

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТОВ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Т.Е. Ларичева, А.А. Мачула, В.К. Милинчук

Обнинский институт атомной энергетики, г. Обнинск

Р

Изучено влияние этиленгликоля (ЭГ) и терефталат-ионов (ТФИ), образующихся при щелочном гидролизе пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ), на процесс формирования трековых мембран. Установлено, что ТФИ не влияют на скорость химического травления полимера и латентных треков (ЛТ). В то же время кинетика химического травления полимера и ЛТ существенно зависит от концентрации ЭГ в травильном растворе. При накоплении ЭГ в травильном растворе селективность процесса уменьшается, меняются технические характеристики трековых мембран.

Полимерные трековые мембраны применяются для тонкой очистки и разделения веществ. Метод получения трековых мембран основан на химическом травлении облученных ускоренными тяжелыми ионами или осколками деления урана тонких полимерных пленок [1]. Образование сквозного отверстия при щелочном травлении облученных пленок связывают с повышенной скоростью травления материала латентного трека по сравнению со скоростью травления исходного полимера. Более высокую скорость химического травления латентного трека объясняют образованием при облучении полимера новых веществ с повышенной реакционной способностью и микрогетерогенным характером структуры латентного трека [2-6]. Вместе с этим, далеко не полностью исследованы не только химические процессы в латентных треках, но и процесс химического травления исходной полимерной матрицы.

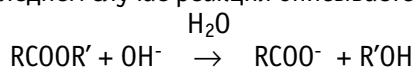
Целью настоящей работы является изучение влияния продуктов, образующихся в процессе щелочного гидролиза ПЭТФ, на кинетику процесса формирования трековых мембран.

Для исследований кинетики химического травления нами был выбран ПЭТФ, пленки которого нашли наиболее широкое применение в качестве исходного материала для производства трековых мембран.

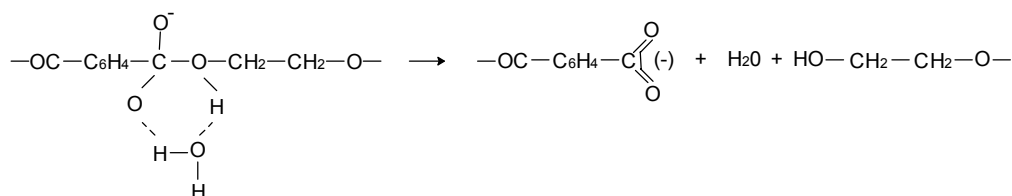
Двуосноориентированная пленка ПЭТФ толщиной 10 мкм, плотностью $1,4 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ (ГОСТ 24234 - 80), среднечисленная молекулярная масса полимера равна 20 000 облучалась в вакууме при 300 К на циклотроне У-300 лаборатории ядерных реакций ОИЯИ (г. Дубна) ионами ксенона с энергией 1 МэВ / нуклон, флюенс ионов $2\cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Методика химического травления приведена в статье [6]. Коэффициент экстинкции терефталат-

ионов (ТФИ) в водно-гликолевых травильных растворах принимали равным коэффициенту экстинкции ТФИ в водных растворах, поскольку было доказано, что они отличаются незначительно. Результаты, полученные спектрофотометрическим методом, совпадают с результатами, полученными гравиметрическим методом.

Известно, что гидролиз сложных эфиров является процессом, катализируемым кислотами и щелочами. В последнем случае реакция описывается общим уравнением:



В водных щелочных растворах скорость химического травления прямо пропорциональна произведению активностей гидроксогрупп и воды, поскольку механизм гидролиза эфирной связи включает быстрое обратимое присоединение иона гидроксила по карбонильной группе с последующей медленной атакой аддукта молекулой воды [7]. В случае ПЭТФ гидролиз в водных щелочных растворах протекает по следующей схеме:

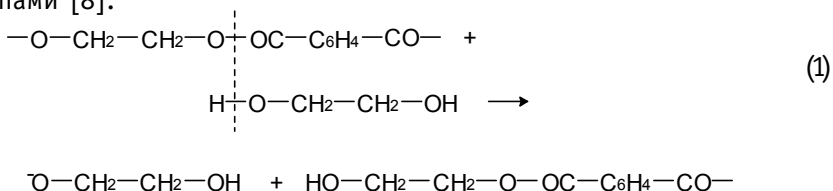


Реакция протекает на поверхности раздела фаз практически в мономолекулярном слое. Конечными продуктами щелочного водного гидролиза являются соль терефталевой кислоты ТФК и этиленгликоль ЭГ [7].

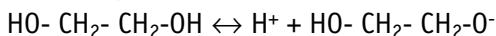
На рис.1 приведена типичная кинетическая кривая А накопления ТФИ в травильном растворе для исходных пленок ПЭТФ. Время, необходимое для установления стационарной скорости накопления ТФИ (линейный участок кинетической кривой), уменьшается с увеличением температуры и концентрации щелочи, и, как правило, не превышает 20-30 мин для выбранного диапазона изменения параметров. Скорость травления (W , моль ТФИ $\text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) рассчитывали по методу наименьших квадратов (МНК), используя данные линейных участков кинетических кривых. Обработка этих данных по МНК показала, что зависимость скорости реакции от активностей OH^- групп (a_{OH^-}) и воды (a_{w}), действительно, описывается уравнением $W=k \cdot (a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{w}})^n$, где k - эффективная константа скорости реакции, n -порядок реакции. Порядок реакции щелочного гидролиза ПЭТФ по щелочи составил $1,0 \pm 0,1$; энергия активации процесса составила 78 ± 2 кДж·моль $^{-1}$, что хорошо совпадает с литературными данными [7].

Для того, чтобы понять, как влияют на кинетику химического травления ТФИ, нами был проведен ряд экспериментов. На рис.2 приведена процентная потеря массы облученных пленок ПЭТФ в зависимости от концентрации гидроксогрупп в травильном растворе. Концентрацию гидроксогрупп рассчитывали как разницу между исходной концентрацией щелочного раствора и удвоенным произведением концентрации ТФИ, образующихся в реакции нейтрализации терефталевой кислоты (ТФК) щелочью, в соответствии со стехиометрией реакции. Буквой А обозначена процентная потеря массы образцов при уменьшении концентрации ТФИ с 1 до 0 моль·л $^{-1}$, вводимых в травильный раствор. Буквой Б обозначена процентная потеря массы образцов пленки в растворе, не содержащем искусственно вводимых ТФИ, но содержащем гидроксид-ионы в концентрации от 1 до 3 моль·л $^{-1}$. Оценку потери массы проводили гравиметрическим методом. Из рисунка видно, что точки А и точки Б ложатся на одну линию. Это свидетельствует о том, что ТФИ, образующиеся в процессе щелочного травления пленки ПЭТФ, не оказывают заметного влияния на процесс щелочного травления.

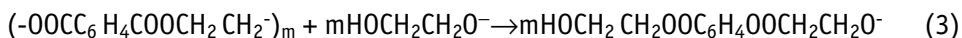
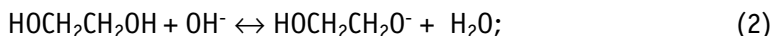
Если в качестве растворителя использовать не водные, а спиртовые растворы щелочей, то при травлении будет протекать не реакция омыления сложных эфиров, а их алкоголиз. Так, например, известно, что этиленгликоль (ЭГ) используется при алкоголизе ПЭТФ. В результате реакции, протекающей при температуре кипения ЭГ, образуется дигликолевый эфир терефталевой кислоты или низкомолекулярный полиэфир с концевыми гликолевыми группами [8]:



Активными промежуточными частицами процесса алкоголиза являются алкоголят-ионы, образующиеся при диссоциации ЭГ:



или в результате взаимодействия ЭГ с гидрооксид-ионами:



Поскольку ЭГ сам образуется и накапливается в растворе в ходе реакции щелочного гидролиза ПЭТФ, то представляет интерес изучить кинетику процесса щелочного травления как облученных, так и необлученных пленок ПЭТФ в водно-гликолевых растворах щелочей.

Для доказательства участия ЭГ в процессе травления нами была исследована зависимость скорости деструкции ПЭТФ от концентрации ЭГ в травильном растворе. Концентрация ЭГ варьировалась в пределах от 0 до 8,1 моль·л⁻¹. Реакция проводилась в турбулентном режиме.

На рис.3 приведена кривая А, характеризующая зависимость скорости, рассчитанной на единицу площади поверхности (нормализованной скорости W_s , (моль ТФИЧ см⁻²·мин⁻¹)) травления исходных образцов пленки ПЭТФ от объемной доли ЭГ в травильном растворе. Видно, что скорость существенным образом зависит от концентрации ЭГ, пропорциональной его объемной доле в растворе. При малых концентрациях скорость реакции линейно растет с ростом концентрации ЭГ, затем рост скорости замедляется. При концентрации ЭГ выше 7 моль·л⁻¹ скорость травления практически не меняется и составляет $2 \cdot 10^4$ моль·см⁻²·мин⁻¹. Энергия активации процесса в этой области составляет 91 ± 2 кДж·моль⁻¹. Природу предела роста скорости травления при увеличении концентрации ЭГ можно понять, если учесть, что расщепление макромолекул ПЭТФ происходит не под непосредственным действием ЭГ, а в результате действия гликолят-

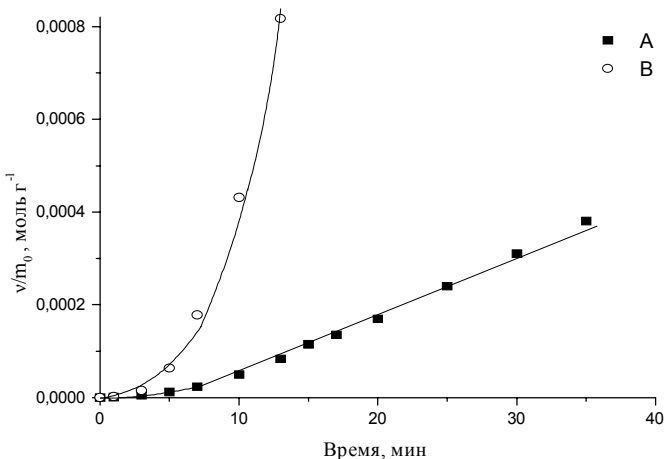


Рис.1. Кинетика накопления терефталат - ионов в 4 М растворе КОН при T=333 К: А- необлученная пленка ПЭТФ; В - облученная пленка ПЭТФ

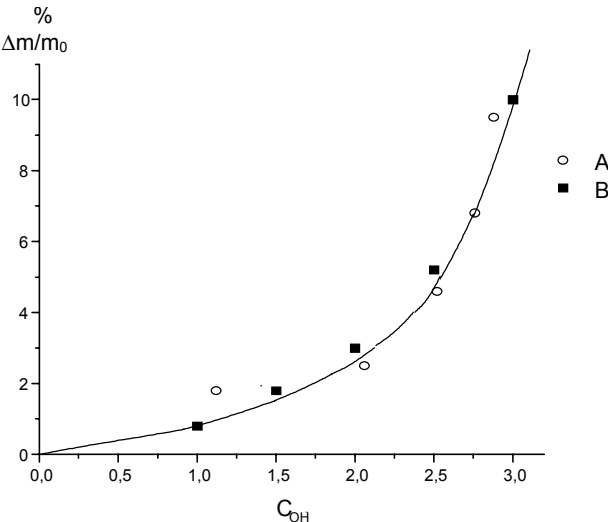


Рис.2. Процентная потеря массы пленки ПЭТФ, облученной тяжелыми ионами ксенона в зависимости от концентрации гидроксигрупп в травильном растворе: А - процентная потеря массы образцов при уменьшении концентрации ТФИ с 1 до 0 М; В - процентная потеря массы образцов в растворе, содержащем гидроксид-ионы в концентрациях от 1 до 3 М, $t_{\text{тр}} = 10$ мин., $T_{\text{тр}} = 333$ К

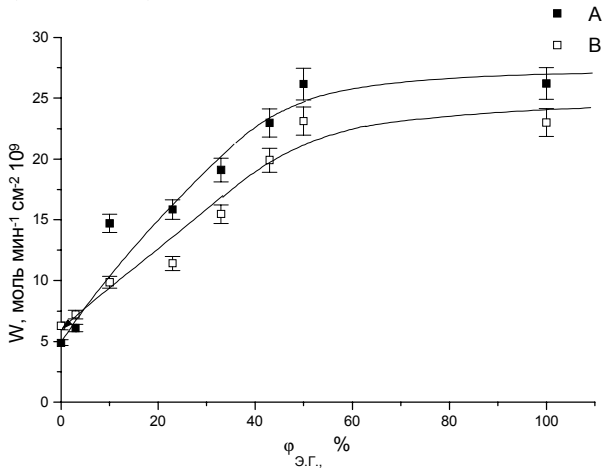


Рис.3. Зависимость нормализованной скорости травления необлученной (А) и облученной (В) пленок ПЭТФ от объемной доли ЭГ в растворе 3 М КОН, $t_{\text{тр}} = 5$ мин., $T_{\text{тр}} = 333$ К

ионов, о чем говорилось выше. При увеличении концентрации ЭГ равновесие (2) сдвигается вправо, однако предел роста равновесной концентрации гликолят-ионов будет определяться концентрацией OH^- - групп. Очевидно, что при исходной концентрации щелочи 3 моль·л⁻¹ и $T=313\text{K}$ практически все OH^- -группы расходуются (равновесная концентрация OH^- -групп близка к нулю) в реакции (2) при концентрации ЭГ больше 7 моль·л⁻¹. Дальнейшее увеличение концентрации ЭГ не будет приводить к росту концентрации гликолят-ионов и, следовательно, росту скорости травления. Далее, мы исследовали влияние ЭГ на кинетику щелочного травления облученных тяжелыми ионами ксенона пленок ПЭТФ. В случае облученных пленок, в ходе реакции площадь реагирующей поверхности изменяется постоянно, и прямолинейного характера кинетических кривых не наблюдается (рис. 1В). Поэтому сравнивать скорости реакций щелочного травления облученной и необлученной пленок можно в том случае, если проводить расчет скорости не на единицу массы, а на единицу площади поверхности образца.

Превращение латентного трека (ЛТ) в пустотелый канал происходит при условии $V_{\text{т}} > V_{\text{м}}$, где $V_{\text{т}}$ - скорость образования

сквозного канала на месте ЛТ, м·с⁻¹, $V_{\text{м}}$ - скорость травления полимерной матрицы, м·с⁻¹. При наличии сквозного ЛТ травление осуществляется с двух сторон пленки. В результате на первой стадии травления образуется пора в форме двух совмещенных конусов. Это реализуется при условии изотропности полимерной пленки, постоянства $V_{\text{т}}$ и при угле входа ионов, равном 90°. После того, как вершины обоих конусов встречаются, происходит прорыв перешейка между конусами и начинается период быстрого увеличения диаметра трека до образования пустотелого цилиндра [5, 9]. Если пренебречь изменением формы ЛТ в процессе травления и принять, что сразу после начала травления канал, образующийся на месте ЛТ, имеет цилиндрическую форму, то кинетические кривые можно линеаризовать в координатах

натах $n/m_0 \cdot t^2$, где n/m_0 - количество ТФИ, перешедших в раствор с единицы массы образца пленки; t - время травления [10]. По тангенсу (a) угла наклона этих прямых рассчитывается нормализованная скорость травления W_s :

$$v/m_0 = a \cdot t^2;$$

$$W_s = (a \cdot \rho^2 / M \cdot \pi \cdot \Phi_0)^{0.5} = 4,03 \cdot 10^{-6} a^{0.5},$$

где ρ - плотность ПЭТФ; M - молярная масса одного звена, равная $192 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$; Φ_0 - флюенс ионов ксенона.

На рис. 3В дана зависимости W_s облученной пленки от объемной доли ЭГ в растворе что так же, как и в случае необлученной пленки, добавление ЭГ в травильную ванну оказывает существенное влияние на кинетику травления облученной пленки, повышая скорость ее травления. Однако, если без добавок ЭГ нормализованная скорость щелочного травления внутри ЛТ выше, чем на поверхности матрицы, то при концентрации ЭГ более $1,2 \text{ М}$ нормализованная скорость травления облученной пленки становится меньше нормализованной скорости травления необлученных образцов. Таким образом, увеличение концентрации ЭГ в травильной ванне приводит к увеличению W_s как для необлученных, так и для облученных образцов пленки ПЭТФ, но в разной степени. Так, скорость травления облученной пленки увеличивается максимально в 3-4 раза, а необлученной - в 6 раз. Такое уменьшение селективности травления ЛТ может быть обусловлено внутренними диффузионными затруднениями в поступлении ЭГ.

ВЫВОДЫ

- Исследовано влияние ЭГ на процесс травления исходных и облученных тяжелыми ионами ксенона пленок ПЭТФ.
- Скорость щелочного травления ПЭТФ в водно-гликолевых растворах выше скорости травления в водных растворах за счет протекания реакции алкоголиза полиэфира.
- При повышении концентрации ЭГ селективность травления ЛТ уменьшается за счет перехода реакции во внутридиффузионный режим по ЭГ. При концентрации ЭГ более $1,2 \text{ М}$ поверхностная скорость травления в ЛТ меньше поверхностной скорости травления полимерной матрицы.
- Накопление ЭГ в травильной ванне в процессе производства трековых мембран может приводить к изменению их технических параметров.

Список литературы

1. Флеров Г. // Вест. АН СССР. - 1984. - №4. - С.35.
2. Fleischer R.L., Price P.B. and Walker R.M. Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications. University of California Press. Berkeley. - 1975. - P.22.
3. Маренный А.Н. Диэлектрические трековые детекторы в радиационно-физическом и радиационно-биологическом эксперименте. - М.: Энергоатомиздат, 1987. - 184 с.
4. Enge W. // Radiat. Meas. - 1995. - V. 25. - №1-4. - P. 11.
5. Apel P. // Nucl. Tracks Radiat. Meas. - 1986. - V. 11. - №1/2. - P. 45.
6. Соколова Ю.Д., Мачула А.А., Милинчук В.К., Жданов Г.С. // Коллоид. журн. - 1997. - Т.59. - №3. - С.395.
7. Рудакова Т.Е., Мусеев Г.В., Чалых А.Е., Заиков Г.Б. // Высокомолек. соед. - 1972. - Т. А14. - №2. - С.449.
8. Стрелихеев А.А., Деревницкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. - М.: ГНТИ химической литературы, 1961. - 267 с.
9. Apel P., Didyk A., Kravets L., Kurnetsov V. // Nucl. Tracks Radiat. Meas. - 1990. - V. 17. - №3. - P. 191-193.
10. Рудакова Т.Е., Кулева С.С., Самойлова Л.И. // Высокомолек. соед. - 1980. - Т. 22А. - №2. - С.443-448.

Поступила в редакцию 12.03.99.

interaction with atmospheric precipitation are chosen. Quantitative estimations of a ratio of these factors in the real atmosphere are given.

УДК 541.64:541.183

Study of Influence of Alkaline Hydrolysis Products in Production of Track Membranes on the Basis of Polyethyleneterephthalate Films \T.E. Laricheva, A.A. Machula, V.K. Milinchuk; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 5 pages, 3 illustrations. - References, 10 titles.

The influence of ethyleneglycol (EG) and terephthalate ions (TPI), generated during an alkaline hydrolysis of polyethyleneterephthalate films, on the process of formation of track membranes is investigated. It is shown that TPI do not influence on the velocity of chemical etching polymer and of the latent tracks (LT). At the same time the kinetics of chemical etching polymer and of the LT essentially depends on the concentration of EG in etching solution. As a result accumulation of EG in the etching solution the selectivity of the process becomes worse along with the change of characteristics of track membranes.

УДК 539.172.8

Study of Phase Distribution of Initial and Final States of Multiparticle Systems in the Monte-Carlo Method of Classical Trajectories \A.E. Yanovsky; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 14 illustrations. - References, 5 titles.

The results of calculation of phase distribution of reaction fragments simulated by three and four-particle models within the method of classical trajectories are represented in the paper.

УДК 621.039.525; 621.039.534.6

Universal Algorithm of the Monte-Carlo Method for Calculation of Blankets of Accelerator-Driven Systems \V.V. Korobeinikov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 2 illustrations. - References, 5 titles.

The universal algorithm for physical calculation of subcritical systems with an external source of neutrons by the Monte-Carlo method is developed. This algorithm is effective in calculation of accelerator-driven systems within a wide range of subcriticality. Description, theoretical evidence, method of realization, and results of testing of the algorithm for the test subcritical systems with an external neutron source are given in the paper.

УДК 621.039

On the Method of Determination of Physical Characteristics of a Nuclear Reactor under Slow Reactivity Perturbation \N.A. Vinogorov, D.N. Jukovsky; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 5 pages, 3 illustrations. - References, 5 titles.

The method of determination of nuclear reactor characteristics under slow reactivity perturbation by means of measurement of the parameter providing the feedback is presented.

The application of the method is demonstrated by examples of estimation of the poisoning effect of xenon-135 and barometric reactivity coefficient for VVR.

УДК 621.039.553.34

Study of Dependence of Wall Temperature in the Technological Channel of the RBMK-Reactor on the Gas Clearance between the channels and Graphite Blocks \A.I. Trofimov, S.A. Vinogradov, I.A. Tchusov, V.I. Belozerov, M.A. Trofimov, I.A. Shvetsov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 11 pages, 1 table, 15 illustrations. - References, 5 titles.

Theoretical and experimental proof of the usage of data on the temperature field distribution over the inner surface of a technological channel (TC) for evaluating the size of the gas clearance in RBMK-reactors are considered in the paper. The calculations performed using k- ϵ turbulence model, showed that the size of the gas clearance considerably affects the temperature distribution over the length of the TC.