

P12-2016-63

Л. Г. Молоканова *, Ю. К. Кочнев, А. Н. Нечаев,
С. Н. Чукова, П. Ю. Апель

**ВОЗДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НА ПОЛИЭТИЛЕННАФТАЛАТНЫЕ ПЛЕНКИ,
ОБЛУЧЕННЫЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ
ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ**

Направлено в журнал «Химия высоких энергий»

* E-mail: molokan@jinr.ru

Молоканова Л. Г. и др.

P12-2016-63

Воздействие ультрафиолетового излучения на полиэтиленнафталатные пленки, облученные высокоэнергетическими тяжелыми ионами

Исследовано воздействие УФ-излучения в спектральном диапазоне от 280 до 400 нм на пленки из полиэтиленнафталата (ПЭНФ). Найдены изменения в спектрах оптического поглощения ПЭНФ после экспозиции ускоренными ионами и УФ-излучением. Изучены изменения поверхностных свойств, и измерена глубина деструктированного слоя полимера после продолжительных УФ-экспозиций на воздухе. В зависимости от времени обработки глубина составила от 0,1 до 0,9 мкм. Проведена оценка скорости фотоабляции и квантового выхода удаления одного мономерного звена ($\sim 0,7 \cdot 10^{-4}$ молекул/фотон) пленок ПЭНФ под воздействием УФ-излучения. Показаны возможности формирования асимметричных пор в пленках ПЭНФ с использованием контролируемой фотоокислительной деструкции.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2016

Molokanova L. G. et al.

P12-2016-63

Effect of Ultraviolet Radiation on Polyethylene Naphthalate Films Irradiated with High Energy Heavy Ions

The effect of UV radiation of a wide spectral range ($\lambda = 100\text{--}400$ nm) on films of polyethylene naphthalate (PEN) was investigated. Changes in the optical absorption spectra of PEN films after exposure to accelerated ions and UV radiation were studied. Changes of the surface properties of PEN were studied and the depth of damaged polymer layer was measured after high fluence UV-irradiation. The depth of damage was found to range between 0.1 and 0.9 μm , depending on the length of treatment. The rate of photoablation and the quantum yield of the removal of one monomer unit ($\sim 0.7 \cdot 10^{-4}$ molecules/photon) of PEN films under the influence of UV radiation were evaluated. The feasibility of production of asymmetric pores in PEN films via controlled photo-oxidative degradation was demonstrated.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Сенсибилизация УФ-излучением является важной стадией при изготовлении трековых мембран (ТМ) на основе полиэфирных пленок, облученных высокоэнергетическими тяжелыми ионами [1]. Она используется в технологии травления латентных треков в пленках из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната. Представляет интерес применение в качестве основы ТМ других полимеров, способных обеспечить те или иные преимущества в конкретных практических приложениях. В частности, одним из перспективных материалов является полиэтиленнафталат (ПЭНФ) [2]. Полиэтиленнафталат — сложный полиэфир, получаемый поликонденсацией нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты или ее эфира с этиленгликолем [3, 4]. Благодаря жесткой структуре цепной молекулы ПЭНФ обладает высокой механической прочностью, химической и термической устойчивостью, а также высокой радиационной стойкостью [5].

В работах, посвященных улучшению чувствительности трековых детекторов на основе полиэфирных пленок [6–9], было установлено, что при УФ-облучении в кислородсодержащей атмосфере увеличивается скорость травления треков вследствие фотоокисления. В треках присутствуют продукты радиолитического распада, которые избирательно поглощают электромагнитное излучение с длиной волны, не характерной для самого полимера (как правило, спектр поглощения продуктов радиолитического распада сдвинут в область более длинных волн). Эффективность сенсибилизации зависит от интенсивности и длительности УФ-излучения и от материала детектора [8, 9].

Была также установлена зависимость эффекта усиления травления треков от длины волны падающего излучения [6]. Часть спектра, оптимальная для процесса сенсибилизации пленок из ПЭТФ, была предложена в работе [10]. В ней также было показано, что использование отдельных частей спектра дает возможность ускорять их травление и управлять конфигурацией пор.

Для пленок ПЭНФ процесс фотосенсибилизации треков тяжелых ионов исследован недостаточно. В работе [11] получены экспериментальные образцы ТМ на основе ПЭНФ и проведено исследование оптических свойств пленок полиэфиров. Показано, что для пленки толщиной 12 мкм граница пропускания ПЭНФ лежит вблизи границы между ультрафиолетовой и видимой областями (380 нм). В работе [12] приводится спектр поглощения

разбавленного ($2 \cdot 10^{-5}$ моль) раствора диметил-2,6-нафталендикарбоксилата в гексафторизопропанол. Работа с раствором при низких концентрациях вещества позволила измерить спектры в диапазоне ниже 400 нм. Наблюдали хорошо выраженные пики с максимумами при длине волны 243, 295 и 350 нм, с поглощением 1,73, 0,41 и 0,06 соответственно.

Вопросы сенсibilизации треков тяжелых ионов в ПЭНФ были затронуты в работе [16]. В настоящей работе мы уделим основное внимание особенностям фотодеструкции ПЭНФ и возможностям модификации формы пор при помощи УФ-экспозиции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов использовали полиэтиленнафталатную пленку толщиной 6 и 12 мкм марки Теопех фирмы Teijing Ltd (Япония). Облучение пленок проводили ионами криптона (энергия 253 МэВ) и ксенона (энергия 167 МэВ) на ускорителях У-400 и ИЦ-100 Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Ультрафиолетовое облучение исследуемых образцов пленки проводили на воздухе с помощью ламп ЛЭ-30. Режимы облучения различались по интенсивности в трех участках УФ-спектра (А, Б и В, см. табл. 1). Образцы помещали непосредственно в поле УФ-излучения либо защищали образец фильтром, представлявшим собой пленку полимера толщиной 12 мкм, отсекающим излучение с длиной волны $\lambda < 380$ нм в случае ПЭНФ и < 315 нм в случае ПЭТФ.

Таблица 1. Характеристики источников УФ-излучения, использованных в экспериментах (экспозиции в режимах 1, 2 и 3), Вт/м²

Конфигурация	Режим	Диапазон А (400–315 нм)	Диапазон Б (315–280 нм)	Диапазон В (280–100 нм)
Две лампы ЛЭ-30	1	5,4	3,2	0,36
Две лампы ЛЭ-30 + фильтр в виде пленки ПЭТФ толщиной 12 мкм	2	4,2	0,85	0,10
Две лампы ЛЭ-30 + фильтр в виде пленки ПЭНФ толщиной 12 мкм	3	0,12	< 0,01	< 0,01

Примечание. Поскольку интенсивность испускаемого лампами излучения постепенно изменяется в процессе эксплуатации, в отдельных экспериментах интенсивности могли несколько отличаться от указанных в таблице.

Морфологию поверхности пленок ПЭНФ и трековых мембран изучали при помощи растрового электронного микроскопа JSM-840 (JEOL), работающего в режиме вторичных электронов.

Спектры оптического поглощения в УФ и видимой области спектра относительно воздуха снимали на спектрофотометре Thermo Scientific Evolution 600 при ширине щели 1,5 нм и скорости сканирования 10 нм/мин с разрешением 0,5 нм.

Интенсивность ультрафиолетового излучения измеряли при помощи радиометра ТКА-ПКМ, который регистрирует мощность падающего электромагнитного излучения отдельно в диапазонах А, Б и В.

Химическое травление треков проводили в растворах гидроксида натрия. Образцы пленки, закрепленные в тефлоновых рамках, помещали в термостатируемые стаканы с раствором. Из-за высокого значения энергии активации процесса травления ПЭНФ щелочными растворами [13] и, следовательно, сильной зависимости скорости реакции взаимодействия ПЭНФ и щелочи от температуры особое внимание уделяли стабильности температурного режима травления.

Степень гидрофильности пленок определяли путем измерения краевого угла смачивания водой θ по методу лежащей капли [14].

Газопроницаемость образцов ТМ (Q , л/ч·см²) определяли на измерительном стенде с использованием калиброванных пошлавковых ротаметров (площадь образца 1 см², перепад давления 0,01 МПа). По величине Q рассчитывали эффективный диаметр пор d_T [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптические спектры облученных пленок ПЭНФ. Измерены оптические спектры поглощения полиэтиленафталатных пленок после их облучения ускоренными тяжелыми ионами с разными флюенсами. Были выбраны пленки небольшой толщины (12 и 6 мкм), чтобы иметь возможность проследить изменения, происходящие в ближней УФ-области спектра. Однако поглощение ПЭНФ столь велико, что даже при толщине 6 мкм область длин волн короче 370 нм регистрируется недостоверно. Пик поглощения при $\lambda \approx 350$ нм, принадлежащий согласно [12] $^1(\pi, \pi^*)$ -переходу в нафталатной группировке, записывается с искажениями, вызванными слишком большим уровнем поглощения (см. вставку на рис. 1, а). Тем не менее область спектра с $\lambda > 380$ нм доступна для количественных измерений и дает информацию о процессах, происходящих в полимере при облучении высокоэнергетическими ионами. Появление широкой бесструктурной полосы, уходящей далеко в видимую область, свидетельствует об образовании полисопряженных

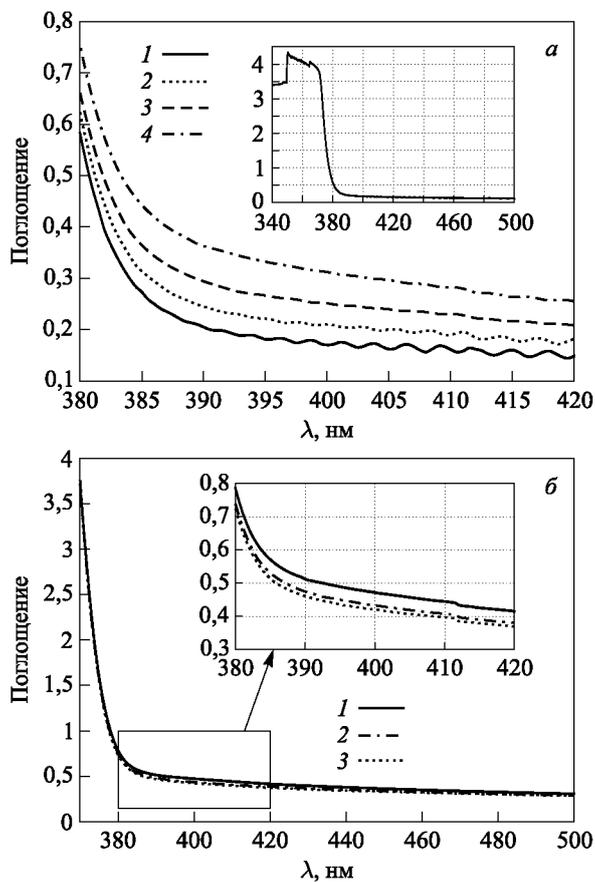


Рис. 1. Спектры оптического поглощения пленки ПЭНФ: *а*) толщина пленки 12 мкм; исходная пленка (1) и облученная ионами ксенона с флюенсами $4 \cdot 10^9$ (2), $8 \cdot 10^9$ (3) и $1,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (4). На вставке показан спектр исходной пленки в более широком диапазоне длин волн. *б*) Толщина пленки 6 мкм; пленка облучена ионами ксенона с флюенсом $1,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (1) и экспонирована после этого УФ-излучением в течение 3 ч (2) и дневным светом в течение 29 ч (3). Интенсивность УФ-излучения у поверхности образца составляла 5,7 и 3,9 Вт/м² в диапазонах А и Б соответственно. При экспонировании дневным светом эти величины составляли в среднем 200 и 12 мВт/м²

систем. В частности, они могут образовываться за счет поперечных ковалентных связей между ароматическими группировками соседних макромолекул, а также других радиационно-индуцированных реакций. Известно, что по сравнению с исходным полимером в треках тяжелых ионов резко снижается содержание водорода, в то время как содержание углерода возрастает вплоть до

образования графитоподобных структур. Вследствие большого разнообразия радиационно-химических реакций в треках картина происходящего поддается лишь общему описанию. Продукты радиолитического разложения, поглощающие электромагнитное излучение в области прозрачности самого ПЭНФ с $\lambda > 380$ нм, при освещении претерпевают превращения, приводящие к уменьшению поглощения света (рис. 1, б). Одновременно с этим, как известно, происходит резкое увеличение скорости травления треков [16]. По-видимому, определенная доля ненасыщенных связей, принадлежащих продуктам радиолитического разложения, уничтожается в результате фотоокисления.

По литературным данным [12], помимо полосы поглощения при 350 нм нафталинное звено имеет интенсивную полосу в области 280–290 нм. Спектр испускания используемых нами ламп перекрывает оба этих пика поглощения. Это позволяет предположить, что имеется возможность осуществлять контролируемое фотоокисление поверхностных слоев ПЭНФ, используя полный спектр испускания источника УФ-излучения. Отрезая коротковолновую часть спектра, можно экспонировать облученные ионами пленки мягким ультрафиолетовым излучением, достигая сенсibilизации треков. Этого же эффекта можно добиться при помощи излучения видимого диапазона за счет того, что фиолетовый и синий свет избирательно поглощаются продуктами радиолитического разложения в треках.

Определение глубины деструктурированного слоя ПЭНФ, облученного УФ-излучением. Для определения толщины деструктурированного ультрафиолетовым излучением слоя измеряли массу сенсibilизированных пленок в зависимости от времени химического травления. Из уменьшения массы рассчитывали толщину стравленного слоя ΔL . Анализируя зависимость толщины пленки от времени травления, определяли толщину деструктурированного слоя, который удаляется с большей скоростью, чем полимер, в глубине, куда не проникало УФ-излучение.

На рис. 2 показано изменение толщины исходной пленки ПЭНФ от времени травления. Начальный, существенно нелинейный участок зависимости (индукционный период примерно 4 ч), по-видимому, обусловлен набуханием образца, из-за чего масса образца почти не убывает. Экспериментальные точки при $t > 200$ мин хорошо описываются линейной функцией вида

$$\Delta L = a \cdot t + b, \quad (1)$$

где коэффициент a , равный 0,00048 мкм/мин, характеризует скорость травления, а фактор $b = -0,088$ мкм определяет задержку начала процесса травления.

Травление УФ-сенсibilизированной пленки (рис. 2, б, в и г — для пленок, облученных УФ в течение 3, 6 и 48 ч соответственно) протекает с переменной скоростью, временная зависимость которой совершенно иная.

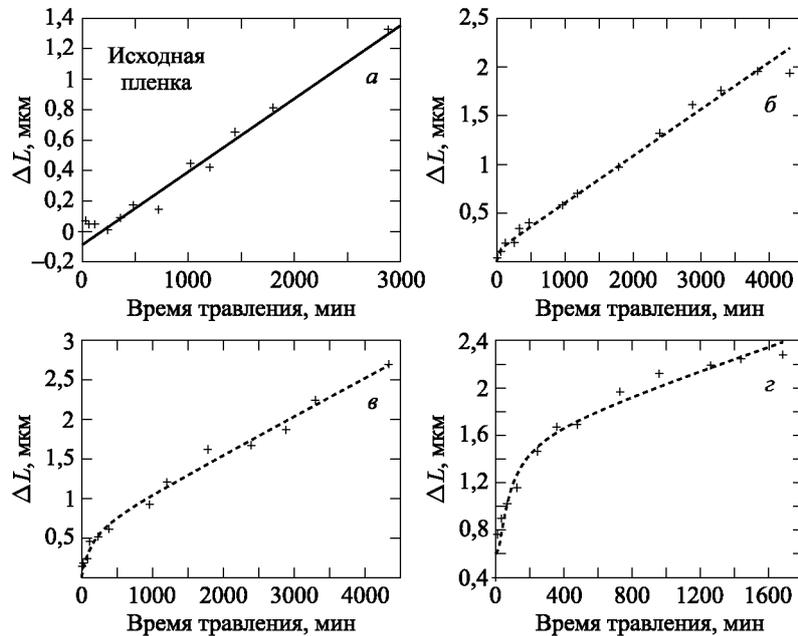


Рис. 2. Уменьшение толщины при травлении в 3 моль NaOH при 40 °С несенсибилизированной пленки (экспериментальные точки аппроксимированы прямой линией) (а) и пленки, экспонированной УФ с двух сторон в режиме 1 в течение 3 (б), 6 (в) и 48 (г) ч

В отличие от несенсибилизированного ПЭНФ сначала происходит быстрое уменьшение толщины пленки, что связано с травлением деструктурированной области. Этот участок аппроксимируется экспоненциальной функцией вида $\Delta L = c \cdot \exp(d/t) + e$. Затем толщина образца начинает уменьшаться медленнее с постоянной скоростью. Это означает, что началось травление недеструктурированных глубинных слоев полимера, характеризующееся линейной зависимостью убыли толщины от времени. Таким образом, зависимости на рис. 2, б, в и г описываются суммой экспоненты и линейной функции:

$$\Delta L = c \cdot \exp(d/t) + a \cdot t + e, \quad (2)$$

где коэффициент a имеет тот же смысл, что и в формуле (1), и равен 0,00048 мкм/мин. Параметры c , d и e в каждом случае (рис. 2, б, в и г) определяли фитированием экспериментально измеренной зависимости $\Delta L(t)$. Сумма параметров c и e характеризует глубину слоя, в котором полимер претерпел фотоокислительную деструкцию. Вычтя значение b (фактор индукции, определенный из зависимости для исходной пленки) и разделив полученное значение на 2 для учета двухстороннего травления, находим более точную

оценку глубины слоя деструкции. Для экспозиций 3, 6 и 48 ч она найдена равной 0,11, 0,35 и 0,85 мкм соответственно.

Видно, что увеличение времени УФ-облучения пленки сопровождается нелинейным ростом глубины зоны деструкции. Этот факт вполне понятен, поскольку фотоокислительная деструкция — сложный процесс, сопровождающийся изменением спектра поглощения облучаемого полимера, появлением продуктов с более высокими коэффициентами экстинкции и т. д. Зависимость локализации фотоокислительной деструкции от дозы и длины волны демонстрирует возможность управлять конфигурацией пор за счет изменения скорости травления в поверхностном слое определенной толщины. В частности, уже 3-часовая УФ-экспозиция с одной стороны позволяет создать существенную асимметрию мембраны с малыми (порядка 0,1–0,2 мкм) диаметрами пор. При больших временах экспозиции этот процесс можно целенаправленно использовать для получения асимметричных ТМ с большими порами.

Влияние ультрафиолетового облучения на гидрофильность ПЭНФ.

Измерение краевого угла смачивания (θ) является простым и информативным способом определения поверхностных свойств, в частности, гидрофобно-гидрофильного баланса. Проведены измерения угла смачивания водой пленки ПЭНФ, экспонированной УФ-излучением в разных режимах. Результаты представлены на рис. 3. Из графика видно, что УФ-обработка в режиме 3, т. е. при длинах волн выше 315 нм (см. табл. 1) почти не изменяет поверхностные свойства ПЭНФ, в то время как облучение полным спектром УФ-излучения (режим 1) приводит к значительному снижению угла смачивания. Это связано с фотоокислительной деструкцией поверхностного слоя полимера и возникновением новых полярных групп на поверхности, что становится возможным только для коротковолнового оптического излучения ($\lambda < 315$ нм).

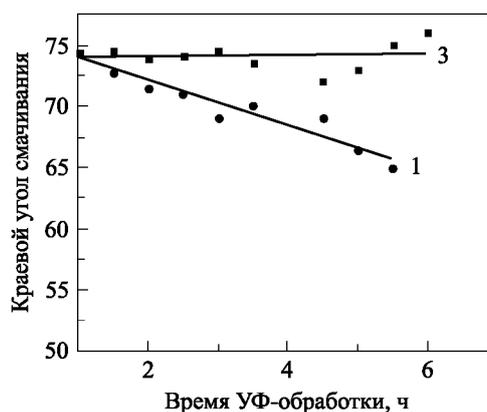


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания водой от времени воздействия УФ-излучения на поверхность ПЭНФ в режимах 1 и 3

Абляция пленок ПЭНФ под действием УФ-облучения. Под действием УФ-излучения может происходить абляция полимерных материалов, сопровождающаяся уносом массы с поверхности. При поглощении квантов излучения происходит разрыв связей в молекуле полимера, образовавшиеся при облучении летучие компоненты испаряются. Удалению продуктов фотолиза способствует тот факт, что поглощение УФ-излучения происходит в основном в тонком поверхностном слое полимера толщиной порядка 30–50 нм [17]. Образовавшиеся в этом слое низкомолекулярные фрагменты диффундируют к поверхности полимерной пленки и переходят в окружающую среду [18].

Для количественного изучения данного явления применительно к ПЭНФ-пленкам мы измерили потери массы у образцов размером 6×6 см, толщиной 12 мкм в процессе длительного УФ-облучения с одной стороны при разных режимах — как полным спектром ламп ЛЭ-30 (режим 1), так и через фильтры в виде пленок из ПЭТФ (режим 2) и ПЭНФ (режим 3). Изменение массы образцов в зависимости от времени облучения приведено на рис. 4. Пленки, используемые в качестве фильтров, заменяли новыми каждые 12 ч, чтобы избежать изменений в спектре излучения, падающего на исследуемый образец.

Была проведена оценка квантового выхода процесса абляции ПЭНФ. Из графика видно, что за 506 ч облучения в режиме 1 пленка потеряла 2,05 мг массы, или $6,4 \cdot 10^{18}$ мономерных звеньев полимера, что эквивалентно потере ее толщины 0,38 мкм. В условиях эксперимента образец получил $5,9 \cdot 10^4$ Дж (или $3,6 \cdot 10^{23}$ эВ) световой энергии, что соответствует $0,89 \cdot 10^{23}$ фотонов со средней энергией 3,9 эВ (это соответствует длине волны 320 нм). Таким образом, квантовый выход удаления одного мономерного звена можно примерно оценить величиной $\sim 7 \cdot 10^{-5}$ молекул/фотон.

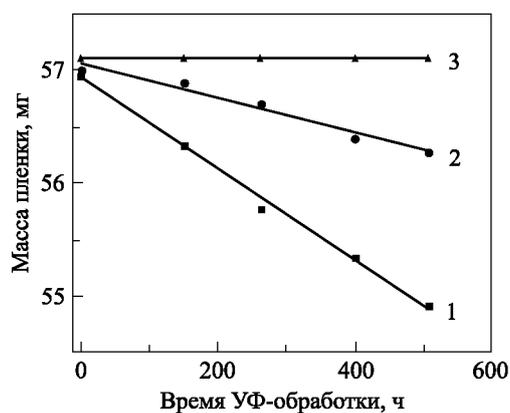


Рис. 4. Уменьшение массы образца пленки ПЭНФ в процессе ультрафиолетового облучения в режимах 1, 2 и 3

Уменьшение средней энергии кванта падающего на ПЭНФ излучения приводит к резкому уменьшению скорости абляции. Облучение в режиме 3 ($\lambda > 380$ нм) привело к ожидаемому отсутствию абляции. Образец, облученный в режиме 2 ($\lambda > 315$ нм), за 506 ч облучения потерял 0,73 мг массы, или $2,3 \cdot 10^{18}$ мономерных звеньев полимера, что эквивалентно потере ее толщины 0,14 мкм. Образец получил световую энергию $3,5 \cdot 10^5$ Дж, или $2,1 \cdot 10^{23}$ эВ. Принимая среднюю энергию кванта 3,4 эВ, получаем оценку квантового выхода $4 \cdot 10^{-5}$ молекул/фотон. Мы не нашли в литературе количественных сведений об абляции ПЭНФ, поэтому полученные нами оценки невозможно сравнить с результатами других авторов. Учитывая, что, например, квантовый выход разрывов цепей ПЭТФ составляет $2 \cdot 10^{-3}$ [19], можно предположить, что найденная нами величина для выхода абляции ПЭНФ реалистична.

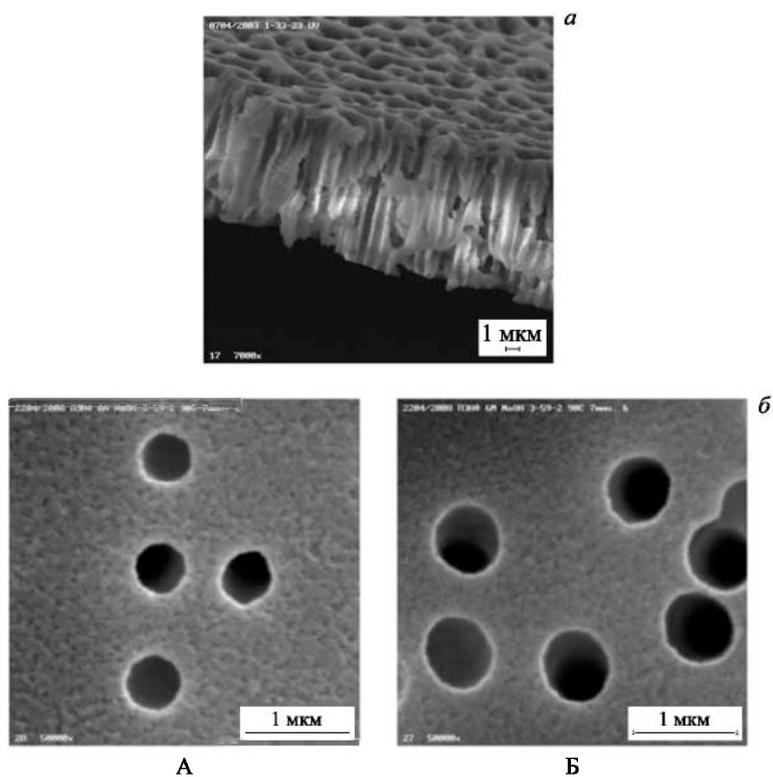


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки образцов трековых мембран из ПЭНФ: *a*) скол симметричной мембраны, подвергшейся абляции при УФ-облучении в режиме 1 в течение 48 ч; *б*) две стороны асимметричной мембраны (образец 6 из табл. 2). Асимметрия достигнута односторонней УФ-экспозицией со стороны «Б» перед химическим травлением

Эксперимент с длительным УФ-облучением ПЭНФ трековой мембраны хорошо иллюстрирует проявление абляции. Верхняя сторона мембраны на рис. 5, *a* претерпела глубокие изменения вследствие уноса вещества. Края пор «ошпыли» и приобрели воронкообразную форму. Таким образом, при использовании УФ-обработки с целью сенсibilизации облученных ионами пленок ПЭНФ необходимо учитывать возможный унос массы материала с поверхности при длительных экспозициях. Важно также отметить, что в отличие от ПЭТФ-мембран, для которых контролируемая фотодеструкция применяется как удобный способ подготовки сколов для электронно-микроскопических исследований [10], трековые мембраны из ПЭНФ практически не охрупчиваются после облучения большими дозами УФ-излучения, но морфология обращенной к источнику поверхности сильно искажается вследствие абляции.

Изготовление асимметричных трековых мембран. В литературе описаны различные приемы получения асимметричных ТМ, обладающих более высокими эксплуатационными характеристиками по сравнению с мембранами с симметричными цилиндрическими порами. Одним из приемов получения асимметричных ТМ является обработка тонкого поверхностного слоя, приводящая к изменению радиальной скорости травления треков в нем по сравнению с треками в исходном материале [20]. Из приведенных выше данных следует, что в результате длительного УФ-облучения поверхностный слой деструктурируется на глубину до 1 мкм в зависимости от времени экспозиции. Данное обстоятельство было использовано для исследования возможности получения асимметричных ТМ из ПЭНФ. Проводили УФ-сенсibilизацию облученных ионами пленок с одной стороны, используя принцип, предложенный в [10]. Пленки экспонировали в течение 3 и 10 ч в режиме 1, затем травили при температуре 90 °С в растворах 3 моль NaOH и 6 моль NaOH. Условия травления выбирали аналогично условиям получения веретенообразных пор в ПЭНФ [21]. У полученных образцов ТМ измеряли газопроницаемость, из которой рассчитывали эффективный диаметр пор мембраны. Средние диаметры пор на разных сторонах мембраны, d_A и d_B , измеряли, анализируя РЭМ-изображения. Степень асимметрии пор оценивалась как

$$\Delta = [(d_B - d_A)/d_B] \cdot 100 \%. \quad (3)$$

Свойства полученных мембран приведены в табл. 2.

Из анализа данных видно, что диаметры пор на стороне «Б», подвергнутой УФ-облучению, намного больше, чем на стороне «А», которую не облучали. При 10-часовом облучении асимметрия между сторонами мембраны выражена существенно сильнее, чем при 3-часовом. Форма пор и рельеф поверхности при этом не изменились. Входные отверстия пор имеют в основном правильную круглую форму (рис. 5, *b*). Увеличение концентрации

Таблица 2. Характеристики ТМ из пленки Теопех с плотностью пор $6 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$, сенсibilизированной УФ-излучением со стороны «Б» в режиме 1. Травление при $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ в растворах NaOH разных концентраций

№ ТМ	Время УФ-облучения, ч	Состав травильного раствора NaOH, моль	Время травления, мин	Q , л/ч · см ²	$d_{\text{эф}}$, мкм	$d_{\text{А}}$, мкм	$d_{\text{Б}}$, мкм	Δ , %
1	3	3,0	10	20	0,40	0,39	0,47	21
2	3	3,0	12	77	0,59	0,55	0,63	15
3	3	6,0	5	12,5	0,35	0,36	0,47	31
4	3	6,0	7	32,5	0,47	0,49	0,68	39
5	10	6,0	5	13	0,34	0,36	0,59	64
6	10	6,0	7	34	0,44	0,49	0,79	61

щелочи в 2 раза ускорило процесс травления и увеличило разницу между диаметрами пор на противоположных сторонах мембран. Наблюдаемые закономерности являются основой, на которой может базироваться технология получения асимметричных мембран из ПЭНФ.

ВЫВОДЫ

Измерены оптические спектры поглощения пленок ПЭНФ после их облучения тяжелыми ионами и последующим УФ-облучением. Установлено, что помимо сенсibilизации треков (т. е. увеличения избирательности их травления) обработка ультрафиолетовым излучением на воздухе позволяет контролируемым образом изменять свойства поверхностных слоев ПЭНФ, увеличивая их гидрофильность и глубину гидролитической деструкции. Исследован процесс абляции ПЭНФ при длительном воздействии ультрафиолетового излучения, и получена оценка квантового выхода удаления одного мономерного звена с поверхности полимера. Полученные данные могут быть использованы при разработке методик формирования микро- и нанопористых структур из ПЭНФ с различной архитектурой, в том числе трековых мембран асимметричной структуры.

Авторы выражают благодарность Н. Е. Лизунову и О. Л. Ореловичу за анализ поверхности образцов методом растровой электронной микроскопии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант РНФ 16-15-10332.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Apel P.* // Radiat. Meas. 2001. V. 34. P. 559.
2. *Komaki Y., Tsujimura Sh.* // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 1356.

3. Wang C. S., Sun J. M. // Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 35. P. 723.
4. Cho B. H., Kim Y. W. Process for Preparing PEN. US Patent 5294695, 1993.
5. Aliev R., Navarro-González R., Medina R. // Polymer Bulletin. 2006. V. 57. P. 499.
6. Crawford W. T., DeSorbo W., Humphrey J. S. // Nature. 1968. V. 220. P. 1313.
7. Henke R. P., Benton E. V., Heckman H. H. // Radiat. Effects. 1970. V. 3. P. 43.
8. Lück H. B. Kinetik und Mechanismus der Bildung und Ätzung von Teilchenspuren in Polyethylenterephthalat. Dresden. Zentralinstitut fuer Kernforschung, Rossendorf bei Dresden. 1982. S. 82.
9. Апель П. Ю. и др. Препринт ОИЯИ Р12-84-773. Дубна, 1984.
10. Apel P. Yu. et al. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 7.
11. Митрофанов А. В. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 7. С. 121.
12. Cheung P.-S. R., Roberts C. W., Wagener K. B. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 24. P. 1809.
13. Акименко С. Н. и др. // Мембраны. Сер. Критические технологии. 2002. № 15. С. 21.
14. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. М.: Химия, 1986. С. 216.
15. Кузнецов В. И. и др. Определение радиуса пор мембран сетчатого типа газодинамическим способом. Сообщ. ОИЯИ 18-83-578. Дубна, 1983.
16. Apel P. Yu. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2001. V. 185. P. 216.
17. Валиев К. А. и др. // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8, вып. 1. С. 48.
18. Валиев К. А. Физика субмикронной литографии. М.: Наука, 1990.
19. Day M., Wiles D. M. // J. Polym. Sci. 1971. V. B9. P. 665.
20. Нечаев А. Н. и др. // Мембраны. Сер. Критические технологии. 2000. № 6. С. 17.
21. Молоканова Л. Г., Нечаев А. Н., Апель П. Ю. // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. С. 1.

Получено 26 сентября 2016 г.

Редактор *Е. В. Сабеева*

Подписано в печать 19.10.2016.

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

Усл. печ. л. 0,94. Уч.-изд. л. 1,19. Тираж 150 экз. Заказ № 58925.

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

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/