

P18-2015-66

Л. Г. Молоканова *, О. Л. Орелович, С. Н. Чукова

**ПОДГОТОВКА СКОЛОВ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН
ИЗ ПОЛИЭТИЛЕННАФТАЛАТА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
НА ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ**

Направлено в журнал «Приборы и техника эксперимента»

* E-mail: molokan@nr.jinr.ru

Молоканова Л. Г., Орелович О. Л., Чукова С. Н.

P18-2015-66

Подготовка сколов трековых мембран из полиэтиленнафталата для изучения на электронном микроскопе

Исследована возможность получения сколов образцов трековых мембран из полиэтиленнафталата (ПЭНФ) для электронного микроскопа, позволяющих рассмотреть структуру канала поры на всем протяжении от одной поверхности до другой. Из-за высокой радиационной и термической стойкости полиэтиленнафталатных пленок методы термической, ультрафиолетовой и радиационной обработки, применяемые для охрупчивания таких полимеров, как полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поликарбонат (ПК) и полипропилен (ПП), неприемлемы для ПЭНФ. Получить хрупкую пленку, ломающуюся с образованием ровного скола, позволило выдерживание образцов в парах концентрированной азотной кислоты в течение 1,5 мес.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2015

Molokanova L. G., Orelovich O. L., Chukova S. N.

P18-2015-66

Preparation of Cleavages of Polyethylene Naphthalate Track Membranes for Investigations Using Scanning Electron Microscope

The possibility of preparing cleavages of polyethylene naphthalate (PEN) track membrane samples has been investigated for exploring the pore channel structure along one surface to another using scanning electron microscope. On account of high radiation and thermal resistance of polyethylene naphthalate films, thermal, ultraviolet, and radiation treatment methods used for embrittlement of such polymers as polyethylene terephthalate (PET), polycarbonate (PC), and polypropylene (PP) are not suitable for PEN. It has been found that only exposing samples to concentrated nitric acid fumes for 1.5 months allows embrittlement of the PEN film so that it can be broken in such a way as to obtain even-shaped cleavages.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2015

Как известно, в последнее время появились трековые мембраны (ТМ), профиль пор которых целенаправленно изменяется при производстве, что позволяет улучшить их эксплуатационные характеристики, такие как производительность и селективность [1]. Судить о форме пор на всем протяжении от одной поверхности мембраны до другой можно по косвенным измерениям и расчетам отношения газодинамического диаметра и диаметра пор на поверхности мембраны. Однако прямым подтверждением изменения профиля пор в толщине трековой мембраны служит электронно-микроскопический снимок скола пленки.

Для пленок из полиэтиленафталата (ПЭНФ) получить скол, не искаженный пластическими деформациями и точно отражающий первоначальную внутреннюю структуру пор, очень сложно. В работе [2] описываются методы воздействия на пленочные ТМ из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), поликарбоната (ПК), полипропилена (ПП), полиимида и фторопласта, позволяющие получать хрупкие образцы, способные ломаться с образованием ровного скола. Для этого их облучали гамма-лучами и ультрафиолетовым излучением, после чего они становились хрупкими и позволяли изготавливать сколы без следов эластических деформаций, по которым можно судить о структуре мембраны. При подготовке сколов мембран из полиэтилентерефталата также использовался метод «охрупчивания» в жидком азоте [3]. Однако этот метод не давал положительных результатов. Для пленок ПЭНФ этот метод тоже оказался непригоден из-за повышенной стойкости этого материала к низким температурам.

В данной работе мы, применяя химические и радиационные методы, попытались получить сколы образцов мембраны на основе ПЭНФ, пригодные для изучения в растровом электронном микроскопе.

Ультрафиолетовое облучение в течение 3 сут хорошо подходит для обработки ТМ из полиэтилентерефталата, поликарбоната и других пленочных образцов. За это время с ними происходит фотодеструкция, образцы легко разрушаются при прикосновении пинцетом. Однако ТМ из ПЭНФ оказались более устойчивыми к фотодеструкции. Даже 7 сут двустороннего облучения лампой ЛЭ-30, максимум спектра испускания которой находится в области 310–320 нм, а удельная мощность потока квантов составляла 2,5–3,5 Вт/см²,

хотя и вызвали пожелтение образца пленки толщиной 12 мкм, но не привели к достаточному охрупчиванию. Поверхность образца после длительной УФ-обработки сильно деформировалась, рельеф сгладился, а диаметры входных отверстий пор увеличились, но внутри пленка почти не разрушалась (рис. 1), поскольку коротковолновое УФ-излучение с $\lambda < 380$ нм

поглощается в тонком поверхностном слое ПЭНФ и практически не проникает в глубь материала [4].

Ясно, что этот процесс не подходит для получения сколов для ТМ из ПЭНФ.

В литературе описано влияние гамма-облучения на материал трековых мембран. Так, в работе [2] образцы ТМ облучали на воздухе гамма-квантами от источника ^{137}Cs (мощность дозы около 0,5 Гр/с). Образцы ПЭТФ и ПК ТМ при поглощенной дозе 2–5 МГр охрупчивались настолько, что ломались с получением ровного скола даже при комнатной температуре, а для ПП ТМ в соответствии с его значительно меньшей устойчивостью к радиационно-

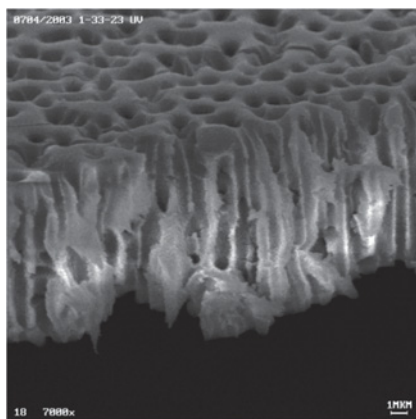


Рис. 1. Фотография скола мембраны из ПЭНФ, полученного после ультрафиолетового облучения лампой ЛЭ-30 в течение 7 сут

окислительной деструкции требуемая доза была существенно ниже — 50 кГр. Для ТМ из ПЭНФ в литературе нет конкретных данных по их радиационной устойчивости, однако отмечается высокая радиационная стойкость ПЭНФ по сравнению с другими пленочными материалами. В работе [5] при сравнительном исследовании радиационной стойкости пленок из ПЭТФ, ПЭНФ и полибутилентерефталата было подтверждено, что даже при высоких дозах гамма-облучения — до 4 МГр — ПЭНФ, в отличие от других полиэфиров, сохраняет неизменными свои свойства, в том числе молекулярный вес, демонстрируя высокую радиационную способность этого полиэфира. Это объясняется тем, что нафталиновые группы, входящие в состав полимера, имеют более высокий защитный эффект против разрыва полимерных цепей при гамма-облучении. В работе [6] показано, что ТМ, сделанные из пленки ПЭНФ, являются более стойкими против электронного облучения, чем сделанные из пленки ПЭТФ с подобной толщиной и параметрами мембраны (диаметр и плотность пор). В работе японских авторов [7] радиационная устойчивость ПЭНФ была оценена в 12 МГр при гамма-облучении в бескислородной среде и 4,5 МГр при облучении в окислительной среде. Для сравнения, радиационная устойчивость ПЭТФ гораздо ниже — 2 и 1,4 МГр соответственно.

Мы попытались охрупчить пленку ПЭНФ воздействием на нее больших доз ускоренных протонов, которые обладают значительно большим значением линейной передачи энергии, чем гамма-лучи, т.е. приводят к более сильным радиационным повреждениям при той же поглощенной дозе [8]. Образцы ТМ из ПЭНФ облучали мощным пучком высокоэнергетических протонов ($2 \cdot 10^6$ Гр/ч) с энергией 660 МэВ на фазотроне ЛЯП ОИЯИ. Однако даже после набора дозы 10 МГр пленка не охрупчилась настолько существенно, чтобы сломаться с получением ровного скола. Облученная пленка по-прежнему слоилась, и на сколе были видны ступеньки (рис.2), которые, правда, все-таки позволяют рассмотреть внутреннее строение трековой мембраны.

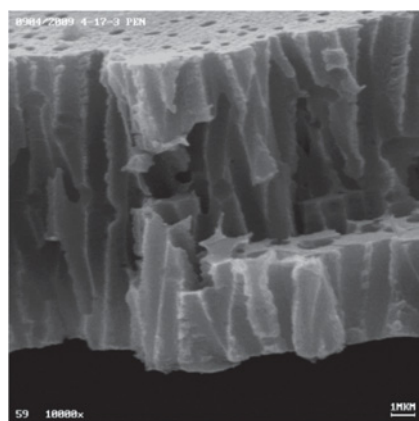


Рис. 2. Фотография скола мембраны из ПЭНФ, полученного после облучения высокоэнергетическими протонами с дозой 10^7 Гр

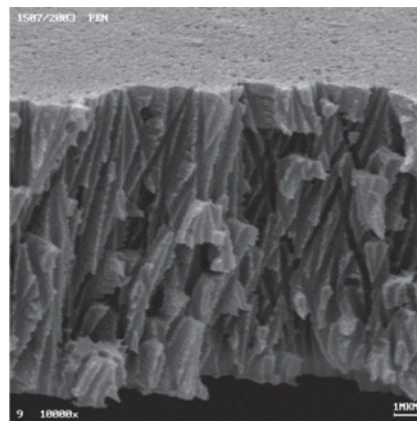


Рис. 3. Фотография скола мембраны из ПЭНФ, полученного после обработки в парах азотной кислоты

Можно предположить, что ПЭНФ будет деструктироваться кислотами или щелочами. Поскольку исследуемый образец не должен менять своих геометрических характеристик, его не опускали в раствор, а помещали под действие паров легколетучих кислот или аммиака при комнатной температуре. Периодически образцы вынимались для проверки их состояния. В результате такой выдержки оказалось, что пары 25 %-го аммиака за 46 сут не оказали практически никакого воздействия на образец ТМ из ПЭНФ. Таким образом, этот реактив не подходит для охрупчивания ПЭНФ. Образец, выдерживаемый в парах «дымящей» азотной кислоты, через 2 недели начал желтеть. Через 46 сут выдержки образец хорошо охрупчивался и был пригоден для изготовления качественных сколов. Микрофотография такого скола, полученная

на растровом электронном микроскопе JSM-840 в режиме вторичных электронов, приведена на рис.3. Образцы перед просмотром покрывали слоем золота толщиной 20–30 нм при помощи ионного распылителя JFS-1100 в стандартном режиме (1200 В, 10 мА, 2–3 мин). Этот способ можно предложить для предварительной подготовки образцов, для которых необходимо электронно-микроскопическое исследование внутренней структуры, однако его недостатком является очень большая продолжительность процесса.

Вывод. Исследована возможность получения сколов образцов ТМ из ПЭНФ, позволяющих рассмотреть структуру канала поры на всем протяжении от одной поверхности до другой. Установлено, что фотодеструкция ультрафиолетовыми лучами не подходит для получения сколов для ТМ из ПЭНФ. Облучение мощным пучком высокоэнергетических протонов с дозой 10 МГр не приводит к существенному охрупчиванию образцов, что свидетельствует о высокой радиационной стойкости полиэтиленафталятных пленок. Получить хрупкую пленку, ломающуюся с образованием ровного скола, позволило только выдерживание образцов в парах азотной кислоты в течение 1,5 мес.

Авторы выражают благодарность А. Г. Молоканову за организацию протонного облучения образцов и П. Ю. Апелю за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Молоканова Л. Г., Нечаев А. Н., Апель П. Ю. // Колл. журнал. 2014. Т. 76, № 2. С. 189.
2. Орелович О. Л., Апель П. Ю. // ПТЭ. 2001. № 1. С. 133.
3. Orelovich O. L. et al. // J. Microscopy. 2010. V. 237. P. 404.
4. Митрофанов А. В. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76, вып. 9. С. 121.
5. Aliev R., Navarro-González R., Medina R. A Comparative Radiation Degradation of Some Aromatic Polyesters // Polymer Bulletin. 2006. V. 57. P. 499; DOI 10.1007/s00289-006-0571-x.
6. Buczkowski M. et al. Radiation Resistance of Tracketched Membranes // Radiation Measurements. 2001. V. 34. P. 597.
7. Saito T. et al. Gamma-Ray Irradiation Effects of Poly(ethylene-2,6-naphthalate) and Poly(ethylene-terephthalate). JAERI-B, 1989-096.
8. Барсуков О. Е., Барсуков К. А. Радиационная экология. М.: Научный мир, 2003. С. 7.

Получено 24 июля 2015 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 14.09.2015.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,5. Уч.-изд. л. 0,61. Тираж 225 экз. Заказ № 58630.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/