

УДК 541(64+15)

**ВЛИЯНИЕ ЛИНЕЙНОЙ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ИЗЛУЧЕНИЯ
НА РАДИОЛИЗ И ХИМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ
ПОЛИКАРБОНАТА**

***Мошковский Н. С., Пасальский Б. К., Гайченко Л. Н.,
Лаврентович Я. И.***

Исследованы процессы деструкции, кинетики образования стабилизованных радикалов, их термическая гибель, а также особенности химического травления поликарбоната (ПК), облученного излучениями с различной линейной передачей энергии (ЛПЭ). Показано, что с ростом ЛПЭ-излучения радиационная стойкость ПК увеличивается, так как радиационные выходы деструкции и стабилизированных радикалов уменьшаются. Однако химическая стойкость ПК в агрессивных средах существенно уменьшается с ростом ЛПЭ-излучения.

Поликарбонат (ПК) является перспективным полимерным материалом и широко используется в различных областях техники [1–3]. В некоторых случаях ПК может подвергаться воздействию ионизирующих излучений с различной линейной передачей энергии (ЛПЭ) и соприкасаться с агрессивными средами, например, при использовании ПК в качестве трековых детекторов заряженных частиц [4], при получении полимерных микрофильтров [5, 6] и др. Поэтому выяснение влияния ЛПЭ-излучения на радиолиз и химическую устойчивость ПК представляет определенный интерес. Однако сведения по данному вопросу в литературе практически отсутствуют. В настоящей работе исследовали процессы деструкции, кинетику образования стабилизированных радикалов, их термическую гибель, а также особенности химического травления ПК, облученного излучениями с различной ЛПЭ.

Использовали ПК, полученный на основе бисфенола А ($M_n=55\,700$; $d=1,2\text{ г}/\text{см}^3$) в виде пленок толщиной 5–300 $\mu\text{м}$, которые облучали γ -лучами Co^{60} и α -частицами с энергией 23 МэВ, ускоренных на циклотроне. Облучение проводили в вакууме (10^{-4} – 10^{-5} тор) при комнатной и при температуре кипения азота. Методики облучения и определения поглощенной энергии были описаны ранее [7, 8]. Мощность дозы при действии различных видов излучения изменялась в пределах одного порядка, не превышающего 20 $\text{Крад}/\text{сек}$.

Молекулярную массу M_n исходного и облученного ПК определяли вискозиметрическим методом в хлороформе при 20° [9].

Запись спектров ЭПР проводили на радиоспектрометре РЭ-1301 при температуре кипения азота. В качестве стандарта использовали монокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ известного веса, число неспаренных электронов которого уточняли по спектру свежеприготовленного дифенилпикрилгидразила.

Для исследования кинетики химического травления образцы ПК обрабатывали в растворах гидроокиси калия при различных концентрациях и температурах. Скорость травления определяли по изменению веса образцов. Продукты травления полимера идентифицировали по УФ-спектрам поглощения на приборе «Specord». Пленки толщиной 300 $\mu\text{м}$ использовали при исследованиях M_n полимера и стабилизированных парамагнитных частиц (ПМЧ). При изучении особенностей химического травления применяли в основном пленки толщиной 300 $\mu\text{м}$, а в некоторых случаях 5–20 $\mu\text{м}$.

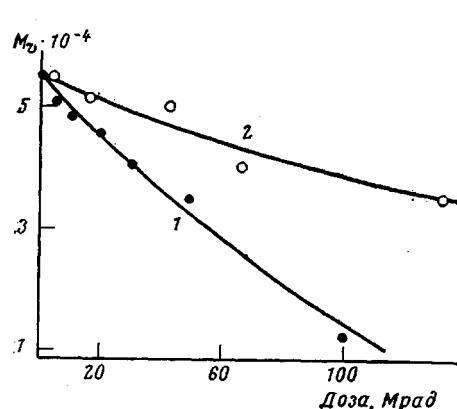


Рис. 1. Изменение молекулярной массы поликарбоната от поглощенной дозы:
1 — γ -излучение Co^{60} ; 2 — α -частицы

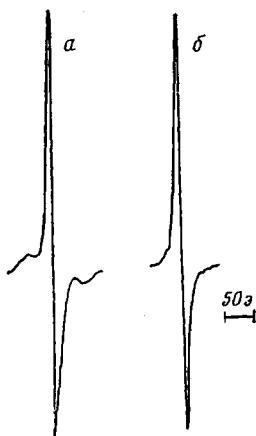


Рис. 2. Спектры ЭПР облученного поликарбоната: а — после облучения γ -излучением Co^{60} при 77°K ; б — после отжига при 143°K в течение 5 мин.

Исследования изменения M_w от поглощенной дозы при облучении ПК различными видами излучения показали, что в этом полимере протекают в основном процессы деструкции макромолекул. В широком интервале поглощенных доз от 1 до 100 Mrad M_w уменьшается (рис. 1). Зависимость изменения M_w от дозы близка к линейной. Как видно из рис. 1, при α -облучении M_w изменяется в меньшей степени, чем при γ -облучении. Рассчитанный радиационный выход деструкции уменьшается с ростом ЛПЭ от 0,48 (при ЛПЭ=0,2 Кэв/мк) до 0,18 (при ЛПЭ=40 Кэв/мк). Это может быть связано с проявлением трековых эффектов. В треках α -частиц в результате достижения повышенных локальных концентраций химически активных частиц (радикалов, ионов, возбужденных состояний и др.) могут с большой эффективностью протекать рекомбинационные процессы, приводящие к восстановлению исходного состояния макромолекул. Для подтверждения этих предположений представлялось важным исследовать некоторые промежуточные продукты радиолиза, в частности стабилизированные радикалы.

Проведенные опыты показали, что в облученном при температуре кипения азота ПК стабилизируются ПМЧ, спектры ЭПР которых представлены на рис. 2. Форма спектра практически одинаковая при γ - и α -облучении и представляет собой сложную линию поглощения, которая состоит из сигналов ЭПР от нескольких типов ПМЧ [10]. Боковые линии, которые исчезают при 143°K , принадлежат, по-видимому, близким радикальным парам (РП). На возможность стабилизации РП в ПК указано в работе [11]. В α -облученном ПК линии, характерные для РП, практически не наблюдаются, и спектр ЭПР соответствует приведенному на рис. 2, б. Это может быть обусловлено их частичной гибелью в результате разогревания матрицы в треках частиц. Синглет, который расположен в центре спектра, может быть приписан захваченным электронам и положительным ионам, а также радикалами типа $\sim \text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^+$ $\sim \text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4^+$, возникающим при радиолизе вследствие разрыва полимерной цепи [10].

Концентрация радикалов увеличивается с ростом дозы, как это показано на рис. 3. Рассчитанный суммарный радиационный выход ПМЧ, стабилизирующихся при температуре кипения азота в γ -облученном ПК,

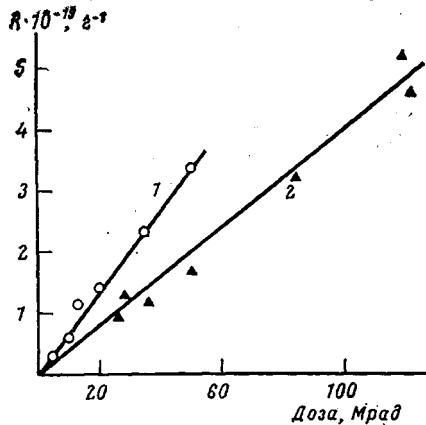


Рис. 3. Изменение концентрации стабилизированных радикалов от дозы в поликарбонате при действии γ -излучения Co^{60} (1) и α -частиц (2)

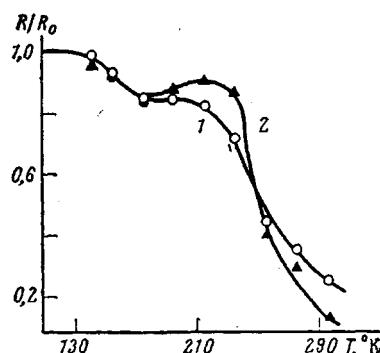


Рис. 4. Изменение относительной концентрации радикалов с повышением температуры в поликарбонате, облученном γ -лучами Co^{60} (1) и α -частицами (2)

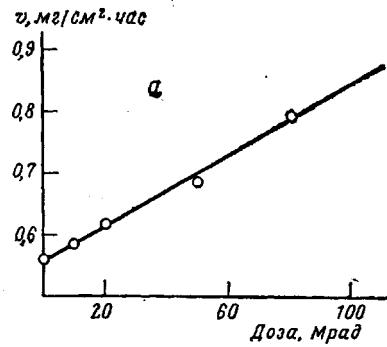


Рис. 5. Зависимость скорости травления поликарбоната от дозы γ -облучения (а) и облучения α -частицами (б) (6 н. раствор KOH ; 85°)

равен 1,1, а в α -облученном – 0,64. Это может быть связано с тем, что при низких температурах радикалы возникают по следу α -частиц на близких расстояниях друг от друга, частично рекомбинируя в «клетке». Можно предположить также, что часть радикалов захватывают термолизованные электроны.

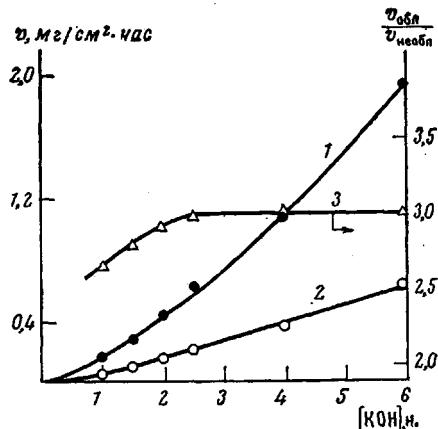
Была определена термическая устойчивость ПМЧ. На рис. 4 приведено изменение относительной концентрации радикалов с повышением температуры. Изменение температуры отжига до 143°K приводит к полному исчезновению боковых линий и незначительному уменьшению синглета. Интенсивность синглета падает с повышением температуры до 176°K , после чего до 216°K в случае γ -облученных образцов практически не изменяется, а в α -облученных образцах незначительно увеличивается. Дальнейшее повышение температуры приводит к падению общей концентрации ПМЧ. Такой характер изменения формы и интенсивности спектров ЭПР свидетельствует о наличии в нем сигналов от нескольких типов ПМЧ, которые гибнут в разных температурных интервалах. В области до 143°K гибнут ПМЧ, которым соответствуют боковые линии спектра. С повышением температуры от 143 до 216°K наблюдаются сложные процессы гибели и дополнительного образования ПМЧ. Образование ПМЧ в этой области температур может быть связано с распадом возбужденных молекул, которые образуются при рекомбинации ионов и электронов, а также с освобождением захваченных радикалами электронов.

Из рис. 4 видна более высокая скорость гибели радикалов в α -облученных образцах, что подтверждает высказанное выше мнение о стабилизации ПМЧ в треках на близких расстояниях.

При изучении кинетики химического травления ПК в растворах гидроокиси калия было обнаружено, что в растворе накапливаются продукты, поглощающие свет в УФ-области спектра с максимумом при 295 нм. Согласно [12], одним из основных продуктов может являться бисфенолят калия. Концентрация продуктов увеличивается пропорционально времени травления.

Проведенные опыты показали, что скорость травления ПК, облученного γ -лучами, увеличивается пропорционально поглощенной дозе в области от 10 до 100 Мрад (рис. 5, а). В аналогичных условиях травления скорость этого процесса для α -облученного ПК существенно возрастает в области низких доз (до 4–5 Мрад) и достигает насыщения при 20 Мрад (рис. 5, б). Полученные отличия объясняются высокой скоростью гидролиза по следу α -частиц, где стабилизируются радикалы с высокими локальными концентрациями. Сравнение зависимости скорости травления от дозы показывает, что в треке α -частиц локально поглощенная доза может превышать 100 Мрад.

Рис. 6. Изменение скорости травления облученного поликарбоната (доза 30 Мрад; γ -излучение Co^{60}) (1) и необлученного (2) и отношение скоростей (3) с увеличением концентрации КОН в смешанном растворе с этиловым спиртом (1:1)



Представлялось важным исследовать влияние температуры и концентрации гидроокиси калия, а также добавок этилового спирта на скорость травления ПК и на соотношение скоростей облученного и необлученного полимера. Как видно из таблицы, повышение температуры и концентрации щелочи увеличивает скорость травления ПК и соотношение этого параметра.

Влияние температуры и концентрации щелочи на скорость травления ПК

$T, ^\circ\text{C}$	Концентрация КОН в растворе, н.	$v, \text{мг/см}^2\cdot\text{час}$	Доза, Мрад	$\frac{v_{обл}}{v_{необр}}$
65	6	0,46	0	1,11
65	6	0,51	50	
85	6	0,55	0	1,24
85	6	0,68	50	
95	6	1,01	0	1,45
95	6	1,46	50	
85	3	0,12	0	1,17
85	3	0,15	50	
85	8	0,84	0	1,34
85	8	1,13	50	

На основании зависимости скорости травления от температуры были рассчитаны эффективные энергии активации, которые оказались равными соответственно 14,8 и 11,8 ккал/моль для γ -облученного и необлученного полимера, что отражает более быстрый рост скорости травления от температуры для облученного полимера.

Опыты показали, что добавки этилового спирта к раствору KOH существенно увеличивают скорость травления ПК. В качестве примера на рис. 6 показана зависимость скорости травления от концентрации щелочи с добавкой этилового спирта при соотношении 1:1. Из этого же рисунка видно, что отношение скоростей травления достигает максимального значения в области 2–3 н. раствора KOH и при дальнейшем увеличении концентрации практически не изменяется.

Полученные в настоящей работе данные показывают, что с ростом ЛПЭ-излучения радиационная стойкость ПК увеличивается, так как радиационные выходы деструкции и стабилизированных радикалов уменьшаются. Однако химическая стойкость ПК в агрессивных средах существенно уменьшается с ростом ЛПЭ-излучения. Результаты работы могут быть использованы при определении оптимальных условий химической обработки трековых детекторов заряженных частиц на основе ПК.

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

Поступила в редакцию
24 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», 1967, стр. 228.
2. О. В. Смирнова, С. Б. Ерофеева, Поликарбонаты, «Химия», 1975, стр. 287.
3. Л. Н. Магазинова, В. Н. Кестельман, М. С. Акугин, А. М. Карапатницкий, Поликарбонат в машиностроении, «Машиностроение», 1971, стр. 274.
4. Proceeding of the 8th International Conference on Nuclear Photography and State-Track Detectors, Bucharest, v. 1, 1972, p. 628.
5. Nucleopore, Specification and Physical Properties. Form SPP 10M5/73, Nucleopore Corporation, Pleasanton, Calif.
6. R. L. Fleischer, P. B. Price, Пат. США 3677844, 1972; РЖХим, 1974, ЗС665П.
7. Б. К. Пасальский, В. А. Вонсяцкий, Я. И. Лаврентович, А. М. Кабакчи, Высокомолек. соед., A16, 2762, 1974.
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, стр. 335.
10. Hama Yoshimasa, Chinohara Kenichi, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3, 651, 1970.
11. A. R. Lyons, M. C. R. Symons, J. K. Yonelie, J. Chem. Soc. Faraday II, 68, 495, 1972.
12. H. G. Paretzke, T. A. Gruhn, E. V. Benton, Nucl. Instr. Meth., 107, 597, 1973.