

УДК 541(64+127):532.77

**МАКРОКИНЕТИКА ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ,  
ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ОБЛУЧЕННЫХ ЛАВСАНОВЫХ  
ПЛЕНОК В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ**

*Рудакова Т. Е., Кулева С. С., Самойлова Л. И.*

Исследована макрокинетика деструкции олигомерных и полимерных молекул в зоне треков, образующихся при облучении лавсановых пленок. Получено соотношение, позволяющее рассчитать изменение массы полимера от времени, температуры и термодинамических параметров среды.

В последние годы для концентрирования стерилизации и сепарации химических и биологических сред находят применение «ядерные» фильтры.

Процесс получения ядерных фильтров на основе ПЭТФ-пленки включает три стадии [1].

1. Облучение пленки тяжелыми ионами, в зоне прохождения которых образуются локальные области деструктированного полимера (треки).

2. Экспозиция облученной пленки в ультрафиолетовом свете для более глубокой деструкции олигомерных и полимерных молекул в зоне трека.

3. Химическая обработка облученной пленки, которая включает реакции деструкции олигомерных и полимерных молекул в зоне трека, а также неразрушенного полимера вне его зоны и десорбцию продуктов распада в окружающую среду.

Настоящая работа посвящена исследованию последней стадии получения ядерных фильтров.

В работе использовали пленку ПЭТФ производства Дорогомиловского химкомбината толщиной  $l=10\pm1 \text{ мкм}$ , которую облучали ускоренными ионами ксенона ( $E=130 \text{ мэВ}$ ) на ускорителе У-300 ЛЯР ОИЯИ; количество треков на  $1 \text{ см}^2 N_0=3\cdot10^6$  и  $1\cdot10^8$ . Диаметр пор определяли по методике, описанной в работе [2].

Определение массы выделяющегося продукта деструкции (соли терефталевой кислоты) проводили следующим образом. Пленку площадью  $15 \text{ см}^2$  помещали в раствор щелочи объемом  $40 \text{ см}^3$ . Раствор терmostatировали и непрерывно перемешивали. Через определенные промежутки времени отбирали пробы, которые анализировали спектрофотометрически на приборе Hitachi-304 при длине волн  $\lambda=240 \text{ нм}$  (максимум поглощения соли терефталевой кислоты). Массу выделившегося продукта определяли по формуле

$$m=DVN/\varepsilon, \quad (1)$$

где  $N$  – число разбавлений,  $D$  – оптическая плотность раствора,  $V$  – объем раствора,  $\varepsilon$  – коэффициент поглощения.

Из рассмотрения кинетических данных видно, что накопление продуктов распада из пленки, предварительно облученной ионами ксенона и ультрафиолетовым светом, происходит быстрее, чем из необлученной пленки (рис. 1). Отсюда можно заключить, что основная потеря массы пленки происходит в результате деструкции полимера в зоне и с боковой поверхности треков и десорбции растворимых продуктов распада в окружающую среду.

В общем случае потеря массы полимера происходит в результате реакции деструкции на поверхности полимерной пленки, приводящей к уменьшению ее толщины ( $w_1$ ), в зоне трека ( $w_2$ ) и на боковой поверхности трека, приводящей к увеличению диаметра пор ( $w_3$ ).

Рассмотрим указанные реакции деструкции в отдельности.

**Реакция деструкции на поверхности полимерной пленки.** Эта реакция была подробно изучена в нашей предыдущей работе [3]. Она происходит в тонком поверхностном слое, приближающемся к монослою. Распад сложноэфирной связи происходит по механизму, согласно которому идет быстрое обратимое присоединение иона гидроксила к карбонильному углероду с последующей медленной атакой молекулой воды ионизированной формы. В условиях, когда продукты реакции растворяются и ионизация сложноэфирной связи происходит в незначительной степени

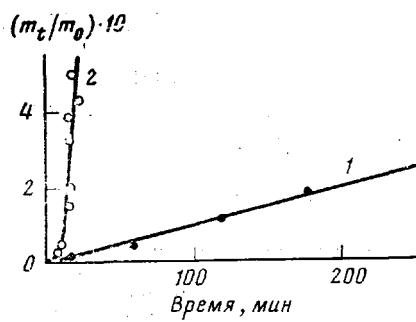


Рис. 1. Зависимость накопления продуктов распада из исходной (1) и предварительно облученной ионами ксенона пленки (2)

$a_{\text{H}_2\text{O}}$  — активности ионов гидроксила и молекул воды у поверхности пленки соответственно,  $K_p$  — константа равновесия образования комплекса между сложноэфирной связью и ионом гидроксила,  $S_n$  — площадь поверхности пленки. Степень превращения  $\alpha$  может быть выражена либо через количество сложноэфирных связей, либо через массу продуктов деструкции

$$\alpha = n/n_\infty = m/m_0, \quad (3)$$

где  $n_\infty = \frac{m_0 A}{M} \left( 1 - \frac{1}{\bar{P}_n - 1} \right) \approx \frac{m_0 A}{M}$ ,  $m_0$  — начальная масса полимерной пленки,  $A$  — число Авогадро,  $M$  — масса молекулярного звена,  $\bar{P}_n$  — среднечисленная степень полимеризации.

Дифференцируя соотношение (3) и подставляя результат в выражение (2), получаем

$$m = \frac{k_1}{K_p} \frac{M}{A z} c_m b_0 a_{\text{H}_2\text{O}} t S_n, \quad (4)$$

где  $z$  — константа, зависящая от типа распада макромолекулы ПЭТФ на поверхности пленки и от растворимости продуктов деструкции в окружающей среде.

**Реакция деструкции в зоне треков.** В зоне треков в результате действия ядерного и УФ-облучения находятся различные продукты деструкции, которые в настоящее время практически не охарактеризованы. Можно предположить, что дальнейшая деструкция этих продуктов под действием ионов гидроксила будет проходить в реакционной зоне, размеры которой зависят от соотношения скоростей диффузии ионов гидроксила и деструкции сложноэфирных связей.

Специально поставленные эксперименты показали, что треки практически непроницаемы для солей  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ . Можно ожидать, что концентрация ионов гидроксила в зоне треков будет чрезвычайно мала и последние также не будут проницаемы по отношению к ионам гидроксила.

Таким образом, деструкция в основном будет происходить с торцевой поверхности треков.

Ранее в работе [3] было показано, что деструкция олигомеров ПЭТФ с  $\bar{P}_n=3-5$  до мономеров проходит на несколько порядков быстрее, чем деструкция полимеров. Скорость травления в зоне треков отличается на несколько порядков от скорости травления пластика [1]. Однако не исключено, что диффузия продуктов деструкции из зоны треков будет лимитировать скорость убыли массы полимера. К сожалению, масса полимера в зоне треков составляет очень небольшую часть от всей массы полимерной пленки ( $10^{-4}$  для  $N_0=10^8 \text{ см}^{-2}$ ), и при одновременном протекании реакций деструкции на поверхности пленки и на боковой поверхности треков ис-

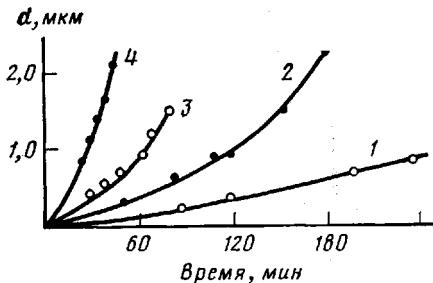


Рис. 2. Зависимости изменения диаметра пор от времени в 3% NaOH при  $40$  (1),  $50$  (2),  $60$  (3) и  $70^\circ$  (4)

следовать кинетику данной реакции практически не представляется возможным.

**Реакция деструкции на боковой поверхности треков.** Скорость этого процесса может быть определена по уравнению

$$w_3 = \frac{dn}{dt} = \frac{k_3}{K_p} c_m b_0 a_{H_2O} S_{бок} \quad (5)$$

Выразим через  $n$  массу продуктов деструкции аналогично уравнению (3)

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k_3}{K_p} \frac{M}{Az} c_m b_0 a_{H_2O} S_{бок} \quad (6)$$

Подставляя в выражение (6)  $m_{тр} = \pi r^2 l \rho$  и  $S_{бок} = 2\pi r l$ , получаем уравнение для скорости изменения радиуса трека

$$\frac{dr}{dt} = \frac{k_3}{K_p} \frac{M}{Az} c_m b_0 a_{H_2O} \frac{1}{\rho} \quad (7)$$

При интегрировании уравнения (7) получаем выражение для изменения радиуса трека от времени и термодинамических параметров среды

$$r = r_0 + \frac{k_3}{K_p} \frac{M}{Az} c_m b_0 a_{H_2O} \frac{1}{\rho}, \quad (8)$$

где  $r_0$  — начальный радиус трека.

Из выражения (8) можно получить уравнение для изменения массы продуктов, образующихся при деструкции на боковой поверхности треков

$$m^{1/2} = \frac{k_3}{K_p} \frac{c_m b_0 a_{H_2O} M t (N_0 S_{\pi})^{1/2} (\pi l)^{1/2}}{Az \rho^{1/2}}, \quad (9)$$

где  $N_0 S_{\pi}$  — полное число треков на образце.

Из уравнений (4) и (9) получаем общее выражение для накопления массы продуктов деструкции от времени и термодинамических параметров среды

$$m = \frac{k_1}{K_p} \frac{M}{Az} c_m b_0 a_{H_2O} t S_{\pi} + \left[ \frac{k_3}{K_p} \frac{c_m b_0 a_{H_2O} M t}{Az} \right]^2 \frac{N_0 S_{\pi} \pi l}{\rho} \quad (10)$$

На рис. 2 приведены типичные экспериментальные данные изменения диаметра пор от времени в 3% водном растворе NaOH при разных температурах. Зависимости имеют нелинейный характер, и, видимо, обусловлены слиянием отверстий при больших временах обработки, как это видно из микрофотографий, полученных под растровым микроскопом (рис. 3).

Эффективные константы скорости  $k_{\text{эфф}} = \frac{k_3 M}{K_p A z} c_m b_0 a_{\text{H}_2\text{O}} \frac{1}{\rho}$  были рассчитаны из начальных отрезков кривых; их значения приведены в табл. 1.

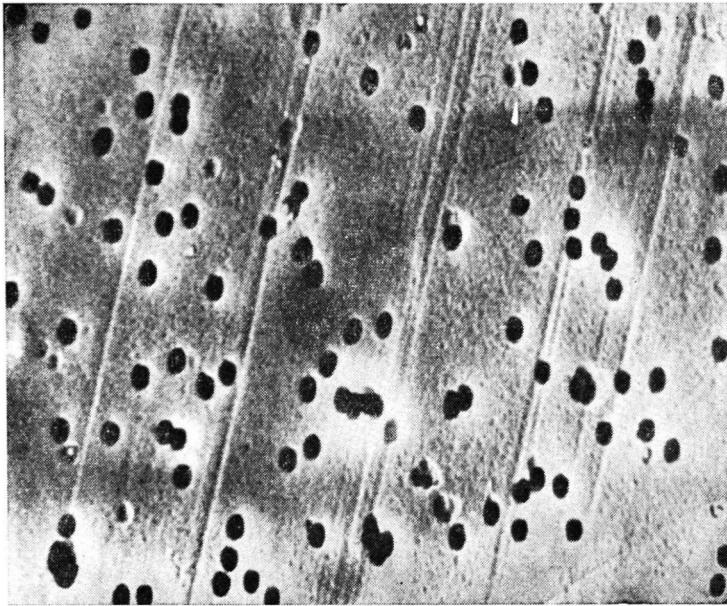


Рис. 3. Микрофотография ядерного фильтра, полученного с помощью растрового микроскопа «Филипс»

Полученные данные удовлетворительно описываются уравнением Арениуса. Значение энергии активации составляет  $17 \pm 1$  ккал/моль и не зависит от концентрации щелочи. При сопоставлении  $k_{\text{эфф}}$  при  $25^\circ \text{C}$  с  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $b_0$  было определено значение

$$\frac{k_3}{K_p} M c_m / A z \rho = (2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ мкм/мин}$$

Таким образом, начальное изменение  $r$  от времени, температуры и термодинамических параметров среды может быть представлено соотношением

$$r = r_0 + 3,5 \cdot 10^8 \exp \left( -\frac{17000}{RT} \right) a_{\text{H}_2\text{O}} b_0 t \quad (11)$$

На рис. 4 приведены типичные кинетические кривые накопления продукта деструкции (соли терефталевой кислоты) в 5%-ном водном растворе KOH при различных температурах. Экспериментальные данные после некоторого начального отрезка времени могут быть удовлетворительно обработаны в координатах рис. 5, а, что свидетельствует о доминирующей роли реакции деструкции на боковой поверхности треков. Значения

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_3}{K_p} \cdot \frac{M c_m}{A z} b_0 a_{\text{H}_2\text{O}} \left( \frac{N_0 S_u \pi l}{\rho} \right)^{1/2}$$

приведены в табл. 2.

Таблица 1

Константы скорости увеличения диаметра пор в ПЭТФ-пленке, облученной ионами ксенона, при обработке в водных растворах NaOH различной концентрации и температуры

$T, ^\circ\text{C}$	Концентрация NaOH, вес. %	$k_3 \text{ эф}, \text{мкм/мин}$	$T, ^\circ\text{C}$	Концентрация NaOH, вес. %	$k_3 \text{ эф}, \text{мкм/мин}$
25	3,8	$3,5 \cdot 10^{-5}$	25	19,7	$2 \cdot 10^{-3}$
		$1,58 \cdot 10^{-4}$			$8 \cdot 10^{-3}$
		$3,9 \cdot 10^{-4}$			$2,2 \cdot 10^{-2}$
		$1 \cdot 10^{-3}$			$2,6 \cdot 10^{-2}$
		$2 \cdot 10^{-3}$			$4 \cdot 10^{-1}$
40	10,7	$6,9 \cdot 10^{-4}$	25	25,1	$4 \cdot 10^{-3}$
		$3,6 \cdot 10^{-3}$			$1,8 \cdot 10^{-2}$
		$7,2 \cdot 10^{-3}$			$5,2 \cdot 10^{-2}$
		$1,5 \cdot 10^{-2}$			$1 \cdot 10^{-1}$
		$3,5 \cdot 10^{-2}$			
50					
60					
70					

Таблица 2

Константы скорости накопления продуктов деструкции ПЭТФ-пленки, облученной ионами ксенона, при обработке в водных растворах KOH различной концентрации и температуры

$T, ^\circ\text{C}$	Концентрация KOH, вес. %	$k_3 \text{ эф}, \text{г/см}^2 \cdot \text{мин}$	$T, ^\circ\text{C}$	Концентрация KOH, вес. %	$k_3 \text{ эф}, \text{г/см}^2 \cdot \text{мин}$
25	5	$3,3 \cdot 10^{-8}$	25	20	$5 \cdot 10^{-7}$
		$1,59 \cdot 10^{-7}$			$8,3 \cdot 10^{-7}$
		$1,32 \cdot 10^{-6}$			$2 \cdot 10^{-6}$
		$5,0 \cdot 10^{-6}$			$5 \cdot 10^{-6}$
50	10	$1,26 \cdot 10^{-7}$	25	30	$9,1 \cdot 10^{-7}$
		$1,29 \cdot 10^{-6}$			$1,4 \cdot 10^{-6}$
		$5,0 \cdot 10^{-6}$			$3,16 \cdot 10^{-6}$
		$2,5 \cdot 10^{-5}$			$8,9 \cdot 10^{-6}$
70					
90					

Энергия активации практически не зависит ни от концентрации, ни от природы щелочи и составляет  $16,5 \pm 0,5$  ккал/моль. Значение  $\frac{k_3}{K_p} \frac{M c_m}{A z}$  было рассчитано графически (рис. 5, б) и равно  $(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-8} \text{ г/см}^2 \cdot \text{мин}$ .

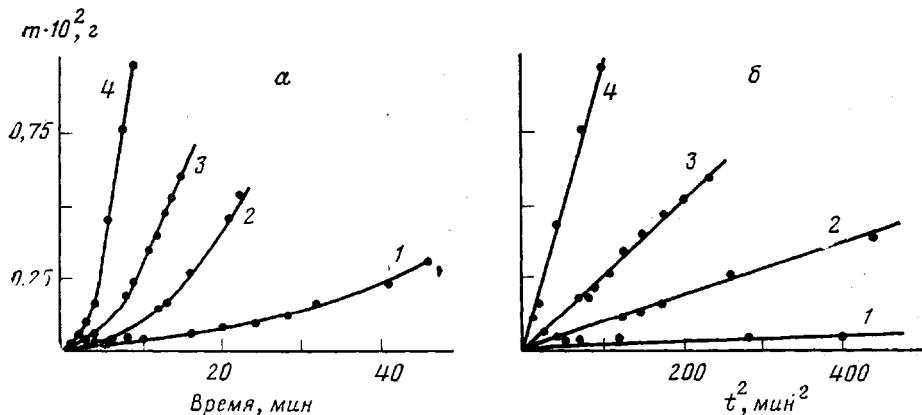


Рис. 4. Кинетические кривые накопления соли терефталевой кислоты в 5%-ном KOH при 60 (1), 70 (2), 80 (3) и 90° (4) от времени (а) и от квадрата времени (б)

Интересно отметить, что и энергия активации и вышеприведенная не зависящая от концентрации катализатора константа практически совпа-

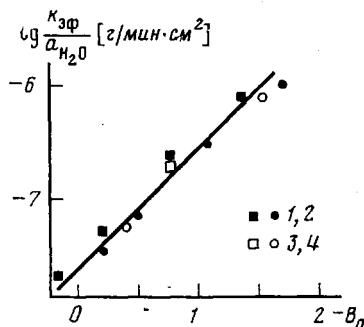


Рис. 5. Зависимость  $\lg (k_3\phi/a_{H_2O})$  от функции щелочности водных растворов гидроокиси калия (1, 2) и натрия (3, 4) для процесса деструкции ПЭТФ-пленки

дают с соответствующими параметрами для реакции деструкции на поверхности пленки.

Таким образом, изменение массы полимера  $m_n$  от времени, температуры и термодинамических параметров среды может быть рассчитано из соотношения

$$m_n = m_0 - 1,6 \cdot 10^4 \cdot \exp \left( -\frac{16500}{RT} \right) b_0 a_{H_2O} S_n t - \\ - \left( 1,6 \cdot 10^4 \cdot \exp \left( -\frac{16500}{RT} \right) b_0 a_{H_2O} t \right)^2 \frac{N_0 S_n \pi l}{\rho} \quad (12)$$

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22 III 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Акапьев, В. С. Барашенков, Л. И. Самойлова, С. П. Третьякова, В. А. Щеголов, К методике изготовления ядерных фильтров, Дубна, ОИЯИ, ЛЯР, Б1-14-8214, 1974.
- А. П. Акишина, В. С. Барашенков, Л. И. Самойлова, С. П. Третьякова, Н. Б. Хитрова, Определение диаметра пор ядерных фильтров методом «пузырька», Дубна, ОИЯИ, ЛЯР, 1974.
- Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мусеев, А. Е. Чалых, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А14, 449, 1972.

#### MACROKINETICS OF DEGRADATION PROCESSES OCCURRING AT ETCHING OF IRRADIATED POLYETHYLENETEREPHTALATE FILMS IN AQUEOUS ALKALI SOLUTIONS

Rudakova T.E., Kuleva S.S., Samoilova L.I.

#### Summary

The macrokinetics of the degradation of oligomer and polymer molecules in a zone of tracks formed at irradiation of polyethyleneterephthalate films has been studied. The relation for the calculation of the change of a polymer mass as a function of the time, temperature and thermodynamic characteristics of the medium is obtained.