

УДК 678.067-416

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН*

© 1995г. А.И. Виленский, Н.А. Нестеров, Б.В. Мchedlishvili

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, РАН, Москва

Поступила в редакцию 10.10.94

С помощью ИК-спектроскопии исследованы радиационно-химические превращения, происходящие в различных полимерах (полиэтилентерефталат, поликарбонат, полипропилен, полиимид), используемые для получения трековых мембран (ТМ). Показано, что этот метод может быть эффективно использован для изучения процессов, происходящих в полимерах при их облучении, сенсбилизации и травлении.

Известно [1,2], что получение трековых мембран (ТМ) включает три основных этапа: облучение полимерной пленки ионами с энергией, достаточной для пробивания пленки насквозь; сенсбилизацию (ускорение и повышение избирательности травления треков в результате последующей обработки полимера УФ-облучением или органическими реагентами); травление треков до образования пористой структуры.

При облучении пленки в ней формируются области с измененной структурой полимера – треки. Установлено [3], что размер области с измененной структурой полимера и зависимость свойств этой области от расстояния от оси трека (т.е. структура трека) в первую очередь зависят от массы, заряда и энергии ионов (ЛПЭ – линейная потеря энергии) и в меньшей степени от состава полимера. Наоборот, процесс формирования пор из латентных треков определяется, прежде всего, природой полимера, условиями его сенсбилизации, выбором травителя, условиями травления и структурой трека.

Для исследования процессов, происходящих в области трека (деструкция полимера, образование радикалов и конечных продуктов радикальных реакций, измене-

ние структуры полимера) достаточно широко применяется ИК-спектроскопия. ИК-спектроскопия используется также для изучения процессов, происходящих при сенсбилизации треков и их травлении. В данной работе приведены примеры использования ИК-спектроскопии для изучения отдельных стадий синтеза ТМ из различных полимеров.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре "Specord M 80" в диапазоне волновых чисел 1800–700 см⁻¹. Измерение оптической плотности (*D*) проводили по программе циклических измерений при одном волновом числе (0,21 start, slit 12, 1/T 10 expx20). Разброс, связанный с возможной неоднородностью по толщине полимерной пленки, учитывали путем введения внутреннего стандарта или усреднением по нескольким образцам. В ряде случаев прямой метод измерения дополняли приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с призмами из германия и стекла KRS-5 с углами 45 и 55 град. и числом отражений 24 и 14 [4].

Для исследования возможных изменений в ориентации макромолекул полимера после его облучения высокоэнергетичными ионами.

* Работа финансировалась Министерством науки и технической политики Российской Федерации в рамках направления "Мембранные и другие нетрадиционные методы разделения, очистки и концентрирования веществ для их утилизации и переработки" Государственной научно-технической программы "Экологически безопасные и ресурсосберегающие процессы химии и химической технологии".

использовали метод измерения дихроичных отношений, основанный на изменении поглощения поляризованного ИК-излучения в зависимости от основных направлений в полимере [5]. Образцы ориентировали нормально и под углом 45 град. по отношению к падающему лучу.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

При облучении ПЭТФ тяжелыми ионами деградация полимера происходит в основном в области с радиусом до 5 нм с образованием карбоксильных групп. В результате сенсibilизации треков УФ-облучением количество карбоксильных групп возрастает [6, 7]. При этом возрастает и скорость их травления. Эти данные по радиолитическому ПЭТФ получены с помощью титрования и подтверждены ИК-спектроскопией [6 - 8]. В работе [6, 7] использовали метод "стопок": 8-16 слоев исследуемой пленки склеивали расплавленным парафином и обезживали в вакууме при нагревании до 50°C. По поглощению при 3256 см^{-1} рассчитывали концентрацию карбоксильных групп. Метод "стопок" позволил авторам [6,7] увеличить интенсивность сигнала и подавить интерференцию в области записи спектра ($3700-3000 \text{ см}^{-1}$).

Нами также было исследовано изменение концентрации карбоксильных групп в результате послойного травления треков [8]. В этом случае изменение концентрации оценивали по D_{COOH} . D_{COOH} определяли как разность $D(t)$ на предыдущем шаге травления и $D(t+1)$ на следующем шаге травления: $D_{\text{COOH}} = D(t) - D(t+1)$ [8]. Применение этого метода связано с тем, что измерение D в области 1700 см^{-1} затруднено присутствием интенсивной полосы 1740 см^{-1} .

Полученная зависимость представлена на рис.1 (кривая 1). В ходе травления вещество из центральной части трека удаляется, при этом в области $r=0-5$ нм происходит резкое снижение количества карбоксильных групп, образовавшихся в результате прохождения высокоэнергетического иона. Размер этой области хорошо коррелирует с данными, полученными другими методами. По мере дальнейшего травления, как следует из данных по ИК-спектроскопии, происходит заметное возрастание количества карбоксильных групп (область между радиусами $r=6-12$ нм). Далее, с увеличением радиуса поры свыше 12 нм общее количество групп COOH снижается и, наконец, при r более 25 нм остается неизменным. Последнее озна-

чает, что при r более 25 нм структура ПЭТФ вокруг трека уже не отличается от структуры необлученного полимера.

Образование максимума на кривой связано, вероятно, с наличием второго фактора, в результате которого происходит образование карбоксильных групп. Вторым фактором, воздействующим на область полимера вокруг оси трека, могут являться атомы водорода, которые образуются в результате взаимодействия высокоэнергетического иона с молекулами полимера [9]. Результаты ИК-спектроскопии показали значительное возрастание количества карбоксильных групп, образующихся при УФ-облучении как исходного, так и облученного ускоренными ионами ПЭТФ (рис.1 кривая 2). Эти данные указывают на то, что карбоксильные группы, вероятно, образуются не только в результате фотохимических превращений в области трека, но и в результате разрушения C-H связей по всей массе полимера [10]. Атомы водорода, мигрируя по полимеру, участвуют в образовании карбоксильных групп.

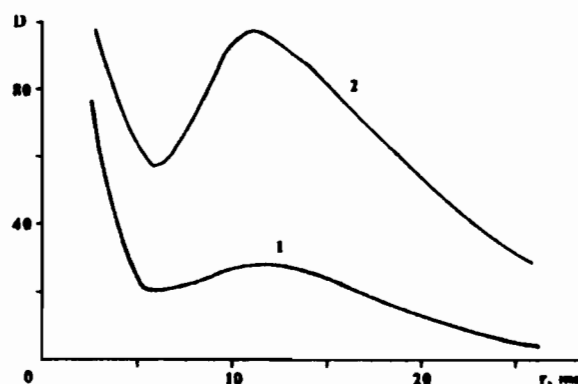


Рис.1. Изменение оптической плотности на линии поглощения 1700 см^{-1} пленки ПЭТФ, облученной ионами Хе с энергией 1 МэВ на нуклон в зависимости от радиуса протравленного трека. Объяснение в тексте.

ИК-спектроскопия может быть также использована для изучения структурных изменений в области прохождения иона через пленку ПЭТФ. Изменение упорядоченности измеряли по соотношению интенсивностей полос 1473 , 1455 см^{-1} и 1343 , 1370 см^{-1} . Полосы 1473 и 1343 см^{-1} характеризуют деформационные колебания групп $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ в транс-, а 1455 и 1370 см^{-1} в gauche-конформации [11]. В работе [12] установлено

уменьшение отношений интенсивностей полос I_{1473}/I_{1455} , I_{1343}/I_{1370} , которое растет с увеличением флюенса облучения ионами аргона (10^9 – 10^{12} см $^{-2}$). Эти изменения указывают на то, что при облучении ПЭТФ ускоренными ионами происходит увеличение доли гош-формы в полимере за счет уменьшения транс-изомера, т.е. происходит увеличение доли аморфной фазы в области треков полимера.

Поликарбонат (ДИФЛОН). На ИК-спектрах поликарбоната (ПК), облученного ускоренными ионами Kr^{6+} , обнаружено уменьшение интенсивностей полос 1770, 1250, 1200, 1170 см $^{-1}$. Полоса 1770 см $^{-1}$ связана с валентными колебаниями карбонильной группы карбонатного мостика. Полосы 1250, 1200 и 1170 см $^{-1}$ относят к валентным колебаниям C–O связей карбонатной группировки [5,13,14]. Следовательно, эти изменения говорят о распаде карбонатных связей. Кроме того, на ИК-спектрах наблюдается увеличение интенсивности полос 1600 и 1500 см $^{-1}$ и появление новой полосы 1660 см $^{-1}$, что можно объяснить повышением концентрации бензольных колец и изменением характера замещения в них [13,14].

Для подтверждения выявленных изменений была использована приставка к ИК-спектрофотометру МНПВО с призмой из германия. В результате дополнительно обнаружено: новые полосы 1740 и 1460 см $^{-1}$ и расщепление полосы 1770 см $^{-1}$. Полосу 1740 см $^{-1}$ можно объяснить появлением после облучения карбонильных групп иного строения, чем в исходном полимере, например, альдегидных или кетонных [14,15]. Полосу 1460 см $^{-1}$ можно отнести к ионизированной карбонатной группе CO_3^{2-} [15]. Расщепление полосы 1770 см $^{-1}$, по-видимому, связано со структурными изменениями в ПК в результате его облучения ускоренными ионами.

На основании проведенных исследований ИК-спектров можно заключить, что при облучении ПК высокоэнергетическими ионами Kr^{6+} происходит распад карбонатных мостиков с отрывом фенильных групп. В дальнейшем радикалы, реагируя с кислородом воздуха, переходят в соответствующие перекисные радикалы, при изомеризации которых происходит образование альдегидных и кетонных групп, которые и наблюдаются на ИК-спектрах [13,14]. Кроме того, вероят-

но, происходит и захват радикалами отрицательных зарядов с образованием стабильных ион-радикалов. На возможность такого механизма указывает полоса 1460 см $^{-1}$, интерпретируемая как ионизированная карбоксильная группа.

Наиболее четкие изменения на ИК-спектрах при изучении травления треков в ПК были также получены нами с помощью МНПВО. Для травления использовали пленку с флюенсом $5 \cdot 10^9$ ионов на 1 см 2 . Травление проводили в щелочи с концентрацией 1 моль/л при 60 °С.

Установлено изменение основных полос, характерных для ПК (1770, 1600, 1500, 1250, 1200, 1170 см $^{-1}$). Однако такие же изменения обнаружены и при травлении необлученного ПК. Поэтому их нельзя отнести к процессам, идущим в треках. Дополнительно установлено, что на ИК-спектрах пленок с протравленными треками до радиуса 5 нм (время травления 5 мин), полосы 1740, 1660, 1460 см $^{-1}$ сохраняются, а на пленках с радиусом 5–10 нм (время травления 10 мин) они исчезают. Поэтому можно предположить, что основные радиационно-химические превращения в ПК пленке, облученной ионами Kr , происходят в области полимера, лежащего вокруг оси трека с радиусом не более 10 нм.

Полипропилен. На ИК-спектрах образцов полипропилена (ПП), облученных ускоренными ионами He^{6+} , обнаружены новые полосы 1715 и 3460 см $^{-1}$ интенсивности, которые росли по мере увеличения флюенса до 10^{11} ионов/см 2 . Указанные группы обусловлены валентными колебаниями карбоксильных и гидроксильных групп, образующихся в результате радиационного и пострадиационного окисления ПП [16,17]. Кроме того, при флюенсе более 10^9 ионов/см 2 наблюдается уменьшение отношений интенсивности полос I_{998}/I_{1460} , I_{1168}/I_{1460} , указывающих на аморфизацию полимера (рис.2) [18,19] (интенсивности полос 998, 1168 см $^{-1}$ пропорциональны степени кристалличности; полоса 1460 см $^{-1}$ использована в качестве стандарта).

При создании ТМ путем травления ПП хромовой смесью происходит изменение поверхностных свойств полимера: так, краевой угол смачивания уменьшается от 95 до 67°, т.е. поверхность полимера становится более гидрофильной. Подобная гидрофилизация свидетельствует о том, что при тра-

влении полимера происходит окисление его поверхности с образованием новых полярных групп. В самом деле, на ИК-спектрах, снятых методом МНПВО, обнаружены те же полосы (1715 и 3460 см^{-1}), что и при облучении полимера. Можно было предположить, что окисление ПП при его травлении сопровождается аморфизацией поверхности. Действительно, изменение отношений интенсивностей I_{998}/I_{1460} , I_{1168}/I_{1460} показало, что в течение первых 3–5 мин на поверхности полимера происходит формирование аморфного слоя (рис.3).

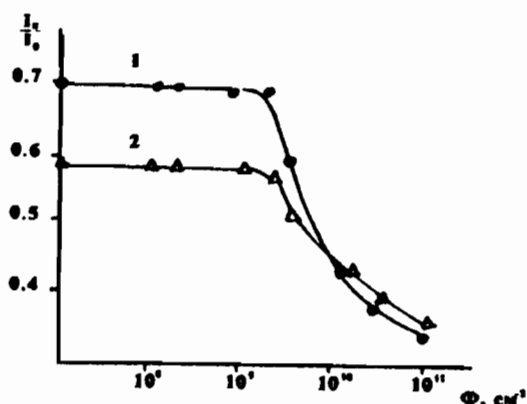


Рис.2. Отношения интенсивности полос I_{998}/I_{1460} (кривая 1), I_{1168}/I_{1460} (кривая 2) в зависимости от флюенса облучения ПП ионами Хе.

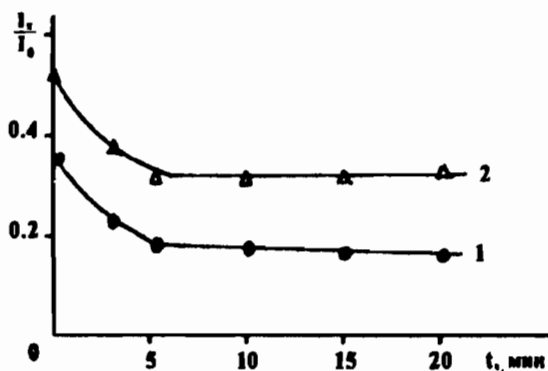


Рис.3. Изменение отношений интенсивности полос I_{998}/I_{1460} (кривая 1), I_{1168}/I_{1460} (кривая 2) в зависимости от времени травления ПП хромовой смесью.

Для определения его толщины измерения были сделаны как обычным способом, так и с использованием МНПВО.

Указанные изменения были обнаружены

при записи спектра методом МНПВО только с призмой из германия. Это, по-видимому, связано с тем, что аморфизация ПП при его травлении происходит в очень тонком поверхностном слое. Действительно, расчетная глубина проникновения ИК-излучения в полимер на призме из германия составляет около $10\text{--}12 \text{ мкм}$, а на KRS-5 $1\text{--}1,5 \text{ мкм}$ [4]. Отсюда можно было предположить, что глубина аморфного слоя на поверхности полимера и, вероятно, на поверхности пор имеет величину порядка 10^{-2} мкм . С помощью электронной микроскопии было установлено, что глубина этой зоны не превышает $3 \cdot 10^{-2} \text{ мкм}$ [20].

Полиимид. На ИК-спектрах пленок полиимида (ПИ), облученных ионами аргона, обнаружено уменьшение интенсивностей основных полос 726 , 1380 , 1720 и 1776 см^{-1} , связанных с колебаниями групп, входящих в имидный цикл (рис.4) и появлением новых полос 1680 , 1660 и 1550 см^{-1} , которые можно объяснить: формированием амидных групп (полосы 1680 и 1550 см^{-1}) в результате разрушения имидных циклов и образованием при этом сшивок (полоса 1660 см^{-1}) [5,21].

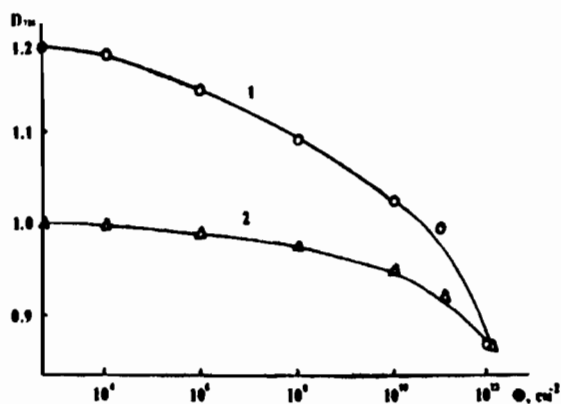


Рис.4. Изменение оптической плотности на линии поглощения 726 см^{-1} пленки ПИ в зависимости от флюенса облучения ионами Аг. 1 – ПИ исходный, 2 – ПИ обработанный при $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

Кроме того, обнаружено уменьшение интенсивности полос 1600 , 1512 , 1020 см^{-1} , связанных с наличием в полимере бензольных колец. Ароматические кольца в ПИ чрезвычайно устойчивы к радиационному излучению [22, 23]. Поэтому обнаруженное авто-

рами данной работы разрушение ароматических циклов является, по всей вероятности, особенностью воздействия на ПМ высокоэнергетических ионов.

Полоса 726 см^{-1} является аморфночувствительной [24]. Поэтому снижение интенсивности этой полосы, а также симбатное увеличение интенсивности кристаллочувствительной полосы 800 см^{-1} связано со структурными изменениями в полимере. Вероятно, эти изменения обусловлены упорядочением полимерных цепей в результате разрушения имидных циклов и образованием поперечных связей [21, 24, 25]. Изучая зависимость D_{1660} от размера протравленных треков, авторы работы [26] установили, что область полимера с упорядоченной структурой располагается вокруг оси трека с радиусом от 5 до 35 нм.

Для исследования возможной дополнительной ориентации полимеров в результате облучения высокоэнергетическими ионами нами был использован метод измерения дихроичных отношений в поляризованном свете с ориентацией пленок нормально и под углом 45° по отношению к падающему лучу.

При нормальной ориентации как исходная, так и облученная пленка ПМ практически изотропна. В случае ориентации под углом наблюдается рост дихроичных отношений с увеличением флюенса облучения тяжелыми ионами [26]. Эти закономерности указывают на возможную дополнительную ориентацию полимера вдоль оси трека. Механизм такой ориентации недостаточно ясен. Вероятнее всего он связан с процессами, происходящими в полимере при формировании треков. Аналогичные результаты были получены нами и на ПЭТФ.

Сходным образом проявляется изменение интенсивности полос 1776 и 726 см^{-1} при травлении пленок ПМ пероксидом водорода (30 масс.%) или раствором гипохлорита натрия (50 кг/м^3 активного хлора) с целью получения ТМ. Воздействие на полимер этих реагентов приводит к уменьшению интенсивности полос 1776 и 726 см^{-1} и появлению или повышению интенсивности полос 1680 и 1550 см^{-1} . Процесс разрушения имидных циклов при воздействии указанных окислителей, вероятнее всего, идет по механизму щелочного гидролиза [21, 26]. При воздействии этих реагентов имидные циклы разрушаются, а образующаяся амидокислота удаляется из зоны трека.

Приведенные примеры по использова-

нию ИК-спектроскопии для исследования радиационно-химических процессов, происходящих в полимерах при их облучении ускоренными ионами, сенсбилизации и травления, показывают, что этот метод может быть эффективно использован для решения различных задач, связанных с получением трековых мембран, особенно из новых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флеров Г.Н. // Вестн. АН СССР. 1984. №4. С.35.
2. Мчедlishvili Б.В., Флеров Г.Н. // Журн. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т.32, №6. С.641.
3. Апель П.Ю. // Химия высоких энергий. 1991. Т.25, №2. С.132.
4. Харрик Н. // Спектроскопия внутреннего отражения. М., 1970.
5. Эллиот А. // Инфракрасные спектры и структура полимеров. М., 1972.
6. Addleman R.L., Zichy V.I. // G.Polymer. 1972. V.13, №9. P.391.
7. Апель П.Ю., Кравец Л.И. // Химия высоких энергий. 1991. Т.25, №2. С.140.
8. Виленский А.И., Олейников В.А., Мчедlishvili В.В. // Там же. 1992. Т.26, №4. С.300.
9. Апель П.Ю. // Там же. 1991. Т.25. С.132.
10. Качан А.А., Замотаев П.В. Фотохимическое модифицирование полиолифинов. Киев, 1990.
11. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М, 1966.
12. Виленский А.И., Олейников В.А., Мчедlishvili Б.В. и др. // Химия высоких энергий. 1992. Т.26, №1. С.59.
13. Колесников О.С., Смирнова О.В., Фортуннов О.Г. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1968. Т.А10, №7. С.1505.
14. Левантовская И.И., Дралюг Г.В., Смирнова О.В. и др. // Там же. С.1633.
15. Наканиси К. // Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965.

16. *Пикаев А.К.* // Современная радиационная химия: Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М., 1987.
17. *Милинчик В.К., Клишпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я.* // Макрорадикалы. М., 1980.
18. *Дехант И., Ланц Р., Киммер В., Шмольке Р.* // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976.
19. *Апель П.Ю., Березкин В.В., Васильев А.Б., Виленский А.И. и др.* // Коллоидный журнал. 1992. Т.54, №4. С.220.
20. *Briggs D., Brewis D.M., Kopieczo M.V.* // J. Mater. Sci. 1976. V.11. P.127.
21. *Бессонов М.И.* Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л., 1983.
22. *Wanderline W.F., Ruoff L.L.* // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V.6B, №6. P.1621–1625.
23. *Обуховская О.Ф., Стефанович Н.Н., Владыкина Т.Н.* // Новые клеи и технология склеивания. М., 1976. С.71–77.
24. *Пшеницина В.П., Казарян Л.Г., Лурье Е.Г. и др.* // Высокомолекулярные соединения. 1972. Т.14А, №3. С.628.
25. *Бартенев Г.М., Каримов С.Н., Нарзуллаев Б.Н. и др.* // Высокомолекулярные соединения. 1977. Т.19А, №10. С.2217–2223.
26. *Виленский А.И., Олейников В.А., Марков Н.Г., Донцова Э.П., Мчедлишвили Б.В.* // Высокомолекулярные соединения. 1994. (в печати).