

**ДЕЙСТВИЕ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА СТРУКТУРУ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

Н. А. Словохотова, Г. К. Садовская, В. А. Каргин

Относительно характера действия ионизирующих излучений на полиэтилентерефталат существуют две прямо противоположные точки зрения. Чарльзби [1] относит полиэтилентерефталат к группе сшивавшихся при облучении полимеров.

С другой стороны, Литтл [2] и Тодд [3] пришли к заключению, что этот полимер при облучении подвергается деструкции. Бовей [4] считает, что в полиэтилентерефталате при облучении одновременно идут два процесса: деструкция и сшивание, причем, благодаря стабилизирующему действию фенильных колец в цепи полимера, энергия, требующаяся для протекания того и другого процесса, должна быть велика. Однако Бовей не приводит экспериментальных данных, подтверждающих его точку зрения.

Настоящая работа была поставлена с целью выяснения характера действия ионизирующих излучений на структуру полиэтилентерефталата, так как вопрос этот до сих пор не был решен.

Экспериментальная часть

Были исследованы пленки полиэтилентерефталата толщиной от 5 до 25 μ , ориентированные вальцеванием.

Облучение быстрыми электронами пленок полимера производили в вакууме (10^{-4} мм) при комнатной температуре на электронно-ускорительной трубке. Напряжение ускоряющего поля трубы было 200 кв.

Изменения в химической структуре полиэтилентерефталата изучали спектроскопически. Инфракрасные спектры измеряли на двухлучевом спектрофотометре Н-800 с призмой NaCl в области от 2000 до 650 см⁻¹. Электронные спектры измеряли на спектрофотометре СФ-4.

Определение растворимости облученного полимера производили в *o*-хлорфеноле, в котором необлученный полиэтилентерефталат полностью растворяется. Пленки облученного полимера заливали *o*-хлорфенолом и оставляли в темноте в течение недели и более, после чего нерастворимую часть полимера отделяли от раствора фильтрованием, высушивали в высоком вакууме (10^{-4} мм) при температуре 100° и снова взвешивали. Таким образом получали данные о растворимости облученного полимера и степени набухания нерастворимой части.

Обсуждение результатов

В инфракрасном спектре облученного полиэтилентерефталата при сравнении его со спектром необлученного полимера (рис. 1) наблюдаются изменения интенсивности некоторых полос поглощения, обратные тем изменениям, которые происходят в спектре этого полимера при его кристаллизации.

На основании сравнения спектров полиэтилентерефталата со спектрами модельных веществ, циклических и линейных олигомеров этого полимера, а также со спектрами дейтерированного полимера Грейм и Уорд [5], Даниельс и Китсон [6], а также Мияке [7] пришли к выводу, что причиной отличия спектров аморфного и кристаллического поли-

этилентерефталата является главным образом изменение конформации полимерной цепи при кристаллизации полимера.

В аморфном полимере группы $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ могут находиться в *гош-* и *транс*-форме, в кристаллическом полимере конформация этих групп соответствует только *транс*-форме, следовательно, кристаллизация полиэтилентерефталата связана с поворотной изомерией $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ с переходом их из *гош*-формы в *транс*-форму.

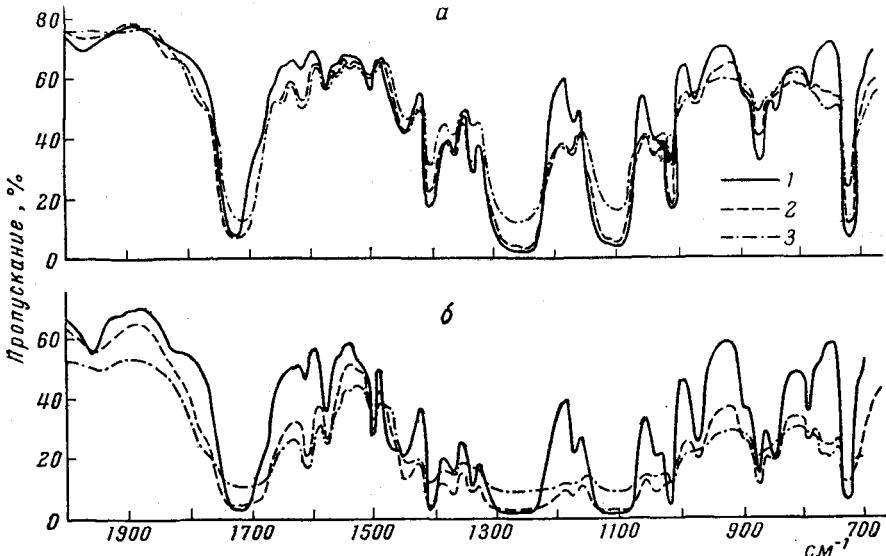


Рис. 1. Инфракрасные спектры полиэтилентерефталата необлученного (1), облученного дозой 2000 $M_{\text{рад}}$ (2) и дозой 5000 $M_{\text{рад}}$ (3)
а — толщина пленки $d = 10 \mu$; б — толщина пленки $d = 25 \mu$

Для *транс*-формы характерно наличие в спектре полиэтилентерефталата полос $1470, 1340, 975, 850 \text{ см}^{-1}$, для *гош*-формы — $1450, 1370, 1172, 1042, 898 \text{ см}^{-1}$ ¹.

Лянг и Кримм [8] считают, что разница в интенсивности ряда полос в спектрах аморфного и закристаллизованного полиэтилентерефталата не может быть объяснена поворотной изомерией группы $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$. Основным возражением Лянга и Кримма против такого объяснения является то, что полоса 1340 см^{-1} не может быть отнесена к одной из форм деформационных колебаний групп CH_2 , ибо в спектре полностью дейтерированного полиэтилентерефталата в этой области наблюдается интенсивная полоса.

Однако в самой работе Лянга и Кримма содержится опровержение их выводов: в приведенном ими спектре полиэтилен- D_4 -терефталата, где все 4 атома водорода в алифатической части молекулы заменены на дейтерий, полоса 1340 см^{-1} отсутствует. Этот факт является прямым доказательством того, что полоса 1340 см^{-1} относится к колебаниям CH_2 -групп. Наличие же полосы в области 1340 см^{-1} в спектре полностью дейтерированного полимера, очевидно, вызвано (как это утверждают Грэйм и Уорд) сдвигом полосы колебания CH в фенильном кольце вследствие замены H на D . Поэтому мы считаем возражения Лянга и Кримма против

¹ Данные указанных авторов относительно положения и отнесения этих полос несколько отличаются друг от друга, поэтому мы здесь приводим только наиболее характерные полосы, положения максимумов которых у разных авторов мало отличаются друг от друга и от наших данных.

гипотезы существования поворотной изомерии гоупши $\text{O} \backslash \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 / \text{O}$ в молекуле полиэтилентерефталата совершенно несостоятельными.

Как уже было сказано, изменения, наблюдаемые в интенсивности ряда полос в спектре облученного полиэтилентерефталата, свидетельствуют об его аморфизации при облучении, т. е. об изменении конформации цепи полимера, сопровождающемся переходом групп $\text{O} \backslash \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 / \text{O}$ в его молекуле из *транс*-формы в *гош*-форму.

Особенно четко выражено изменение соотношения интенсивностей полос поглощения в области $1470\text{--}1440 \text{ см}^{-1}$, соответствующих *транс*- и *гош*-форме, в спектре пленки полиэтилентерефталата толщиной 25μ , облученной дозой 2000 $M_{\text{рад}}$ (см. рис. 1). В этой области в спектре необлученного полиэтилентерефталата наблюдается широкая полоса с двумя максимумами 1470 и 1445 см^{-1} *, что говорит о наличии в исследованном нами полимере аморфных и кристаллических областей и соответствующих им различных конформаций цепи полимера. В спектре облученного полимера интенсивность компоненты этого дублета 1445 см^{-1} , соответствующей *гош*-форме, увеличивается, а полоса 1470 см^{-1} исчезает или весьма сильно уменьшается в интенсивности.

К сожалению, из-за появления общего фона поглощения в области $1400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$, в спектре облученного полимера изменение интенсивности других полос не столь четко выражено.

Наблюданная при облучении полиэтилентерефталата изомеризация групп $\text{O} \backslash \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 / \text{O}$ из *транс*-формы в *гош*-форму говорит о том, что часть энергии ионизирующего излучения в полимере рассеивается, превращается в энергию колебаний атомов в молекуле.

Если бы аморфизация полиэтилентерефталата происходила из-за спиливания полимера при облучении, то она была бы необратима. Однако при прогреве пленки облученного полимера в вакууме в течение 1 часа при температуре 140° интенсивность полос поглощения, соответствующих кристаллической структуре и *транс*-форме, в спектре такой пленки несколько увеличивается, следовательно, переход из *транс*-формы в *гош*-форму при облучении полиэтилентерефталата частично обратим. Из этого факта можно сделать более общий вывод о том, что аморфизация полимеров при облучении их ионизирующими излучениями происходит не только вследствие образования спилков (сеть которых редка), но также и вследствие изомеризации отдельных участков цепи полимеров из одной пространственной формы в другую.

Сильный сдвиг границы сплошного поглощения в электронных спектрах облученного полиэтилентерефталата (рис. 2) в область больших длии волн свидетельствует о том, что в нем при облучении быстрыми электронами появляются системы сопряженных фенильных колец или двойных связей.

Ряд изменений, наблюдавшихся в инфракрасных спектрах облученного полиэтилентерефталата по сравнению со спектрами необлученных образцов (см. рис. 1), подтверждает предположение о наличии в облученном полиэтилентерефталате полифенильных систем, а именно:

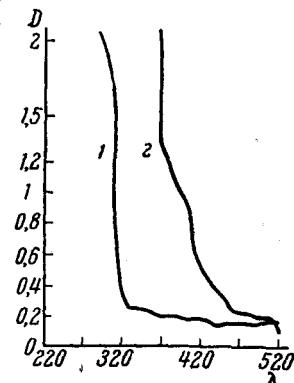


Рис. 2. Электронный спектр пленки полиэтилентерефталата ($d = 25 \mu$), необлученной (1) и облученной дозой 2000 $M_{\text{рад}}$ (2)

* Возможно, что эта широкая полоса имеет три максимума, как указывает Мияке [7], но наиболее резко обозначены два указанных нами максимума.

1. Увеличивается общий фон поглощения, особенно в области 1400—700 см⁻¹. Общее увеличение фона поглощения наблюдается обычно в инфракрасных спектрах полимеров, которые записываются при облучении ионизирующими излучениями или при тепловой обработке [9, 10]. В инфракрасных спектрах полифенилов также наблюдается довольно интенсивный общий фон поглощения [11]. Следовательно, образование полифенильных систем должно вызывать увеличение общего фона поглощения в его спектре.

2. Увеличивается интенсивность слабой полосы поглощения в области 1615 см⁻¹. Интенсивные полосы в области 1590—1620 см⁻¹ наблюдаются в спектрах полифенилов, причем интенсивность этих полос растет, а максимум сдвигается к большим частотам (1610—1620 см⁻¹) при несимметричном введении заместителей в фенильное кольцо [11]. Поэтому увеличение интенсивности полосы 1615 см⁻¹ можно объяснить образованием полифенильных систем в полимере при облучении.

3. Появляется широкая полоса поглощения с двумя максимумами в области 775—755 см⁻¹. Полосы в этой области наблюдаются в спектрах дифенила, производных стильтбена, ортодифенилбензола, трифенилбензола; при этом в спектрах последних двух соединений как раз в этой области наблюдаются интенсивные широкие полосы с двумя максимумами [12], подобные полосам, наблюдавшимся в спектре облученного полиэтилен-терефталата.

Полифенильные системы могут появиться в облученном полиэтилен-терефталате лишь в результате образования связей между фенильными кольцами нескольких соседних молекул полимера, т. е. в результате спшивания полиэтилентерефталата при облучении. О спшивании полиэтилентерефталата при облучении непосредственно свидетельствует тот факт, что полимер, облученный дозой 120 Мрад, только частично растворяется в *o*-хлорфеноле; возможно, гелеобразование начинается при меньших дозах облучения, однако сильно набухшие прозрачные сгустки спицкого полимера очень трудно заметить в растворе и отделить от него¹.

Доза облучения, Мрад	250	2000	5000
Растворимость облученного ПЭТФ в <i>o</i> -хлорфеноле, %	70	20	15
Степень набухания геля в <i>o</i> -хлор- феноле, %	800	1500	2200

Как это видно из таблицы, растворимость полимера в *o*-хлорфеноле с увеличением дозы облучения постепенно падает, однако степень набухания геля растет. Это говорит о том, что, хотя преобладающим процессом при облучении полиэтилентерефталата является спшивание, одновременно с ним протекает процесс деструкции, причем энергия, требующаяся для протекания того и другого процесса, как и предполагал Бовей [4], гораздо больше энергии, требующейся для спшивания полистирола. Образующаяся сеть спицков в полиэтилентерефталате редка, ибо степень набухания геля в растворителе высокая.

В спектре растворимой в *o*-хлорфеноле части облученного полиэтилентерефталата наблюдаются интенсивные полосы, характерные для *транс*-формы группы $\text{O} \backslash \text{CH}_2 \text{CH}_2 / \text{O}$, в то время как в спектре нерастворимой, т. е. спицкой части облученного полимера интенсивнее полосы, характерные для *гом*-формы.

¹ Тодд [3] наблюдала снижение вязкости растворов облученного полиэтилентерефталата в *o*-хлорфеноле; мы также наблюдали небольшое снижение вязкости раствора этого полимера, облученного дозой 40 Мрад, по сравнению с вязкостью раствора необлученного полимера, что можно отнести за счет незначительной деструкции облученного полимера, но, возможно, это объясняется снижением концентрации раствора облученного полимера вследствие выпадения из него трудноразличимой нерастворимой части спицкого полиэтилентерефталата.

Падение интенсивности почти всех полос поглощения в инфракрасном спектре полиэтилентерефталата, облученного очень большой дозой (5000 Mrad) также, свидетельствует о том, что при таких больших дозах облучения в полимере происходят сложные процессы деструкции с разрывом связей С—О и С—С и дальнейшего структурирования с образованием связей между фенильными кольцами, ибо интенсивность полос 1615 и $770\text{--}760 \text{ см}^{-1}$ продолжает увеличиваться.

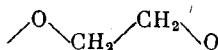
Таким образом, наши исследования показали, что спшивание полиэтилентерефталата идет с образованием полифенильных систем. Это может происходить лишь в том случае, если при облучении полиэтилентерефталата свободнорадикальные центры преимущественно локализуются на фенильных кольцах и, следовательно, если возможна миграция энергии по цепи полимера.

Методом ЭПР было показано, что такая миграция энергии по цепи в фенильное кольцо осуществляется, ибо при облучении производных бензола с длинной боковой алифатической цепью в твердом состоянии образуются свободные радикалы за счет разрыва связи СН в фенильном кольце, а не в боковой цепи [12].

Обнаруженная нами изомеризация отдельных участков полимерной цепи при облучении может служить указанием на то, что перенос энергии в полимере сопровождается волной деформации.

Выводы

1. Полиэтилентерефталат при облучении быстрыми электронами переходит из кристаллического состояния в аморфное; эта аморфизация связана с изомеризацией некоторых участков цепи полимера, с переходом группы



из транс-формы в гаши-форму.

3. Изомеризация звеньев цепи полимера при облучении указывает на то, что часть энергии ионизирующего излучения в полимере превращается в энергию колебаний.

3. В полиэтилентерефталате при облучении преимущественно идут процессы спшивания с образованием полифенильных систем, но наряду с этим протекают процессы деструкции. Энергия, требующаяся для осуществления того и другого процесса, значительно больше, чем энергия, требующаяся для спшивки полистирола.

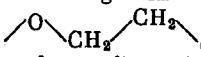
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
30 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Charlesby, Nature, 171, 167, 1953.
2. E. Little, Nature, 173, 650, 1954.
3. A. Todd, Nature, 174, 613, 1954.
4. Ф. Бовей, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, М., стр. 159.
5. D. Grime, J. Ward, Trans. Faraday Soc., 54, 959, 1959.
6. W. W. Daniels, K. E. Kitson, J. Polymer Sci., 33, 161, 1958.
7. A. Miyake, J. Polymer Sci., 38, 479, 1959.
8. C. Z. Liang, S. Grimm, J. Molec. Spectroscopy, 3, 554, 1958.
9. Н. А. Соловьотова, В. Л. Карпов, Сборник работ по радиационной химии. М., 1955, стр. 206.
10. М. А. Салимов, В. А. Пчелин, Высокомолек. соед., 1, 1170, 1959.
11. C. G. Cappon, GBBM Sutherland Spectrochim. Acta, 4, 373, 1951.
12. Ю. П. Молин, И. И. Чхеидзе, А. А. Петров, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 131, 125, 1960.

**THE ACTION OF FAST ELECTRONS ON THE STRUCTURE OF
POLYETHYLENETEREPHTHALATE*****N. A. Slovokhotova, G. K. Sadovskaya, V. A. Kargin*****S u m m a r y**

Irradiation of polyethyleneterephthalate by fast electrons is accompanied by complicated processes of crosslinkage and degradation. The energy required for either process is much greater than that necessary for the crosslinking of polystyrene. When polyethyleneterephthalate is irradiated with a dosage of 5000 Mrad it becomes cross-linked to the extent of 85% (as measured by the solubility in orthochlorophenol). Cross-linking of the polymer takes place with the formation of polyphenyl systems, as evidenced by the shift of the continuous absorption boundary in the long wave region of the electronic spectrum of polyethyleneterephthalate and by several changes in the infrared spectrum. Irradiation causes isomerization of the group  in the polyethyleneterephthalate chain from the trans to the gauche configuration and to amorphization of the polymer.