

高锰酸钾溶液对核径迹敏化新现象的研究

周密^{1,2} 刘义保² 傅元勇¹ 鞠薇¹ 陈东风¹ 魏强林² 吴振东¹ 梁海英¹

1 (中国原子能科学研究院核物理研究所 北京 102413)

2 (东华理工大学研究生院 南昌 330013)

摘要 利用电导法研究高锰酸钾溶液预处理对聚对苯二甲酸乙二酯膜(PET)蚀刻速率的影响,用不同浓度的高锰酸钾溶液预处理1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h,径迹蚀刻速率在2 h时达到峰值,之后随预处理时间的增长而下降,基体蚀刻速率随预处理时间的增长而变小,半锥角随预处理时间增长而减小。在0.1 mol·L⁻¹高锰酸钾溶液中分别加入5%、15%、25%、35%的2 mol·L⁻¹硫酸溶液,实验结果表明,酸性高锰酸钾对径迹蚀刻速率影响较小,基体蚀刻速率随硫酸量的增加而变大,半锥角也相应地增大。另外,电导法中所用的直流电压大小对径迹蚀刻速率也有影响。

关键词 高锰酸钾溶液, 径迹蚀刻速率, 基体蚀刻速率, 半锥角

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.030501

重离子微孔滤膜是由高能重离子束流辐照聚合物薄膜,在离子通过的路径上形成几个纳米的径迹损伤,经化学蚀刻处理后制备的一种微孔滤膜。重离子微孔滤膜具有真实的孔径,且孔径大小均匀,孔型规整,具有截留性好、机械强度大等优点,目前在很多领域都有广泛的应用,主要有精密输液终端过滤器、电子超纯水过滤、防伪产品标识、血液过滤和细胞分析、微量元素和颗粒分析等^[1-2]。

得满足需求的孔径和孔型^[3-6]。本文实验研究不同条件下的高锰酸钾溶液对PET膜进行预处理后对蚀刻速率的影响。

1 实验部分

利用中国原子能科学研究院HI-13串列式静电加速器提供的能量为170 MeV的³²S离子辐照20 μm的PET膜,辐照后的PET膜在室温和空气下保存12个月,避免因未陈化完全,对实验结果有影响。

为了考察高锰酸钾溶液预处理对径迹蚀刻速率的影响,取³²S离子辐照后的20 μm的PET样品膜在24.5 °C下,采用0.1 mol·L⁻¹的高锰酸钾溶液浸泡,另外取样品膜在30 °C下,采用0.5 mol·L⁻¹高锰酸钾溶液浸泡,浸泡时间 T 分别为1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h。为了考察高锰酸钾溶液预处理对基体蚀刻速率的影响,取同批次未辐照的20 μm的PET样品膜分别在24.5 °C, 0.1 mol·L⁻¹和30 °C, 0.5 mol·L⁻¹的高锰酸钾溶液中浸泡,浸泡时间分别为1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h。辐照过的膜材经过高锰酸钾溶液浸泡处理和清洗烘干后,在62 °C下,给定5 V直流电压,采用电导法蚀刻60 min,蚀刻液为6 mol·L⁻¹的氢氧化钠溶液。在蚀刻过程中温差变化控制在±1 °C以内。实验装置如图2所示。

刚开始蚀刻时,由于膜把蚀刻槽隔绝成电绝缘

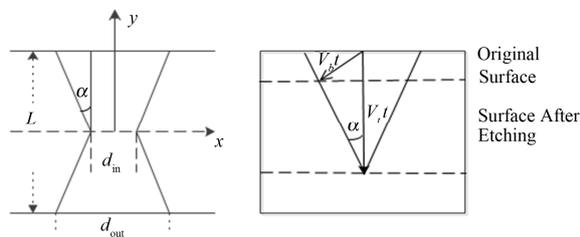


图1 锥角示意图
Fig.1 Cone angle diagram.

由重离子微孔滤膜的成孔原理可知,对辐照后的膜材进行双面蚀刻时(图1),蚀刻出的孔洞半锥角为 α ,图中 L 为蚀刻后的膜厚度, d_{out} 和 d_{in} 分别为锥形孔道的外孔径和内孔径。当 V_t 远大于 V_b , α 趋向于0,形成的孔道成圆柱形,当 V_b 与 V_t 大小可比时,形成的孔道为双圆锥形。 V_b 和 V_t 通常受蚀刻前不同的预处理方式和蚀刻参数的影响,在制备重离子微孔滤膜的过程中精确地控制这些因素,可以获

国家自然科学基金项目(No.11075218)资助、核技术应用教育部工程研究中心(东华理工大学)开放基金(No.HJSJYB2011-10)资助

第一作者:周密,女,1988年出生,2011年毕业于南华大学,辐射防护与环境保护专业

通讯作者:刘义保, E-mail: liuyb01@tsinghua.edu.cn

收稿日期:2014-01-08, 修回日期:2014-01-14

的两部分, 电流为零, 随蚀刻时间的增长, 膜上的孔陆续开始导通, 电流开始变化, 当电流开始发生剧烈变化的时刻, 说明膜上大部分孔开始导通, 将该时刻作为 PET 膜上孔的导通时间。

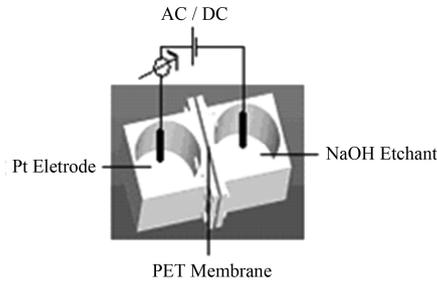


图 2 电导法测量导通时间装置
Fig.2 Experimental device for measuring breakthrough time.

实验采用美国奥豪斯公司生产的精密电子天平(精度为 0.01 mg)称量蚀刻前后膜的质量, 膜厚度测量采用德国 EPK (Elektrophysik)生产的测厚仪(精度为 0.5 μm)。根据实验测得数据, PET 膜的径迹蚀刻速率 V_t 如式(1)所示, 其中 t_b 为导通时间, H 为未蚀刻前 PET 膜的厚度。基体蚀刻速率 V_b 如式(2)所示, m_0 为蚀刻前的膜质量, m_1 为蚀刻后的膜质量, t 为蚀刻时间, $(m_0 - m_1)$ 包含膜材表面蚀刻掉的质量和孔洞蚀刻掉的质量, 由于蚀刻后的孔径很小, 均在 1-10 μm , 孔洞的面积仅为蚀刻膜材面积的百万分之一, 所以孔洞蚀刻掉的质量可以忽略不计。并由 V_t 和 V_b 可得半锥角 α 的大小如式(3)。

$$V_t = \frac{H}{2t_b} \quad (1)$$

$$V_b = \frac{(m_0 - m_1) \cdot H}{m_0 \cdot 2t} \quad (2)$$

$$\alpha = \arcsin(V_b/V_t) \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾溶液预处理对蚀刻速率的影响

由图 3, 空心曲线所示是 24.5 $^{\circ}\text{C}$ 、0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 30 $^{\circ}\text{C}$ 、0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下径迹蚀刻速率的变化情况, 图 3(a)和(b)中高锰酸钾溶液预处理后的膜材比未经高锰酸钾预处理(0 h)的径迹蚀刻速率有所提高, 径迹蚀刻速率增长均在 2 h 时达到峰值, 之后随着预处理时间的增长, 径迹蚀刻速率开始下降。

出现该现象的原因可能是高锰酸钾溶液暴露在空气中的时间过长, 光对溶液进行分解, 氧化性变弱, 这还有待进一步研究。如图 3 实心曲线所示, 两种实验条件下基体蚀刻速率都随预处理时间的增长而减小。根据径迹蚀刻速率和基体蚀刻速率的变化关系, 随高锰酸钾预处理时间的增长, V_b/V_t 的比值逐渐变小, 半锥角逐渐减小, 如图 4 所示。

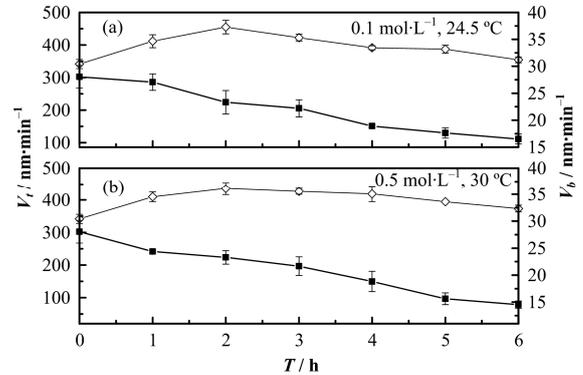


图 3 高锰酸钾溶液预处理时间与蚀刻速率的关系
◇ 径迹蚀刻速率, ■ 基体蚀刻速率

Fig.3 Solution of potassium permanganate pretreatment time vs. etching rate.

◇ Represents the track etching rate,
■ Represents the bulk etching rate

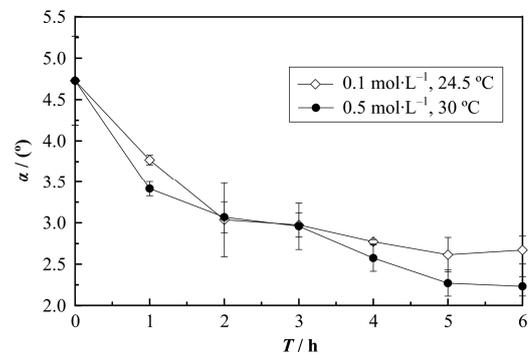


图 4 高锰酸钾溶液预处理与孔洞半锥角的关系

Fig.4 Solution of potassium permanganate pretreatment time vs. half cone angle.

2.2 酸性高锰酸钾溶液对蚀刻速率的影响

选择 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、24.5 $^{\circ}\text{C}$ 的高锰酸钾溶液对实验 PET 膜材进行 2 h 的预处理, 在溶液中分别加入 5%、15%、25%、35% 的 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液, 将 20 μm 的 PET 样品膜在溶液中浸泡 2 h 后, 经清洗、烘干等处理, 在 62 $^{\circ}\text{C}$, 给定 5 V 的直流电压下, 采用电导法在 6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液中蚀刻 60 min。实验结果如图 5(a)所示, 随硫酸体积分数的增加, 径迹蚀刻速率变化比较平稳, 基体蚀刻速率随硫酸

体积分数的增加而变大, 半锥角变化如图 5(b)所示相应地随硫酸含量变大。

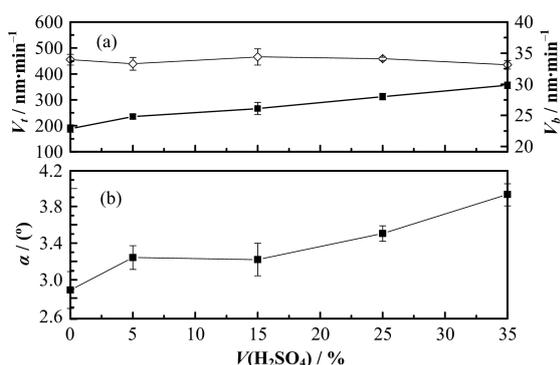


图 5 不同硫酸含量与蚀刻速率和半锥角的关系
◇ 径迹蚀刻速率, ■ 基体蚀刻速率

Fig.5 Volume fraction of sulfuric acid vs. etching rate and half cone angle.

◇ Represents the track etching rate,
■ Represents the bulk etching rate

2.3 电压变化对径迹蚀刻速率的影响

0.1 mol·L⁻¹、24.5 °C 高锰酸钾溶液对 20 μm 的 PET 膜预处理 2 h, 在 62 °C、6 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠溶液中采用电导法蚀刻, 改变给定的直流电压, 分别为 2 V、3 V、5 V、7 V、9 V。由图 6, 电压和径迹蚀刻速率的关系, 径迹蚀刻速率随电压而变大, 产生该现象的原因可能是由于在不同的电势差下, 蚀刻液中离子的迁移会对蚀刻过程产生影响^[7-8]。

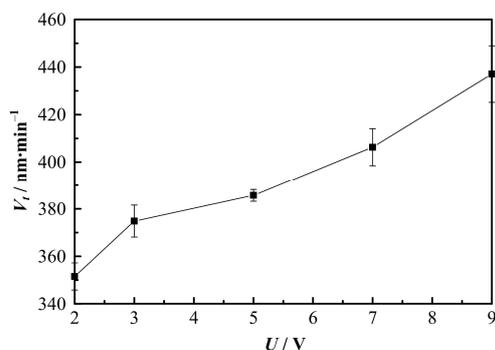


图 6 不同电压与径迹蚀刻速率变化的关系

Fig.6 Different applied voltages vs. track etching rate.

3 结语

不同温度和浓度的高锰酸钾溶液对 PET 膜进行预处理, 对径迹蚀刻速率和基体蚀刻速率都有影响。随预处理时间增加, 基体蚀刻速率单调下降, 而径迹蚀刻速率达到极大值, 这可能与高锰酸钾溶液本身的氧化性持续时间有关, 有待进一步的研究。

通过调节高锰酸钾溶液的温度、浓度和浸泡时间, 可以控制经高锰酸钾溶液预处理后蚀刻生成的孔的锥角, 以适应不同的应用需要。此外, 在高锰酸钾溶液中添加不同量的硫酸, 对径迹蚀刻速率的影响较小, 基体蚀刻速率随硫酸量增大; 另外径迹蚀刻速率随实验所用的直流电压增大。

参考文献

- 郭洪英, 黄正德. 离子微孔膜的研究及应用[J]. 核技术, 2002, **25**(7): 559-564
GUO Hongying, HUANG Zhengde. Research and application of ion microporous membrane[J]. Nuclear Techniques, 2002, **25**(7): 559-564
- 刘庆云, 周剑良, 刘永辉, 等. 纳米孔径重离子微孔膜的制备[J]. 原子能科学技术, 2012, **46**(3): 341-345
LIU Qingyun, ZHOU Jianliang, LIU Yonghui, *et al.* Fabrication of nanoporous heavy-ion track etched membranes[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2012, **46**(3): 341-345
- 王玉兰, 徐世平. 核径迹二甲基甲酰胺溶液敏化特性、机理及新现象研究[J]. 原子能科学技术, 2008, **42**(6): 522-524
WANG Yulan, XU Shiping. New phenomenon and dimethyl formamide treatment effect in polymer irradiated with heavy ions[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2008, **42**(6): 522-524
- Guo W, Xue J M, Wang L, *et al.* Controllable etching of heavy ion tracks with organic solvent addition in etchant[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2008, (266): 3095-3099
- Paolo Scopece, Lane A Baker, Paolo Ugo, *et al.* Conical nanopore membranes: solvent shaping of nanopores[J]. Institute of Physics Publishing, 2006, (17): 3951-3956
- Karim S, Ensinger W, Mujahid S A, *et al.* Effect of etching conditions on pore shape in etched ion-track polycarbonate membranes[J]. Radiation Measurements, 2009, (44): 779-782
- El-Samman H. Pore growth in heavy ion-irradiated PET foils using a constructed ECE unit[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2010, (285): 259-262
- Apel P, Korchev Y, Siwy S, *et al.* Diode-like single-ion track membrane prepared by electro-stopping[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001, (184): 337-346

New phenomenon of potassium permanganate treatment effect in polymer irradiated with heavy ions

ZHOU Mi^{1,2} LIU Yibao² FU Yuanyong¹ JU Wei¹ CHEN Dongfeng¹
WEI Qianglin² WU Zhendong¹ LIANG Haiying¹

1(Institute of Physics, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

2(Graduate School of East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract Background: Nuclear track membranes offer distinct advantages over conventional membranes due to their precisely determined structure. Their pore size, shape and density can be controlled intentionally so that a membrane with the required characteristics can be produced. The track etching technology plays an important role in the production of nuclear track membranes. **Purpose:** The effect of potassium permanganate solution pretreatment on the etching rate for polyethylene terephthalate film (PET) is studied in this work. **Methods:** The conductivity method is used in this research. Under different conditions, the PET films were pretreated for 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h and 6 h by potassium permanganate solution. 5%, 15%, 25%, 35% of $2\text{-mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sulfuric acid solutions were added in $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ potassium permanganate solution. **Results:** Track etching rate reached a peak at 2 h, Afterwards, with the pretreatment time increasing, the track etching rate declined, and the longer of the pretreatment time, the smaller of the bulk etching rate. Half cone angle either. Adding to sulfuric solution, the experimental results show that the effect on track etching rate is small, with the amount of sulfuric acid increasing, bulk etching rate becomes larger, the same change with half cone angle. In addition, the DC voltage used in the conductivity method also has impact on the track etching rate. **Conclusion:** The experiment has provided a method to improve the etching rate.

Key words Potassium permanganate solution, Track etching rate, Bulk etching rate, Half cone angle

CLC TL99