

УДК 544.6.076.342

ПОЛУЧЕНИЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН ИЗ ОБЛУЧЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ ПЭТФ ПЛЕНОК: КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

© 2020 г. П. Ю. Апель^{a, b, *, **}, И. В. Блонская^a, О. М. Иванов^a, О. В. Криставчук^{a, b},
Н. Е. Лизунов^a, А. Н. Нечаев^{a, b}, О. Л. Орелович^a, О. А. Полежаева^a, С. Н. Дмитриев^a

^aЛаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, 141980 Россия

^bГосударственный университет “Дубна”, ул. Университетская, 19, Дубна, 141980 Россия

*e-mail: apel@jinr.ru

**e-mail: pavelapel52@gmail.com

Поступила в редакцию 13.11.2019 г.

После доработки 27.11.2019 г.

Принята к публикации 09.12.2019 г.

Сочетание длительной экспозиции ультрафиолетовым (УФ) излучением с экстракцией из треков продуктов радиолиза и фотолиза позволяет из облученных тяжелыми ионами полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) пленок формировать ионоселективные мембраны. Эти мембраны показывают высокую селективность по отношению к однозарядным катионам и высокие транспортные характеристики в режиме электродиализа. Цель настоящей работы состояла в более детальном исследовании механизмов превращения латентных треков в систему сквозных пор субнанометрового диапазона. ПЭТФ пленки облучали ускоренными ионами Хе и Вi с потерями энергии в полимере 11 и 18 кэВ/нм, соответственно. Используя методы гравиметрии, ИК- и УФ-спектроскопии, кондуктометрии и электронной микроскопии, исследовали процесс эволюции свободного объема и накопления карбоксильных групп в облученных пленках на разных стадиях обработки. Установлено, что свойства получаемых мембран зависят от нескольких критических параметров, помимо температуры при экстракции, — потерь энергии бомбардирующего иона, pH раствора при экстракции и флюенса ионов. Драматические изменения свойств мембраны наблюдаются при флюенсах ионов, когда начинают перекрываться отдельные треки.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, пленки, ускоренные тяжелые ионы, фотоокисление, экстракция, электропроводность, нанопоры

DOI: 10.1134/S2218117220020029

1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известны трековые мембраны (ТМ), получаемые методом химического травления треков тяжелых частиц в полимерах. Диапазон размеров пор в ТМ простирается от 15–20 нм до десятков микрометров, что определяет традиционные области их применения — микрофильтрацию и ультрафильтрацию. В прошлом предпринимались попытки получить более тонкую пористую структуру посредством более мягкой, нежели химическое травление, обработки облученной ионами полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) пленки [1]. Воздействием водной среды под давлением при 100°C были получены мембраны, обладающие определенной ионной селективностью и послужившие удобными моделями, например, в исследовании механизма обратного осмоса и нанофильтрации [2]. Однако, вследствие низкой производитель-

ности этих мембран в баромембранных процессах [1] данные работы не получили продолжения. Было также установлено, что органические растворители, например хлороформ и диметилформамид, растворяют некоторые продукты радиолиза и олигомеры ПЭТФ, что приводит к увеличению свободного объема в треках ионов и обеспечивает более быстрое проникновение реагентов в треки при последующем травлении [3, 4]. Были осуществлены попытки оценить практическую применимость исходных [5], а также подвергнутых экстракции облученных пленок в режиме газоразделения [6, 7]. Увеличение свободного объема в окрестности траекторий ионов в полимере, естественно, приводило к росту измеренных значений коэффициентов диффузии и газопроницаемости. Однако, достигнутые результаты не представляли большого практическо-

го интереса, поскольку существующие газоразделительные мембраны обладают существенно лучшими характеристиками. Тем не менее, идея наноструктурной модификации полимеров с использованием пучков тяжелых ионов продолжала привлекать внимание исследователей. Так, был проведен большой объем исследований по получению ионопроводящих мембран прививкой мономеров в латентные треки (см., например, [8, 9]). Были получены анизотропные протонпроводящие мембраны, приближающиеся по характеристикам к мембранам Nafion. Транспортные свойства латентных треков в некоторых распространенных полимерах (ПЭТФ, поликарбонате, полиимиде) по отношению к водным растворам электролитов рассматривались в ряде работ Д. Финка с соавторами [10, 11]. Было показано, что треки даже в таких относительно гидрофобных полимерах, как вышеперечисленные, при контакте с водными растворами быстро насыщаются молекулами воды и служат транспортными каналами для диффузии ионов в полимерную матрицу. Процесс взаимодействия облученного полимера с раствором электролита носит довольно сложный характер и состоит из нескольких стадий, включающих как диффузию по трекам, так и диффузию в самом полимере, а также процессы набухания аморфных областей и релаксационные процессы. В результате, формально инертная по отношению к полимеру среда может оказать существенное влияние на состояние облученного полимера, что необходимо учитывать на практике. Например, результат асимметричного травления, при котором травящий раствор контактирует лишь с одной стороной облученной ионами пленки, зависит от того, какой нейтрализующий раствор находится по другую сторону полимерной пленки [12]. Публикации [10, 11] способствовали лучшему пониманию транспорта воды и ионов в облученных ионами полимерных пленках, но в этих работах все внимание было сфокусировано на транспорт, направленный внутрь полимерной матрицы. Вопросы транспорта вещества из треков в жидкую фазу не рассматривались, но именно этот аспект, как показали недавние исследования [13–15], особенно важен в плане возможности превратить облученную ионами полимерную пленку в представляющую практический интерес мембрану. В работах [13–15] было обнаружено, что сочетание длительной экспозиции ультрафиолетовым (УФ) излучением с экстракцией из треков продуктов радиолиза и фотолиза позволяет формировать в облученных ускоренными тяжелыми ионами ПЭТФ пленках массив однородных каналов с эффективным диаметром 0.3–1 нм. Стенки наноканалов содержат сетку карбоксильных групп, свойства которых определяют динамику транспорта ионов сквозь каналы. В режиме электродиализа полученные мембраны по-

казывают высокую селективность по отношению к однозарядным катионам и рекордные транспортные характеристики. Принципиально важным фактором для получения такой структуры является высокий уровень потерь энергии ионов в треках. Однако, несмотря на очевидную перспективность и многообещающие свойства полученных ионоселективных мембран, многие детали процесса их формирования остаются неясными. Так, пленки разных производителей при одинаковых условиях облучения и экстракции показали совершенно разные результаты. Также выяснилось, что в зависимости от температуры экстракции получают мембраны с наибольшей производительностью либо по ионам лития, либо по ионам цезия. В настоящее время велик интерес к мембранам, селективно переносящим ионы не только заряда определенного знака, но и к переносу одно- или двухзарядных ионов и даже ионов конкретного элемента [16]. Особую значимость имеют Li-селективные мембраны [17–20]. Эти практические аспекты послужили мотивацией настоящей работы, цель которой состояла в более детальном исследовании механизмов превращения латентных треков тяжелых ионов в катионоселективные сквозные каналы.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полимерная пленка. В качестве исходного материала для получения мембраны использовали полиэтилентерефталатную пленку Hostaphan RNK производства Mitsubishi Polyester Films, толщиной 12 мкм. По данным производителя пленка производится методом коэкструзии из расплава и состоит из внутреннего слоя, свободного от частиц наполнителя, и тонких внешних слоев полимера, содержащих малую добавку нанодисперсного диоксида кремния. При изготовлении пленка подвергается двухосной вытяжке и последующей термообработке, которая формирует полукристаллическую структуру полимера. Плотность материала пленки составляет 1.4 г/см³. Для исследования методом ИК-спектроскопии процессов, происходящих при радиолизе и фотолизе, использовали свободную от наполнителей ПЭТФ пленку толщиной 175 мкм.

Облучение ионами. Образцы ПЭТФ пленки размером 5 × 5 или 10 × 10 см, облучали ионами ¹³²Xe на циклотроне ИЦ-100 и ионами ²⁰⁹Bi на циклотроне У-400 Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова ОИЯИ. Характеристики ионов приведены в табл. 1. Облучение проводили перпендикулярно к поверхности, в вакууме, варьируя флюенс n в пределах от 3×10^9 до 1×10^{12} ион/см². Неднородность распределения пучка по мишеням не превышала $\pm 10\%$. Удельные потери ионов dE/dx рассчитывали при помощи программы SRIM [21]. Как показано в работе [22], программа

Таблица 1. Атомный номер, атомная масса, энергия и потери энергии ионов, использовавшихся для облучения ПЭТФ пленки

Ион	Атомный номер	Атомная масса	Кинетическая энергия	dE/dx^*	Длина пробега
		а.е.м.	(МэВ)	(кэВ/нм)	мкм
Bi	83	209	710	18	48
Xe	54	132	160	11	20

* Средние потери энергии иона с данной энергией в ПЭТФ пленке толщиной 12 мкм.

дает завышенные значения пробега ионов с высоким атомным номером в мишени, состоящей из легких элементов. Поэтому значения dE/dx в предпоследней колонке табл. 1 представляют собой результат, полученный при помощи SRIM и скорректированный на фактор 1.1.

Экспозиция УФ-излучением. Образцы облученных ионами пленок экспонировали УФ-излучением ламп ЛЭ-30 (Лисма, г. Саранск, Россия) на воздухе, используя в качестве фильтра исходную ПЭТФ пленку и периодически заменяя ее на свежую. Измеренные радиометром ТПК-ПКМ интенсивности составляли 3–4 Вт/м² в диапазоне УФ-А (315–400 нм) и ~1 Вт/м² в диапазоне УФ-В (280–315 нм). Подавление ПЭТФ-фильтром излучения с длиной волны <315 нм обеспечивало условия, при которых фотоокисление происходит преимущественно в треках и почти не повреждает собственно полимер. Таким образом, спектральный состав использовавшегося нами излучения был близок к тому, что указан в предшествующих работах (300–450 нм [13–15]).

Гравиметрия. Из убыли массы образцов при флюенсах ионов 10^9 – 3×10^{11} см⁻² извлекали информацию о количестве газообразных продуктов радиолиза. Образцы формата 5 × 5 см взвешивали на аналитических весах (Mettler Toledo XP205) минимум дважды перед облучением и дважды после облучения с интервалом в несколько дней, чтобы убедиться в стабильности получаемых значений.

ИК и УФ-спектроскопия. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific) в режиме пропускания, при разрешении 4 см⁻¹. Для устранения искажения спектров интерференцией использовали толстую пленку ПЭТФ (толщиной 175 мкм), а также применяли прием наклона образца на пути луча. УФ спектры поглощения ПЭТФ пленок до и после облучения, а также спектры поглощения водных экстрактов снимали на спектрофотометре Evolution 600 (Thermo Scientific) при спектральной ширине щели 2 нм.

Экстракция продуктов радиолиза и фотолиза. Электрическая проводимость мембран. Экстракцию продуктов радиолиза и фотолиза из треков в облученных пленках проводили, применяя три ме-

тодики. В первом случае образец размером 5 × 1 см помещали в 20 мл воды или раствора электролита, находящегося в стеклянной пробирке. Пробирку термостатировали в водяном термостате в течение 1–9 ч. Измеряли УФ-спектр поглощения и pH полученного экстракта. Во втором случае образец диаметром 25 мм помещали в тефлоновую ячейку [12], состоящую из двух половин, и диаметром отверстия 19 мм. В ячейку заливали воду или раствор электролита, термостатировали в течение нужного времени, после чего спектрофотометрировали пробы раствора, взятые из обеих половин. Таким образом исследовали процесс экстракции в условиях, когда пленка находится в напряженном состоянии вследствие теплового расширения материала ячейки. В третьем случае круглый образец диаметром 20–25 мм помещали в ячейку, снабженную двумя платиновыми электродами. Образец служил перегородкой между двумя половинами ячейки, в которые заливали раствор электролита. Рабочая площадь образца S составляла 0.6 см². Ячейку термостатировали и измеряли активную составляющую электрического сопротивления мембраны в процессе экстракции. Использовали LCR-мультиметр (HIOKI Instruments, HiTester-3522-50), позволяющий задавать постоянное либо переменное напряжение на образце от 0.1 до 4 В, и изменять частоту от 1 МГц до 100 кГц. В отличие от работ [13–15], где использовали сильное электрическое поле для ускорения экстракции из треков (разность потенциалов на электродах 10 В), мы работали при небольшом напряжении (0.5 В), чтобы исключить неконтролируемый нагрев раствора в порах мембраны. По окончании экстракции раствор в ячейке заменяли растворами различных солей (KCl, LiCl, MgCl₂) и проводили дальнейшие измерения, не вынимая образец из ячейки. Часть прикидочных экспериментов была проведена при частоте 1333 Гц. Поскольку для точной характеристики мембран рекомендуются более высокие частоты [23], “чистовые” измерения проводили при 40 кГц. При данной частоте сопротивление раствора в ячейке (без мембраны) было пропорционально удельному сопротивлению раствора, практически не зависело от напряжения в интервале от 0.1 до 4 В и не изменялось при дальнейшем повышении частоты. Чтобы рассчитать удельную электропроводность мембраны k_m , со-

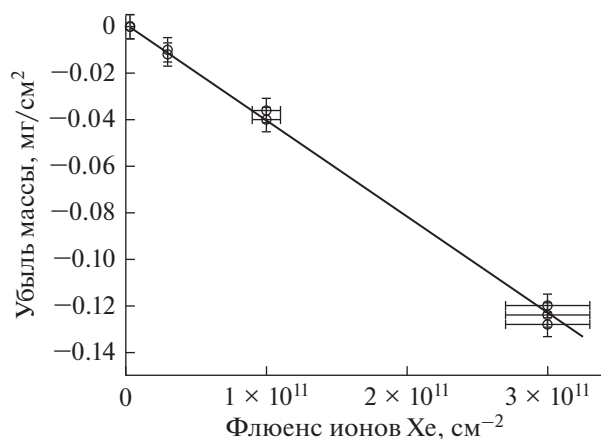


Рис. 1. Изменение массы образцов ПЭТФ толщиной 12 мкм, приведенное к единичной площади пленки, в зависимости от флюенса ионов ксенона.

противление раствора R_p вычитали из измеренного сопротивления ячейки с мембраной $R_{изм}$ и применяли общеизвестную формулу

$$k_m = \frac{l}{S(R_{изм} - R_p)},$$

где l — толщина мембраны.

Для экстракции при фиксированном pH использовали буферные растворы (фосфатный для pH 7 и фталатный для pH 4). Удельные электропроводности буферных растворов с pH 4 и pH 7 составляли 4.0 и 5.8 мСм/см соответственно при комнатной температуре. Все растворы были приготовлены на деионизованной воде с удельным сопротивлением 18.2 МОм см. Использовали реактивы производства Sigma-Aldrich Chemie GmbH — терефталевую и гидрокситерефталевую кислоты, хлориды калия, лития и магния.

Электронная микроскопия. Для контроля флюенса ионов в облученных пленках из них вырезали маленькие фрагменты (≤ 1 см²), подвергали короткому химическому травлению в щелочном растворе и подсчитывали плотность образовавшихся нанопор в растворе электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi SU8020. Благодаря высокому разрешению микроскопа, флюенсы до $(2-3) \times 10^{10}$ см⁻² были доступны для прямого подсчета. Помимо этого, исследовали изображения сколов мембран, полученные при помощи техники охрупчивания полимерной матрицы мягким фотоокислением [24].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Потеря массы при облучении ионами

График на рис. 1 показывает уменьшение массы образцов размером 5×5 см с ростом флюенса

ионов ксенона. Линейность зависимости позволяет рассчитать массу вещества, удаленного из одного трека. Она составляет 4×10^{-16} г. Формально, такая убыль массы эквивалентна уменьшению плотности полимера вдвое в цилиндре длиной 12 мкм и радиусом 4 нм. Это хорошо коррелирует со структурой трека, выявленной при помощи малоуглового рассеяния рентгеновского излучения [25, 26]. В этих работах латентный трек в полиимиде и поликарбонате представлен как цилиндр радиусом 3–4 нм, в котором плотность вещества составляет примерно 50% от первоначальной. Известно, что основными газообразными продуктами радиолитического разложения ПЭТФ являются оксид углерода, этилен и водород [27]. Положив для простоты, что они образуются в равных количествах, легко рассчитать, что из одного трека иона ксенона выделяется 1.2×10^7 молекул газообразных продуктов, а на 1 нм длины трека приходится 10^3 молекул, покинувших полимерную матрицу. Совершенно очевидно, что это приводит к существенному росту свободного объема в окрестности траектории иона, то есть в латентном треке. Выделение большого количества кислородсодержащих молекул и водорода означает, что вещество в треке сильно обогащено углеродом.

3.2. Фотоокисление продуктов радиолитического разложения

Типичные спектры оптического поглощения облученных ионами образцов ПЭТФ представлены на рис. 2. Продукты радиолитического разложения интенсивно поглощают электромагнитное излучение в ультрафиолетовой области, что традиционно используется в технологии трековых мембран для сенсibilизации треков перед химическим травлением. Суть сенсibilизации состоит в фотоокислении структур, образовавшихся в сердцевине трека тяжелого иона. Разрушение этих структур сопровождается существенным уменьшением поглощения (рис. 3). Параллельно наблюдается некоторое увеличение массы образцов облученного полимера, что свидетельствует о том, что поглощение кислорода превалирует над отщеплением и удалением газообразных продуктов фотолиза. Поглощение кислорода может свидетельствовать в первую очередь о накоплении карбоксильных групп в треках — как в составе низкомолекулярных продуктов, так и на концах макромолекул [3, 28]. Несмотря на то, что УФ-спектры облученных ионами пленок практически перестают изменяться после 30 ч экспозиции, в дальнейших экспериментах мы использовали вдвое большее время сенсibilизации (58 ч). При этом суммарная энергия УФ-излучения, падавшего на образец, составляла ~ 100 Дж/см² и была примерно равна таковой в работах [13–15].

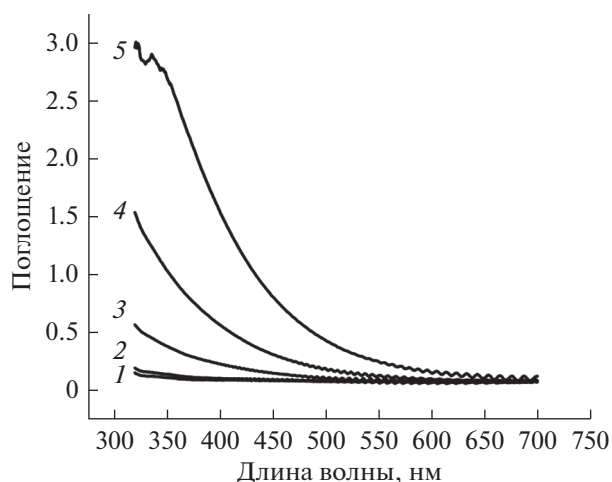


Рис. 2. Спектры оптического поглощения исходной (1) и облученных ионами ксенона пленок ПЭТФ толщиной 12 мкм. Флюенс ионов: $3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ (2); $3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (3); $1 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (4); $3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (5).

3.3. ИК-спектроскопия. Карбоксильные группы

Для лучшего понимания сути процессов, происходящих в латентных треках на всех стадиях превращения монолитной ПЭТФ пленки в проницаемую для ионов мембрану, были измерены ИК-спектры пленки до и после облучения ее ионами, после длительной УФ-экспозиции, и после экстракции. Экстракцию проводили как сразу после облучения ионами, так и после последовательной обработки пленки ионным пучком и УФ-излучением. На рис. 4 представлены фрагменты ИК-спектров в окрестности полосы 3256 см^{-1} , рекомендуемой для количественного определения концентрации СООН-групп в ПЭТФ [29]. При облучении высоким флюенсом ионов поглощение СООН-групп существенно растет (спектр 2). Последующая УФ-экспозиция приводит к дальнейшему росту содержания карбоксильных групп в образце (спектр 3). На спектре 4 мы видим уменьшение поглощения в полосе 3256 см^{-1} в результате удаления части СООН-групп. Экстракция водой продуктов радиолитического окисления, который не подвергался фотоокислению, не привела к регистрируемым изменениям (спектр на рис. 4 не показан). Таким образом, следует заключить, что именно обработка УФ-излучением приводит к образованию в треках водорастворимых продуктов, удаление которых приводит к формированию эффективных для ионного транспорта наноканалов. Следуя методике, предложенной в работе [29], рассчитали концентрацию СООН-групп в треках. Рост поглощения в полосе 3256 см^{-1} соответствует 1.0×10^6 карбоксильных групп на 1 трек иона ксенона. В этих экспериментах пробег ионов был меньше толщины пленки, и, таким образом, каж-

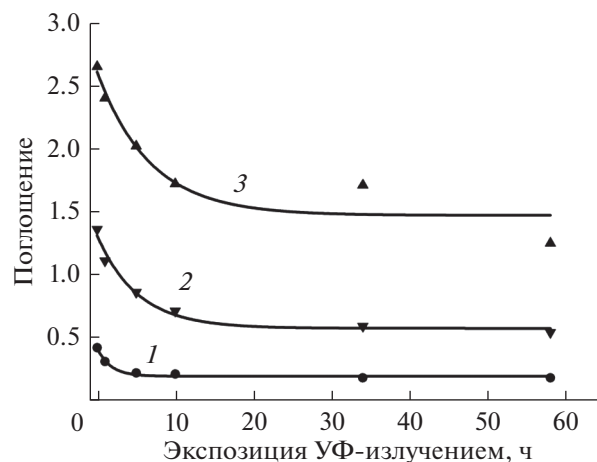


Рис. 3. Уменьшение оптического поглощения облученных ионами ксенона пленок ПЭТФ при длине волны 320 нм для флюенсов 3×10^{10} и $1 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и 350 нм для флюенса $3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, как функция продолжительности экспозиции УФ-излучением.

дый ион передал полимеру всю кинетическую энергию, равную 160 МэВ. Следовательно, радиационнохимический выход карбоксильных групп составил ~ 0.6 на 100 эВ поглощенной энергии, что в пределах погрешности опыта совпадает с результатами работы [3]. Экспозиция УФ-излучением увеличивает число карбоксильных групп до 1.4×10^6 на 1 трек. Последующая экстракция водой приводит к удалению примерно половины карбоксильных групп, образовавшихся в процессе фотоокисления. Отсюда можно найти, что объемная концентрация карбоксильных групп в полимерной матрице при $n = 10^{11} \text{ см}^{-2}$ составляет около 0.1 ммоль/см^3 .

3.4. УФ-спектры экстракта. Количество вещества, удаленного из треков

Типичный спектр поглощения экстракта в УФ-области представлен на рис. 5а. Он отличается от спектра терефталевой кислоты (рис. 5б, спектр 1) более сильным поглощением в области длин волн меньше 230 нм и медленно спадающим плечом в области $>280 \text{ нм}$. Естественно ожидать, что помимо терефталевой кислоты в треках присутствуют и другие низкомолекулярные продукты радиолитического окисления, например, гидрокситерефталевая кислота (ГТФК), бензойная кислота, гидроксibenзойная кислота [28, 30–32], а также эфиры ароматических кислот [33]. Образование гидроксизамещенных терефталатных звеньев весьма характерно как для радиолитического, так и фотолитического окисления ПЭТФ [31, 32]. Действительно, добавление к ГТФК гидрокситерефталевой кислоты в соотношении 80 : 20 моль/моль

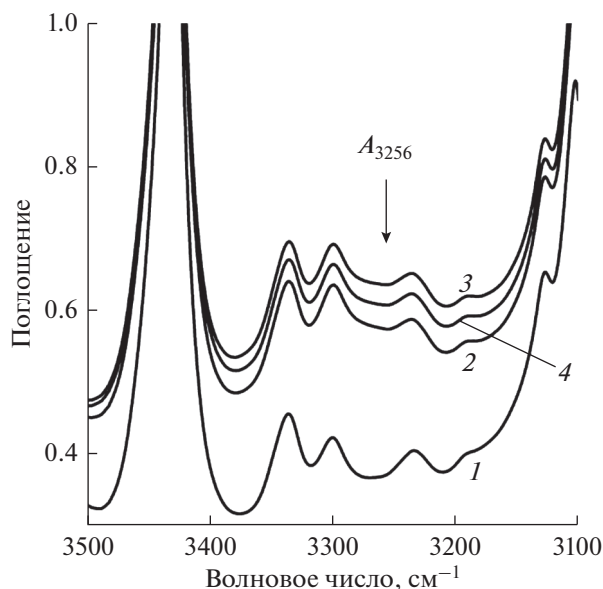


Рис. 4. ИК-спектры образцов ПЭТФ толщиной 175 мкм в окрестности полосы поглощения карбоксильных групп. 1 – исходная пленка; 2 – пленка, облученная ионами Хе ($7 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$); 3 – пленка, облученная ионами Хе ($7 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$) и экспонированная УФ-излучением в течение 58 ч; 4 – пленка, облученная ионами Хе ($7 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$), далее экспонированная УФ-излучением в течение 58 ч и затем подвергнутая экстракции водой при 60°C в течение 9 ч. Перед записью спектров образцы были высушены при 105°C .

дает спектр 2 на рис. 5б, который гораздо ближе к спектру экстракта. Учитывая низкую специфичность УФ-спектров поглощения, нельзя исключить наличие в экстракте и иных соединений, однако, по-видимому, ТФК и ГТФК преобладают. Хроматографический анализ экстрагированных водой продуктов фотолиза ПЭТФ указывает на ТФК как основной компонент [34]. Имеющиеся в литературе спектры продуктов фотокаталитического окисления ТФК при небольшой степени конверсии весьма сходны со спектрами полученных нами экстрактов [35]. Важно также заметить, что молярные коэффициенты поглощения этих соединений для максимума в области $\sim 240 \text{ нм}$ мало отличаются друг от друга [32, 36], и поэтому ошибка спектрофотометрического определения количества молей ТФК и ее аналогов, связанная с неопределенностью состава, должна быть невелика. К этому же выводу можно прийти на основании приведенного в [32] значения усредненного массового коэффициента поглощения продуктов фотолиза ПЭТФ в сравнении с коэффициентом поглощения ТФК.

На рис. 6 представлены результаты спектрофотометрического определения количества удаленного из треков вещества в зависимости от времени экстракции водой при 60°C . Точки, полученные в опытах со свободно погруженными в воду образцами, лежат несколько ниже точек для жестко зафик-

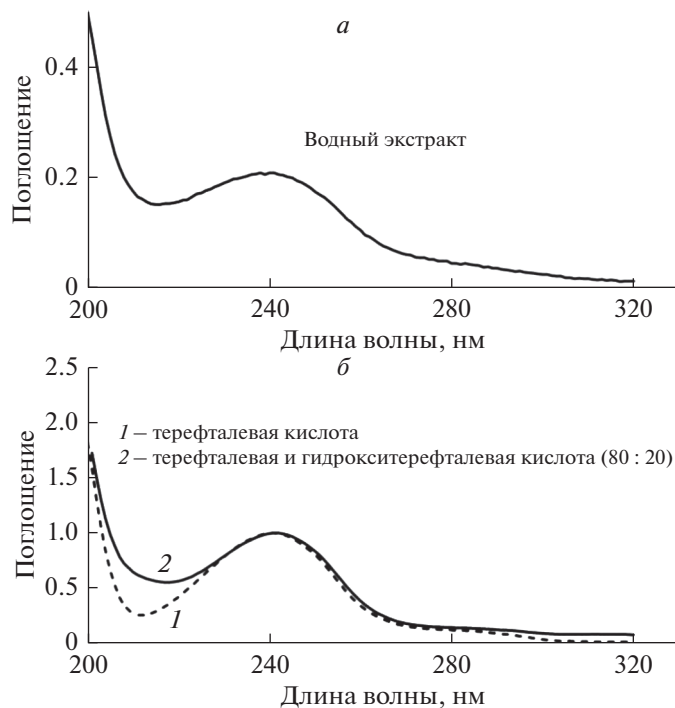


Рис. 5. (а) Спектр поглощения водного экстракта из ПЭТФ пленки, облученной ионами Хе (флюенс $7 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$) и экспонированной УФ-излучением 58 ч. (б) Спектр поглощения водного раствора терефталевой кислоты (1) и раствора смеси терефталевой и гидрокситерефталевой кислоты, 80 : 20, мол. % (2). Спектры на нижнем графике нормированы на поглощение $A = 1$ при длине волны 240 нм.

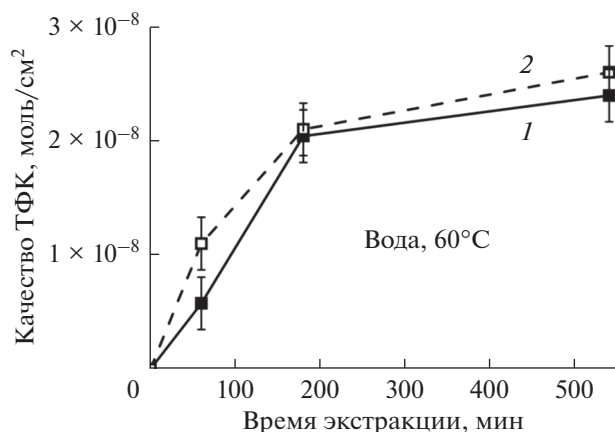


Рис. 6. Количество молей низкомолекулярных продуктов, в пересчете на ТФК, экстрагированных водой из 1 см^2 ПЭТФ пленки, в зависимости от времени экстракции при 60°C . Пленка облучена ионами Хе (флюенс $1 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$) и экспонирована УФ-излучением 58 ч. 1 — свободно погруженный в воду образец; 2 — образец, жестко зафиксированный по периметру в тefлоновой ячейке.

сированных образцов. Это может свидетельствовать о том, что механические напряжения несколько ускоряют выход ТФК из треков в воду, однако различие почти не выходит за пределы погрешности. За 3 часа из 1 см^2 облученной пленки выходит $(2.1 \pm 0.2) \times 10^{-8}$ моля ТФК, что соответствует 10 ± 2 молекул на 1 нм длины трека иона ксенона.

Если воспользоваться справочными данными о плотности ТФК (1.51 г/см^3), то образующийся свободный объем формально эквивалентен пустотелому цилиндру радиусом 0.76 нм. Однако, необходимо подчеркнуть, что сделанные в разделах 3.3. и 3.4 оценки выхода продуктов из треков относятся только к экстракции водой, pH которой снижается в ходе процесса. В следующем разделе будет показано, что при фиксированном pH экстракция может быть намного эффективнее.

3.5. Электрическое сопротивление мембран в процессе экстракции. Роль pH

Рис. 7а показывает типичные диаграммы изменения электрического сопротивления R мембраны в процессе экстракции продуктов фотолиза из облученной ПЭТФ пленки. Скорость нарастания ионной проводимости резко увеличивается с температурой. Сравнивая кривую для 60°C на рис. 7а с динамикой выхода продуктов фотолиза на рис. 6, можно прийти к выводу о наличии ожидаемой корреляции между этими двумя процессами. Характерной особенностью кривых на рис. 7а является явно выраженный перегиб в диапазоне между 10^5 и 10^6 Ом, который, по-видимому, связан с релаксационными процессами в полимере, которые идут тем быстрее, чем ближе температура среды к температуре стеклования ПЭТФ (80°C). Поведение электрического сопротивления в определенной мере воспроизводит признаки

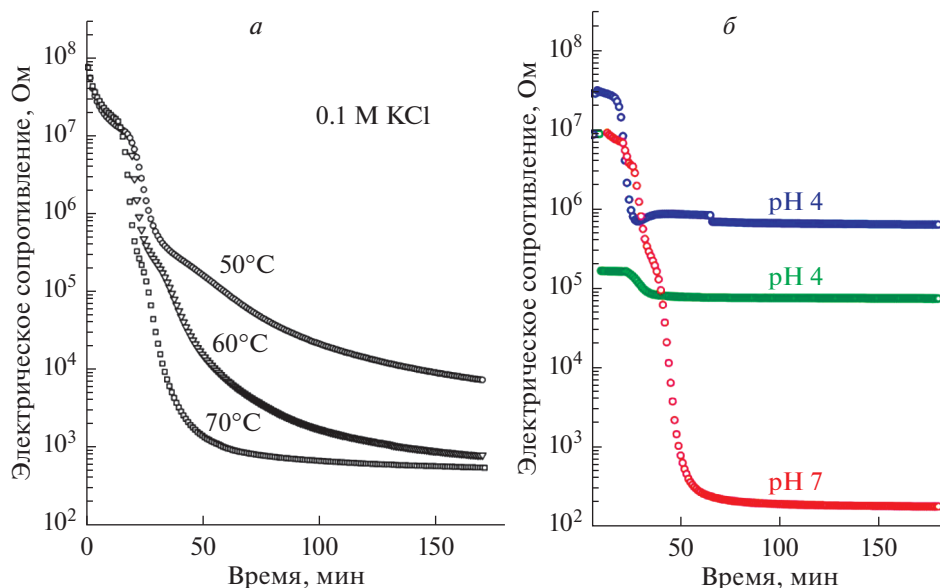


Рис. 7. Электрическое сопротивление ПЭТФ пленки толщиной 12 мкм, облученной ионами Хе ($1 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$) и экспонированной УФ-излучением 58 ч, как функция времени экстракции. (а) Экстракция в 0.1 М KCl. В течение первых 20 мин ячейка находилась при комнатной температуре. На 20-й минуте ячейку помещали в термостат, нагретый до данной температуры (50, 60 или 70°C). Раствор в ячейке приходит в состояние, близкое к тепловому равновесию, к 50-й минуте опыта. Сопротивление ячейки с раствором без мембраны (порядка 100 Ом) не вычтено. (б) Экстракция в буферных растворах с pH 4 и pH 7 (указаны над кривыми) при 60°C .

процесса набухания облученного ионами полимера, описанные в работах [10, 11]. Повторные эксперименты, проведенные при аналогичных условиях, показали плохую воспроизводимость результатов. Ход кривых для одной и той же температуры может существенно различаться. Анализ возможных причин показал, что основным источником нестабильности поведения системы является неконтролируемый уровень pH. При экстракции в малом объеме раствора, заполняющего ячейку, его pH изменяется от начальных значений 5.6–6.5 до 4.2–4.6. Уменьшение pH вызвано переходящими в раствор продуктами фотолиза ПЭТФ.

В связи с этим, следующая серия экспериментов была проведена при фиксированных pH. Рис. 76 показывает диаграммы изменения электрического сопротивления мембраны при экстракции буферными растворами с pH 4 и pH 7. Две кривые для pH 4 показывают бессистемное поведение, сопровождающееся скачкообразными изменениями тока через мембрану. После трех часов обработки сопротивление мембраны остается высоким (10^4 – 10^5 Ом). В противоположность этому, экстракция буферным раствором с pH 7 дает быстрое и плавное падение сопротивления, которое воспроизводится от опыта к опыту. Наблюдаемое различие между эффективностью образования ионопроводящих каналов при pH 4 и pH 7 вызвано, очевидно, тем, что нейтральная молекула ТФК экстрагируется очень медленно, в то время как экстракция в виде анионов происходит быстрее на много порядков. Диссоциация терефталевой кислоты характеризуется константами $pK_{a1} = 3.54$ и $pK_{a2} = 4.46$ [37]. Учитывая, что при pH 7 стенки каналов содержат большое количество диссоциированных COO^- групп, а терефталевая кислота является коионом, исключение ее из заполняющего канал раствора совершенно естественно. Примечателен факт, что при вышеприведенных значениях констант диссоциации существенная доля молекул ТФК должна находиться в ионной форме при pH 4. Это же относится и к карбоксильным группам в наноканалах. Тем не менее, эксперимент показывает огромную разницу в изменении сопротивления мембран при pH 4 и pH 7. Такое поведение системы может быть следствием того, что кислотность функциональных групп в условиях ограниченного объема, в частности, в нанопорах в ПЭТФ, может существенно снижаться по сравнению с объемным значением [38].

3.6. Влияние атомного номера иона и флюенса

Эксперименты показали, что пленка, облученная ионами Хе с флюенсом $3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, не выдерживает обработки при повышенной температуре и, как правило, разрушается. Устойчивые резуль-

таты были получены с образцами, облученными несколько меньшими дозами ионов Хе и Вi ($n \leq 10^{11} \text{ см}^{-2}$). Диаграммы изменения их электрического сопротивления R в процессе экстракции при pH 7 приведены на рис. 8а. Полученные зависимости демонстрируют очень сильные эффекты, связанные как с уровнем потерь энергии иона, так и с плотностью пор (флюенсом). Особенно явно видны различия, если сравнить производные функций $R(t)$. Так, в момент времени $t = 60$ мин значения производных dR/dt для кривых 1, 2, 3 и 4 составляют примерно -2 , -7 , -150 и -1500 Ом/мин, соответственно. Такое поведение указывает на то, что эволюция системы представляет собой не просто диффузию продуктов фотолиза из пор. Скорее, материал мембраны претерпевает глубокую перестройку, включающую вымывание низкомолекулярной фракции, набухание и релаксацию внутренних напряжений в ориентированном полимере. Скорость этих процессов зависит от размера радиационного повреждения, производимого ионом, и среднего расстояния между порами. Среднее расстояние $\langle a \rangle$ между осями ближайших соседних каналов определяется формулой

$$\langle a \rangle = \frac{1}{2\sqrt{n}}.$$

При $n = 10^{11} \text{ см}^{-2}$ величина $\langle a \rangle$ составляет 17 нм. Учитывая известные данные о радиусе трека [22], можно прийти к выводу, что при таком флюенсе ионов Вi практически весь полимер представляет собой модифицированный радиацией материал. Поскольку образование поперечных связей и деградация происходят в треках одновременно [6], полимер превращается в трехмерную сетку с внедренной в нее низкомолекулярной фракцией. Естественно предположить, что этот материал при нагревании в водной среде и удалении низкомолекулярной фракции претерпевает усадку, что приводит к увеличению нанопор. При таком же флюенсе, материал, облученный ионами Хе, изменяет проводимость заметно медленнее. Это связано с меньшим радиусом трека, который примерно пропорционален $(dE/dx)^{1/2}$ [22]. При переходе к флюенсам $(2-3) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ среднее расстояние между осями соседних треков увеличивается до ~ 30 нм. В результате, как в случае треков ионов Вi, так и Хе, между соседними каналами остается слой неповрежденного или слабо поврежденного полимера, включая вкрапления кристаллической фазы. Скорость процессов набухания/усадки в этом слое резко отличаются.

Посредством экстракции в течение 3 ч, иллюстрируемой зависимостями на рис. 8а, были получены четыре мембраны. После многократной промывки мембран деионизованной водой их электрическое сопротивление было измерено в растворах трех различных электролитов (KCl, LiCl

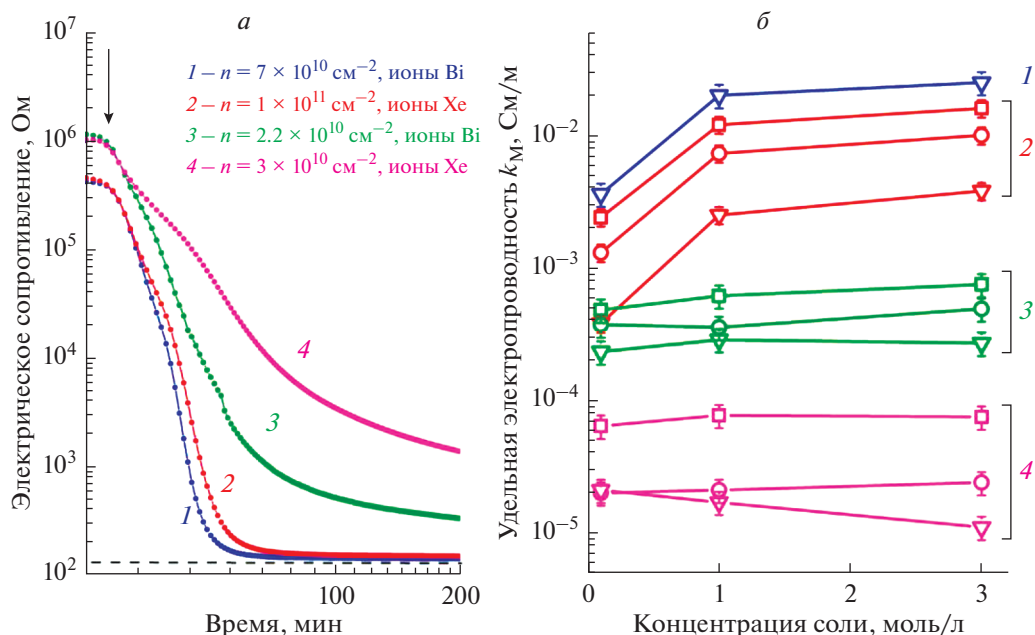


Рис. 8. Электрическое сопротивление ПЭТФ пленки толщиной 12 мкм, облученной ионами Bi (кривые 1 и 3), Xe (кривые 2 и 4) и экспонированной УФ-излучением, как функция времени экстракции в буферном растворе с pH 7 при 60°C. Флюенсы ионов указаны в рисунке. Стрелка показывает момент погружения ячейки в термостат. Штриховая линия показывает уровень сопротивления ячейки с раствором без мембраны. (б) Удельная электропроводность мембран, соответствующих кривым 1–4 на панели (а), измеренная в растворах KCl (\square), LiCl (\circ) и MgCl_2 (∇) трех разных концентраций.

и MgCl_2 , см. рис. 8б). Мембраны 3 и 4 показывают поведение, не наблюдаемое в случае обычных трековых мембран с капиллярными порами: удельная электропроводность почти не зависит от концентрации раствора электролита, а в случае хлорида магния даже уменьшается при повышении концентрации от 1 до 3 моль/л. Такое поведение, обуславливаемое, например, дегидратацией, известно для ионообменных мембран [23, 39]. Образцы мембран 1 и 2 продемонстрировали на два порядка большую удельную электропроводность по сравнению с образцами 3 и 4, если сравнивать попарно мембраны, для изготовления которых был использован одинаковый ион. При этом различие в плотности треков в обоих случаях выражается фактором 3. Тем не менее, это небольшое различие вызывает драматическую разницу как в абсолютных значениях электропроводности, так и в характере ее концентрационной зависимости. Характер концентрационной зависимости удельной электропроводности мембран 1 и 2 близок к таковой обычных трековых мембран радиус пор которых сравним с толщиной двойного электрического слоя [40].

3.7. Структура мембраны, выявляемая методом РЭМ

На рис. 9 приведены электронные микрофотографии сколов полученных мембран. Изображе-

ние слева соответствует мембране с плотностью треков 3×10^{11} на 1 см^2 . Массив тесно расположенных параллельных каналов образует резко анизотропную структуру, пронизывая пленку насквозь от одной стороны к другой. На изображении справа показана мембрана с плотностью треков $3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ при большем увеличении. На поверхности скола отчетливо видны отдельные каналы диаметром 20–30 нм. Сколы мембран до и после экстракции выглядят одинаково. Вне каналов поверхность скола состоит из перемежающихся светлых и темных областей. Светлые гранулы размером 5–20 нм – это кристаллиты ПЭТФ. Известно, что ПЭТФ пленки, полученные традиционным методом двухосной вытяжки с последующей термообработкой, имеют полукристаллическую структуру. Размеры кристаллических и аморфных областей, выявляемых методами рассеяния рентгеновских лучей, просвечивающей микроскопии и атомно-силовой микроскопии [41, 42], соответствуют масштабам элементов зернистой структуры, которые мы наблюдаем на поперечных сколах. Поперечный размер каналов, не имеющих зернистой структуры, хорошо коррелирует с радиусом зоны пониженной плотности в треках ионов ксенона (13 нм), вычисленным из данных по малоугловому рассеянию рентгеновского излучения в предположении однородной структуры канала [43]. Следовательно, проходящий сквозь полимер ион разрушает кристаллиты в ближай-

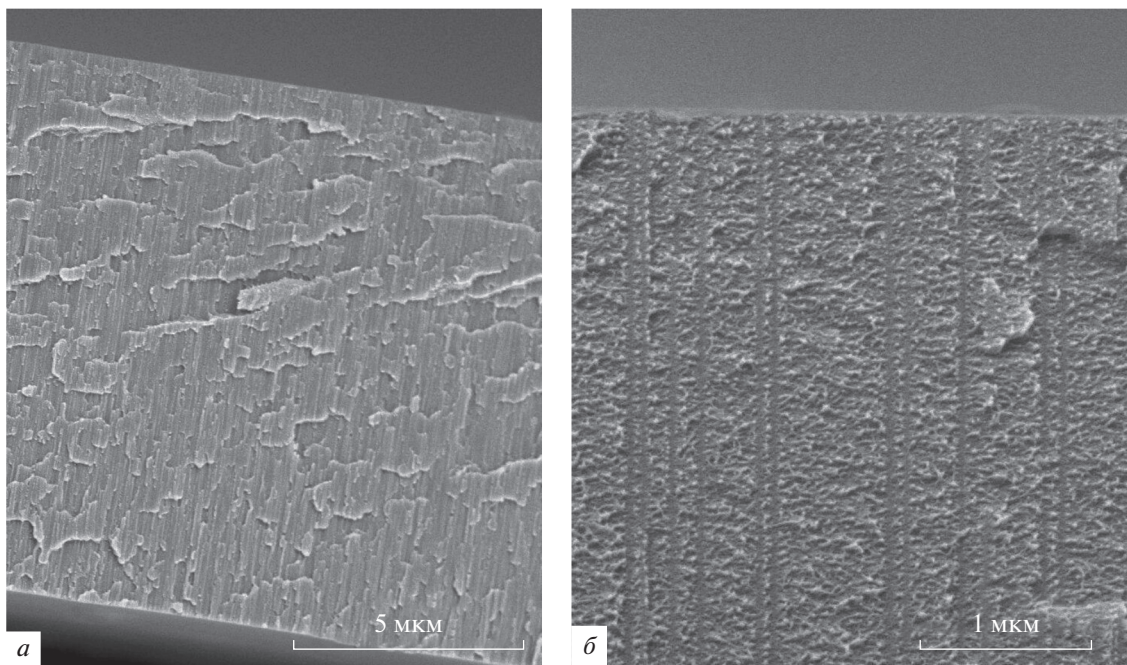


Рис. 9. Электронно-микроскопические изображения сколов ПЭТФ пленки, облученной ионами ксенона и подвергнутой длительной УФ-обработке. Флюенс ионов $3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (а) и $3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ (б).

шей окрестности своей траектории, и поэтому каналы треков выглядят как однородные серые образования. При охрупчивании ПЭТФ мягким УФ-излучением фотоокислительная деструкция локализуется в аморфных областях полимера и не разрушает кристаллиты. Благодаря этому обстоятельству применяемая нами техника охрупчивания позволила распознать латентные треки на фоне полукристаллической полимерной матрицы.

В работах [13–15] был сделан вывод, что транспорт катионов происходит по узкой пустотелой сердцевине трека диаметром порядка 1 нм. Полученные нами изображения не подтверждают и не опровергают существование такой сердцевины. Разрешение РЭМ позволяет достоверно наблюдать вытравленные пустотелые каналы диаметром $\sim 10 \text{ нм}$ [12], но наблюдение на порядок меньших объектов в рамках данной методики остается недоступным.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ДАЛЬНЕЙШИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Итак, получаемые ионным облучением с последующими фотоокислением и экстракцией ионопроводящие каналы представляют собой пронизанные трехмерной сеткой аморфизованные области с пониженной плотностью и высоким содержанием концевых карбоксильных групп. Наличие пустотелой сердцевины с заряженными стенками остается дискуссионным вопросом. По-видимому, полезную информацию о радиусе

канала, по которому осуществляется транспорт ионов, можно получить, исследуя анизотропию электрического сопротивления мембраны. Если радиус ионопроводящего канала составляет 10 нм, то при плотности пор 10^{11} см^{-2} среднее расстояние между осями ближайших соседних каналов меньше двух радиусов, и мембрана должна иметь ионную проводимость не только в поперечном, но и в продольном (параллельном поверхности) направлении. Если радиус транспортного канала на порядок меньше, то даже при флюенсе 10^{11} см^{-2} мембрана должна быть резко анизотропной. Измерения степени анизотропии должны быть сделаны в будущем. Помимо этого, необходимо применить более совершенные, чем использованный нами разностный, методы измерения сопротивления мембраны [39]. Измерение диффузионного потенциала для оценки селективности и тестирование мембран в режиме электродиализа будут выполнены на следующих стадиях исследования.

Традиционные трековые мембраны из ПЭТФ практически не набухают в водных растворах, и гелевая фаза, образующаяся при контакте с водой в виде тонкого поверхностного слоя, сказывается на транспортных свойствах лишь при малых размерах пор [40]. Напротив, полученные в настоящей работе образцы демонстрировали существенное изменение свойств по мере насыщения водой. Следовательно, гелевая фаза является важной составляющей структуры, и поэтому представляется целесообразным исследовать мембра-

ны данного вида в рамках развиваемых в последнее время микрогетерогенных моделей [44].

Очевидный факт, что транспорт ионов сквозь изначально монолитную ПЭТФ пленку становится возможным благодаря создаваемому свободному объему, требует дополнительного короткого комментария. Наши исследования показали, что наибольший вклад в создание свободного объема вносит бомбардировка тяжелыми ионами. Однако, ионная проводимость остается весьма низкой. Она существенно возрастает после УФ-экспозиции, которая вообще не увеличивает свободный объем. По-видимому, треки ионов сами по себе слишком гидрофобны. Гидрофилизация их фотоокислением открывает ворота для диффузии воды и движения ионов. Экстракция низкомолекулярных продуктов фотоокисления довершает процесс образования гидрофильного канала.

Проведенное нами исследование позволило выявить несколько критических параметров процесса превращения латентного трека в канал с высокой ионной проводимостью. Во-первых, задавая pH среды, используемой для экстракции, можно эффективно управлять скоростью и глубиной удаления продуктов фотолиза из треков. Во-вторых, очень велика роль потерь энергии иона, от которых зависит поперечный размер повреждения. Различие в потере энергии в 1.6 раз приводит к различию в электропроводности мембран на порядок. Третий параметр — флюенс ионов — в комбинации со вторым параметром определяет границу, где транспортные свойства получаемых мембран резко изменяются из-за слияния соседних треков.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Н.С. Кирилкина за помощь в облучении образцов ионами Bi. П.Ю.А. благодарит Фенг Лиу за полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березкин В.В., Нечаев А.Н., Фомичев С.В., Мchedlishvili Б.В., Житарюк Н.И. // Коллоидный журн. 1991. Т. 53. С. 339. (англоязычная версия: Berezkin V.V., Nechaev A.N., Fomichev S.V., Mchedlishvili B.V., Zhitarjuk N.I. // Colloid J. of the USSR. Plenum Publishing. 1991. V. 53. P. 292).
2. Yaroshchuk A.E. // Adv. Colloid Interface Sci. 1995. V. 60. P. 1.
3. Апель П.Ю., Кравец Л.И. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 2. С. 138.
4. Апель П.Ю., Кравец Л.И. // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. № 4. С. 295.
5. Schaupt K., Albrecht D., Armbruster P., Spohr R. // Appl. Phys. 1987. V. 44. I. 4. P. 347.
6. Apel P.Yu., Angert N., Bruechle W., Hermann H., Kampschulte U., Klein P., Kravets L.I., Oganessian Yu.Ts., Remmert G., Spohr R., Steckenreiter T., Trautmann C., Vetter J. // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. 1994. V. B86. P. 325.
7. Esser M., Apel P.Yu., Bruechle W., Furmann J., Heinrich B., Remmert G., Spohr R., Trautmann C., Vetter J. // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. 1994. V. B91. P. 157.
8. Betz N. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. 1995. V. B 105. P. 55.
9. Kimura Y., Chen J., Asano M., Maekawa Y., Katakai R., Yoshida M. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. 2007. B 263. P. 463.
10. Fink D., Ghosh S., Hirata K., Klett R., Dwivedi K.K., Vacik J., Hnatowicz V. Eds., Heavy Ion Physics: VI Intern. School-Seminar, Dubna, Russia, 22–27 September, 1997. World Scientific, Singapore. 1998. P. 784.
11. Fink D., Petrov A., Müller M., Asmus T., Hnatowicz V., Vacik J., Cervena J. // Surf. Coat. Techn. 2002. V. 158–159. P. 228.
12. Apel P.Y., Bashevoy V.V., Blonskaya I.V., Lizunov N.I., Orelovitch O.L., Trautmann C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. I. 36. P. 25421.
13. Wen Q., Yan D., Liu F., Wang M., Ling Y., Wang P., Kluth P., Schauries D., Trautmann C., Apel P., Guo W., Xiao G., Liu J., Xue J., Wang Y. // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. P. 5796.
14. Wang P., Wang M., Liu F., Ding S., Wang X., Du G., Liu J., Apel P., Kluth P., Trautmann C., Wang Y. // Nat. Commun. 2018. V. 9. P. 569.
15. Wang P., Wang X., Ling Y., Wang M., Ding S., Shen W., Wang Z., Wang Y., Liu F. // Radiat. Meas. 2018. V. 119. P. 80.
16. Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 59. (англоязычная версия: Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Yu.P., Yaroslavtsev A.B. // Membr. Membr. Techn. 2019. V. 1. P. 45).
17. Kesler S.E., Gruber P.W., Medina P.A., Keoleian G.A., Everson M.P., Wallington T.J. // Ore Geol. Rev. 2012. V. 48. P. 55.
18. Hoshino T. // Fusion Eng. Des. 2013. V. 88. P. 2956.
19. Somrani A., Hamzaoui A.H., Pontie M. // Desalination. 2013. V. 317. P. 184.
20. Nie X.-Y., Sun S.-Y., Sun Z., Song X., Yu J.-G. // Desalination. 2017. V. 403. P. 128.
21. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids; Pergamon: N.Y., 1985. Free SRIM software is available from the website, <http://www.srim.org>.
22. Apel P.Yu., Schulz A., Spohr R., Trautmann C., Vutsadakis V. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. 1998. V. B146. P. 468.
23. Berezina N., Gnusin N., Dyomina O., Timofeev S. // J. Membr. Sci. 1994. V. 86. P. 207.
24. Orelovitch O.L., Apel P.Yu., Sartowska B. // J. Microscopy. 2006. V. 224. Pt 1. P. 100.
25. Abu Saleh S., Eyal Y. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 2529.

26. *Abu Saleh S., Eyal Y.* // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B. 2005. V. 236. P. 81.
27. *Avasthi D.K., Singh J.P., Biswas A., Bose S.K.* // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. 1998. V. B146. P. 504.
28. *Grossetete T., Rivaton A., Gardette J.L., Hoyle C.E., Ziemer M., Fagerburg D.R., Clauberg H.* // Polymer. 2000. V. 41. P. 3541.
29. *Addleman R.L., Zichy V.I.J.* // Polymer. 1972. V. 13. № 9. P. 391.
30. *Steckenreiter T., Balanzat E., Fuess H., Trautmann C.* // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. 1997. V. B 131. P. 159.
31. *Fang X., Mark G., von Sonntag C.* // Ultrasonics Sonochem. 1996. V. 3. P. 57.
32. *Krishnan S., Mitra S.B., Russell P.M., Benz G.* // ACS Symposium Series. V. 287. Polymer Wear and Its Control. Ch. 26. P. 389.
33. *Buchalla R., Begley T.H.* // Radiat. Phys. Chem. 2006. V. 75. P. 129.
34. *Vilensky A.I., Zagorsky D.L., Kabanov V.Ya., Mchedlishvili B.V.* // Radiat. Meas. 2003. V. 36. P. 131.
35. *Shafaei A., Nikazar M., Arami M.* // Desalination. 2010. V. 252. P. 8.
36. *Doub D., Vandenberg J.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 2714.
37. Справочник химика. Под ред. Никольского Б.П. Том 3. М.-Л.: Химия, 1964. 1005 с.
38. *Sanborn C., Chacko J.V., Digman M., Ardo S.* // Chem. 2019. V. 5. P. 1648.
39. Мембраны и мембранные технологии. Под ред. Ярославцева А.Б. М.: Научный мир, 2013. 612 с.
40. *Березкин В.В., Киселева О.А., Нечаев А.Н., Соболев В.Д., Чураев Н.В.* // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. С. 319.
41. *Chang H., Schultz J.M., Gohil R.M.* // J. Macromol. Sci. 1994. V. B32. P. 99.
42. *Dinelli F., Assender H.E., Kirov K., Kolosov O.V.* // Polymer. 2000. V. 41. P. 4285.
43. *Свергун Д.И., Семенюк А.В., Могилевский Л.Ю., Березкин В.В., Нечаев А.Н., Мchedlishvili Б.В.* // Коллоид. журн. 1991. Т. 53. С. 143.
44. *Ничка В.С., Мареев С.А., Порожний М.В., Шкирская С.А., Сафронова Е.Ю., Письменская Н.Д., Никоненко В.В.* Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 1. С. 222. (англоязычная версия: *Nichka V.S., Mareev S.A., Porozhnyy M.V., Shkirskaia S.A., Safronova E. Yu., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V.* // Membr. Membr. Techn. 2019. V. 1. P. 190).

Preparation of Ion-Selective Membranes from Heavy-Ion Irradiated PET Films: Critical Parameters of the Process

P. Yu. Apel^{1,2,*,}, I. V. Blonskaya¹, O. M. Ivanov¹, O. V. Kristavchuk^{1,2}, N. E. Lizunov¹,
A. N. Nechaev^{1,2}, O. L. Orellovitch¹, O. A. Polezhaeva¹, and S. N. Dmitriev¹**

¹*Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow region, 141980 Russia*

²*State University "Dubna", Dubna, Moscow region, 141980 Russia*

*e-mail: apel@jinr.ru

**e-mail: pavelapel52@gmail.com

It was found recently that combination of long-time exposure to ultraviolet (UV) radiation with extraction of radiolysis and photolysis products from tracks allows fabrication of ion-selective membranes from polyethylene terephthalate (PET) films irradiated with heavy ions. These membranes exhibit a high selectivity to monovalent cations and high transport characteristics in the electrodialysis mode. The aim of present work was a detailed study of mechanisms of transformation of latent tracks into an array of through pores of sub-nanometer scale. PET films were irradiated with accelerated Xe and Bi ions with energy losses in the polymer of 11 and 18 keV/nm, respectively. Using the methods of gravimetry, IR and UV spectroscopy, conductometry and electron microscopy, we studied the process of evolution of free volume and accumulation of carboxyl groups in the irradiated films at different stages of treatment. It was established that the properties of fabricated membranes depend on several critical parameters, apart from temperature during extraction, – energy losses of bombarding ion, pH of solution used for extraction, and ion fluence. Dramatic changes in membrane properties are observed at ion fluences when individual tracks start to overlap.

Keywords: polyethylene terephthalate, films, accelerated heavy ions, photooxidation, extraction, electric conductivity, nanopores