

# ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ НЕПОЛИМЕРИЗУЮЩЕГОСЯ ГАЗА НА ОБЛУЧЕННЫЕ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ

С.Н. Дмитриев\*, Л.И. Кравец\*, В.В. Слепцов\*\*, В.М. Елинсон\*\*, В.В. Потрясай\*\*

*\*Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, 141980 Дубна, Россия; \*\*МАТИ – Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского, 121552 Москва, Россия  
kravets@nrsun.jinr.ru*

Исследованы эффекты воздействия плазмы неполимеризующегося газа на скорость химического травления треков тяжелых ионов в полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) и полипропиленовых (ПП) пленках. Изучено влияние условий обработки в плазме на структуру и свойства образующихся при травлении трековых мембран. Установлено, что характер изменений в травимости треков ионов в полимере и полимерной матрицы при воздействии плазменного разряда определяется, главным образом, природой полимера. Показано, что наблюдаемые изменения в травимости треков ионов в ПЭТФ и ПП и полимерных матриц обуславливают различие в структуре трековых мембран на основе данных полимеров.

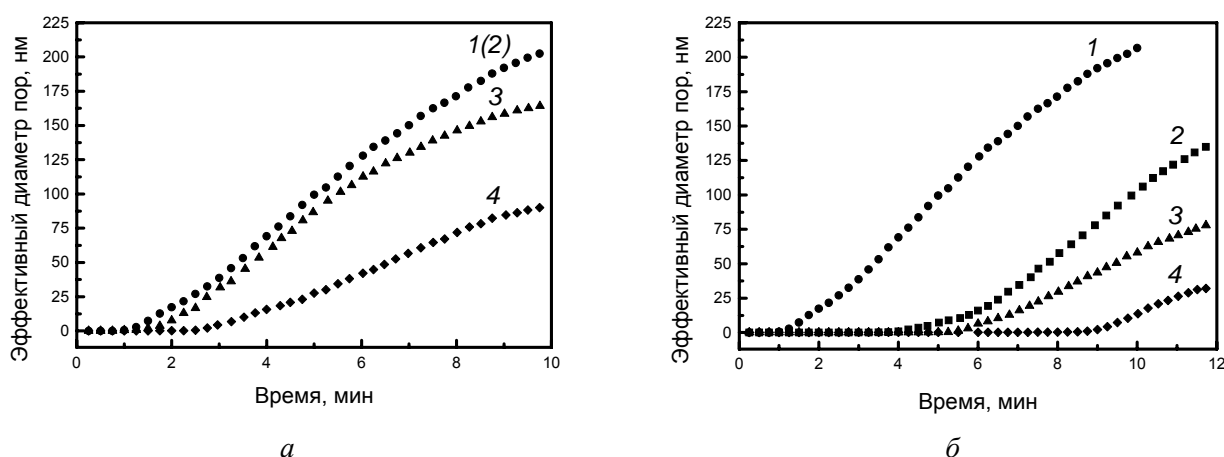
## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали отечественные ПЭТФ-пленки марки КЭ и ПП-пленки "Torayfan" (Япония) толщиной 10 мкм, облученные ускоренными на циклотроне [1] ионами ксенона и криптона с энергией 1 и 3 МэВ/нуклон соответственно. Обработку в плазме проводили на плазмохимической установке, осуществляющей ВЧ-разряд на частоте 13.56 МГц [2]. Воздействию плазмы подвергали одну сторону пленок. В качестве плазмообразующего газа использовали азот. Параметры разряда (давление газа в вакуумной камере, мощность разряда) и длительность воздействия плазмы варьировали. Химическое травление образцов производили в кондуктометрической ячейке по методике [3]. Для травления ПЭТФ-пленок использовали 3 моль/л водный раствор гидроксида натрия, для ПП-пленок – водный раствор хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л. Значение эффективного диаметра пор рассчитывали из величины электропроводности, измеренной непосредственно в процессе травления. Скорость травления вдоль трека ( $V_t$ ) и радиальную скорость травления ( $V_r$ ) определяли из графика зависимости эффективного диаметра пор от времени травления. Первую рассчитывали как отношение половины толщины пленки к индукционному периоду травления, соответствующему нулевому значению эффективного диаметра. Второй параметр является производной от эффективного диаметра по времени.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны зависимости эффективного диаметра пор от времени травления для ПЭТФ-пленок, облученных ионами ксенона (плотность пор  $9 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ ) и подвергнутых воздействию плазмы азота при мощности разряда  $W = 300 \text{ Вт}$  (а) и  $W = 450 \text{ Вт}$  (б). Давление газа в вакуумной камере ( $P_{\text{газ}}$ ) в обоих случаях составляло 10.5 Па. Для сравнения на рисунках приведена подобная зависимость для контрольного, не обработанного в плазме образца. Можно видеть, что в зависимости от мощности разряда и длительности обработки в плазме в образцах пленок наблюдаются те или иные изменения травимости как исходной полимерной матрицы, так и треков тяжелых частиц. Регистрируемые изменения в образцах полимера при мощности разряда 300 Вт происходят при обработке пленок в плазме в течение 3 мин. Более короткое время воздействие плазмы не вызывает изменений в травимости треков. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать следующий ряд заключений. Возрастание индукционного периода указывает на снижение скорости травления вдоль трека. Из соотношения наклона кондуктометрических кривых

видно, что радиальная скорость травления треков при обработке в плазме также уменьшается. При увеличении длительности обработки в плазме происходит уменьшение как средней скорости травления вдоль трека (табл. 1), так и радиальной составляющей. Воздействие низкотемпературной плазмы на ПЭТФ-пленки вызывает, кроме того, снижение скорости травления полимерной матрицы. Как показывают экспериментальные данные, толщина мембраны, полученной химическим травлением пленки, облученной ионами ксенона и обработанной в плазме, выше в сравнении с контрольным, не обработанным в плазме, образцом. Подобный эффект может быть объяснен сшиванием полимерной матрицы при обработке в плазме. Известно, например, что воздействие плазмы ВЧ-разряда на ПЭТФ за счет сшивающего эффекта приводит к потере его растворимости и повышению механической прочности [4]. Электронно-микроскопическое исследование протравленных образцов показывает, что диаметр пор на подвергнутой воздействию плазмы стороне пленки меньше диаметра пор на обратной, не обработанной в плазме, стороне и контрольного образца (последние два совпадают). Это означает, что уменьшение скорости травления треков, обусловленное модификацией, поверхностного слоя полимера, происходит лишь на стороне пленки, подвергнутой обработке в плазме, в результате чего поры мембран приобретают конусообразную форму. Уменьшение избирательности травления треков  $V_t/V_r$  (см. табл. 1) при обработке пленок в плазме также указывает на формирование пор конусной формы. Таким образом, изменение в травимости треков и полимерной матрицы при воздействии плазменного разряда на облученные ионами ПЭТФ-пленки приводит к возникновению асимметрии в структуре образующихся при химическом травлении трековых мембран.

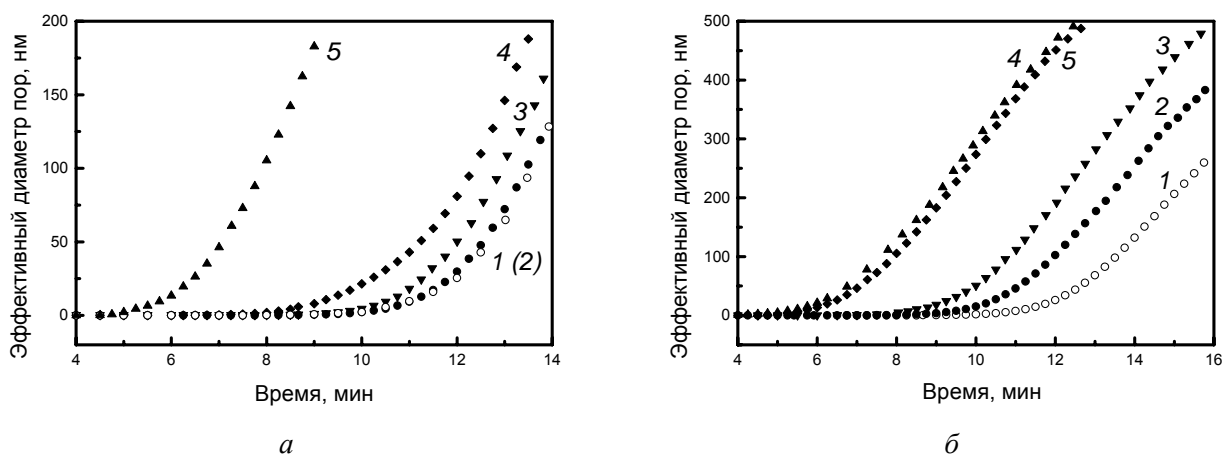


**Рис. 1.** Зависимость эффективного диаметра пор от времени травления при 60°C для исходной облученной ионами ксенона ПЭТФ-пленки (1) и подвергнутой обработке в плазме азота в течение 1 мин (2), 3 мин (3) и 5 мин (4) при  $P_{\text{газ}} = 10.5$  Па,  $W = 300$  Вт (а) и  $P_{\text{газ}} = 10.5$  Па,  $W = 450$  Вт (б).

**Таблица 1.** Изменение скорости травления треков ионов ксенона в ПЭТФ-пленках, обработанных в плазме азота при  $P_{\text{газ}} = 10.5$  Па; температура травления 60°C

Мощность разряда, Вт	Время обработки в плазме, мин	Время сквозного травления треков, мин	Скорость травления треков		$V_t/V_r$
			продольная, мкм/мин	радиальная, нм/мин	
—	—	1.0	$5.00 \pm 0.25$	$12.00 \pm 0.50$	415
300	1	1.0	$5.00 \pm 0.25$	$12.00 \pm 0.50$	415
300	3	1.5	$3.30 \pm 0.20$	$10.65 \pm 0.45$	310
300	5	2.5	$2.00 \pm 0.20$	$7.00 \pm 0.30$	285
450	1	4.0	$1.25 \pm 0.15$	$8.40 \pm 0.40$	150
450	3	5.5	$0.90 \pm 0.10$	$6.65 \pm 0.35$	135
450	5	9.0	$0.55 \pm 0.05$	$5.90 \pm 0.30$	95

При повышении мощности разряда до 450 Вт изменения в травимости треков в облученных ионами ксенона ПЭТФ-пленках наблюдаются при более коротких временах обработки в плазме и выражены в более значительной степени – скорость травления вдоль треков резко понижается (рис. 1б). Радиальная составляющая травления треков (табл. 1) и скорость травления полимера в этом случае также значительно ниже, что приводит к формированию пор с меньшим входным диаметром. Диаметр пор на поверхности мембраны, полученной химическим травлением облученной ионами ксенона ПЭТФ-пленки, обработанной в плазме в течение 5 мин при мощности разряда 450 Вт, на 25% ниже диаметра пор мембраны, полученной травлением в аналогичных условиях пленки, обработанной в плазме при мощности разряда 300 Вт. Это свидетельствует о том, что с ростом мощности разряда толщина модифицированного слоя увеличивается. То есть глубина проникновения активных частиц плазмы (или радикальных продуктов взаимодействия частиц с макромолекулами полимера) при повышении мощности разряда возрастает. При более продолжительной обработке в плазме полимерная пленка, по-видимому, модифицируется на всю глубину, в результате чего травимость треков понижается и на стороне пленки, не подвергнутой воздействию плазмы. Как показывают экспериментальные данные, при обработке ПЭТФ-пленки в плазме в течение 15 мин диаметр пор после химического травления на не обработанной в плазме стороне мембраны несколько меньше диаметра пор контрольного образца.



**Рис. 2.** Зависимость эффективного диаметра пор от времени травления для исходной облученной ионами криптона ПП-пленки (1) и подвергнутой обработке в плазме азота в течение 1 мин (2), 3 мин (3) и 5 мин (4) при  $P_{\text{газ}} = 10.5 \text{ Па}$ ,  $W = 300 \text{ Вт}$  (а) и  $P_{\text{газ}} = 10.5 \text{ Па}$ ,  $W = 450 \text{ Вт}$  (б); термообработанной в течение 5 мин при  $95^\circ\text{C}$  (5).

**Таблица 2.** Изменение скорости травления треков ионов криптона в ПП-пленках, обработанных в плазме азота при  $P_{\text{газ}} = 10.5 \text{ Па}$ ; температура травления  $70^\circ\text{C}$

Мощность разряда, Вт	Время обработки в плазме, мин	Время сквозного травления треков, мин	Скорость травления треков		$V_t / V_r$
			продольная, мкм/мин	радиальная, нм/мин	
–	–	10.0	$0.50 \pm 0.01$	$65.5 \pm 3.5$	7.5
300	1	10.0	$0.50 \pm 0.01$	$62.5 \pm 2.0$	8.0
300	3	9.0	$0.55 \pm 0.01$	$59.5 \pm 2.0$	9.5
300	5	8.0	$0.65 \pm 0.02$	$70.0 \pm 2.5$	9.5
450	1	9.0	$0.55 \pm 0.02$	$65.0 \pm 3.0$	8.5
450	3	8.0	$0.65 \pm 0.02$	$71.5 \pm 3.5$	9.0
450	5	5.0	$1.00 \pm 0.03$	$72.0 \pm 3.0$	13.5
*Термообработанный образец		5.0	$1.00 \pm 0.03$	$68.5 \pm 3.5$	14.5

\*Термообработка проведена в течение 5 мин при температуре  $95^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 показаны зависимости эффективного диаметра пор от времени травления для ПП-пленок, облученных ионами криптона (плотность пор  $6 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ ) и подвергнутых воздействию плазмы азота при мощности разряда  $W = 300 \text{ Вт}$  (а) и  $W = 450 \text{ Вт}$  (б). Давление газа в вакуумной камере в обоих случаях также составляло  $10.5 \text{ Па}$ . Как видно из приведенных графиков, обработка в плазме не изменила характера травления самого полимера. Проведенные расчеты (табл. 2) подтверждают этот вывод: радиальные скорости травления треков для всех обработанных в плазме образцов практически не отличаются контрольного. Скорость же травления вдоль трека, напротив, изменяется. Анализ экспериментальных данных приводит к следующим выводам. Сокращение индукционного периода указывает на повышение скорости травления вдоль треков. Повышение в скорости травления треков существенно зависит от величины мощности разряда и длительности воздействия плазмы. Регистрируемые изменения в образцах полимера при мощности разряда  $300 \text{ Вт}$  происходят при обработке пленок в плазме в течение 3 мин. Увеличение длительности обработки в плазме приводит к возрастанию скорости травления вдоль треков. При повышении мощности разряда до  $450 \text{ Вт}$  изменения в травимости треков в облученных ионами ПП-пленках наблюдаются при более коротких временах обработки в плазме. Воздействие плазменного разряда в неполимеризующемся газе на облученные ускоренными ионами криптона ПП-пленки, таким образом, приводит к повышению травимости треков этих частиц, то есть к их сенсibilизации. Данный эффект может быть объяснен тепловым влиянием плазмы. Известно, например, что наряду с УФ-, ИК-,  $\gamma$ -излучениями, ионами и электронами, одним из физических факторов воздействия плазмы является тепло [5]. Сенсibilизирующее действие тепла на треки ионов в ПП, по-видимому, является характерным. Так, автор работы [6] наблюдал сенсibilизацию треков ионов ксенона в диапазоне температуры от  $80$  до  $110^\circ\text{C}$ .

Сопоставление кондуктометрических кривых указывает на то, что эффект воздействия плазмы азота в течение 5 мин при  $W = 450 \text{ Вт}$  сравним с эффектом термообработки в указанном выше температурном интервале. Менее продолжительная обработка в плазме и снижение параметров разряда не приводит к повышению избирательности травления. Это означает, что эффект сенсibilизации треков в данном полимере при обработке в плазме происходит лишь по мере достижения определенного уровня температуры. Электронно-микроскопическое исследование протравленных образцов показывает: диаметр пор на подвергнутой воздействию плазмы стороне пленки равен диаметру пор на обратной, не обработанной в плазме стороне; диаметры пор модифицированной в плазме пленки и контрольного образца совпадают. Это означает, что воздействие плазмы неполимеризующегося газа на облученные тяжелыми ионами ПП-пленки, в отличие от ПЭТФ, не приводит к возникновению асимметрии в форме пор образующихся при химическом травлении трековых мембран.

На основании выше изложенного можно заключить, что характер изменений в травимости треков ионов в полимере и полимерной матрицы при воздействии плазменного разряда определяется, главным образом, природой полимера. Наблюдаемые изменения в травимости треков ионов в ПЭТФ и ПП и полимерных матриц обуславливают различие в структуре трековых мембран на основе данных полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Апель П.Ю., Кравец Л.И., Кузнецов В.И., Дидык А.Ю.* // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 4. С. 327.
2. *Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V.* // Nucl. Instrum. and Meth. B. 1998. V. 142. P. 43.
3. *Апель П.Ю., Третьякова С.П.* // Приборы и техника эксперимента. 1980. № 3. С. 58.
4. *Friedrich J., Loeschke I., Frommelt H., Reiner H., Zimmermann H., Lutgen P.* // Polymer Degradation and Stability. 1991. V.31. № 1. P. 97.
5. *Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С.* Структура и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. 190 с.
6. *Апель П.Ю.* // Приборы и техника эксперимента. 1994. № 6. С. 80.