

В последние годы большое внимание уделяется методам создания и изучения параметров трековых мембран, интерес к которым обусловлен возможностью использования широкого спектра материалов (полимеры [1, 2] и оксиды [3, 4]) с различной геометрией пор (цилиндры [5], конусы [6, 7], «сигарообразные» [8, 9], «бутылкообразные» [2, 5] и «галстукоподобные» [8] поры). В качестве материала мембран наиболее часто используется полиэтилентерефталат (ПЭТФ), который относится к многотоннажным промышленным полимерам, широко применяемым в электротехнике, пищевой и медицинской промышленности.

Благодаря своим достоинствам интенсивно увеличивается спектр нанообъектов, получаемых с использованием трековых мембран [10, 11], что подтверждается большим количеством работ с подробным исследованием механизмов формирования треков [12–18], образования пор с различной формой [19–21] и геометрией [22–24], а также получения на их основе наноструктур [25–28].

Несмотря на большое количество работ, посвященных механизмам формирования пор, существует проблематика, связанная с получением трековых мембран с заданными характеристиками для конкретных технологических применений. В связи с этим в настоящей работе изучается эволюция структуры ПЭТФ при его облучении, УФ-сенсибилизации и травлении, а также анализируется морфология трековых мембран при изменении диаметров пор в интервале от 30 до 130 нм.

2. Методика эксперимента

В качестве материала шаблонных матриц применялись полимерные пленки на основе ПЭТФ типа Hostaphan® производства фирмы Mitsubishi Polyester Film (Германия) толщиной 12 мкм. Облучение ПЭТФ-пленок производилось на ускорителе DC-60 [29] ионами криптона с энергией 1.75 МэВ/нуклон и флюенсом 10^9 см⁻². Удельные потери энергии *dE/dx* при выбранных режимах облучения составляли 4.51 кэВ/нм.

Облученные пленки для фотоокисления поверхностного слоя полимера подвергались УФ-сенсибилизации (лампа UV-С с длиной волны излучения 253.7 нм) в течение 30 мин с каждой стороны. Двухстороннее химическое травление проводилось в растворе 2.2 М NaOH при температуре 85 ± 0.1 °С при временах травления до 70 с. После травления трековые мембраны промывались в растворе нейтрализации (1%-й раствор уксусной кислоты и деионизированной воды) и дистиллированной воде.

Определение степени кристалличности трековых мембран осуществлялось методом рентгеноструктурного анализа (PCA) на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения Си $K\alpha$ и графитового монохроматора. Дифрактограммы записывались в угловом диапазоне 20 15–150° с шагом 0.02° в течение 5 с в каждой точке.

Поверхность и боковые срезы сформированных в результате химического травления трековых мембран исследовались на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL-7500F. Боковые срезы получались посредством скалывания предварительно замороженных в жидком азоте полимерных пленок. Для уменьшения погрешности, связанной с неточностью измерения латеральных размеров при РЭМ-исследовании, проводилось измерение не менее 70 пор для каждого образца.

3. Результаты и обсуждение

Определение степени кристалличности ПЭТФ-пленок на различных этапах формирования трековых мембран контролировалось при помощи PCA (рис.1). На дифрактограмме наблюдаются два основных пика: широкий пик в области от 15 до 35°, который характеризуется высокой интенсивностью, и малый пик в области 54°. Изменение интенсивности малого пика (вставка на рис.1) отражает эволюцию структуры ПЭТФ при различных внешних воздействиях: после облучения ионами криптона интенсивность пика уменьшается, что свидетельствует об увеличении степени беспорядка в структуре полимера. Вытравливание трека хоть и приводит к удалению высокодефектной сердцевины трека, однако увеличения интенсивности пика не происходит из-за образования оборванных связей на стенках пор.



Рис.1. Дифрактограмма ПЭТФ-пленки. На вставке показаны спектры пленки до облучения (1), после облучения ионами криптона (2), УФ-сенсибилизации (3) и травления (4).

Изучение морфологии трековых мембран после вытравливания пор проводилось посредством РЭМ. Характерные изображения поверхности и сколов приведены на рис.2. Скан поверхности образца (рис.2а) свидетельствует, что поры стохастически распределены по поверхности и пористость соответствует флюенсу облучения. Анализ боковых сколов (рис.2b) свидетельствует, что поры имеют цилиндрическую форму с аспектным соотношением ~100 и незначительным изменением диаметра вдоль их длины. Детальный анализ верхней (рис.2с) и нижней (рис.2d) поверхностей пленки показывает, что различие в диаметрах пор, находящихся на разных сторонах трековой мембраны, не превышает 5–7%.

Изучение эволюции формы и размеров пор при различных временах травления (рис.3а) показало, что при малых временах травления (20 с) в полимерной пленке проявляются небольшие поры с диаметрами ~20 нм, находящиеся на значительном расстоянии друг от друга. При этом полость внутри полимерной матрицы даже при таких малых временах травления имеет цилиндрическую форму. С течением времени происходит увеличение диаметров пор с уменьшением среднего расстояния между ними и форма пор все также остается цилиндрической.



Рис.2. РЭМ-изображения верхней (a, c) и нижней поверхностей (d) ПЭТФ-шаблона, а также его поперечного сечения (b).

Преобразование облученных областей (латентных треков) в ПЭТФпленках под действием травящего агента происходит по следующей схеме. При помещении образца в водный раствор щелочи происходит быстрое двухстороннее травление ориентированной под углом 90° к поверхности сердцевины трека (диаметр ~10 нм) и его ореола (диаметр ~100 нм) со скоростью $V_{\rm T}$ и медленное, послойное травление поверхностей пленки со скоростью $V_{\rm B}$ [2], [18]. Травящий раствор диффундирует в образовавшуюся пору, откуда в реакционный сосуд поступают продукты реакции, перемешиваясь с исходным травящим раствором. При продолжении процесса травления эволюция формы пор с вытравленными треками определяется главным образом скоростью травления неповрежденного полимера $V_{\rm B}$.

Определение диаметров пор на внешней и внутренней стороне трековой мембраны (рис.3b) и среднего расстояния между ними < a > при различных временах травления (рис.3c) проводилось на основании анализа РЭМ-изображений

с помощью программного пакета Image J по методике, описанной в работе [30]. Изучение размеров пор на разных этапах травления свидетельствует о том, что характер временной зависимости диаметров близок к линейному (рис.3b), причем различие величин диаметров на поверхности и изнаночной стороне не превышает 10 нм. Среднее расстояние между порами монотонно уменьшается с увеличением времени травления и при временах порядка 70 с отдельные поры начинают перекрываться. Последующее травление приводит к увеличению частоты событий, при которых разделяющие соседние поры стенки протравливаются насквозь, образуя парные и многократные пересечения. Учитывая, что взаимное пересечение пор существенно сказывается на прочности мембран, химическая обработка ПЭТФ-мембран при временах более 70 с не проводилась.



Рис.3. РЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения ПЭТФпленки при различных временах травления. Шкала одинакова для каждой строки (а). Зависимости изменения диаметра пор (b) и среднего расстояния между ними (c) от времени травления.

Приведенная на рис.3с зависимость хорошо описывается формулой [31]

$$< a >= 1/(2\sqrt{f}),$$

где f – количество пор на см². Простая зависимость значения < a >, которая легко определяется на основании диаметра пор и флюенса облучения, позволяет до травления подбирать параметры образца таким образом, чтобы получать матрицы с минимальным количеством пересекающихся пор.

4. Заключение

Проведено комплексное изучение процесса формирования трековых мембран на основе ПЭТФ. С использованием метода РСА продемонстрирована эволюция структуры полимера на различных этапах формирования трековых мембран: при облучении, УФ-сенсибилизации и травлении. На основании РЭМисследований поверхности и боковых срезов трековых мембран продемонстрирована динамика изменения морфологии поверхности и размеров пор при различных временах травления. Показано, что даже при малых диаметрах пор (малых временах травления) поры имеют цилиндрическую форму. Увеличение времени травления приводит к росту диаметров пор с одновременным уменьшением среднего расстояния между ними, при этом форма пор остается цилиндрической. Диаметр пор 110 нм является критическим при плотности 10^9 см⁻², так как увеличение размеров приводит к взаимному перекрытию большого количества пор, что оказывает влияние на механическую прочность трековой мембраны.

Результаты исследований трековых мембран свидетельствуют о том, что благодаря уникальной возможности управления параметрами пористых шаблонов, высокой степени контроля за процессом травления, узкому распределению характеристик отдельных пор и возможности производства шаблонов с относительно низкой себестоимостью и высоким качеством, трековые мембраны на основе ПЭТФ являются исключительным материалом для различного рода приложений. Так, например, ПЭТФ находит применение в качестве пористых матриц при шаблонном синтезе различного рода наноструктур, фильтров тонкой очистки газов и жидкостей, в процессах микрофильтрации для отделения вирусов, фракционирования коллоидных растворов, в процедуре гемофильтрации и плазмафереза.

ЛИТЕРАТУРА

- R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker. Nuclear Tracks in Solids. Berkeley, California University Press, 1975.
- 2. **D. Fink.** Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers: Fundamentals and Applications. V. 1. Berlin–Heidelberg, Springer, 2004.
- A. Dallanora, T.L. Marcondes, G.G. Bermudez, P.F.P. Fichtner, C. Trautmann, M. Toulemonde, R.M. Papaleeo. J. Appl. Phys., 104, 24307 (2008).

- E.Y. Kaniukov, J. Ustarroz, D.V. Yakimchuk, M. Petrova, H. Terryn, V. Sivakov A.V. Petrov. Nanotechnology, 27, 115305 (2016).
- 5. В.Ф. Реутов, С.Н. Дмитриев. Рос. хим. журнал, 46, 74 (2002).
- 6. D. Fink, A.V. Petrov, K.Hoppe, W.R. Fahrner, R.M. Papaleo, A.S. Berdinsky, A. Chandra, A. Chemseddine, A. Zrineh, A. Biswas, F. Faupel, L.T. Chadderton. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms, 218, 355 (2004).
- 7. I. Enculescu, M. Sima, M. Enculescu, E. Matei, M.E.T. Molares, T. Cornelius. Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun., 2, 133 (2008).
- P.Y. Apel, I.V. Blonskaya, S.N. Dmitriev, O.L. Orelovitch, A. Presz, B.A. Sartowska. Nanotechnology, 18, 305302 (2007).
- B. Bercu, I. Enculescu, R. Spohr. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms, 225, 497 (2004).
- 10. I.M. Yamazaki, R. Paterson, L.P. Geraldo. J. Memb. Sci., 118, 239 (1996).
- 11. P.Y. Apel, S.N. Dmitriev. Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol., 2, 13002 (2011).
- 12. P. Apel, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis. Radiat. Meas., 31, 51 (1999).
- P. Apel, A. Schulz, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms, 146, 468 (1998).
- P.Y. Apel, I.V Blonskaya, V.R. Oganessian, O.L. Orelovitch, C. Trautmann. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms, 185, 216 (2001).
- A.I. Vilensky, D.L. Zagorski, P.Y. Apel, N.V. Pervov, B.V. Mchedlishvili, V.N. Popok, N.N. Mel'nik. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms, 218, 294 (2004).
- Z. Zhu, Y. Maekawa, Q. Liu, M. Yoshida. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms, 236, 61 (2005).
- D. Mo, J.D. Liu, J.L. Duan, H.J. Yao, H. Latif, D.L. Cao, Y.H. Chen, S.X. Zhang, P.F. Zhai, J. Liu. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms, 333 (2014).
- 18. P. Apel. Radiat. Meas., 34, 559 (2001).
- P.Y. Apel, I. Blonskaya, A.Y. Didyk, S. Dmitriev, O. Orelovitch, D. Root, L. Samoilova, V. Vutsadakis. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms, 179, 55 (2001).
- G.N. Flerov, P.Y. Apel, A.Y. Didyk, V.I. Kuznetsov, R.T. Oganesyan. Sov. At. Energy, 67, 763 (1989).
- P.Y. Apel, I.V. Blonskaya, O.L. Orelovitch, D. Root, V. Vutsadakis, S.N. Dmitriev. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms, 209, 329 (2003).
- 22. P.B. Price. Radiat. Meas., 40, 146 (2005).
- V.R. Oganessian, V.V. Trofimov, J. Vetter, M. Danziger, B. Dorschel, D. Hermsdorf. Radiat. Meas., 37, 609 (2003).
- P.Y. Apel, Y. Korchev, Z. Siwy, R. Spohr, M. Yoshida. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms, 184, 337 (2001).
- A. Kozlovskiy, A. Zhanbotin, M. Zdorovets, I. Manakova, A. Ozernoy, T. Kiseleva, K. Kadyrzhanov, V. Rusakov, E. Kanyukov. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms, 381, 103 (2016).

- 26. E. Kaniukov, A. Kozlovsky, D. Shlimas, D. Yakimchuk, M. Zdorovets, K. Kadyrzhanov. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 110, 12013 (2016).
- 27. A. Kozlovskiy, T. Meirimova, A. Mashentseva, M. Zdorovets, E. Kanyukov, D. Yakimchuk, A. Petrov, K. Kadyrzhanov. Chem. Bull. Kazakh Nat. Univ., № 3, 72 (2015).
- 28. A. Kozlovskiy, M. Zdorovets, E. Kanukov, E. Shumskaya, K. Kadyrzhanov, V. Rusakov. Chem. Bull. Kazakh Natl. Univ., № 2, 4 (2016).
- 29. M. Zdorovets, I. Ivanov, M. Koloberdin, S. Kozin, V. Alexandrenko, E. Sambaev, A. Kurakhmedov, A. Ryskulov, N. Physics. Proc. RuPAC 2014, 2014, pp. 287–289.
- 30. M. Haeri, M. Haeri. J. Open Res. Softw., 3, 2 (2015).
- 31. P.J. Clark, F.C. Evans. Ecology, 35, 445 (1954).

THE EVOLUTION OF THE POLYETHYLENETEREPHTHALATE TRACK MEMBRANES PARAMETERS AT THE ETCHING PROCESS

E.Yu. KANIUKOV, E.E. SHUMSKAYA, D.V. YAKIMCHUK, A.L. KOZLOVSKY, M.A. IBRAGIMOVA, M.V. ZDOROVETS

A comprehensive study of the polyethylene terephthalate track membranes parameters at different formation stages have been carried out. Using X-ray diffraction analysis changes in structure of the polymer after irradiation, UV-sensitization and etching were demonstrated. Analysis of changes of the track membrane parameters at the etching process using scanning electron microscopy data was carried out. It is shown the evolution of shapes and pore sizes.