

PREPARATION DE FILMS MINCES DE VYNS

par

René BLANC , Paul CHEDIN , Andrée GIZON

Rapport C E A - R 2803

CEA-R 2803 - BLANC René, CHEDIN Paul, GIZON Andrée

PREPARATION DE FILMS MINCES DE VYNS

Sommaire. - Fabrication de films minces de VYNS (de 3 à 50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de densité superficielle) à partir de solutions dans la cyclo-hexanone. Etude et discussion de quelques propriétés.

1965

14 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 2803 - BLANC René, CHEDIN Paul, GIZON Andrée

PREPARATION OF THIN VYNS FILMS

Summary. - Fabrication of thin films of VYNS resin (superficial density 3 to 50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) with solutions in cyclohexanone. Study and discussion of some properties.

1965

14 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

- Rapport CEA-R 2803 -

Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE

PREPARATION DE FILMS MINCES DE VYNS

par

René BLANC, Paul CHEDIN, Andrée GIZON

- Juin 1965 -

PREPARATION DE FILMS MINCES DE VYNS

INTRODUCTION

L'étude des sources radioactives, spécialement en spectrométrie α et β , utilise maintenant couramment des films minces de matière plastique.

Au spectromètre magnétique par exemple, équipé d'un compteur Geiger Müller, l'étude des électrons de faibles et moyennes énergies suppose un support de source mince pour éviter la diffusion à l'arrière (back-scattering) et une fenêtre de compteur aussi peu épaisse que possible pour ne pas arrêter les électrons focalisés.

De tels films doivent posséder :

- une bonne résistance mécanique,
- " " " " aux agents chimiques (acidos bases) et à la chaleur
- une porosité minimum.

Par ailleurs, leur fabrication doit être commode et reproductible. Jusqu'alors, c'est le formvar (formalvinyle) qui semble avoir donné les résultats les plus satisfaisants. Avec ce matériau, il est possible de fabriquer des couches minces de plusieurs centimètres carrés de surface jusqu'à des épaisseurs aussi faibles que $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Pour fixer un ordre de grandeur, indiquons qu'un support de source de 20 à $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ convient très bien pour des électrons de très faible énergie, et que nous pouvons employer des épaisseurs nettement supérieures quand l'énergie atteint 100 keV .

D'autre part, l'expérience montre qu'il est nécessaire de ne pas dépasser $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour la fenêtre d'un compteur qui doit enregistrer des électrons de 5 keV avec une transmission de 100% .

Il faut signaler que de telles fenêtres minces sont obtenues par la superposition de trois couches de matière plastique et que la couche supérieure est recouverte de 1 à $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'aluminium pour assurer la conductibilité.

Les couches minces de formvar recouvertes d'aluminium sont très fragiles et difficiles à manipuler. Une étude bibliographique sur les films minces nous a amenés à étudier le comportement du VYNS (il s'agit d'un copolymère de chlorure et d'acétate de vinyle). D'après GREEN (1), JOHANNÉSSON (2) et YAFFE (3), cette matière plastique posséderait des propriétés remarquables d'élasticité, de solidité et de résistance aux agents chimiques.

C'est pourquoi nous avons essayé d'appliquer nos techniques de préparation à ce matériau (4). Comme dans le cas des solutions chloroformiques de formvar, nous avons utilisé le procédé manuel et le procédé mécanique.

Dans tous les cas, le VYNS est nécessairement mis en solution. Etant donné la grande résistance de cette matière aux agents chimiques, seuls le dichlorure d'éthylène et la cyclohexanone le dissolvent. Nous avons employé la cyclohexanone redistillée au laboratoire à 156° C. Signalons que la dissolution est extrêmement lente, et qu'il est nécessaire d'attendre une semaine avant d'employer les solutions. D'autre part, les vapeurs de cyclohexanone sont nocives et il est recommandé de travailler sous une hotte ventilée.

I- RAPPEL DES TECHNIQUES EMPLOYEES

Le principe consiste à déposer un film mince sur une lame de verre trempée dans une solution de matière plastique. La plaque de verre est parfaitement lavée dans l'acide sulfochromique, rincée à l'eau et trempée dans une solution normale de soude pendant environ 10 à 15 minutes. Elle est ensuite bien essuyée au papier filtre et à la peau de chamois. Il reste ainsi sur la plaque de verre une mince couche de soude, plus ou moins carbonatée, indispensable pour le décollement futur des films de plastique.

1/ Technique utilisée pour l'écoulement mécanique

Rappelons brièvement le principe (4). La solution de VYNS est disposée dans un appareil du type présenté sur la figure 1, muni d'un capillaire obturable et d'un support de laiton dans lequel peut se placer la plaque de verre préparée comme indiqué précédemment.

On fait couler lentement le liquide à travers le capillaire ; le niveau s'abaissant, il reste sur la plaque de verre une mince couche de VYNS.

Le film de plastique est d'autant plus épais que la solution est plus concentrée. En outre, on peut faire varier la vitesse d'écoulement en prenant des tubes capillaires de diamètre et de longueur variés ; le film sera d'autant plus mince que l'écoulement est plus lent pour une concentration donnée (on ne peut guère cependant dépasser un temps total d'écoulement de 30 mn pour des raisons de commodité).

Nous avons employé ici deux tubes capillaires :

n° 1 diamètre 1 mm, longueur 90 mm
 n° 2 " 2 mm, " 60 mm.

Le tableau I indique les temps d'écoulements des solutions des diverses concentrations et un volume constant de 700 ml.

TABLEAU I

| Concentration en mg/ml | Temps en minutes | |
|------------------------|------------------|--------------|
| | Capillaire 1 | Capillaire 2 |
| 10 | 20 | 5 |
| 18 | 28 | 8 |
| 20 | 30 | 8 |
| 25 | 38 | 10 |
| 30 | 50 | 12 |
| 40 | 75 | 18 |

Afin de faire des essais systématiques, nous avons préparé des solutions allant de 10 mg/ml à 50 mg/ml, le temps d'écoulement pouvant atteindre 75 minutes.

Par comparaison au chloroforme, la cyclohexanone s'évapore très lentement ; il faut accélérer le séchage de la plaque de verre par un courant d'air chaud à l'abri des poussières.

Le film de VYNS est décollé en faisant monter de l'eau le long de la plaque de verre quasi verticale et le film plastique flotte à la surface du liquide (figure 2).

2/ Technique manuelle

Le procédé mécanique présente des avantages de commodité et de reproductibilité, mais il demande un temps suffisamment long. Lorsqu'on désire des films d'épaisseur supérieure à $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, on immerge manuellement les plaques de verre (préalablement nettoyées et plongées dans la soude) dans les solutions de VYNS. Le retrait de la plaque doit se faire le plus régulièrement possible (si les précautions sont insuffisantes, des bandes plus ou moins colorées sont visibles sur la surface de la plaque de verre et correspondent à des couches de plastique d'épaisseurs différentes). Le séchage et le décollement du film se font de la même manière que précédemment.

3/ Mesure des épaisseurs

Le film de VYNS étalé sur l'eau est recueilli sur un fil métallique que l'on a pesé préalablement et que l'on met à sécher dans un dessiccateur à l'abri des poussières.

La pesée se fait à l'aide d'une microbalance Mettler. La surface des films plastiques est d'environ 45 cm^2 mais elle est difficile à connaître avec précision. L'erreur de pesée est évaluée à $10 \mu\text{g}$. On a alors pour la plus faible épaisseur obtenue de $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ une précision d'environ 13 %, pour les plus grandes de $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ une précision de 8 %.

II- RESULTATS OBTENUS

1/ Reproductibilité des épaisseurs

Nous avons groupé les épaisseurs des divers films obtenus en fonction des concentrations des solutions sur les graphiques n° 3 (écoulement mécanique) et n° 4 (technique manuelle).

Sur la figure 3, les points correspondent à l'appareil muni du capillaire de 1 mm de diamètre et les croix à celui muni d'un capillaire de 2 mm.

Dans le cas de la technique mécanique, nous constatons un regroupement assez bon des résultats pour une solution donnée, si la concentration est faible. Le tableau II fournit par exemple les densités superficielles obtenues avec deux solutions de 18 ng/ml

TABLEAU II

Solutions à 18 mg/ml - Capillaire de 2 mm de diamètre

| date de fabrication de la solution | date des essais | densité superficielle des films obtenus ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) |
|------------------------------------|-----------------|---|
| 28-05-1964 | 10-06-1964 | 11,5 |
| | " " " | 10,1 |
| | 11-06-1964 | 10,4 |
| | " " " | 10,0 |
| | " " " | 10,4 |
| | 23-06-1964 | 10,5 |
| | " " " | 10,1 |
| | 9-10-1964 | 10,1 |
| | " " " | 9,5 |
| | " " " | 11,0 |
| 6-10-1964 | 14-10-1964 | 9,5 |
| | 19-10-1964 | 7,1 |
| | " " " | 8,4 |
| | " " " | 8,7 |
| | 20-10-1964 | 8,8 |
| | " " " | 7,6 |
| | " " " | 10,0 |

Par contre, quand les concentrations augmentent, les résultats deviennent de plus en plus dispersés (voir le graphique 3 pour une concentration de 30 mg/ml). Une telle dispersion peut s'expliquer par la trop grande viscosité des solutions, on a donc intérêt à employer le procédé mécanique pour des films de densités superficielles inférieures à $15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Les résultats différents du tableau II et ceux du graphique n° 3 montrent qu'on ne peut pas tracer une véritable courbe d'étalonnage donnant la densité superficielle en fonction de la concentration. Chaque couple de droites délimite, pour un capillaire donné, un domaine de densité la plus probable.

En examinant le graphique 4, nous pouvons constater que la dispersion des résultats ne varie pratiquement pas en fonction de la concentration des solutions, les variations sont liées à une non reproductibilité des essais manuels.

Malgré cette dispersion, le procédé manuel rend de grands services pour les supports de sources dont l'épaisseur peut varier sans inconvénient.

2/ Qualités des films de VYNS

Nous avons fait des comparaisons entre les films de VYNS et ceux de formvar que nous préparons couramment.

D'une manière générale, il est plus facile et plus rapide de fabriquer des films de formvar d'une épaisseur bien déterminée, mais les films de VYNS seront préférés pour la fabrication des supports de source (dont l'épaisseur peut varier un peu), leur qualité essentielle étant leur décollement facile et rapide, même après dépôt d'aluminium et au bout de plusieurs jours (il est impossible de décoller un film de formvar, surtout aluminé, quelques heures après sa préparation).

Pour la résistance à la chaleur, des couches nues des deux matériaux, tendues sur un anneau de 20 mm de diamètre ont été placées à 1 cm au-dessus d'une gouttière de tantale chauffée dans le vide.

Le courant était établi pendant des temps assez brefs (flash d'environ 0,5 seconde), plusieurs fois jusqu'à destruction du film. Pour une épaisseur de l'ordre de $45 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, le VYNS brûle au premier flash à 1700°C , tandis que le formvar supporte le premier flash à 1800°C et brûle à 1900°C .

Dans la préparation des sources sous vide, on est obligé d'évaporer le produit actif alors que le VYNS adhère encore à la plaque de verre, comme dans le cas du formvar. (Il est bien connu que la matière plastique déposée sur plaque de verre supporte mieux le choc thermique).

Là encore le VYNS ne semble pas apporter des avantages sensibles par rapport au formvar.

Manuscrit reçu le 21 avril 1965

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.W. GREEN - J. Sci. Inst. 38 (1961) 333
- (2) J.K. JOHANNESSEN - J. Sci. Inst. 39 (1962) 390
- (3) L. YAFFE - Ann. Rev. Nucl. Sci. 12 (1962) 153
- (4) A. JUILLARD - Annales de l'Université de Lyon, 1957, p. 115

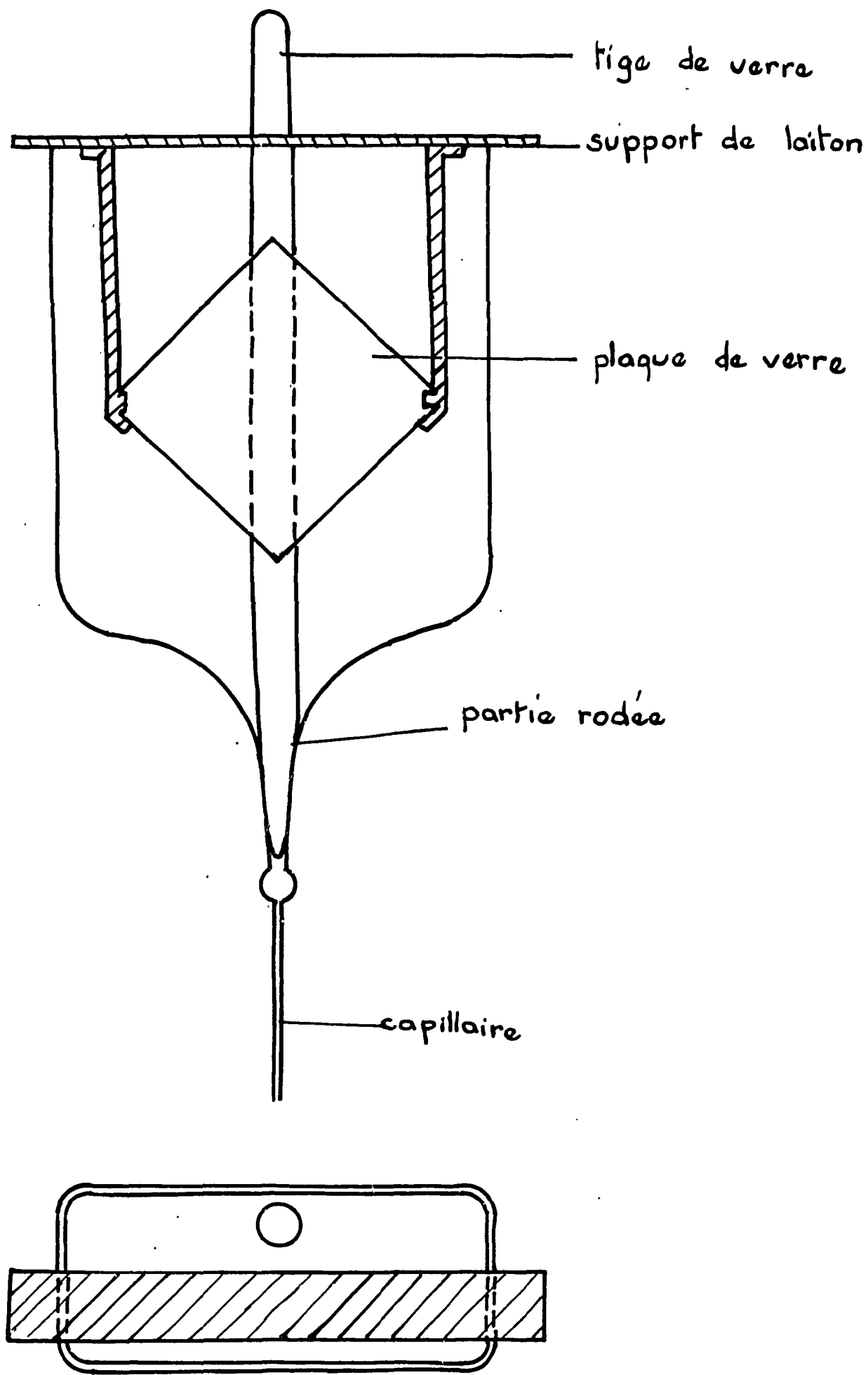


Figure 1

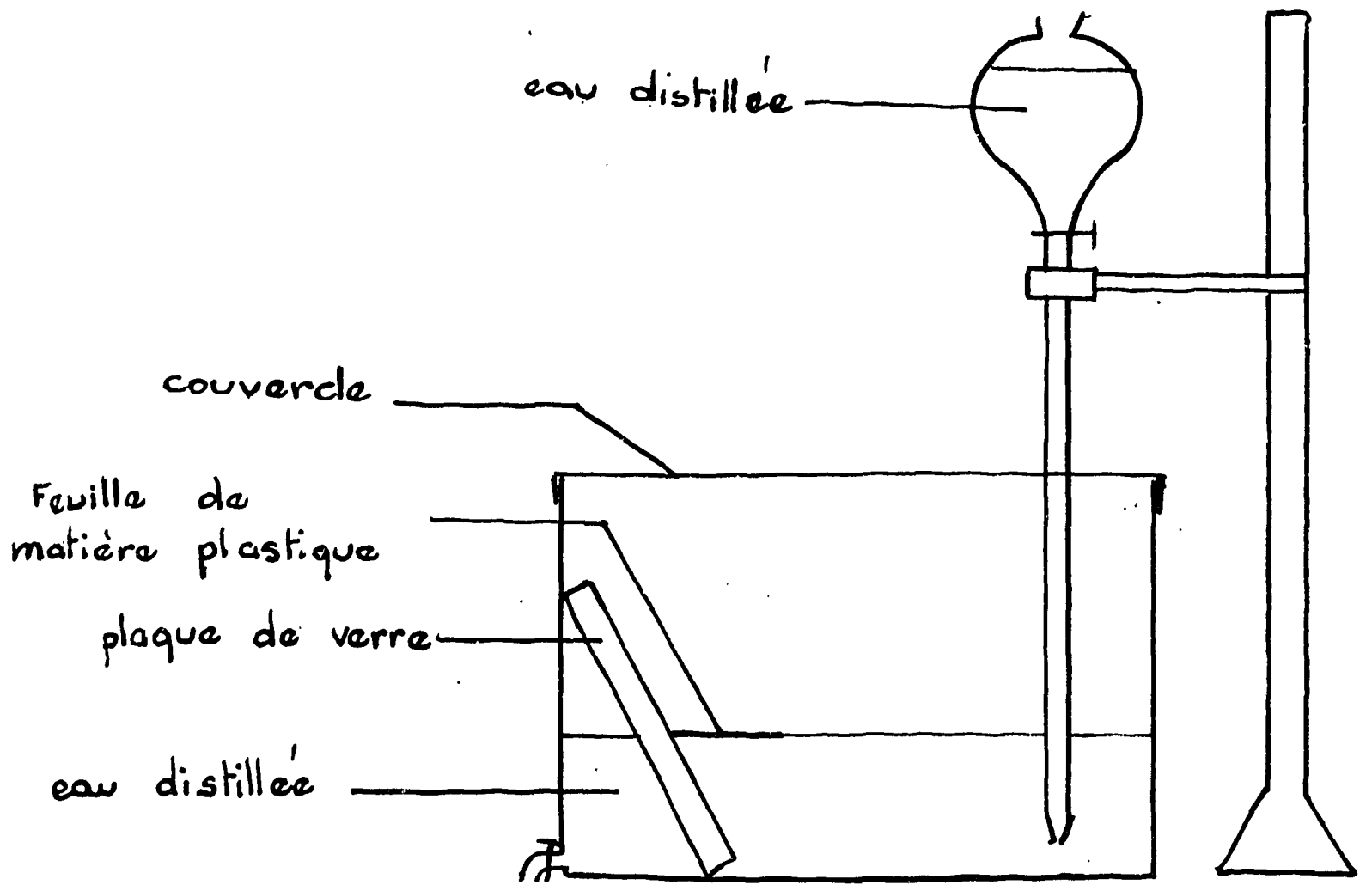


Figure 2

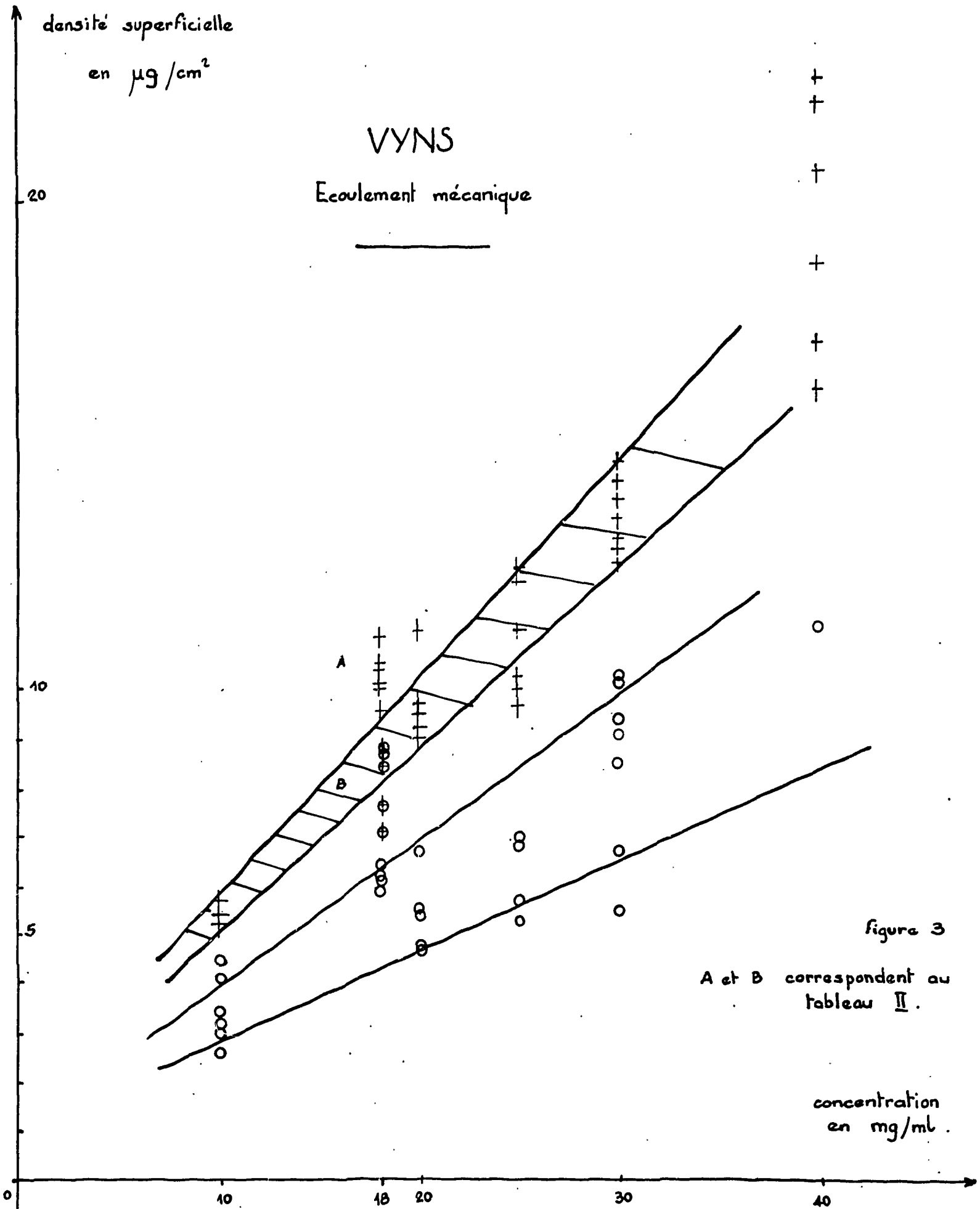


Figure 3

A et B correspondent au tableau II.

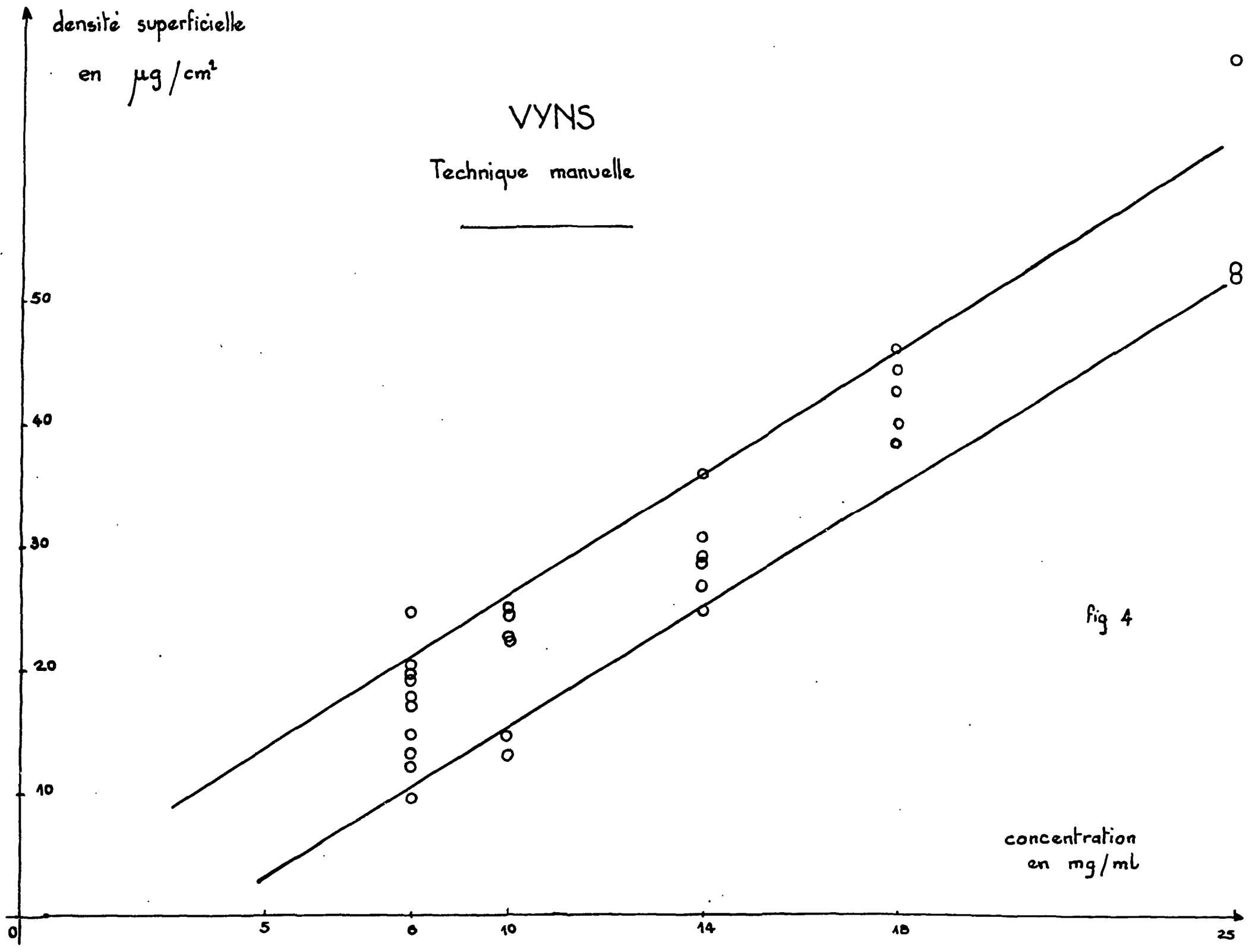


fig 4

concentration
en mg/ml

densité superficielle
en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

VYNS
Technique manuelle

FIN