

Таким образом, описанный в данной работе метод вполне пригоден для изучения ионного обмена на растворимых полиэлектролитах и может быть использован для исследования других типов межмолекулярных взаимодействий, например комплексообразования ($A + B \rightleftharpoons AB$) или ассоциации ($rA_1 \rightleftharpoons A_r$), где A , B — вещества, между которыми образуется комплекс; A_r — ассоциат молекул типа A_1 , r — число молекул типа A_1 в ассоциате. Метод может быть применен как для равновесных систем, так и для исследования кинетики этих процессов. Достоинством метода являются относительно простое оборудование, быстрота проведения эксперимента (до 1 часа), малый расход веществ и высокая точность (до 1%). Кроме того, быстрота измерений позволяет изучать с помощью этой методики системы, оба компонента которых способны диффундировать через мембрану, но с различной скоростью. Метод же равновесного диализа к таким системам в принципе неприменим.

Выводы

1. Описан метод исследования межмолекулярных взаимодействий в растворе по кинетике диффузионного переноса низкомолекулярного компонента через инертную мембрану.
2. Метод продемонстрирован на системе полисульфостирол — хлоргидрат окситетрациклина — соляная кислота. Рассчитаны коэффициенты избирательности сорбции при разных степенях заполнения органическим ионом растворимого полиэлектролита.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, Л. В. Дмитренко, А. Д. Морозова, Ю. Я. Лебедев, в кн. Синтез, структура и свойства полимеров, изд-во «Наука», 1970, стр. 269.
2. J. P. Himmel, W. J. Dreyer, Biochem. et biophys. acta, 63, 530, 1962.
3. M. C. Meuer, G. E. Guttmann, J. Pharmac Sci., 57, 1627, 1968.
4. S. P. Colowick, F. C. Womack, J. Biol. Chem., 244, 774, 1969.
5. A. R. Gordon, Ann. N. Y. Acad. Sci., 46, 285, 1945.
6. L. V. Dmitrenko, D. K. Hale, J. Chem. Soc., 1965, 5570.
7. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, изд-во «Мир», 1967, стр. 289.

УДК 541(64+141.6)

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

*Я. И. Лаврентович, А. Б. Зверев, Л. М. Коваленко,
А. М. Кабакчи*

При радиолизе поливинилхлорида (ПВХ) протекают сложные радиационно-химические процессы [1—4]: сплавление и деструкция макромолекул, выделение хлористого и молекулярного водорода, образование радикалов и сопряженных двойных связей.

В литературе предлагали различные механизмы химических процессов, протекающих при облучении ПВХ. Некоторые исследователи (например в [4, 5]) отдают предпочтение установившимся ранее взглядам на радиолиз ПВХ с точки зрения радикального механизма. Однако в последнее время появились работы [6, 7], в которых указывается на возможность протекания ионных процессов при облучении ПВХ. Фактически во всех работах, посвященных радиолизу ПВХ, этот полимер подвергали облучению одинаковыми по характеру действия излучениями (электронами или γ -лучами Co^{60}).

Для выяснения природы начальных стадий радиационно-химических процессов радиолиза ПВХ важное значение может иметь выяснение влияния вида и энергии ионизирующего излучения или трековых эффектов на выходы конечных продуктов радиолиза. Применение различных видов излучений позволяет изменять локальные концентрации первичных химически активных частиц в треке и вблизи трека. Определяя выходы конечных продуктов радиолиза при действии различных видов излучения, можно сделать выводы о том, на какой стадии радиолиза произошло образование продукта, и установить преобладающий механизм происходящих процессов.

Цель настоящей работы — исследование действия различных видов ионизирующего излучения на процесс спшивания ПВХ и на процесс обесцвечивания красителя 1,4-диаминоантрахинона (ДААХ) в ПВХ. Молекулы этого красителя могут являться акцепторами атомов водорода, выделяющихся при радиолизе ПВХ.

Методика эксперимента

В работе использовали жесткий ПВХ, не содержащий стабилизаторов и пластификаторов, с молекулярным весом $3,95 \cdot 10^4$, изготовленный в виде пленки толщиной 200 μm в промышленных условиях. Окрашенные пленки получали из 10%-ных растворов полимера в хлорбензоле, к которым приливали $10^{-3} M$ раствор ДААХ в том же растворителе. Смесь после перемешивания и удаления пузырьков воздуха выливали на очищенную стеклянную поверхность, установленную по уровню в горизонтальной плоскости. По этой методике после испарения растворителя получали плотные и однородно окрашенные пленки толщиной 200 μm . Для полного удаления растворителя пленки выдерживали в вакууме при температуре 60° в течение 1 суток.

Объекты подвергали действию γ -излучения Co^{60} , дейtronов с энергией 14 $M\text{эв}$ и α -частиц с энергией 28 $M\text{эв}$ *. Применение этих видов излучений позволило изменять среднюю величину линейных потерь энергии (ЛПЭ) от 0,2 до 26,2 $\text{kэв}/\mu\text{m}$.

Поглощенные дозы при действии различных видов излучения определяли по методикам, описанным ранее [8]. Облучение образцов проводили в вакууме порядка $10^{-3}-10^{-4} \text{ tor}$.

Молекулярный вес ПВХ определяли путем измерения характеристической вязкости раствора полимера в циклогексаноне при 25°. Расчеты проводили по формуле [9] $\lg M = 0,178 \lg [\eta] + 4,804$.

Гель-фракцию в облученном ПВХ определяли путем экстракции растворимой фракции кипящим циклогексаноном или хлорбензолом. Измельченные образцы облученного ПВХ помещали в перфорированные алюминиевые стаканчики и кипятили в растворителе 24 час. Этого времени было достаточно для полного удаления растворимой части ПВХ.

Степень радиационно-химических превращений ДААХ и ПВХ определяли на спектрофотометре СФ-4. Величину радиационного выхода рассчитывали по формуле

$$G = \frac{0,965 \cdot 10^9 \cdot \Delta S}{\varepsilon l d D},$$

где ΔS — изменение оптической плотности пленки после облучения дозой D (рад); ε — мольный коэффициент экстинции, $\text{l} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; l — толщина окрашенного слоя, см ; d — плотность ПВХ, $\text{г}/\text{см}^3$.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных опытов было установлено, что ПВХ при действии γ -лучей Co^{60} и тяжелых заряженных частиц спшивается с одинаковой эффективностью. Из рис. 1,а видно, что при дозах от 35 до 100 $M\text{рад}$ содержание гель-фракции в облученном ПВХ возрастает, достигая 90% при дозах $\sim 150 M\text{рад}$. Причем такие разные по величине ЛПЭ излучения, как γ -лучи Co^{60} и α -частицы практически с одинаковой эффективностью вызывают образование гель-фракции в ПВХ. Представляло интерес проследить характер спшивания ПВХ при низких поглощенных дозах. Проведенные с этой целью опыты показали, что характеристическая вязкость облученного ПВХ в циклогексаноне возрастает, причем в области от 5 до 26 $M\text{рад}$ наблюдается линейный рост ее от дозы (рис. 1,б). При дозах выше 25—30 $M\text{рад}$ $[\eta]$ резко возрастает, что указывает на образование в облученном

* Опыты по облучению ПВХ тяжелыми заряженными частицами проводили на циклотроне Института физики АН УССР.

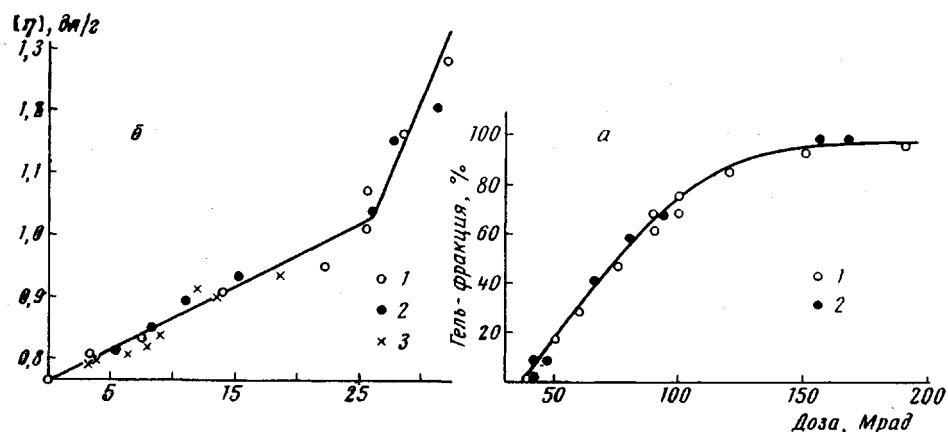


Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции (а), $[\eta]$ (б) от поглощенной дозы при действии на ПВХ γ -излучения Co^{60} (1), α -частиц (2) и дейтронов (3)

ПВХ микрогеля. Выше этих доз точное определение $[\eta]$ затруднено. На основании полученных данных были рассчитаны радиационные выходы процесса сшивания ПВХ при действии различных видов излучения. Численные значения выходов приведены в таблице, из которой видно, что выходы сшивания ПВХ в пределах ошибки опыта совпадают.

Исследования показали, что окрашенные пленки ПВХ имеют в видимой области спектра характерный для ДААХ максимум поглощения при длине волны 550 мкм. Это видно из рис. 2, где приведены спектры поглощения цветных пленок до и после облучения γ -излучением Co^{60} . Следует отметить, что характер спектров не изменяется при действии на ПВХ других излучений. Было обнаружено, что оптическая плотность цветных пленок ПВХ, измеренная при длине волны 550 мкм, существенно уменьшается в результате действия ионизирующих излучений. Можно полагать, что ДААХ в ПВХ обесцвечивается в результате присоединения атомов

Радиационные выходы сшивания ПВХ и обесцвечивания ДААХ при действии различных видов излучения

Вид излучения	Средняя величина ЛПЭ, кэв/мк	Радиационный выход сшивания, молекул/100 эв	Радиационный выход обесцвечивания ДААХ, молекул/100 эв
γ -Излучение Co^{60}	0,2	$0,894 \pm 0,024$	$0,217 \pm 0,020$
Дейтроны (14 Мэв)	7,5	$0,863 \pm 0,090$	—
α -Частицы (28 Мэв)	26,2	$0,985 \pm 0,036$	$0,200 \pm 0,014$

водорода к молекуле красителя с образованием соответствующей лейкоформы. Это подтверждается тем, что при хранении на воздухе после облучения обесцвеченные пленки ПВХ постепенно приобретали исходную окраску в результате диффузии кислорода внутрь образцов и взаимодействия его с лейко-формой красителя.

Из рис. 3 видно, что степень обесцвечивания красителя в ПВХ, измеренная при длине волны 550 мкм, находится в линейной зависимости от величины дозы в пределах от 1 до 12 Mrad. Из этого рисунка видно также, что γ -излучение Co^{60} и α -частицы практически с одинаковой эффективностью обесцвечивают ДААХ в ПВХ. Рассчитанные радиационные выходы этого процесса приведены в таблице. Из этой таблицы видно, что радиационный выход превращения красителя характеризуется величиной 0,2 молекул/100 эв. Вместе с тем, концентрация красителя в ПВХ состав-

ляет величину порядка $10^{-3} M$. Согласно правилу аддитивности [10] в системе ПВХ — краситель из 1000 эв поглощенной энергии молекулами красителя поглощается не более 1 эв. Естественно, что такая малая порция энергии ионизирующего излучения не сможет привести к изменению двух молекул красителя, для возбуждения которых требуется около 5 эв. Поэтому можно полагать, что краситель в ПВХ обесцвечивается в результате косвенного действия излучения.

Полученные в настоящей работе данные показывают, что изменение ЛПЭ ионизирующего излучения в широких пределах практически не влияет на сшивание ПВХ и восстановление ДААХ в этом полимере до лейкоформы. Ранее [11] было показано отсутствие влияния величины ЛПЭ на

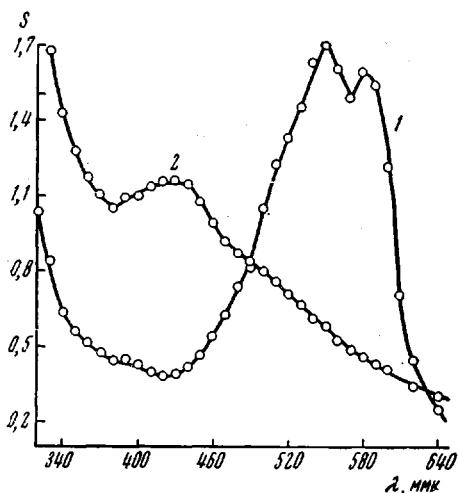


Рис. 2. Спектры поглощения окрашенных пленок до облучения (1) и после облучения дозой 12 Мрад при действии γ -излучения Co^{60} (2)

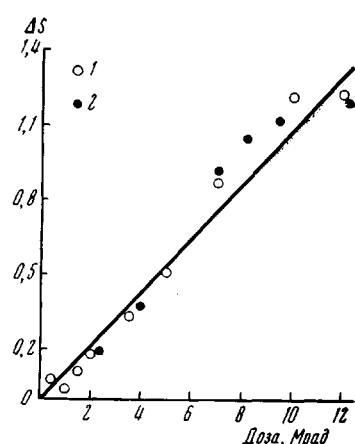
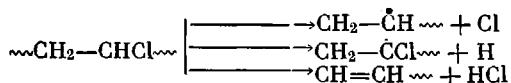


Рис. 3. Зависимость степени обесцвечивания ДААХ в ПВХ от дозы при действии γ -излучения Co^{60} (1) и α -частиц (2)

процесс образования хлористого водорода в ПВХ. Вместе с тем хорошо известно, что заряженные частицы с высокими ЛПЭ на физической стадии радиолиза создают в облучаемой среде цилиндрические треки с высокими локальными концентрациями первичных химически активных частиц. Можно полагать, что на начальной стадии радиолиза ПВХ радикальные реакции не играют решающей роли. В случае протекания радикальных реакций с изменением величины ЛПЭ должны были бы изменяться в значительной степени выходы конечных продуктов радиолиза. Это должно было произойти в результате рекомбинации радикалов в плотных треках и вблизи треков.

По-видимому, при облучении ПВХ уже на ранней стадии радиолиза происходит быстрая миграция энергии из области трека в объем на значительные расстояния, превышающие 100 Å. Вероятно, оно осуществляется в виде заряда. После равномерного распределения поглощенной энергии по всему облучаемому объему и локализации ее на некоторых связях в ПВХ могут протекать реакции по схемам



Образовавшиеся атомы Cl и H могут взаимодействовать с соседней цепочкой полимера, образуя новые радикалы, которые находятся в непосредственной близости от первичных радикалов. После рекомбинации радикалов образуются спивки между макромолекулами. Можно также предпо-

ложить, что часть спивок в ПВХ образуется при участии двойных связей, как это наблюдается при радиационном спивании полиэтилена [12].

Таким образом, полученные в настоящей работе данные указывают на важную роль процессов миграции энергии при облучении ПВХ.

Выходы

1. Исследовано действие γ -излучения Co^{60} , дейtronов и α -частиц на спивание поливинилхлорида (ПВХ) и обесцвечивание 1,4-диаминоантрахинона (ДААХ) в этом полимере.

2. Изучен характер накопления гель-фракции и изменение характеристической вязкости от дозы при облучении ПВХ. Показано, что доза начала гелеобразования в этом полимере равна $\sim 30-35 \text{ Мрад}$. Рассчитанный радиационный выход спивания оказался равным $\sim 0,9 \text{ молекул}/100 \text{ эв}$.

3. Показано, что ДААХ в ПВХ при облучении восстанавливается до лейко-формы с выходом $\sim 0,2 \text{ молекул}/100 \text{ эв}$. Наблюдается линейная зависимость этого процесса от дозы в области от 1 до 12 Мрад .

4. Показано, что изменение величины линейных потерь энергии от 0,2 до 30 кэв/мк практически не влияет на спивание ПВХ и обесцвечивание ДААХ. Высказывается предположение, что при радиолизе ПВХ большую роль на начальных стадиях радиолиза играет миграция энергии на большие расстояния.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию
9 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Charlesby, Plastics, 18, 142, 1953.
2. Г. К. Садовская, Н. А. Словохотова, Л. А. Васильев, В. А. Каргин, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 249.
3. В. А. Карпов, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 3.
4. A. A. Willer, J. Phys. Chem., 63, 1755, 1959.
5. E. J. Lawton, J. S. Balwit, J. Phys. Chem., 65, 815, 1961.
6. А. Н. Праведников, Б. В. Котов, Proceeding 2-nd Tihany Symposium of Radiation Chemistry, Budapest, 1966, p. 775.
7. З. С. Егорова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомолек. соед., 2, 881, 1960.
8. Я. И. Лаврентович, А. Б. Зверев, А. А. Великовский, А. М. Кабакчи, Химия высоких энергий, 3, 147, 1969.
9. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
10. В. А. Кронгауз, Успехи химии, 31, 222, 1962.
11. Я. И. Лаврентович, А. Б. Зверев, А. Г. Старенъкий, А. М. Кабакчи, Всесоюзная конференция молодых ученых по радиационной химии и радиационной биохимии, Обнинск, 1969, стр. 5.
12. M. Dole, M. Fallgatter, K. Katsishaga, J. Phys. Chem., 70, 62, 1966.

УДК 541.(64 + 141.6)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕКОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

А. Г. Старенъкий, Я. И. Лаврентович, А. М. Кабакчи

Полиизобутилен (ПИБ) является типичным представителем олефиновых полимеров, в котором преобладающим процессом при облучении является деструкция макромолекул. Помимо этого, в ПИБ наблюдается выделение газообразных продуктов (в основном водорода и метана), образование двойных связей и различного рода радикалов. Исследованию радиаци-