

УДК 541.64:577.391

ДЕЙСТВИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

Н. С. Мошковский, Б. К. Пасальский, Я. И. Лаврентович

Исследовали действие γ -излучения Co^{60} и α -частиц с энергией 23 $M\text{эв}$ на ПЭТФ с целью выяснения влияния линейной передачи энергии в пределах 0,2–50 $K\text{эв}/\text{мкм}$ на процессы спшивания и деструкции макромолекул, кинетику образования стабилизированных радикалов, их пространственное распределение и термическую устойчивость. Показано, что при γ -облучении ПЭТФ преимущественно деструктирует в интервале доз 1–200 $M\text{рад}$. При α -облучении в интервале доз 1–10 $M\text{рад}$ ПЭТФ деструктирует, затем в интервале доз 10–100 $M\text{рад}$ в этом полимере протекают процессы спшивания. Методом непрерывного насыщения сигналов ЭПР определены релаксационные параметры (время спин-решеточной и спин-спиновой релаксации и ширина спин-пакета).

Исследования радиационно-химических превращений ПЭТФ представляют значительный теоретический и практический интерес. Учитывая строение макромолекул ПЭТФ, можно полагать, что этот полимер должен быть радиационно-устойчивым, а при облучении в нем могут протекать процессы спшивания и деструкции. Сшивание может быть обусловлено наличием алифатической цепочки, а деструкция — четвертичных атомов углерода. Возможно, по этой причине в литературе имеются противоречивые данные относительно радиационно-химических превращений ПЭТФ. Так, в [1, 2] отмечается, что ПЭТФ преимущественно деструктируется при облучении до доз порядка 500 $M\text{рад}$, однако в работе [2] при больших дозах порядка 1000 $M\text{рад}$ наблюдали спшивание полимера. В [3] обнаружено, что ПЭТФ при низких дозах (до 8–10 $M\text{рад}$) преимущественно спшивается, а при больших — деструктируется. В указанных выше, а также в работах [4–6] при исследовании радиолиза ПЭТФ использовали в основном γ -излучение Co^{60} и ускоренные электроны. Вместе с тем во многих случаях, например при использовании ПЭТФ в качестве трековых детекторов [7–9], он подвергается воздействию тяжелых заряженных частиц. Поэтому представляется важным исследование действия на ПЭТФ не только γ -излучения и электронов, но и тяжелых заряженных частиц.

В настоящей работе исследовали изменение характеристической вязкости ПЭТФ, кинетику образования стабилизированных парамагнитных центров (ПМЦ), их пространственное распределение и термическую устойчивость при действии ионизирующих излучений с различной линейной передачей энергии (ЛПЭ).

Использовали ПЭТФ ($M_0=25\ 300$; $d=1,38\ g/\text{см}^3$) промышленного производства в виде пленок толщиной 50 и 125 $\mu\text{мм}$. Пленки облучали γ -лучами Co^{60} на установках ОП при ИФХ АН УССР и α -частицами с энергией 23 $M\text{эв}$, ускоренных на циклотроне ИЯИ АН УССР. Облучение проводили в вакууме (10^{-4} – $10^{-5}\ torr$) при комнатной и при температуре кипения азота. Методика облучения образцов α -частицами была описана ранее [10]. Использование этих видов излучений позволило изменять ЛПЭ

от 0,2 до 50 Кэв/мкм. Определение поглощенных доз в пленках проводили по методикам [11] с погрешностью, не превышающей 5–10%.

Молекулярную массу ПЭТФ определяли по формуле $\lg M = 4,595 + 1,41 \lg [\eta]$ на основании данных о вязкости растворов полимера в *m*-крезоле при 20° [12, 13]. Запись спектров ЭПР проводили на радиоспектрометре типа РЭ 1301 при температуре кипения азота. Использовали внутренний стандарт (моноокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ известного веса), число неспаренных электронов в котором уточняли по спектру дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) в растворе CCl_4 .

Пространственное распределение ПМЦ изучали по методике, описанной в [10]. Там же описана методика исследования термической устойчивости ПМЦ.

Полученные данные изменения $[\eta]$ растворов ПЭТФ в *m*-крезоле от поглощенной дозы в полимере при облучении γ -лучами Co^{60} и α -частицами приведены на рис. 1. Видно, что при γ -облучении вязкость уменьшает-

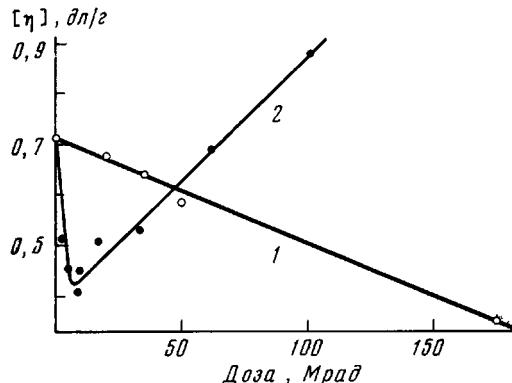


Рис. 1

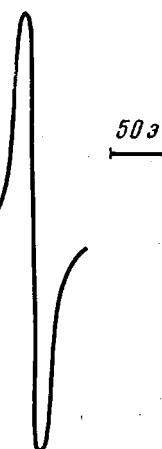


Рис. 2

Рис. 1. Изменение $[\eta]$ растворов ПЭТФ в *m*-крезоле от поглощенной дозы в полимере при облучении γ -лучами Co^{60} (1) и α -частицами (2)

Рис. 2. Спектр ЭПР γ -облученного ПЭТФ (доза 20 Мрад)

ся с ростом дозы, причем наблюдается линейная зависимость вплоть до 200 Мрад. При α -облучении вязкость существенно уменьшается в области 1–10 Мрад, достигая минимума при 10 Мрад. В интервале доз от 10 до 100 Мрад наблюдается увеличение вязкости. На основании полученных результатов можно полагать, что при γ -облучении преобладают в основ-

Радиационные выходы ПМЦ в облученном ПЭТФ

Вид излучения	Энергия, Мэв	ЛПЭ, Кэв/мкм	$G_{\text{ПМЦ}}$
γ -Излучение Co^{60}	1,25	0,2	0,027
α -Частицы	23,0	50	0,015

ном процессы деструкции ПЭТФ. В случае действия α -частиц при низких дозах (до 15 Мрад) полимер деструктируется, а при больших дозах – сшивается, так как характеристическая вязкость растворов ПЭТФ увеличивается.

В ПЭТФ, облученном при температуре кипения азота, стабилизируют-ся ПМЦ, форма спектров ЭПР которых представляет собой одиночную линию шириной ~ 8 э, как это показано на рис. 2. Форма спектров ЭПР для образцов, облученных γ -лучами и α -частицами, аналогична, что указывает на стабилизацию одинаковых ПМЦ. Согласно данным [6], наблюдаемый синглет можно отнести к захваченным электронам или дыркам.

Как видно из рис. 3, в области от 5 до 100 $Mrad$ зависимость изменения концентрации ПМЦ в ПЭТФ имеет линейный характер. Рассчитанные радиационные выходы ПМЦ, стабилизирующихся при действии на ПЭТФ различных видов излучения, приведены в таблице, из которой видно, что при α -облучении в ПЭТФ стабилизируется меньшее количество ПМЦ, чем при γ -облучении. Это может быть обусловлено частичной гибелью их в треках α -частиц.

Было изучено насыщение сигналов ЭПР ПМЦ в γ - и α -облученном ПЭТФ. Обнаружено, что насыщение сигналов ЭПР наступает при мощностях микроволнового поля $\sim 0,03$ мВт.

При этих мощностях, как указывается в [14], характерно насыщение сигналов ЭПР-радикалов, стабилизированных в полимерной матрице. Сигналы ЭПР свободных электронов насыщаются при значительно меньших мощностях микроволнового поля (0,004 мВт) [14]. Поэтому можно полагать, что ПМЦ в облученном ПЭТФ представляют собой ион-радикалы, которые образуются в результате захвата свободных электронов полярными группами, атомами или достаточной глубины ловушками типа дефектов решетки. Подтверждением этого является также интенсивная окраска красного цвета облученных пленок ПЭТФ, которая исчезает при нагревании образцов до комнатной температуры.

Характер кривых насыщения, которые были получены для облученных различной поглощенной дозой образцов ПЭТФ, соответствует случаю, промежуточному между однородным и неоднородным уширением сигнала ЭПР. Это позволило на основании кривых насыщения вычислить релаксационные параметры, такие, как время спин-решеточной и спин-спиновой релаксации (T_1 и T_2) и ширину спин-пакета ($\Delta H_{c.p.}$).

Исследование концентрационной зависимости парамагнитной релаксации радикалов показало, что ширина спинового пакета линейно увеличивается с ростом средней концентрации радикалов в интервале $3 \cdot 10^{17} - 1,4 \cdot 10^{18} 1/cm^3$, как это показано на рис. 4. Такой характер изменения ширины спинового пакета указывает на равномерное пространственное распределение стабилизированных радикалов.

На рис. 5 приведено изменение параметра $1/T_1$ с ростом концентрации радикалов. Видно, что при увеличении концентрации радикалов (что соответствует росту поглощенной дозы) в α -облученных образцах время спин-решеточной релаксации T_1 изменяется в меньшей степени, чем для γ -облученных образцов. Это указывает на то, что при α -облучении окружающая радикал полимерная матрица более жесткая (сшитая). Качественно полученные данные подтверждаются наблюдаемым эффектом сшивания ПЭТФ α -частицами в интервале доз 10–100 $Mrad$. В случае γ -облучения макромолекулы полимера деструктируют, и полимерная матрица становится более разрыхленной.

Представлялось важным исследовать термическую устойчивость стабилизированных ПМЦ в облученном ПЭТФ. Было обнаружено, что ПМЦ, стабилизированные в γ - и α -облученных образцах, при повышенных температурах гибнут с одинаковой скоростью. Типичная кривая размораживания приведена на рис. 6. Видно, что ПМЦ в ПЭТФ стабильны вплоть до

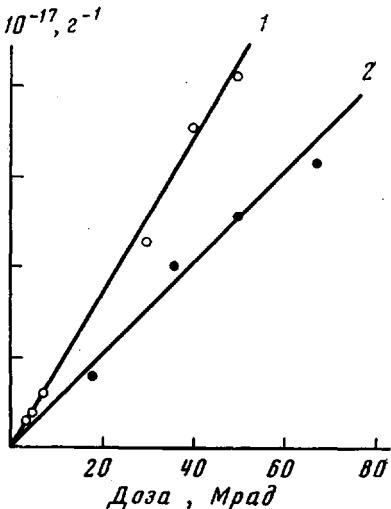


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации ПМЦ от поглощенной дозы γ -излучения Co^{60} (1) и α -частиц (2)

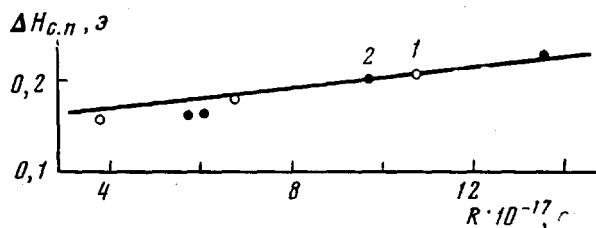


Рис. 4. Зависимость ширины спинового пакета от средней концентрации радикалов в ПЭТФ, облученном γ -лучами Co^{60} (1) и α -частицами (2)

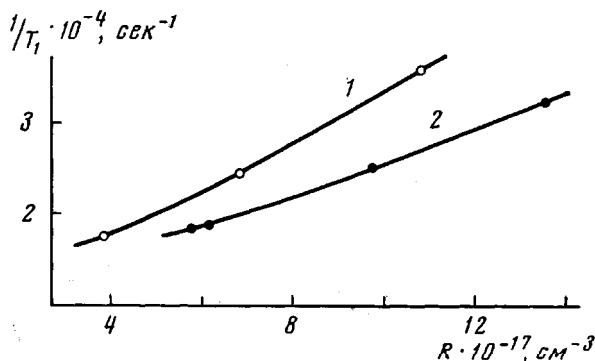


Рис. 5. Зависимость обратного времени спин-решеточной релаксации от средней концентрации радикалов в ПЭТФ, облученном γ -лучами Co^{60} (1) и α -частицами (2)

-100°C . При -80°C наблюдается интенсивная гибель ПМЦ, которые при комнатной температуре практически полностью исчезают. Необходимо отметить, что при облучении ПЭТФ наблюдали образование ПМЦ, устойчивых при комнатной температуре. Однако концентрация этих ПМЦ,

в исследуемом интервале доз очень низкая, в результате чего их количественное исследование затруднено.

Таким образом, в настоящей работе показано, что ПЭТФ при γ -облучении в основном деструктируется. Однако оказалось, что этот полимер очень чувствителен к действию тяжелых заряженных частиц. В области малых доз при α -облучении радиационная стойкость существенно снижается. Такое поведение ПЭТФ при α -облучении может быть обусловлено специфическими процессами, протекающими в треках или вблизи треков тяжелых частиц, где за счет локального поглощения энергии создаются повышенные концентрации первичных химически активных частиц.

Интересным является то, что при облучении ПЭТФ при температуре кипения азота стабилизируются ион-радикалы. Исследования пространственного распределения ПМЦ показали, что эти частицы

Рис. 6. Изменение относительной концентрации ПМЦ в облученном γ -лучами ПЭТФ при повышении температуры

равномерно распределены в облучаемом объеме. Можно полагать, что электроны или дырки диффундируют из треков тяжелых частиц на значительное расстояние, превышающее 500 Å, от места своего возникновения

и в объеме захватываются ловушками. Это качественно согласуется с теоретическими предположениями [15], согласно которым в полярных средах электрон может удаляться от места, где произошло столкновение ионизирующей частицы с молекулой, на расстояние до 1000 Å.

Полученные данные об изменении времени спин-решеточной релаксации T_1 с ростом дозы подтверждают данные об изменении молекулярной массы облученного ПЭТФ.

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

Поступила в редакцию
4 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Козырева, Л. В. Коновалов, З. И. Коненко, Высокомолек. соед., **B16**, 548, 1974.
2. В. В. Голубев, Г. В. Карпова, В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цеглин, Чжао Сянь-цзунь, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 122.
3. A. Basinski, W. Czerwinski, S. Gonet, Polimery-Tworz. Wielkoczasteczk., **18**, 586, 1973.
4. В. Б. Златев, Химия и индустрия, **46**, 70, 1974.
5. O. T. Turner, G. Perditz, G. Sands, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 252, 1966.
6. D. Campbell, K. Araki, D. Turner, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 2597, 1966.
7. Ю. Ф. Гагарин, Н. С. Иванова, И. Г. Хилютю, Изв. АН СССР, серия физич., **37**, 1506, 1973.
8. R. Boyett, K. Becker, J. Appl. Polymer Sci., **14**, 1654, 1970.
9. A. Bernas, A. Chabaudet, E. Bartyge, Proc. 8th Int. Conf. Nucl. Photogr. State Track Detectors, Bucharest, Inst. Atom. Phys., v. 1, 1972, p. 300.
10. В. К. Пасальский, В. А. Вонсяцкий, Я. И. Лаврентович, А. М. Кабакчи, Высокомолек. соед., **A16**, 2762, 1974.
11. Я. И. Лаврентович, А. Б. Зверев, А. А. Великовский, А. М. Кабакчи, Химия высоких энергий, **3**, 147, 1969.
12. О. А. Клаповская, Б. М. Коварская, Н. В. Андрианова, И. И. Левантовская, Пласт. массы, 1968, № 7, 41.
13. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, «Химия», 1964, стр. 718.
14. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котог, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972, стр. 98.
15. Ф. Дейтон, Доклад на XX Конгрессе Международного союза по теоретической и прикладной химии, Москва, 1965.