

**АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ТОНКОЙ  
СТРУКТУРЫ ТРЕКА В ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА,  
ОБЛУЧЕННОГО ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ Хе.**

Гайнутдинов Р.В., Виленский А.И., Толстихина А.Л.

Институт кристаллографии РАН

**Введение.**

В последние годы трековые мембраны (ТМ), полученные облучением полимеров ускоренными тяжелыми ионами и последующим травлением латентных треков (ЛТ), находят все возрастающее применение в медицине, биотехнологии и экологии. В связи с разработкой нового поколения мембран для ультра - и нанофильтрации представляется актуальным изучение тонкой структуры треков ускоренных тяжелых ионов в полимерах методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ).

**Экспериментальная часть.**

В качестве основы для создания ТМ использовали двусосно-ориентированную пленку ПЭТФ толщиной 10 мкм. Ее облучали на циклотроне U-400 ионами Хе с энергией 1 МеВ/а.е.м. и плотностью  $2 \cdot 10^9$  ион/см<sup>2</sup> в лаборатории ядерных реакций ОИЯИ (г. Дубна). Продукты радиолиза из сердцевин ЛТ экстрагировали водой, а из других областей трека их извлекали раствором КОН (0,25 моль/л) при 20<sup>0</sup> С или 75<sup>0</sup> С. Для этого измельченную пленку (около 2 г) помещали в воду или раствор КОН. Разделение продуктов проводили на хроматографах «Милихром 1» и «Милихром 2а» с колонкой, заполненной модифицированным (C<sub>18</sub>) силикагелем. В качестве элюента использовали водные растворы ацетонитрила с различным соотношением компонентов.

АСМ изображения поверхности исследуемых образцов получали при комнатной температуре на воздухе в резонансном режиме работы микроскопа Solver P47-SPM-MDT (НТ-МДТ, Москва). Использовали кантилеверы Si (НТ-МДТ) длиной 90 мкм с резонансной частотой 310-410 КГц и радиусом кривизны острия 10 нм. Острие кантилевера представляло собой конус с углом менее 20<sup>0</sup>, высотой 7 мкм и с радиусом кривизны менее 10 нм. Обработка результатов эксперимента проводилась с помощью программного обеспечения НТ-МДТ, которое позволяло делать сечение изображения на заданном уровне по ординате Z и рассчитывать среднеарифметическое значение и среднеквадратическое отклонение (СКО) значений площади и геометрических размеров срезанных бугорков или углублений. В данной работе уровень по координате Z приблизительно составлял 1/3 от общей высоты

изображения. Затем по полученным среднеарифметическому значению и СКО определяли доверительный интервал, при этом задавались доверительной вероятностью равной 0,95.

### **Результаты и обсуждение.**

По результатам комплексных исследований ПЭТФ, облученного ионами Хе, четко вырисовывается картина строения латентного трека (схема на рис.1). ЛТ состоит из четырех характерных зон, которые обнаруживаются методом АСМ в результате обработки облученного полимера в воде или растворе КОН. Поверхность необлученной пленки ПЭТФ имеет ярко выраженную глобулярную структуру. На АСМ изображении (рис. 2) видны глобулы с размером 10-20 нм. Облучение полимера тяжелыми ускоренными ионами Хе приводит к сильному изменению морфологии поверхности, и на АСМ - изображениях обнаруживаются характерные углубления, которые являются ЛТ (рис. 3). Их плотность соответствует средней плотности падения ионов. Средний диаметр ЛТ ( $D_1$ ) равен 7 нм. Этот размер соответствует значению, рассчитанному по величине поглощенной энергии [1, 2]. Поэтому эту область полимера можно назвать сердцевинной трека (область 1 на рис.1).

Область деструкции 2 (рис. 1) была выявлена после выдержки облученного ПЭТФ в воде. В результате удаления продуктов радиолиза из ЛТ размер области, измеренный с помощью АСМ, возрастает до 17 нм ( $D_2$ ). Величина  $D_2$  хорошо коррелирует с размерами треков, полученными методом кондуктометрии по максимальной скорости травления [3, 4]. Продукты радиолиза из треков, перешедшие в водный раствор, изучали методом ВЭЖХ. Данные ВЭЖХ подтверждают, что вокруг оси трека имеются различные по структуре и свойствам зоны полимера. Существующие различия в кинетике выхода продуктов радиолиза в области диаметров 7-60 нм и 60-100 нм указывают на наличие двух различных областей с разными плотностями сшивок полимера после облучения тяжелыми ионами. Зоны сшивки (области 3 и 4 на рис. 1) в треках были также обнаружены методом АСМ.

На рис. 4 представлено АСМ изображение поверхности образца ПЭТФ, облученного ионами Хе и выдержанного в течение часа при комнатной температуре в растворе КОН (0,25 моль/л). После набухания полимера в области треков обнаруживаются бугорки диаметром до 50 нм ( $D_3$ ), концентрация которых соответствует средней плотности облучения полимера тяжелыми ионами. После выдержки полимера в течение двух часов размер бугорков возрастает до 150 нм ( $D_4$ ). Эксперименты показали, что при нахождении образцов на воздухе размер бугорков уменьшается от  $D_4$  до  $D_3$ . При последующем нагреве этих образцов до 80°C бугорки,

имевшие размер  $D_3$ , постепенно исчезают, а на их месте образуются углубления диаметром до 10 нм.

### **Выводы**

Данные АСМ и ВЭЖХ свидетельствуют о том, что в треке ПЭТФ наблюдается четыре зоны с различной структурой полимера. Средний диаметр области 1 ( $D_1$ ) равен 7 нм и соответствует размерам треков, полученным расчетным путем по величине поглощенной энергии. Это сердцевина трека тяжелого иона Хе. Область 2 – область деструкции имеет размер ( $D_2$ ) 17 нм. Он примерно соответствует пробегу вторичных электронов. Далее идут области сшивки с  $D_3 = 50$  нм и  $D_4 = 150$  нм. Возникновение этих областей мы связываем с наличием ударных волн в момент формирования треков или диффузией горячих атомов водорода. Такая сложная структура трека позволяет объяснить различие в литературных данных по размерам треков. На основании проведенных исследований установлено, что АСМ и ВЭЖХ могут быть успешно использованы для изучения структуры треков тяжелых ионов в полимерах. Полученные данные о структуре трека необходимо учитывать при создании ТМ для нано - и ультрафильтрации.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе О.Г. Ларионову, П.Ю Дидыку и П. Ю. Апелю.

### **Список литературы.**

1. С. Дюррани, Р. Балл. Твердотельные ядерные детекторы. М.: Энергоатомиздат. 1990. С. 263.
2. Р.Л. Флейшер, П.Б. Прайс, Р.М. Уокер. Треки заряженных частиц в твердых телах. М.: Энергоиздат. 1981. С.248.
3. П.Ю. Апель. // Химия высоких энергий. 1991.Т.25.№2. С.59.
4. P.Yu. Apel., A. Schulz, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis. // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. 1997. V.B 130. P. 55.

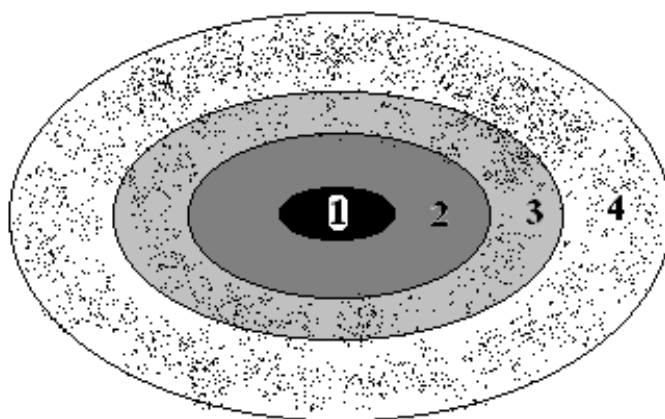


Рис. 1. Схема, описывающая структуру латентного трека

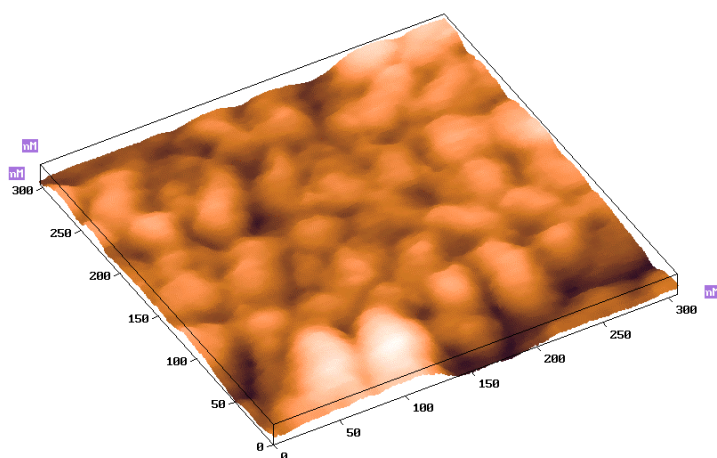


Рис. 2. АСМ изображение поверхности исходной необлученной пленки ПЭТФ.

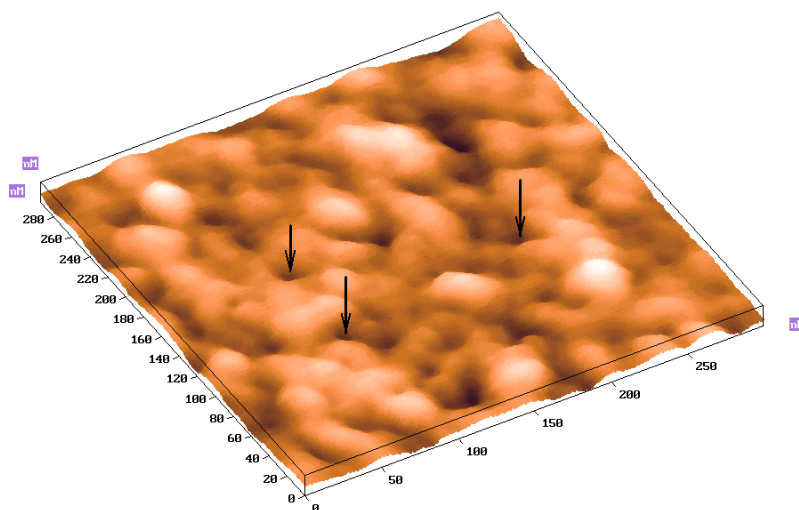


Рис. 3. АСМ изображение поверхности ПЭТФ облученной ионами Хе (треки показаны стрелками).

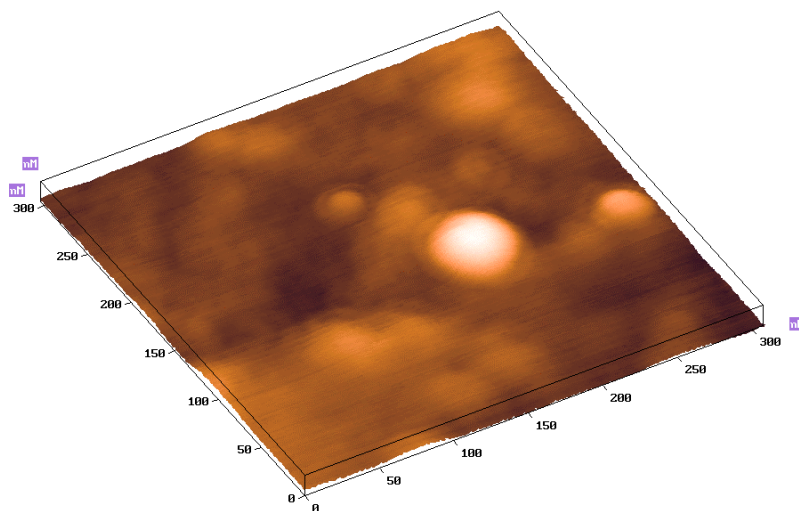


Рис. 4. АСМ изображение поверхности ПЭТФ, облученного Хе и выдержанного в течение 1 часа при комнатной температуре в растворе КОН (0,25 моль/л) (на изображении хорошо видно набухание полимера в области трека).