

УДК 539.17; 544.542.1; 620.179.15

Влияние облучения протонами с энергией порядка нескольких МэВ на сечение аморфизации полимера

Б. Малик, С. Паниграхи

Облучение полукристаллических полимеров высокоэнергетичными тяжелыми ионами обычно ослабляет упорядоченность образца вплоть до его полной аморфизации. Это происходит благодаря разрушению кристаллической фазы под воздействием тяжелых ионов. Однако источник высокоэнергетичных протоноподобных ионов демонстрирует отрицательную величину сечения аморфизации σ_a , что указывает на увеличение упорядоченности вышеуказанных полимерных образцов. Это увеличение степени кристаллизации хотя и наблюдалось ранее, но оно не могло быть объяснено из-за отсутствия адекватной теории (ионно-индуцированной кристаллизации или микродеформации). Обсуждаются основные результаты проведенного исследования сечения аморфизации σ_a полиэтилентерефталата, облучаемого протонами в режиме низкой плотности поглощенной энергии ($\leq 10^{23}$ эВ/см³). Исследование материала проводилось с использованием дифракции рентгеновских лучей.

PACS: 81.05.-t

Ключевые слова: облучение протонами, сечение аморфизации, полиэтилентерефталат, ПЭТ, кристалличность.

Введение

Полимерные материалы под действием радиации могут усиливать свои поперечные связи или, наоборот, испытывать разрыв своих цепочек. Изучение воздействия высокоэнергетичных ионов на полимеры и, соответственно, ионно-индуцированных в них эффектов привлекает внимание как с фундаментальной точки зрения, так и в интересах потенциальных технологических приложений в самых различных областях [1—4].

Для модификации свойств полимерных материалов характер взаимодействия ион-полимер зависит, в основном, от значения плотности поглощенной энергии. В соответствии с этим фактором модификация полимеров под действием ионного облучения может быть классифицирована в рамках трех категорий, а именно, режим низкой плотности поглощенной энергии ($D_e \sim 10^{23}$ эВ/см³), режим средней плотности энергии ($D_e \sim 10^{24}$ эВ/см³)

и режим высокой плотности энергии ($D_e \sim 10^{25}$ эВ/см³), при которых происходят различные типы модификации [5]. Общим параметр D_e представляет плотность поглощенной энергии, который можно представить в виде $D_e = (dE/dx)_{elec}F$ (в единицах эВ/см³), где F — флюенс пучка, т. е. интегральная (во времени) ионная плотность потока (в единицах ион/см²), а $(dE/dx)_{elec}$ или S_e (в единицах эВ/см) соответствует потере энергии всех электронов, сопряженных с отдельным ионом, на единицу длины [6]. Соответственно, поглощенная доза ионного излучения D_{rad} (в единицах кГр) может быть пересчитана на основе вышеприведенного соотношения.

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) при ионизирующем облучении обычно "сшивается", т. е. происходит образование дополнительных поперечных межмолекулярных связей. Типичные дозы поглощенной энергии для такого ионного "сшивания" находятся в диапазоне 50—200 кГр [4]. Отношение эффективностей "сшивания" и разрушения связей зависит от химической структуры полимера, и оно обычно оценивается по радиационно-химическому выходу (так называемая величина G) "сшивания" или разрушения, т. е. по числу химических реакций или событий при поглощении 100 эВ радиационной энергии. ПЭТ-материал обладает великолепной радиационной стойкостью благодаря наличию единственного бензольного кольца в цепи. Здесь можно также упомянуть, что допустимая доза облучения D_l для ПЭТ очень высока и находится в диапазоне 1500—30000 кГр [4].

Малик Бисваджит, гл. материаловед.
Институт физики, Лаборатория ионных пучков.
Индия, 751005, Бхубанесвар.
Тел. +91-674-2301058.
E-mail: bmallick_iopb@scientist.com
bmallick@iopb.res.in
Паниграхи С., зав. лабораторией.
Национальный технологический институт.
Индия, 769008, Роуркела.

Статья поступила в редакцию 30 мая 2011 г.

Работа с радиационным облучением, как правило, проводится при низкой ионной дозе или в режиме низкой плотности поглощенной энергии (от $1,864 \cdot 10^{18}$ до $1,864 \cdot 10^{23}$ эВ/см³). Режим малой плотности энергии вызывает появление новых связей (crosslinks) или разрыв цепей, модификацию свойства растворимости, модификацию распределения молекулярной массы, изменение свойств переноса и изменение морфологии полимерных материалов. Следовательно, модифицированные вышеуказанным способом полимеры обладают улучшенными механическими, тепловыми, химическими и экологическими свойствами, а также повышенной радиационной стойкостью по сравнению с исходным материалом.

Эксперимент

В данных исследованиях ПЭТ-микроволокно (с линейной плотностью 1,5 денье на нить, т. е. 1,5 г на 9000 м) облучалось протонным пучком, выходящем в воздух из пелетронного ускорителя тандемного типа 9SDH-2 (производство National Electrostatic Corporation, USA), функционирующего в Институте физики, Бхубанесвар (Bhubaneswar), Индия. Облученное микроволокно изучалось с использованием рентгеновского дифрактометра X'Pert-MPD (PANalytical, Netherlands), имеющего парафокусирующую оптику Брэгга-Брентано (Bragg-Brentano) для реализации рентгеновской дифракции с высоким разрешением, а также электронный микроанализатор JXA-8100 (JEOL, Japan).

Основная часть экспериментальных деталей была ранее представлена в работе [3]. Во время облучения первоначальный пучок протонов с энергией 3 МэВ проходил сквозь фольгу на основе полиамидной пленки (каптон-пленка) толщиной 8 мкм и затем через слой воздуха толщиной 3 см. При этом непосредственно перед воздействием на полимерные материалы энергия протонов уменьшалась до 2,4 МэВ. Потери энергии на единицу длины для каждого протона $(dE/dx)_{elec}$ и $(dE/dx)_{nucl}$ в ПЭТ-материале рассчитывались с использованием SRIM-кода [7] и, как было найдено, составляли $1,864 \cdot 10^1$ и $1,123 \cdot 10^{-2}$ кэВ/мкм, соответственно. Кроме того, средняя длина пробега иона R , продольный разброс и боковое рассеяние, как оказалось, составляли, соответственно, 75,49, 3,03 и 2,33 мкм. Чтобы получить однородное энергетическое выделение в мишени, всегда предпочтительнее выбрать R больше, чем толщина органической пленки [8, 9]. Поэтому выбранное значение R было больше, чем толщина нити (волокна) t , где t составляло 10—11 мкм. Благодаря условию $R > t$

вероятность радиационно-индуцированных повреждений радикально ослаблялась во время прохождения протонов через пленку/волокно и, следовательно, имели место только потери энергии на ионизацию [10].

Итак, ПЭТ-микроволокно подвергалось в воздухе облучению протонами с энергией 2,4 МэВ с различными флюенсами пучка, а именно, от $1 \cdot 10^{10}$ до $1 \cdot 10^{15}$ протон/см² и затем исследовалось методами рентгеновской дифракции (XRD) и электронно-зондового микроанализатора (EPMA).

Результаты и обсуждение

Контурные формы дифракционных изображений (исходных и всех облученных образцов) анализировались и подстраивались псевдометодом Фойгта, используя программное обеспечение ProFit [11]. Программа ProFit, подстраивающая контур, была предназначена для разложения дифракционной картины порошка на компоненты брэгговских отражений путем подбора аналитических контурных функций для нахождения различных параметров, которые определяют интенсивность, положения, ширину и форму каждого отражения. Кроме того, подобранный профиль дополнительно очищался методом минимизации остаточного отклонения. Корректность и наилучший подбор рентгеновских структурных данных определялись, используя программу ProFit, путем доводки до наименьшего значения относительного остаточного отклонения R_{min} :

$$R_{min} = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum |F_o|},$$

где F_o и F_c представляют, соответственно, наблюдаемые и расчетные структурные факторы. Величины остаточных отклонений для облученных образцов были найдены и их значения оказались в диапазоне 0,018—0,028. Однако величины R_{min} для исходных образцов, как было найдено, соответствуют значению 0,039. Программа ProFit была использована и для генерации фоновой интенсивности, которая была учтена при оценке величин реальной интенсивности.

Найдено, что пиковая интенсивность от кристаллической фазы (после вычета фона) возрастает с увеличением флюенса пучка вплоть до $1 \cdot 10^{11}$ протон/см², после чего она уменьшается, но еще остается выше, чем в исходном образце. Это указывает, что упорядочение структуры вдоль плоскости происходит в соответствии с подобными же радиационными эффектами в поливинилдене фториде (PVDF), отмеченными ранее Ториси и др. [12],

а также в полистироле согласно Мартизер—Пардо и др. [10]. Однако указанные авторы не смогли предложить разумные объяснения наблюдаемых явлений из-за отсутствия адекватной теории и соответствующей концепции радиационно-индуцированной микродеформации, которые появились совершенно недавно [3, 13, 14].

Как правило, полукристаллический полимерный материал, облучаемый высокоэнергетичными тяжелыми ионами, подвергается процессу аморфизации, что подтверждается постепенным уменьшением интенсивности главного рентгеновского дифракционного пика по мере увеличения ионного флюенса [15, 16]. Наоборот, облучение высокоэнергетичными легкими (протоноподобными) ионами демонстрирует улучшение картины интенсивности рентгеновских дифракционных пиков. Это может происходить благодаря следующим факторам:

размер протона много меньше по сравнению с размером тяжелых ионов, обычно используемых для облучения полимеров, и протонная радиация вызывает сжатие цепи во время прохождения через полимер, тем самым сокращая объем пор внутри него (тогда как тяжелые ионы создают поры и ионные треки внутри полимера и приводят к его аморфизации);

использование техники сквозного ионного облучения предпочтительнее техники внедрения (имплантации) ионов, так как здесь средняя длина пробега R бомбардирующей частицы больше толщины облучаемого образца (тогда как очень большой перегрев, образующийся на пути замедления высокоэнергетичного тяжелого иона, вызывает тепловую деструкцию и потерю кристалличности);

облучение с низким флюенсом увеличивает размер кристаллита благодаря радиационному нагреву, но при очень большом флюенсе начинается разрушение кристаллитов (т. е. образец становится аморфизированным).

Сечение аморфизации σ_a [5, 17, 18] облучаемого полимера может быть рассчитано из отношения интенсивностей рентгеновских дифракционных пиков, а именно:

$$I = I_0 e^{-\sigma_a F},$$

где I — интегральная интенсивность наибольшего дифракционного пика облученного образца, I_0 — интегральная интенсивность наибольшего дифракционного пика исходного образца, а F обозначает ионный флюенс. Профили рентгеновской дифракции для различных ПЭТ-образцов на плоскости (100) показаны на рис. 1, а. Значения σ_a для облученных образцов были рассчитаны и оказались отрицательными, что указывает на обращен-

ную аморфизацию (т. е. на кристаллизацию), причем растущую с увеличением флюенса. Зависимость от флюенса отрицательной величины сечения аморфизации для ПЭТ воспроизведена на рис. 1, б, который демонстрирует улучшение кристалличности образца.

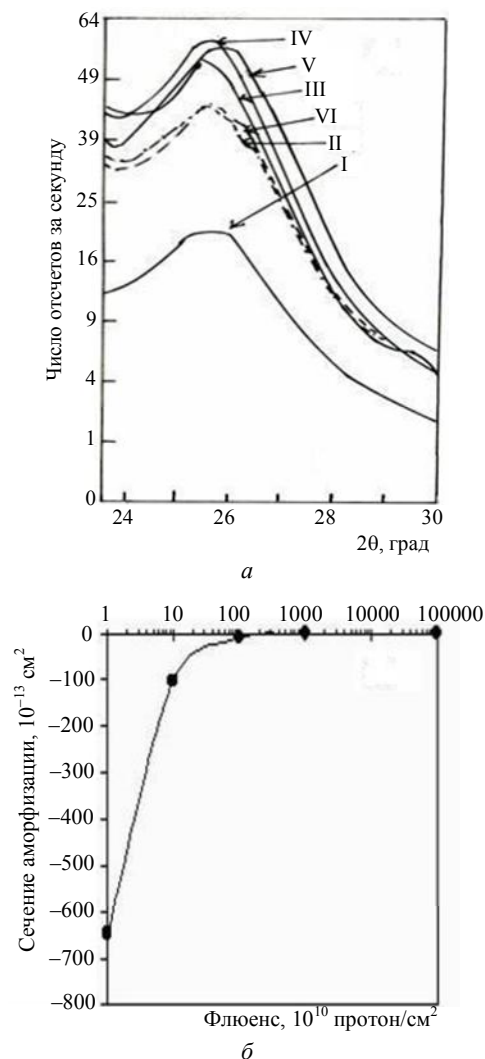


Рис. 1. Исследование кристалличности облученных ПЭТ-образцов:

а — интенсивность рентгеновского дифракционного пика (в единицах скорости счета) для разных протонных флюенсов (I—VI, см. таблицу) в зависимости от угла наблюдения θ ; б — сечение аморфизации облученных образцов в зависимости от протонного флюенса

Поглощенная ионная доза D_{rad} , сечение аморфизации, эффективность повреждения и значение G для каждого уровня радиационного воздействия были рассчитаны и представлены в таблице. Детальный расчет радиационной дозы D_{rad} в единицах грэй (Гр) производился следующим образом. Поскольку $1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг} = 6,289 \cdot 10^{18} \text{ эВ/кг}$, следовательно, для ПЭТ-материала имеем соотношение $1 \text{ Гр} = 8,786 \cdot 10^{15} \text{ эВ/см}^3$ (плотность ПЭТ равна 1397 кг/м^3 , так что масса 1 см^3 равна $1,397 \cdot 10^3 \text{ кг}$). Далее заметим, что $(dE/dx)_{elec} = D_{rad}/F = 1,864 \cdot 10^8 \text{ эВ/см}$

для протонов с энергией 2,4 МэВ, проходящих сквозь ПЭТ-материалы. Следовательно, поглощенная доза ионного облучения может быть выражена в виде:

$$D_{rad} = \frac{(1,864 \cdot 10^8 \text{ эВ/см}) \cdot F}{8,786 \cdot 10^{15} \text{ эВ/см}^3}.$$

разрушения. Однако эта же картина ясно показывает, что не существует какой-либо превалирующей пространственной ориентации полимера. Подтверждая изотропную структуру образца, при постоянной величине S_e эффективность разрушения $t \frac{1}{\varepsilon}$, как найдено, увеличивается с возрастанием

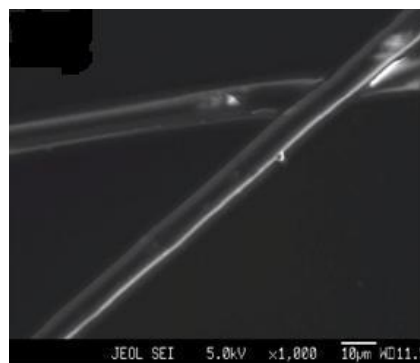
Дозы облучения и сечение аморфизации

Образец	F , [протон/см ²]	I/I_0	$\sigma_a \cdot 10^{-13}$ [см ²]	$1/\varepsilon, 10^{-21}$ [эВ/см ³] ⁻¹	D_e , [эВ/см ³]	D_{rad} , [кГр]	$G, 10^{-9}$ [событий/моль]
I	0	1	0	0	0	0	0
II	$1 \cdot 10^{10}$	1,912	-648,00	-347,64	$1,864 \cdot 10^{18}$	$2,122 \cdot 10^{-1}$	$22 \cdot 10^0$
III	$1 \cdot 10^{11}$	2,783	-102,40	-54,94	$1,864 \cdot 10^{19}$	$2,122 \cdot 10^0$	$22 \cdot 10^1$
IV	$1 \cdot 10^{12}$	2,631	-9,67	-5,19	$1,864 \cdot 10^{20}$	$2,122 \cdot 10^1$	$22 \cdot 10^2$
V	$1 \cdot 10^{13}$	2,140	-0,76	-0,41	$1,864 \cdot 10^{21}$	$2,122 \cdot 10^2$	$22 \cdot 10^3$
VI	$1 \cdot 10^{15}$	2,916	-0,01	-0,01	$1,864 \cdot 10^{25}$	$2,122 \cdot 10^4$	$22 \cdot 10^5$

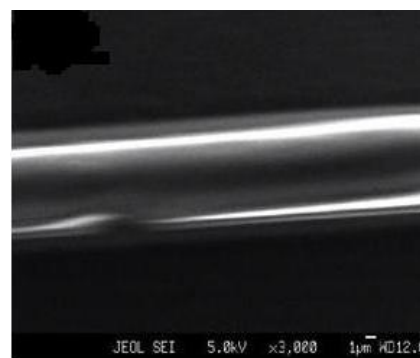
Так, для максимального флюенса $1 \cdot 10^{15}$ протон/см² в нашем случае имеем $D_{rad} = 21,22 \cdot 10^3$ кГр или $1,335 \cdot 10^{23}$ эВ/г (поскольку $1 \text{ кГр} = 6,289 \cdot 10^{18} \text{ эВ/г}$). Следовательно, число событий $G = (1,335 \times 10^{23} \text{ эВ/г}) / 100 = 1,335 \cdot 10^{21}$ событий/г или $22 \cdot 10^4$ событий/моль = $22 \cdot 10^5$ нанособытий/моль. С физической точки зрения, отрицательная величина сечения аморфизации, т. е. $-\sigma_a$, бессмысленна. Поэтому $|\sigma_a|$, как можно прийти к заключению, уменьшается с увеличением протонного флюенса. Так, при наивысшей величине $G = 22 \cdot 10^5$ нанособытий/моль значение $|\sigma_a|$, как выяснено, имеет минимум на уровне $0,01 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$. Однако для наименьшего значения $G = 22$ нанособытий/моль, как видно, существует максимум, т. е. $648 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$. С другой стороны, эффективность разрушения, которая является функцией массы иона и его энергии, т. е. $\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\sigma_a}{S_e}$, как выяснено, имеет отрицательное значение.

Отрицательная эффективность разрушения физически означает уничтожение свободного пространства существующих пор вместо создания новых пор в материале. Это было хорошо подтверждено микрографическим исследованием вышепредставленных образцов. ЕРМА-микрографы (микроснимки) как исходного образца, покрытого графитом, так и микроволокон, облученных протонами (при наивысшем флюенсе $1 \cdot 10^{15}$ протон/см²), показаны на рис. 2. Данные микрографы отчетливо показывают топографию поверхности отдельной нити, сердцевин (центральной части микроволокна) и оболочки (наружной части микроволокна). Несовпадение положений пор и пустот и ионного трека в микроволокне на картинах с увеличением 3000^x свидетельствует об отрицательной эффективности

протонного флюенса. Для наименьшего значения флюенса $1 \cdot 10^{10}$ протон/см² значение $\frac{1}{\varepsilon}$ соответствует минимуму, а именно, $-347,64 \cdot 10^{-21} (\text{эВ/см}^3)^{-1}$, а для наибольшего флюенса $1 \cdot 10^{15}$ протон/см² значение $\frac{1}{\varepsilon}$ соответствует максимуму, т. е. $-0,01 \cdot 10^{-21} (\text{эВ/см}^3)^{-1}$.



а



б

Рис. 2. Электронно-зондовый микроанализ ПЭТ-образцов (ЕРМА-микроснимки):

а — исходное микроволокно; б — микроволокно, облученное ионным пучком с наивысшим флюенсом $F = 1 \cdot 10^{15}$ протон/см² (образец VI, см. таблицу)

Как сообщалось в более ранней статье, рентгеновский дифракционный пик интенсивности (с вычетом фона) увеличивается с радиационно-индуцированной деформацией [3, 14]. С другой стороны, эта интенсивность прямо пропорциональна кристалличности образца. Следовательно, степень кристалличности, как выяснено, увеличивается с возрастанием флюенса вплоть до значения $1 \cdot 10^{11}$ протон/см², после чего степень кристалличности уменьшается, но ее значение все равно остается выше, чем в исходном образце (около 34,9 %). Это увеличение кристалличности происходит благодаря различным факторам, а именно, таким как складывание цепочек [19], кристаллизация под действием деформации [20], образование поперечных (межмолекулярных) связей [21], губчатый эффект [22] и ориентация макромолекул, причем все эти факторы одновременно проявляются в облучаемых полимерных материалах. Наивысшая кристалличность на уровне 42,3 %, наблюдаемая в образцах после облучения с флюенсом 10^{11} протон/см², возникает здесь из-за максимального вклада кристаллизации под действием деформации, так как микродеформации являются наибольшими в этих условиях [3]. Вариации степени кристалличности могут объясняться вариацией вышеуказанных факторов. К тому же, усиление кристалличности использованных образцов благодаря протонному облучению на воздухе было подтверждено использованием дифференциального сканирующего калориметра [23].

Экспериментальные ошибки учитывались при регистрации данных. Протонные флюенсы измерялись с точностью ~ 8 %, которая обуславливалась в основном неопределенностью фокусировки пучка (с исходной площадью 1 см²) внутрь облучаемой микроволоконной ячейки с площадью 1,13 см². Экспериментальная ошибка при измерении межплоскостного расстояния путем рентгеновской дифракции составляла около 0,02 %, что определялось в основном выбранной длиной углового шага 0,01° и дифракционными пиками полимерных образцов, наблюдаемыми под низким углом ($2\theta < 45^\circ$).

Заключение

ПЭТ-волокна были облучены потоком протонов с энергией 2,4 МэВ, и сечение аморфизации материала изучалось методами рентгеновской дифракции (XRD). Результаты, представленные в данной статье, выявляют наиболее важные факторы для усиления интенсивности главного рентгеновского дифракционного пика и эффект сечения аморфизации σ_a для ПЭТ-материала под действи-

ем протоноподобных ионных пучков с относительно невысокой энергетикой. Оказалось, что подобные ионы показывают отрицательное значение сечения аморфизации σ_a , что указывает на улучшение степени кристалличности в облученных образцах полимерных волокон.

Авторы хотели бы поблагодарить научный и технический персонал Лаборатории ионных пучков Института физики в Бхубанесваре (Ion Beam Laboratory, Institute of Physics, Bhubaneswar) и технический персонал отделения Центра материаловедения и инжиниринга Национального технологического института в Роуркела (Department of Materials Science & Engineering Centre, National Institute of Technology, Rourkela) за их помощь в течение всей экспериментальной работы. Мы также благодарим д-ра Б. К. Мишра (Dr. B. K. Mishra) и д-ра Б. К. Моханатра (Dr. B. K. Mohapatra) из Института минералов и материаловедения в Бхубанесваре (Institute of Minerals and Materials Technology, Bhubaneswar) за предоставление оборудования для электронно-зондового микроанализа.

Литература

1. Venkatesan T., Calcagno L., Elman B. S., Foti G., in: Ion Beam Modification of Insulators, eds. P. Mazzoldi, G. Arnold (Elsevier, Amsterdam, 1987).
2. Brown W. L. // Nucl. Instr. and Meth. 1989. V. B 37/38. P. 270.
3. Mallick B., Patel T., Behera R. C., Sarangi S. N., Sahu S. N., Choudhury R. K. // Ibid. 2006. V. B 248. P. 305.
4. Cleland M. R., Parks L. A., Cheng S. // Ibid. 2003. V. B 208. P. 66.
5. Calcagno L. // Nucl. Instr. and Meth. 1995. V. B 105. P. 63.
6. Calcagno L., Compagnini G., Foti G. // Ibid. 1992. V. B 65. P. 413.
7. Biersack J. P., Ziegler J. F., SRIM-98 programme, Calculation Online, <http://www.srim.org>, 1995.
8. Biersack J. P., in: Ion Beam Modification of Insulators, eds. P. Mazzoldi, G. W. Arnold (Elsevier, Amsterdam, 1987).
9. Licciardello A., Puglisi O., Calcagno L., Foti G. // Nucl. Instr. and Meth. 1990. V. B 46. P. 338.
10. Martínez-Pardo M. E., Cardoso J., Vázquez H., Aguilar M. // Ibid. 1998. V. B 140. P. 325.
11. Philips Analytical X-ray, Netherlands Pro-Fit software, 1999.
12. Torrisi L., Ciavola G., Foti G., Percolla R. // Nucl. Instr. and Meth. 1996. V. A 382. P. 361.
13. Mukherjee P., Barat P., Bandyopadhyay S. K., Sen P., Chottopadhyay S. K., Chatterjee S. K., Mitra M. K. // J. Nucl. Mat. 2002. V. 305. P. 169.
14. Mallick B., Behera R. C., Tiwari T. N., Panigrahi S., Samal S. K. // Rad. Eff. Def. Solids. 2008. V. 163(2). P. 161.
15. Papaléo R. M., de Araújo M. A., Livi R. P. // Nucl. Instr. and Meth. 1992. V. B 65. P. 442.
16. Rizzatti M. R., Papaléo R. M., Livi R. P., de Araújo M. A. // Ibid. 1994. V. B 91. P. 442.

17. Zhu Z., Liu C., Sun Y., Liu J., Tang Y., Jin Y., Du J. // Ibid. 2002. V. B 191. P. 723.

18. Sun Y., Zhu Z., Wang Z., Liu J., Jin Y., Hou M., Wang Y., Duan J. // Ibid. 2003. V. B 212. P. 211.

19. Srivastava A. K., Virk H. S. // Radiat. Phys. Chem. 2000. V. 59. P. 31.

20. Mahendrasingam A., Martin C., Fuller W., Blundell D. J., Oldman R. J., MacKerron D. H., Harvie J. L., Riekel C. // Polymer. 2000. V. 42. P. 1217.

21. Charlesby A., in "Atomic Radiation and Polymers" (Pergamon press, Oxford, 1960).

22. Kuleznev V. N., Shershney V. A., in "The Chemistry and Physics of Polymers" (Translated by G. Lebib, MIR Publishers, Moscow, 1990).

23. Mallick B., Behera R. C., Panigrahi S., Tiwari T. N. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 2198.

Effect of amorphization cross-section of polymer due to MeV-proton irradiation

B. Mallick

Institute of Physics, Bhubaneswar, 751005, India

E-mail: bmallick_iopb@scientist.com

S. Panigrahi

Department of Physics, National Institute of Technology, Rourkela, 769008, India

Irradiation of semicrystalline polymers with high-energetic heavy ions usually reduced the sample crystallinity up to a complete amorphization. This is because of the damage of crystalline phase due to heavy ion irradiation. However, proton-like lighter high-energetic ions show a negative value of amorphization cross-section σ_w which indicates an improvement of crystallinity in the above polymeric samples. This increase in crystallinity though observed earlier could not be defined because of the lack of proper theory (ion-induced crystallinity and microstrain). Present study highlights on σ_a of the proton-irradiated PET using X-ray diffraction at low energy density regime ($\leq 10^{23}$ eV/cm³) has been discussed.

PACS: 81.05.-t

Keywords: proton irradiation, amorphization cross-section, PET, crystallinity.

Bibliography — 23 references.

Received May 30, 2011