

УДК 541(64+127):546.295

## КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА

© 2000 г. Т. Е. Ларичева, А. А. Мачула, Ю. Д. Соколова, В. К. Миличук

Обнинский институт атомной энергетики  
249020 Обнинск Калужской обл., Студ. городок, 1

Поступила в редакцию 31.03.99 г.

Принята в печать 16.08.99 г.

Изучена кинетика химического травления пленок ПЭТФ, облученных ионами ксенона с энергией 1 МэВ/нуклон. Установлено, что предварительные перед травлением отжиг на воздухе и выдержка в воде существенно влияют на кинетику травления вследствие протекания различных адсорбционных, десорбционных и диффузионных процессов в латентных треках ионов в полимере. Методом тритиевой метки доказано, что вода, проникающая в латентные треки, оказывает пластифицирующее действие на деструктированный материал полимера, способствует его контракции и обуславливает включение в зону травления не только поверхности полимера, но и некоторой части объема латентных треков.

Известно, что щелочной гидролиз ПЭТФ-пленок является гетерогенным процессом, протекающим на границе раздела фаз. Скорость химического травления прямо пропорциональна произведению активностей гидроксильных групп и воды, поскольку механизм гидролиза эфирной связи включает быстрое обратимое присоединение иона гидроксила по карбонильной группе с последующей медленной атакой аддукта молекулой воды [1, 2]. Вода необходима для проведения процесса щелочного травления в качестве среды, в которой происходит диссоциация щелочи и диффузия гидроксогрупп к поверхности полимера, а также в качестве реагента, непосредственно участвующего в самом процессе гидролиза. Так как ПЭТФ относится к классу гидрофобных полимеров, его щелочное травление протекает только на поверхности [1, 2]. Таким образом, щелочное травление ПЭТФ может быть описано в рамках модели послойного травления.

Латентные треки (ЛТ) тяжелых ускоренных ионов в полимерах, в том числе и в пленках ПЭТФ, являются зонами с измененной физической и химической структурой исходной полимерной матрицы. Многочисленными исследованиями показано, что скорость щелочного травления ЛТ  $v_t$  намного выше скорости щелочного травления неповрежденного вещества  $v_b$ . Отношение  $v_t/v_b = \phi$  есть селективность травления ЛТ. Усло-

вие  $\phi \gg 1$  лежит в основе получения сквозных каналов на месте ЛТ в процессе производства трековых мембранных. Существующая модель травления ЛТ базируется на модели послойного травления [3] в предположении, что лимитирующей стадией процесса является химическая реакция, при этом считается, что условие  $\phi \gg 1$  выполняется благодаря разнице в химическом составе ЛТ и полимерной матрицы. Однако экспериментально установлено, что ЛТ – это зоны с пониженной плотностью упаковки вещества [4, 5], в которых коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ (кислород, углекислый газ, пары воды) существенно выше коэффициентов диффузии в исходном ПЭТФ [6]. В работах [7, 8] показано также, что скорость травления облученных пленок ПЭТФ существенно повышается, если непосредственно перед облучением их вакуумировать или выдержать в атмосфере водорастворимых газов. Таким образом, существуют основания предположить, что “рыхлая” структура ЛТ, обуславливающая их повышенную проницаемость для низкомолекулярных веществ, может приводить к включению в зону реакции не только межфазной поверхности полимер–травильный раствор, но и некоторой части объема ЛТ.

Основная цель настоящей работы – сравнительное изучение кинетики процесса щелочного травления исходных и облученных ионами ксенона пленок ПЭТФ, т.е. содержащих ЛТ, являю-

шихся значительными дефектами структуры полимерной матрицы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов использовали двуосноориентированную пленку ПЭТФ толщиной 10 мкм, плотностью 1.4 г/см<sup>3</sup> (ГОСТ 24234-80).  $M_n$  полимера равна  $2.0 \times 10^4$ , температура начала стеклования  $T_c = 343$  К, температура  $\beta_2$ -перехода  $T_{\beta_2} = 318$  К. Пленку облучали в вакууме при 300 К на циклотроне У-300 лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова ОИЯИ (г. Дубна) ионами  $^{131}\text{Xe}$  с энергией 1 МэВ/нуклон, флюенс ионов  $F = 2 \times 10^8$  см<sup>-2</sup>. После облучения пленки хранили при комнатной температуре на воздухе в течение нескольких лет.

Отжиг пленок на воздухе проводили при 318–363 К, погружая металлический контейнер с пленками в терmostат. Время отжига – до 120 мин. Отожженную пленку сразу или через определенные промежутки времени переносили в травильную ячейку. Травление осуществляли при 318–353 К в 3 М КОН. Объем травильного раствора 30 мл, масса пленки 30 мг. О потоке продуктов гидролиза ПЭТФ в травильный раствор судили по изменению концентрации терефталат-ионов в травильном растворе, которую определяли спектрофотометрически на приборе СФ-46 в области поглощения с  $\lambda_{\max} = 240$  нм. Количество перешедшего в раствор вещества  $v$ (моль) пересчитывали на единицу массы исходной пленки ( $vm_0^{-1}$ , моль/г, где  $m_0$  – масса исходной пленки).

Химическое травление проводили в цилиндрическом сосуде (ячейке) диаметром 38 мм с рубашкой для терmostатирующей жидкости (вода, терmostат UH-8). Перемешивание раствора со скоростью 250 мин<sup>-1</sup> осуществляли с помощью магнитной мешалки типа RH-3. В качестве рабочего тела использовали цилиндрическую палочку диаметром 4 мм и длиной 15 мм.

Пленки выдерживали в воде в травильной ячейке без перемешивания при 290–363 К в течение до 40 мин. Травление набухших пленок осуществляли сразу же после слияния воды или через определенные промежутки времени.

Для определения объема воды, адсорбированной латентными треками, применяли метод тритиевой метки. Носителем трития служила тритиевая вода с удельной активностью  $I_0 = 0.027$  Ки/л. Образец пленки массой  $m$  около 1 г выдерживали в тритиевой воде в течение определенного времени. После непродолжительной сушки с целью

удаления поверхностной воды образец помещали в обычную воду с известным объемом  $V$  для экстракции тритиевой воды, адсорбированной полимером. Время экстракции составляло 240 мин. Удельную активность этой воды  $I$  измеряли с помощью спектрометра ЖСК. Использовали жидкий сцинтиллятор на основе толуола. Объем адсорбированной воды  $V_w$  на один трек рассчитывали по уравнению

$$V_w = V[(I - B)/m - (I_U - B)/m_U]/(I_0 714 F),$$

где 714 см<sup>2</sup> – удельная поверхность пленки (одна сторона),  $I_U$  – удельная активность экстракта необлученной пленки с массой  $m_U$ ,  $B$  – фон. Таким образом, все измерения по определению  $V_w$  проводили в сравнении с необлученной пленкой. Отсутствие изотопного водородного обмена проверяли измерением активности экстракта облученной пленки, выдержанной в тритиевой воде и после этого высушенной в вакууме.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего необходимо отметить особенности кинетических кривых травления исходных и облученных ионами ксенона пленок ПЭТФ. На кинетических кривых исходных пленок наблюдается период "разгона" (индукционный период), переходящий в прямую линию, которой соответствует постоянное значение скорости, не зависящее от времени. На кинетических кривых облученной пленки скорость реакции меняется во времени непрерывно, так как в ходе реакции изменяется величина межфазной поверхности. Поэтому, говоря о скорости травления облученной пленки, есть смысл говорить о мгновенной скорости в данный момент времени или о количестве вещества полимера, перешедшего в травильный раствор к данному моменту времени травления.

На рис. 1 приведена зависимость количества терефталат-ионов, перешедших в травильный раствор с единицы массы облученной (кривая 1) и необлученной (кривая 2) пленок ПЭТФ за 5 мин травления от температуры выдержки  $T_s$  ее в воде в течение 30 мин. Видно, что количество терефталат-ионов, перешедших в раствор с единицы массы облученной пленки, сначала увеличивается, проходит через максимум в области температуры  $\beta_2$ -перехода ПЭТФ, а затем понижается. Для необлученной пленки также наблюдается повышение концентрации терефталат-ионов, но максимум сильно сглажен. Особенностью всей кривой 1 является то, что ее ордината зависит от времени набухания. Однако с течением времени набухания ее левая ветвь ( $T_s < 318$  К) поднимает-

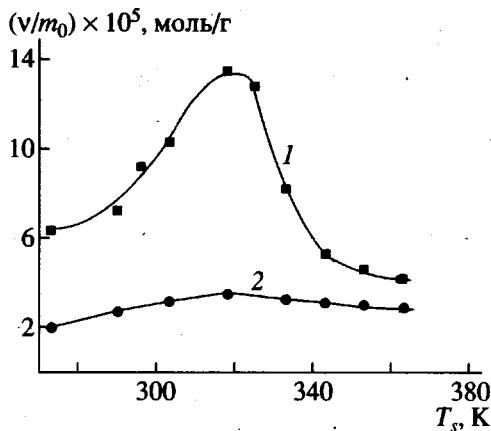


Рис. 1. Количество терефталат-ионов, перешедших в раствор травителя с единицы массы пленки ПЭТФ после выдержки в воде в течение 30 мин (3 М KOH, время травления 5 мин, температура травления 333 К): 1 – пленки, облученные ионами ксенона; 2 – исходные пленки.

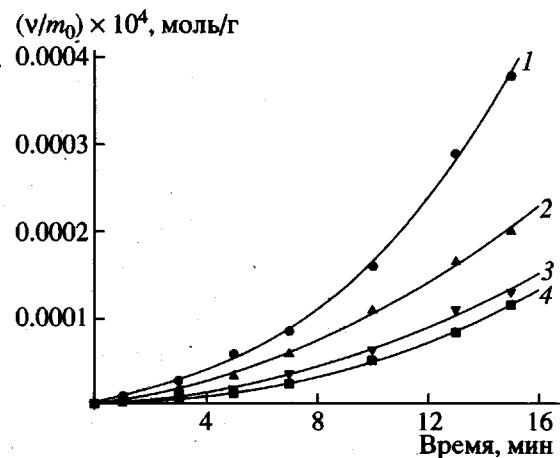


Рис. 2. Кинетические кривые травления пленок ПЭТФ, предварительно набухших в воде при 363 К (3 М KOH, температура травления 333 К): 1 – пленки, облученные ионами ксенона, время набухания 20 мин; 2, 3 – облученные пленки, время набухания 45 (2) и 90 мин (3); 4 – исходные пленки.

ся, достигая максимума при времени набухания 20–30 мин, а правая ветвь ( $T_s > 318$  К) опускается, достигая минимума, равного ординате кривой 2, за время набухания более 90 мин.

Поведение левой ветви является обратимым, т.е. после высушивания пленки, выдержанной в воде при  $T_s < 318$  К, она травится так же, как и облученная ненабухшая пленка. Рост количества терефталат-ионов, перешедших в травильный раствор за 5 мин травления после выдержки в те-

чение 10 мин, с повышением температуры характеризуется эффективной энергией активации  $19 \pm 2$  кДж/моль, что соответствует диффузионным и физическим сорбционным процессам в полимере.

Поведение правой ветви кривой 1 носит необратимый характер, а именно: пленка, высушенная после экспозиции в воде с  $T_s > 318$  К, травится хуже исходной. С увеличением времени выдержки в воде кинетические кривые травления облученной пленки (рис. 2, кривые 1–3) приближаются к кинетическим кривым травления необлученной (кривая 4). Эффективная энергия активации процессов, протекающих при выдерживании в воде, равна  $-35 \pm 2$  кДж/моль, что свидетельствует о структурных превращениях в материале латентного трека. Очевидно, начинают протекать процессы контракции ("затечивания") латентных треков [9].  $\beta_2$ -Переход характеризует предсегментальную стадию макромолекулярного движения, при которой начинаются локальные движения полярных групп, связанные с изгибными колебаниями в основной цепи [10, 11]. При контакте полимера с водой молекулы последней постепенно сорбируются в объеме полимера в различных неупорядоченных местах; образование водородных связей способствует выравниванию напряжений в полимере и росту подвижности сегментов макромолекул, что приводит как бы к "затечиванию" (затеканию) дефектов в полимере, к которым относятся также и латентные треки в облученном ПЭТФ. Можно также предположить, что пластифицирующее действие воды и более низкая ММ полимера в области латентного трека приводят к смещению температуры стеклования вплоть до 318 К.

Отжиг пленок ПЭТФ на воздухе влияет на кинетику их травления (рис. 3) аналогично выдержке в воде, однако максимум скорости травления смещается в сторону более высоких температур отжига  $T_a$  около 335 К. Очевидно, в данном случае причиной обратимого роста скорости травления при росте  $T_a$  от комнатной до 335 К является десорбция адсорбированных при комнатной температуре компонентов воздуха. Это предположение подтверждается установленным ранее фактом повышенной скорости травления вакуумированных облученных пленок, а также пленок, выдержанных непосредственно перед травлением в атмосфере водорастворимых газов [7, 8]. Причиной необратимого уменьшения роста скорости травления при  $T_a > 335$  К является, как и в случае выдержки в воде при  $T_s > 318$  К, контракция ЛТ, поскольку предел уменьшения – скорость травления необлученной пленки. Понижение

максимума скорости травления с 335 К при отжиге на воздухе до 318 К при выдерживании в воде служит еще одним аргументом в пользу пластифицирующего действия воды.

Для прямого доказательства того, что ЛТ адсорбируют воду в процессе замачивания облученной пленки, а адсорбированная вода оказывает пластифицирующее действие на материал ЛТ, использован метод тритиевой метки. На рис. 4 показана динамика заполнения ЛТ тритиевой водой при комнатной температуре. Полное насыщение ( $(3.0 \pm 0.4) \times 10^{-21} \text{ м}^3/\text{трек}$ ) достигается при времени набухания около 120 мин. Объем захваченной воды не меняется при длительности выдержки вплоть до 2 суток. Этот факт доказывает, что латентные треки действительно стабильны в тритиевой воде при комнатной температуре. Выдерживание в воде при  $T_s = 363$  К в течение 90 мин (рис. 2, кривая 3) приводит к понижению максимального водопоглощения ЛТ на 30% без экстракции каких-либо веществ из пленки. Таким образом, при  $T_s > 318$  К действительно происходит постепенное повышение плотности упаковки материала латентного трека, приводящее к уменьшению скорости травления облученной пленки вплоть до скорости травления необлученной пленки (рис. 2, кривая 4).

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что при погружении в травильный раствор сухой облученной пленки практически сразу же начинаются химическая реакция на поверхности полимера, десорбция адсорбированных ранее в ЛТ компонентов воздуха и диффузия воды внутрь ЛТ, за которой следует диффузия реагентов. В результате в отличие от необлученной пленки в химическую реакцию включается не только поверхность, но и пропитанный раствором электролита объем ЛТ, что приводит к повышению скорости выщелачивания его вещества, т.е. скорости травления. Очевидно, что размер реакционного объема определяется отношением скорости движения фронта диффундирующего электролита и скорости движения межфазной поверхности растворов электролита–поверхность полимера. Скорость диффузии определяется морфологией ЛТ, и прежде всего плотностью упаковки его вещества, которая возрастает в радиальном направлении от оси трека [4, 5]. Зоне с минимальной плотностью упаковки вещества соответствует зона с максимальной скоростью диффузии. Диаметр этой зоны для ионов ксенона может быть оценен по диаметру сквозного отверстия на месте ЛТ в момент прорыва; по данным кондуктометрии он составляет 2–3 нм [12].

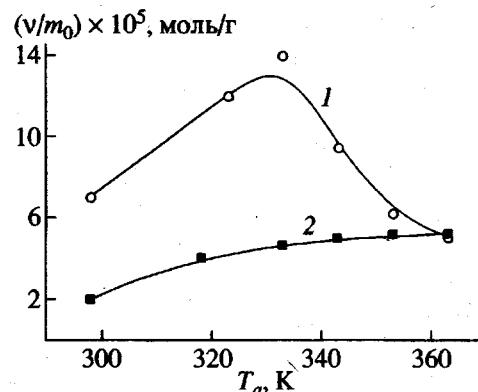


Рис. 3. Количество терефталат-ионов, перешедших в раствор травителя с единицы массы пленки ПЭТФ, отожженной на воздухе при различных температурах (3 М KOH, время травления 5 мин, время отжига 40 мин): 1 – облученные пленки, 2 – исходные; температура травления 333 К.

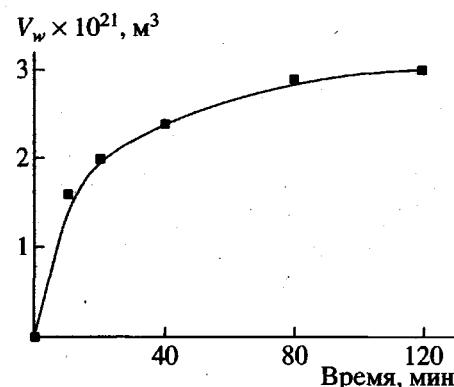


Рис. 4. Зависимости объема тритиевой воды, адсорбированной одним латентным треком иона ксенона в ПЭТФ-пленке (10 мкм), от времени набухания при 293 К.

При температуре травления выше 318 К одновременно с химической реакцией в ЛТ протекает контракция поврежденного ионом вещества полимера. Однако в силу того, что скорость контракции невелика по сравнению со скоростью травления, этот процесс не оказывает существенного влияния на динамику образования сквозного канала на месте ЛТ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудакова Т.Е., Моисеев Ю.В., Чалых А.Е., Зайков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 2. С. 449.
2. Luck H. // Nucl. Instr. and Meth. 1982. V. 200. P. 517.

3. *Tian-Cheng Zhu, Brandt R., Vater P.* // Nucl. Track Radiat. Meas. 1988. V. 15. № 1–4. P. 771.
4. *Albrecht D., Armbruster P., Spohr R., Roth M., Schanpert K., Stuhrmann H.* // Nucl. Instr. Meth. Section B. 1984. V. 2. P. 702.
5. *Albrecht D., Armbruster P., Spohr R., Roth M., Schanpert K., Stuhrmann H.* // J. Appl. Phys. A. 1985. V. 37. P. 37.
6. *Schanpert K., Albrecht D., Armbruster P., Spohr R.* // J. Appl. Phys. A. 1987. V. 44. P. 347.
7. *Соколова Ю.Д., Мачула А.А., Милинчук В.К., Жданов Г.С.* // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 3. С. 395.
8. *Соколова Ю.Д., Мачула А.А., Милинчук В.К., Загорский Д.Л.* // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. № 4. С. 560.
9. *Милинчук В.К., Клинишпонт Э.Р., Тупиков В.И.* Основы радиационной стойкости органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1994.
10. *Цой Б., Карташов Э.М., Шевелев В.В., Валишин А.А.* Разрушение полимерных пленок и волокон. М.: Химия, 1997.
11. *Бартенев Г.М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
12. *Apel P.Yu., Pretzsch G.* // Nucl. Track Radiat. Meas. 1986. V. 11. № 1/2. P. 45.

## Kinetics of Chemical Etching of Poly(ethyleneterephthalate) Films Irradiated by Xenon Ions

**T. E. Laricheva, A. A. Machula, Yu. D. Sokolova, and V. K. Milinchuk**

*Obninsk Institute of Atomic Energy,  
Stud. gorodok 1, Obninsk, Kaluzhskaya oblast, 249020 Russia*

**Abstract**—The kinetics of the chemical etching of PET films irradiated by xenon ions with an energy of 1 MeV/nucleon was studied. It was shown that if the process of the film etching is preceded by annealing in air and aging in water, the kinetics of etching changes to an appreciable extent due to the occurrence of various adsorption, desorption, and diffusion processes in the latent tracks of ions in the polymer. As evidenced by the tritium label method, water which penetrates into the latent tracks exerts a plasticizing effect on the fractured polymeric material, favors its contraction, and provides incorporation of a part of volume occupied by the latent tracks into the etching zone along with the polymer surface.