

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-

онно-химических превращений ПИБ как в массе, так и в растворах посвящено много работ [1—7]. Растворы этого полимера в органических растворителях нашли применение в химической дозиметрии [8, 9]. Однако механизм происходящих процессов при радиолизе ПИБ остается до сих пор окончательно не выясненным. Практически во всех работах ПИБ подвергалась облучению одинаковыми по своему характеру действия ионизирующими излучениями (γ -лучи Co^{60} и электроны). Вместе с тем, для понимания механизмов начальных стадий радиолиза ПИБ полезным было бы исследовать влияние вида и энергии ионизирующего излучения на радиационные выходы конечных продуктов радиолиза. В настоящее время в литературе практически отсутствуют данные по этому вопросу применительно к ПИБ.

Цель данной работы — выяснение влияния параметров ионизирующего излучения на процессы деструкции ПИБ и образования винилиденовых и диеновых связей.

Методика эксперимента

Объектом исследования являлся нестабилизированный ПИБ промышленного изготовления марки П-200 с исходным молекулярным весом $M = 2,65 \cdot 10^6$. Из ПИБ прессованием по стандартной методике ($100^\circ / 35\text{--}40 \text{ кГ/см}^2$) получали пленки толщиной от 60 до $400 \mu\text{m}$.

Пленки подвергали действию γ -излучения Co^{60} , дейtronов с энергией 14 и α -частиц с энергией 28 МэВ*. Рассчитанные начальные значения величины линейной передачи энергии (ЛПЭ) этих видов излучения в ПИБ равны соответственно 0,2; 7 и 30 кэВ/ μm . Поглощенную дозу при γ -облучении определяли при помощи ферросульфатного раствора по общепринятой методике с соблюдением условий электронного равновесия. При облучении ПИБ тяжелыми заряженными частицами поглощенную дозу определяли расчетным путем на основании данных о потоке частиц, измеренных по току, и величине их потерь энергии в ПИБ, рассчитанной по формулам Бете — Блоха с применением правила Брегга [10]. Погрешность измерения величины поглощенной дозы во всех случаях не превышала $\pm 5\%$. Облучение образцов проводили в вакууме порядка $10^{-3}\text{--}10^{-4} \text{ тор}$.

После облучения образцов определяли изменение молекулярного веса ПИБ вискозиметрическим методом, а также характер накопления винилиденовых и диеновых связей. Характеристическую вязкость облученного ПИБ определяли путем измерения времени истечения растворов полимера в циклогексане при 30° в вискозиметре Оствальда. Молекулярный вес рассчитывали по формуле [11]: $\lg M = 1,44 \lg [\eta] + 5,1313$, а радиационный выход процесса деструкции по формуле

$$G_g = \frac{\frac{A}{2} (1/M - 1/M_0) 100}{D},$$

где M_0 — исходный молекулярный вес ПИБ; M — молекулярный вес после облучения дозой D ; A — число Авогадро.

Изменение концентрации винилиденовых связей определяли на ИК-спектрометре UR-10 с применением призмы из фтористого лития, а диеновых связей — на спектрофотометре СФ-4. Следует отметить, что при облучении ПИБ становился вязким, а при больших дозах даже жидким. Это позволяло применять для измерений кюветы из фтористого лития и оптического кварца с толщиной поглащающего слоя соответственно 108 и $70 \mu\text{m}$.

Результаты и их обсуждение

Проведенные опыты показали, что молекулы ПИБ эффективно разрушаются как при действии γ -излучения Co^{60} , так и при действии тяжелых заряженных частиц. В области от 1 до 10 Мрад наблюдается линейная зависимость степени деструкции ПИБ от поглощенной дозы, как это показано на рис. 1. Из рисунка видно, что тяжелые заряженные частицы менее эффективны в процессе деструкции макромолекул ПИБ, чем γ -излучение Co^{60} . Рассчитанные величины радиационного выхода процесса деструкции приведены в таблице, из которой видно, что с ростом величины ЛПЭ радиационный выход деструкции ПИБ уменьшается.

* Облучение ПИБ тяжелыми заряженными частицами проводили на циклотроне Института физики АН УССР.

На рис. 2 представлены спектры поглощения ПИБ в ИК-области исходного и облученного γ -излучением Co^{60} . Видно, что в области длины волн 1650 см^{-1} наблюдается характерный максимум поглощения, который, согласно [6], соответствует поглощению винилиденовыми связями, образующимися в процессе облучения полимера. Следует отметить, что характер спектров в этой области не изменяется при действии на ПИБ тяжелых

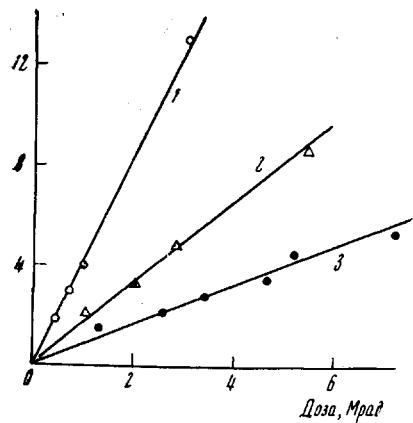


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $(1/M_b - 1/M_0)$ от поглощенной дозы. Здесь и на рис. 3, 5 γ -излучения Co^{60} (1), дейтроны (2) и α -частицы (3)

Рис. 2. ИК-спектры поглощения ПИБ до (1) и после облучения (2)

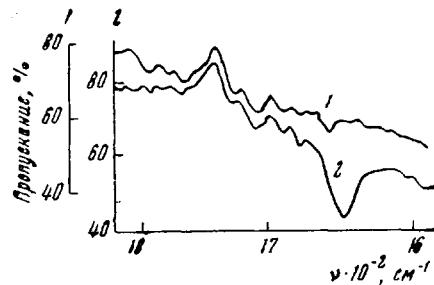


Рис. 2

заряженных частиц. Опыты показали, что оптическая плотность при длине волны 1650 см^{-1} возрастает, причем в области от 10 до 400 Мрад наблюдалась линейная зависимость ее увеличения от дозы. Характер накопления винилиденовых связей в ПИБ при действии различных видов излучений показан на рис. 3. Видно, что при γ -облучении винилиденовые связи накапливаются в ПИБ с большей скоростью, чем при действии дейtronов и α -частиц.

Радиационные выходы деструкции ПИБ

Вид излучения	Энергия, Мэв	Начальная величина ЛПЭ, кэв/мк	G_g молекул/100 эв
γ -Излучение Co^{60}	1,25	0,2	$1,89 \pm 0,15$
Дейтроны	14,0	7,0	$0,84 \pm 0,08$
α -Частицы	28,0	30	$0,42 \pm 0,06$

На рис. 4 приведены спектры поглощения ПИБ в УФ-области до и после облучения γ -лучами Co^{60} . Аналогичные спектры были получены и при облучении ПИБ тяжелыми заряженными частицами. Видно, что в УФ-области при длине волны 235 мкм появляется максимум поглощения, который, согласно [6], соответствует поглощению диеновыми связями, возникающими при облучении ПИБ. Из рис. 5, на котором приведена зависимость оптической плотности ПИБ, измеренной при длине волны 235 мкм от поглощенной дозы, видно, что тяжелые заряженные частицы менее эффективны в процессе образования диеновых связей в ПИБ, чем γ -излучение Co^{60} . Как и в случае накопления винилиденовых связей, наблюдается линейная зависимость степени образования диеновых связей от дозы в области от 10 до 400 Мрад.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные показывают, что γ -излучение Co^{60} и тяжелые заряженные частицы по-разному влияют на происходящие при облучении ПИБ химические процессы. Так,

γ -излучение Co^{60} более эффективно в процессах деструкции ПИБ, образования винилиденовых и диеновых связей, чем тяжелые заряженные частицы. Наблюдается закономерный спад этих процессов по мере роста величины ЛПЭ. Известно, что величина ЛПЭ определенным образом характеризует структуру трека заряженных частиц в облучаемой среде. Так, комптоновские электроны γ -излучения Co^{60} , обладающие малой величиной ЛПЭ, теряют свою энергию в облучаемой среде равномерно по всему объему. Тяжелые заряженные частицы с высокими значениями ЛПЭ образуют цилиндрические треки, в которых создаются повышенные концентра-

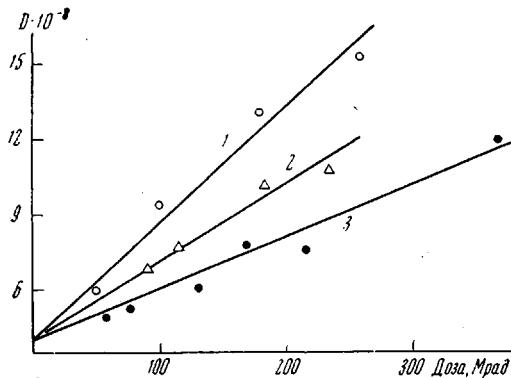


Рис. 3. Зависимость оптической плотности ПИБ, измеренной при длине волны 1650 см^{-1} от дозы облучения

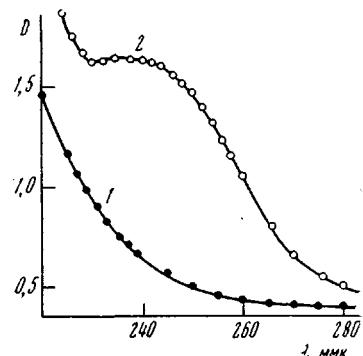


Рис. 4. УФ-спектры поглощения ПИБ до (1) и после облучения (2)

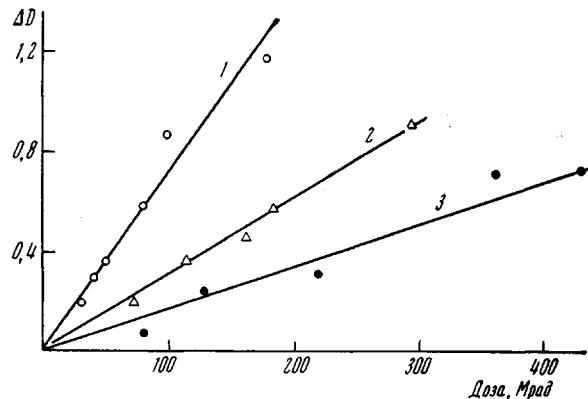
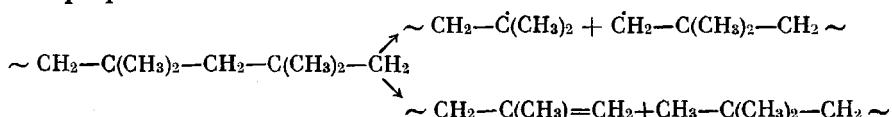


Рис. 5. Зависимость изменения оптической плотности ПИБ при длине волны 235 мкм от поглощенной дозы

ции возбужденных молекул, ионов и радикалов. В плотных цилиндрических треках на физико-химической стадии радиолиза с большей вероятностью протекают реакции рекомбинации радикалов, дезактивация возбуждений, нейтрализация ионов и некоторые другие процессы.

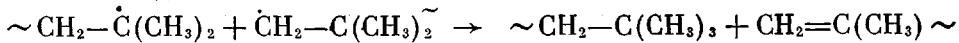
В литературе приводятся различные механизмы радиолиза ПИБ. Полученные нами в этой работе данные позволяют рассматривать схему радиолиза ПИБ следующим образом. В результате ионизации и возбуждения участков макромолекул ПИБ протекают процессы образования радикалов и разрыв главной и боковой С—С-связи



В треках тяжелых заряженных частиц вследствие возникновения по-

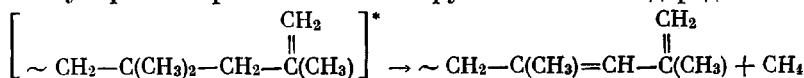
высоких концентраций радикалов с большей вероятностью могут протекать процессы их рекомбинации.

Протекание реакции рекомбинации радикалов уменьшает вероятность процесса диспропорционирования, который может приводить к образованию винилиденовых связей



Вследствие протекания рассмотренных выше процессов при облучении ПИБ тяжелыми заряженными частицами радиационный выход процесса деструкции и скорость образования винилиденовых связей значительно меньше, чем при облучении γ -лучами Co^{60} . Следует отметить, что приведенные схемы отражают только основные процессы радиолиза ПИБ. При облучении этого полимера могут также разрываться боковые связи, что приводит к образованию молекулярного водорода, метана, метильных радикалов, атомов водорода и некоторых других продуктов.

Диеновые связи в ПИБ образуются, по-видимому, по механизму, предложенному в работе [6]. Согласно этому механизму, при возбуждении участка цепи макромолекулы, содержащей одну двойную связь, происходит образование второй двойной связи в сопряжении к первой вследствие мономолекулярного отрыва метильной группы и атома водорода



Необходимо отметить, что полученные данные о зависимости выходов основных продуктов радиолиза ПИБ от величины ЛПЭ подтверждают ранее высказанное мнение [12] о том, что в этом полимере энергия излучения не может мигрировать в виде возбуждения или заряда на большие расстояния.

Выводы

1. Изучено действие γ -излучения Co^{60} , дейtronов и α -частиц на процесс деструкции полизобутилена (ПИБ), а также на процессы накопления винилиденовых и диеновых связей в этом полимере.

2. Показано, что радиационный выход деструкции ПИБ уменьшается с ростом величины линейной передачи энергии. Обнаружено, что тяжелые заряженные частицы менее эффективны в процессе образования винилиденовых и диеновых связей, чем γ -излучение Co^{60} .

3. Обсуждены наиболее вероятные процессы, протекающие на физико-химической стадии радиолиза ПИБ.

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

Поступила в редакцию
9 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Alexander, R. Blake, A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A232, 31, 1955.
2. Э. Н. Телешов, А. С. Телешова, Н. В. Десятова, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 154, 1402, 1964.
3. D. T. Tigray, J. Polymer Sci., A2, 1701, 1964.
4. G. M. C. Higgins, D. T. Tigray, J. Polymer Sci., A2, 1713, 1964.
5. Н. А. Словохотова, Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 263.
6. З. Ф. Ильичева, Н. А. Словохотова, Химия высоких энергий, 3, 272, 1969.
7. В. И. Луховицкий, В. А. Цингистер, Н. А. Шардина, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., 8, 1932, 1966.
8. L. Wiesner, Selected Topics in Radiation Dosimetry, Vienna I, 1964, p. 364.
9. А. Кэррикер, Приборы для научных исследований, 1966, № 8, 59.
10. С. В. Стародубцев, А. М. Романов, Прохождение заряженных частиц через вещество, Ташкент, 1962, стр. 53.
11. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 322.
12. P. Alexander, A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A230, 136, 1955.