ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том III *№ 7*

1961

О ПОВРЕЖДЕНИИ ПОЛИСТИРОЛА ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Е. Е. Барони

В литературе имеются данные об изменениях структуры высокомолекулярных веществ под воздействием ионизирующего излучения. На полистироле в большинстве случаев исследовались реакции, происходящие либо в вакууме, либо в разбавленных растворах этих полимеров. Почти во всех случаях внимание было уделено изменениям, наблюдаемым под воздействием γ-излучения или нейтронов (реактор и Co^{60}) [1—11].

Сообщения об изменении химической структуры в присутствии воздуха [12—20] обладают общим характером и лишены подробных данных о возможном ходе реакций таких процессов.

Наша задача состояла в получении основных данных о химическом характере процесса, происходящего при воздействии ионизирующего излучения (α, β) на полистирол с добавками, т. е. на пластмассовые сцинтилляторы [21] в присутствии кислорода воздуха.

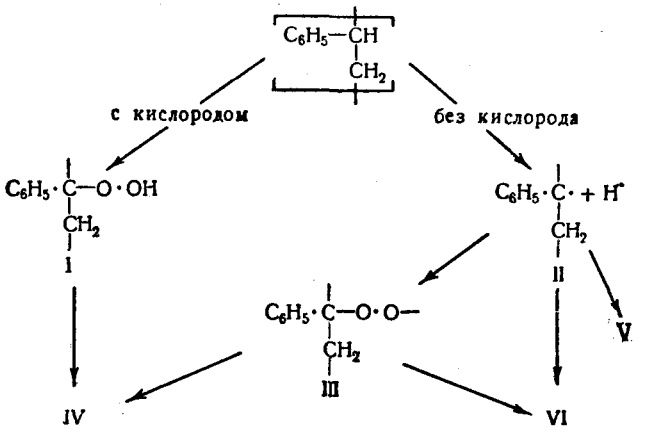
Теоретическая часть и обсуждение результатов

Изучение химического процесса, вызванного ионизирующим излучением, представляет собой некоторую трудность, ибо, кроме многосторонности возможных химических реакций, продукты облучения получаются в незначительных количествах. В лучшем случае удается обнаружить химическим путем только возникновение определенных специфических структур или групп в молекулах полистирола. Количественные или кинетические исследования требуют применения особых физико-химических методов и проведение их при помощи чисто химических средств невозможно.

Приведенные в литературе примеры изменения структуры полимеров различного характера ионизирующим излучением ограничиваются в первую очередь исследованием облученных под вакуумом препаратов по изменению некоторых физических свойств. Конечным результатом является реакция отщепления водорода (дегидрогенизация — гидрогенизация других молекул или образование водорода) и реакция расщепления полимерной молекулы, которая приводит либо к деполимеризации, например у полиэтилена [22], либо к дальнейшей полимеризации (или поликонденсации) вследствие образования радикалов [4, 20, 23]. Таким образом, можно говорить в последнем случае о реакции конденсации, характер которой определяется отщеплением водорода от больших молекул полимера и переходом возникших радикалов в более высокомолекулярные трехмерные продукты. Доказательством этого служит экспериментальный материал, полученный с полимерами метилметакрилата, изобутилена [4], этилена [12] и др. при помощи измерения их вязкостей и растворимостей.

Как было установлено, направление реакции (деполимеризация, разветвление) зависит в первую очередь от характера мономера, т. е. от его химического строения [7], и, таким образом, от его реакционной способности. В сравнении с другими винильными производными стирол оказы-

вается более устойчивым против ионизирующего излучения. Это свойство приписывают наличию бензольного ядра. На основании подробных исследований механических и физических эффектов β-излучения в полистироле [13, 20] можно предполагать, что процессы деполимеризации и конденсации происходят одновременно, причем процесс деполимеризации в присутствии кислорода, воздуха и влаги, несомненно, должен (по крайней мере, на поверхности полимера) привести к продуктам, обладающим специфическим характером, т. е. продуктам окисления группировки >CH — [24]. Как известно, кислород немедленно реагирует с радикалами углерода в перекиси радикального характера. Последние могут вступать в реакцию между собой и, отщепляя кислород, образуют перекиси. Схема этого процесса такова



где I — гидроперекись (нестабильная); II — радикал углерода; III — перекисный радикал (нестабильный); IV — образование альдегидов, кетонов и кислот; V — процесс разветвления, образование трехмерного продукта; VI — перекись (стабильная).

Эффект окисления, наблюдаемый у полистирола, распространяется на длительный период, по всей вероятности, вследствие наличия долгоживущих радикалов. В связи с этим следует указать на данные, полученные Бевингтоном и Ивзем [25] на облученном γ-лучами полистироле, который обладает свойством «инициатора» при полимеризации чистого стирола в вакууме. Из перекисных соединений по мере продолжения окислительной реакции образуются альдегиды и карбоновые кислоты. Об этом в литературе по разрушению полимеров ионизирующим излучением нет никаких данных.

Ввиду того что эти продукты окисления по своему химическому характеру сильно отличаются от основного вещества, имеется возможность их обнаружения при помощи тонких химических методов. С целью установления присутствия перекиси как первого продукта окисления были подобраны методы, которые обладают высокой чувствительностью и позволяют определить количества вплоть до 10^{-7}—10^{-8} *г*. Однако несмотря на многократные попытки при помощи различных микрометодов установить наличие перекисных соединений, полученные результаты были неубедительны за исключением одного случая. Это обстоятельство можно объяснить неустойчивостью этих соединений, так как они под влиянием воздуха и влаги быстро распадаются и образуются более или менее устойчивые продукты, именно альдегиды и кислоты. Такие соединения удалось обнаружить при помощи специфических и очень чувствительных аналитических методов.

Попытки обнаружить химическим путем в полистироле гидроперекиси, образовавшиеся вследствие окисления облученного ультрафиолетовым

светом полимера, также не увенчались успехом. Этот результат соответствует литературным данным [26], по которым не удалось получить в полистироле перекиси в количествах, необходимых для открытия. Однако порошок облученного на воздухе (48 час., кварцевая лампа) полистирола обладал свойством инициатора в процессе полимеризации метилметакрилата. Вопрос о предполагаемом образовании перекиси в растворах полистирола при γ-облучении [27] требует подробного исследования, в первую очередь — исследования вторичного эффекта, который до некоторой степени подтверждает существование длительного процесса разложения и химических реакций перекисных продуктов после облучения.

Что касается количественной стороны процесса окисления, то имеется возможность следить за ним при помощи поглощения определенного объема кислорода облучаемой пробой полистирола в зависимости от времени. Такой опыт был проведен и полученные результаты изображены на рис. 1.

Образование карбоксильных групп, количество которых, очевидно, зависит от времени облучения (см. схему), обусловливает сдвиг спектра поглощения в видимую область [28], что, между прочим, даст возможность развивать на этом эффекте метод измерения доз, как показали Фаулер и Де [29]. В связи с этим представляет интерес исследование смачиваемости полимеров, облученных (Co^{60}) в присутствии кислорода, среди которых и отмечается полистирол [17]. По данным авторов, изменение поверхностного натяжения на облученных пробах из полистирола связано с образованием гидрофильных групп, наличие которых настоящей работой подтверждается.

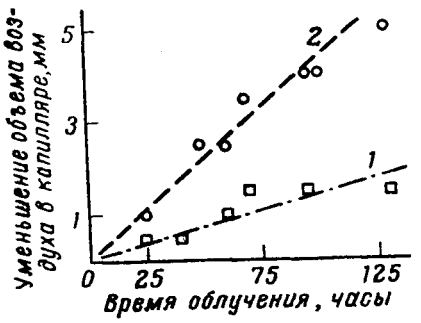


Рис. 1. Эффект окисления полистирола, вызванный β-излучением (Ce^{144}—Pr^{144}) при 25°:

1 — 0,85 *г* стружек полимера; *2* — 0,78 *г* более тонких стружек полимера

Таким образом удалось доказать, что действие ионизирующего излучения на полистирол в присутствии воздуха и влаги приводит к окислению поверхностных слоев, в то время как внутри образцов из полистирола главную роль должен играть упомянутый процесс конденсации в трехмерные продукты. Все химические процессы, соответствующие результатам исследования, сопоставлены на схеме.

Получить количественные данные не удалось, так как существующие аналитические методы в этих условиях пока этого не позволяют.

Экспериментальная часть

Исследовали обточенные образцы толщиной от 1,5 до 5 *мм* из чистого полистирола или полистирола с добавками люминесцирующих веществ [21]. Разницы в общем поведении обеих серий образцов под воздействием ионизирующего излучения не наблюдалось. Полимеризацию очищенного стирола проводили термическим путем в одинаковых условиях (200°, 10 час., в атмосфере азота, без инициатора).

Источниками излучения служили препараты Po^{210} и Ce^{144}—Pr^{144}. Время облучения указано в таблице.

Для открытия перекисных соединений применяли следующие методы: 1) выделение йода из раствора крахмала с йодистым калием в присутствии молибдата на капельной пластинке [30]. Этот метод не особенно специфичен, зато он отличается высокой чувствительностью; 2) образование надхромовой кислоты из хромата в присутствии перекиси водорода (в микропробирке). Очень специфичная реакция, хотя чувствительность ее не особенно высока ($10^{4,7}$) [31]; 3) окисление синего комплекса из $TiCl_3$ и ацетилацетона в желтое соединение. Капельная реакция на фильтровальной бумаге. Реакция очень специфична, однако чувствительность ее неизвестна [32].

Открытие альдегида проводили при помощи цветной реакции на фильтровальной бумаге. Диазобензолсульфокислота в слабощелочной среде в присутствии следов альдегидных групп превращается при наличии амальгамы натрия в красно-фиолетовое соединение. Эта реакция весьма чувствительна и специфична [33].

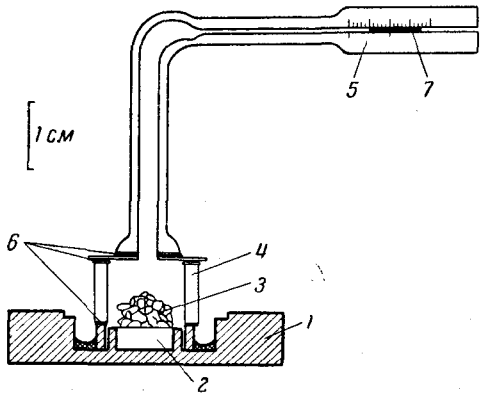


Рис. 2. Приспособление для измерения окисления полистирола при воздействии β-излучения $(Ce^{144}—Pr^{144})$:

1 — контейнер из нержавеющей стали; *2* — препарат Ce—Pr (~120 *мкюри*); *3* — проба полистирола; *4* — стеклянное кольцо; *5* — капилляр; *6* — места склеивания; *7* — ртуть

Идентификация альдегидной группы при помощи бензолсульфогидроксамовой кислоты [35] требует применения эфира, что весьма нежелательно вследствие возможности образования перекиси или альдегида в нем. Карбоксильные группы можно обнаружить при помощи 2,6-дихлорфенолиндофенола на кольцевой хроматограмме. Чувствительность составляет <1 γ [34].

Анализ облученных образцов полистирола

Проба[1]	Общий вид облученного образца	Ионизирующее излучение	Время, сутки	Перекисные соединения по методу[2]			Альдегиды	Карбоксильные группы
				1	2	3		
Чистый полистирол	Бесцветный прозрачный	—	—	0	0	0	0	0
То же	Слабо-желтый прозрачный	β	19	0	0	0	(?)	(+)
»	Желтый прозрачный	β	27	0	0	0	(+)	+
Полистирол + 4% терфенила	Слабо-желтый прозрачный	β	75	0	0	0	+	+
Чистый полистирол	Темно-желтый непрозрачный	α	75	0	?	0	+	++
Полистирол + 4% терфенила	Желтый непрозрачный	α (в 6 раз слабее предыдущего)	75	0	0	0	(+)	+
Полистирол +1,5% тетрафенилбутадиена	Желто-коричневый непрозрачный	α	150	0	+	0	+	+++
Чистый полистирол	Бесцветный прозрачный	β	17	0	?	0	+	(+)

[1] До облучения все пробы были тщательно промыты водой, метиловым спиртом и бензолом.
[2] См. стр. 962.

Результаты аналитических исследований, полученных на облученных образцах, сопоставлены в таблице.

Необходимо отметить, что микроскопическое исследование различных образцов показало возникновение более или менее хорошо выраженных трещин внутри основного материала, вдоль которых часто наблюдается накопление мельчайших пузырьков газа (водорода?). Образование трещин только на поверхности образцов можно объяс-

нить процессом окисления и в первую очередь возникновением внутренних напряжений, особенно у неотожженного полистирола, полученного термической полимеризацией [36]. Размер и количество внутренних трещин показывают какую-то зависимость от времени облучения, особенно при воздействии β-излучения. У образцов, подвергавшихся α-излучению, поверхностные слои гораздо легче и быстрее растворялись в спирте (а также в бензоле), чем остальная масса.

Для количественного определения поглощения кислорода под воздействием β-излучения служило изображенное на рис. 2 приспособление. К препарату Ce^{144}—Pr^{144}, находящемуся в металлическом контейнере, было плотно приложено и зафиксировано стеклянное кольцо, отшлифованное с обеих сторон. Кольцо было прикрыто сверху приклеенным к нему тонким предметным стеклом с отверстием в середине. Приклеенный к этому отверстию капилляр, снабженный калиброванным делением, был наполнен ртутью (~ 0,4 *мл*). Проба из полистирола находилась непосредственно на активном препарате, который был закрыт алюминиевой фольгой. Препарат и приспособление для измерения были термостатированы и находились под стеклянным колпаком. Таким образом стало возможным приблизительно определить уменьшение объема воздуха, вызванное реакцией кислорода с облучаемым полистиролом.

Выводы

1. Установлено, что вызванный ионизирующим излучением химический процесс в полистироле состоит из двух реакций: реакции конденсации в отсутствие воздуха и реакции окисления на поверхности в присутствии воздуха и влаги.

2. Обнаружены альдегидные и карбоксильные группы в поверхностных слоях полистирола, подвергавшегося облучению.

Поступила в редакцию
9 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Розман, К. Г. Циммер, Атомн. энергия, **2**, 54, 1957.
2. J. B. Birks, Proc. Phys. Soc., **63A**, 1294, 1950; J. Chem. Phys., **20**, 1655, 1952; J. B. Birks, F. A. Black, Proc. Phys. Soc., **64A**, 511, 1951.
3. W. Henle, W. H. Rau, Z. Physik, **133**, 297, 1952.
4. A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., **A222**, 60, 1954; **A224**, 120, 1954; Plastics, **18**, 142, 1953; Nucleonics, **12**, Nr. 6, 18, 1954.
5. M. Burton, W. N. Patrick, J. Chem. Phys., **22**, 1150, 1954.
6. C. Reid, J. Chem. Physics, **22**, 1947, 1954.
7. A. A. Miller, E. J. Lawton, J. S. Balwit, J. Polymer Sci., **14**, 504, 1954.
8. A. Chapiro, J. Durup, M. Fox, M. Magat, Chem. Ztrlbl., **1957**, 6464; A. Chapiro, J. Chim. Physique, **58**, 306, 1956; J. Durup, J. Polymer Sci., **30**, 533, 1958.
9. L. A. Wall, D. W. Brown, J. Phys. Chemistry, **61**, 129, 1957.
10. I. Loeff, G. Stein, Nature, **184**, 901, 1959.
11. A. Henglein, Ch. Schneider, Z. phys. Chem., **18**, 56, 1958.
12. A. Charlesby, Nucleonics, **12**, Nr. 6, 18, 1954.
13. P. Yen-Hsiung Feng, J. W. Kennedy, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 847, 1955.
14. P. Platzek, Plastics, **6**, 560, 1953.
15. J. F. Fowler, F. T. Farmer, Nature, **174**, 800, 1954; **175**, 516, 1955.
16. E. J. Lawton, M. Bueche, J. S. Balwit, Nature, **172**, 76, 1953.
17. L. Ehrenberg, K. G. Zimmer, Acta chem. scand., **10**, 874, 1956.
18. P. Alexander, D. Toms, J. Polymer Sci., **22**, 343, 1956.
19. L. A. Wall, J. Polymer Sci., **17**, 83, 141, 1955; J. Phys. Chemistry, **60**, 1306, 1956; **61**, 425, 1957.
20. J. Weiss, J. Polymer Sci., **20**, 425, 1958.
21. Е. А. Андреещев, Е. Е. Барони, К. А. Ковырзина, И. Э. Пани, И. М. Розман, В. М. Шония, ПТЭ, № 1, 32, 1956; Изв. АН СССР, сер. физ., **22**, № 1, 67, 1958.
22. A. C. Baskett, C. W. Miller, Nature, **174**, 364, 1945.
23. M. N. Lindsey, D. E. Brown, D. W. Pletcher, Phys. Rev., **94**, 1412, 1954.
24. C. F. Cullis, Trans. Faraday Soc., **45**, 709, 1949.
25. J. C. Bevington, D. E. Eaves, Nature, **178**, 1112, 1956; M. Magat, J. Chim. Physique, **52**, 709, 1955.

26. L. A. Wall, M. E. Harvey, M. Tryon, J. Phys. Chemistry, **60**, 1306, 1956.
27. L. A. Wall, M. Magat, J. Chim. Physique, **50**, 308, 1953.
28. A. Chapiro, J. Chim. Phys. Physico-chim. biol., **53**, 295, 1956.
29. J. F. Fowler, M. J. Day, Nucleonics, **13**, Nr. 12, 52, 1955.
30. L. Szebelledy, Z. anorg. allg. Chem., **75**, 165, 1928.
31. M. E. Rumpf, Chem. Ztrlbl., **1938**, I, 2517; Chem. Abstrs., **32**, 1596, 1938.
32. V. J. Horgan, J. St. L. Philpot, Trans. Faraday Soc., **49**, 324, 1953.
33. E. Baumann, K. Myrbäck, Methoden der Fermentforschung, 1941.
34. J. Barnabas, G. V. Joshi, Anal. Chem., **27**, 443, 1955.
35. E. Bayer, K. H. Reither, R. Ter Heide, Chem. Ber., **90**, 1929, 1957.
36. Е. Е. Бароии, В. М. Шония, Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы, М., 1960, стр. 212—220; И. Э. Пани, Е. Е. Бароии, В. М. Шония, Ж. физ. химии, **31**, 732, 1957.

DAMAGE TO POLYSTYRENE BY IONIZING RADIATION

E. E. Baroni

Summary

Decrease in luminescence yield of polystyrene scintillators is the direct result of radiation damage. The impairment is due to chemical change of the scintillator body, two different reactions taking place, namely: condensation in the bulk of the polymer caused by the radicals formed and oxidation of the surface layers of the scintillator (or polystyrene) due to the presence of air. Aldehyde and carboxyl groups were the oxidation end products at the polymer surface.