

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛИВИНИЛФТОРИДЕ

*Пасальский Б. К., Сачук Д. А., Гайченко Л. Н.,
Лаврентович Я. И.*

Исследования радиационно-химических эффектов в поливинилфториде (ПВФ), облученном различными видами ионизирующего излучения, могут представлять интерес в связи с определением радиационной стойкости материалов на основе этого полимера, эксплуатируемых в полях источников излучения, а также в связи с установлением оптимальных условий радиационной модификации свойств ПВФ. Имеющиеся литературные данные, например [1–3], посвящены изучению радиационных эффектов в основном при действии на ПВФ γ -излучения Co^{60} . Практически отсутствуют сведения о радиационно-химических превращениях ПВФ, подвергнутого действию тяжелых заряженных частиц. Вместе с тем такие исследования важны для понимания некоторых первичных радиационных эффектов.

В настоящей работе исследовали химическую природу, кинетику образования парамагнитных центров (ПМЦ), процессы спшивания макромолекул и образования различных типов двойных связей в ПВФ, облученном ионизирующими излучениями с различной линейной передачей энергии (ЛПЭ).

Исследовали ПВФ ($M_v = 30 \cdot 10^3$; $d = 1,4 \text{ г}/\text{см}^3$) в виде пленок толщиной от 50 до 300 $\mu\text{м}$. Пленки облучали γ -лучами Co^{60} и α -частицами (22 МэВ), ускоренными на циклотроне, в вакууме при температуре кипения азота и при комнатной температуре. Использование указанных видов излучения позволило изменять ЛПЭ $_{\infty}$ от 0,2 до 40 кэв/ $\mu\text{м}$. Методики облучения и определения поглощенной энергии при действии различных видов ионизирующего излучения были описаны ранее [4].

Спектры ЭПР облученных образцов регистрировали на радиоспектрометре РЭ 1301 при 77° К. В качестве внутреннего стандарта использовали монокристаллы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ известной массы.

Спектры поглощения пленок из ПВФ в видимой, УФ- и ИК-областях до и после их облучения записывали на спектрометрах Specord и UR-20.

Сшивание макромолекул ПВФ исследовали путем определения количества гель-фракции в облученных образцах, которые выдерживали в кипящем диметилформамиде до постоянной массы.

В γ -облученном ПВФ при 77° К стабилизируются ПМЦ, форма общего спектра ЭПР которых приведена на рис. 1, а. Согласно работе [1], такой спектр ЭПР представляет собой наложение сигналов от стабилизованных электронов, радикалов типа $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CH}_2\sim$ и полиеновых радикалов. Форма спектра ЭПР ПМЦ, стабилизованных в α -облученном ПВФ при 77° К, приведена на рис. 1, б. Видно, что спектр ЭПР существенно отличается от спектра для γ -облученного полимера. Так, в спектре ЭПР α -облученного ПВФ отсутствуют компоненты с ярко выраженной сверхтонкой структурой, а сам спектр представляет собой синглет шириной порядка 25 э. Согласно работе [1], такой спектр характерен для полиеновых радикалов.

Исследования кинетики образования ПМЦ показали, что их средняя концентрация увеличивается пропорционально поглощенной дозе в интервале 10–100 Мрад. Рассчитанный радиационный выход ПМЦ оказался равным 2,3 и 0,4 соответственно для γ - и α -облученного ПВФ. Такое низкое значение радиационного выхода ПМЦ в α -облученном ПВФ может быть связано с гибеллю в треках или околослекровом пространстве радикалов типа $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CH}_2\sim$, спектр ЭПР которых представляет собой широкую линию поглощения с выраженной сверхтонкой структурой. Известно, что α -частицы, обладая высокими значениями ЛПЭ, образуют треки в

виде цилиндрических колонок, в которых создаются повышенные концентрации первичных химически активных частиц. Поэтому, возможно, большая часть радикалов типа $\sim\text{CH}_2-\text{CF}-\text{CH}_2\sim$ взаимодействует друг с другом в треках или околослекровом пространстве с образованием сшивок между макромолекулами. Этому может способствовать также более высокая температура в треках α -частиц по сравнению с окружающим пространством.

Приведенные соображения подтверждаются результатами, полученными при изучении термической устойчивости ПМЦ. На рис. 2 приведены

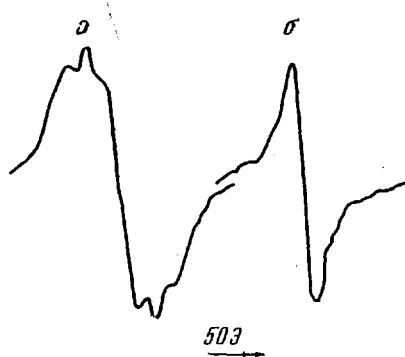


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЭПР ПВФ, облученного γ -лучами Co^{60} (а) дозой 40 Мрад и α -частицами (б) дозой 43 Мрад при 77° К

Рис. 2. Изменение относительной концентрации ПМЦ от температуры отжига ПВФ, облученного γ -лучами Co^{60} (1) и α -частицами (2)

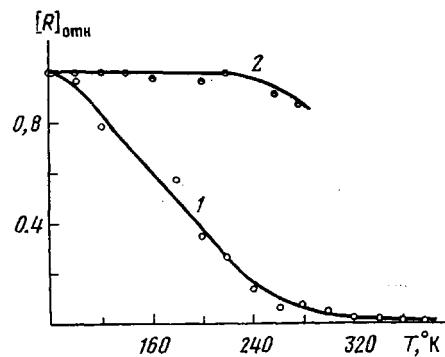


Рис. 2

кривые размораживания образцов ПВФ, облученных γ -лучами и α -частицами при 77° К. Для построения этих кривых облученные образцы выдерживали при заданной постоянной температуре в течение 10 мин. Затем записывали спектры ЭПР при 77° К. На рис. 2 виден различный характер кривых размораживания ПМЦ для γ - и α -облученных ПВФ. Так, концентрация ПМЦ в α -облученном ПВФ практически не изменяется до 230° К. Однако в γ -облученном ПВФ наблюдается гибель радикалов с заметной скоростью уже при температуре около 100° К. При этом наряду с уменьшением концентрации ПМЦ происходит изменение формы спектра ЭПР. С ростом температуры отжига уменьшается общая ширина спектра примерно на 130 – 150 э, а также уменьшается интенсивность компонент сверхтонкой структуры. При этом спектр ЭПР γ -облученного ПВФ становится таким же, как спектр ЭПР α -облученного полимера. В α -облученном ПВФ гибель ПМЦ происходит при температурах выше 240° К.

Представлялось интересным изучить особенности образования ПМЦ в ПВФ, облученном при комнатной температуре. В этом случае как при γ -, так и при α -облучении регистрируемый спектр ЭПР представляет собой синглет шириной ~ 25 э, который, согласно [1, 2], принадлежит полиеноным радикалам. Характер накопления этих типов радикалов показан на рис. 3. Видно, что в случае γ -облучения при дозе 80 Мрад достигается стационарное значение концентрации полиеноевых радикалов. Однако в случае действия α -частиц такое состояние достигается уже при 15 Мрад. Рассчитанный по начальным участкам кривых накопления радиационный выход полиеноевых радикалов составляет соответственно 0,7 и 0,05 для γ - и α -облученных ПВФ.

Исследование спектров поглощения в УФ- и видимой области показало, что в облученном ПВФ возникает серия полос в области от 200 до 500 нм, интенсивность которых увеличивается пропорционально поглощенной дозе (рис. 4). Согласно данным работ [1, 5], эта серия полос обусловлена обра-

зованием полиеновых связей с числом сопряжения, равным от 2 до 8. Оказалось, что α -частицы менее эффективны в процессе образования полиеновых связей, чем γ -излучение Co^{60} . Эти данные находятся в согласии с результатами исследования кинетики образования полиеновых радикалов. Интересно отметить, что в некоторых случаях [5] пленки из ПВФ используют в качестве химического дозиметра, определяя дозу по оптической плотности полос поглощения. Проведенные в настоящей работе опыты показали, что пленки из ПВФ не могут широко использоваться в химической

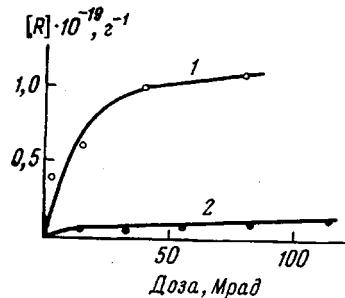


Рис. 3

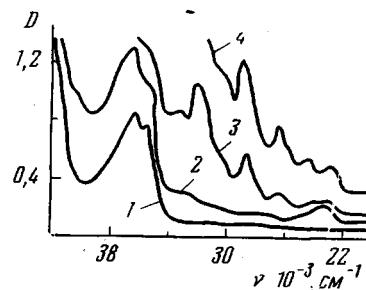


Рис. 4

Рис. 3. Изменение концентрации ПМЦ от поглощенной дозы в ПВФ, облученном при комнатной температуре γ -лучами Co^{60} (1) и α -частицами (2)

Рис. 4. Спектры поглощения в видимой и УФ-области пленок из ПВФ до облучения (1) и после облучения γ -лучами Co^{60} , дозой 20 (3) и дозой 40 Мрад (4) и α -частицами дозой 43 Мрад (2)

Рис. 5. Изменение содержания гель-фракции от поглощенной дозы в ПВФ, облученном γ -лучами Co^{60} (1) и α -частицами (2)

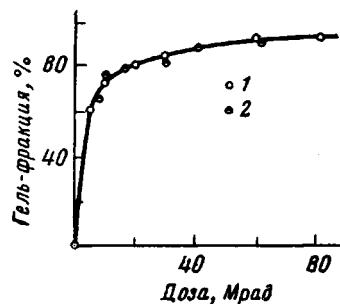


Рис. 5

дозиметрии. Это связано с тем, что обнаруживается существенная зависимость изменения оптической плотности полос с ростом ЛПЭ воздействующего излучения. Кроме этого, проявляется значительный постэффект. Так, оптическая плотность полосы при 315 нм при хранении облученных пленок на воздухе при комнатной температуре в течение шести суток уменьшилась более, чем на 50 %. Постэффект может быть обусловлен окислением сопряженных связей кислородом воздуха.

Измерения ИК-спектров до и после облучения пленок из ПВФ показали, что наиболее существенные изменения наблюдаются в области 1700–1800 см⁻¹. Поглощение в этой области спектра, по данным работы [2], связано с образованием двойных связей $\sim\text{CH=CF}\sim$. Было обнаружено, что скорость образования двойных связей выше при γ -, чем при α -облучении.

Макромолекулы ПВФ при облучении эффективно сшивается. Так, уже при дозе 10 Мрад содержание гель-фракции в облученных образцах превышает 70 %. Показано, что скорость сшивания ПВФ практически не зависит от изменений ЛПЭ воздействующего излучения (рис. 5). Рассчитанный радиационный выход процесса сшивания оказался равным 3,2, а отношение вероятности деструкции к вероятности сшивания равно 0,35. Специально поставленные опыты показали, что и в том случае, когда ПВФ облучали 77° К, а затем размораживали до комнатной температуры, зави-

симость содержания гель-фракции от дозы аналогична приведенной на рис. 5.

Таким образом, проведенные исследования показали, что изменение ЛПЭ излучения влияет на радиационные выходы стабилизированных ПМЦ и двойных связей в облученном ПВФ, однако практически не оказывает влияния на скорость сшивания макромолекул полимера. Выход ПМЦ уменьшается с ростом линейной передачи энергии излучения за счет рекомбинации радикалов в треках, которой способствует более высокая концентрация этих частиц и более высокая температура в треках по сравнению с окружающим объемом. Полученные данные подтвердили высказанное ранее мнение [1] о том, что при облучении ПВФ образуются в основном радикалы вида $\sim\text{CH}_2-\text{CF}-\text{CH}_2\sim$. Ввиду того, что α -частицы создают цилиндрические треки и при этом поражается меньшее количество макромолекул полимера, чем при облучении γ -лучами Co^{60} , эффективность образования двойных и сопряженных связей, а также полиеновых радикалов уменьшается с ростом линейной передачи энергии излучения. В ПВФ при размораживании, вероятно, происходит миграция радикального центра, так как скорость сшивания макромолекул не изменяется с увеличением ЛПЭ. Можно полагать, что радиационная стойкость ПВФ не будет существенно изменяться с ростом ЛПЭ воздействующего излучения, так как этот полимер одинаково сшивается как при действии γ -излучения Co^{60} , так и при действии тяжелых заряженных частиц. Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных условий радиационной модификации свойств ПВФ.

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

Поступила в редакцию
30 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Бобылева, С. М. Берлянт, Э. Р. Клинишпонт, Высокомолек. соёд., A17, 989, 1975.
2. N. J. Holbert, B. E. Wagner, E. H. Poingexter, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 825, 1975.
3. Е. Л. Гальперин, Высокомолек. соед., A16, 1265, 1974.
4. Я. И. Лаврентович, А. Б. Зверев, А. А. Великовский, А. М. Кабакчи. Химия высоких энергий, 3, 147, 1969.
5. W. C. Windley, T. S. Elleman, J. Nucl. Energy, 21, 803, 1967.

УДК 541.64:532.77:536.7

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Вишневков С. А., Тагер А. А.

Недавно было показано, что гидродинамическое поле оказывает влияние на фазовое равновесие бинарных систем полимер — растворитель [1—4]. При этом верхняя критическая температура растворения повышается, а нижняя — понижается, т. е. взаимная смешиваемость компонентов ухудшается. Это явление было объяснено разворачиванием макромолекул и их ориентацией в направлении потока, что должно приводить к увеличению степени ассоциации [5].

С другой стороны, в работе [6] было показано, что наложение внешнего механического поля приводит к понижению верхней критической температуры растворения трехкомпонентной системы ПС — этилцеллюлоза — бензол. Авторы работы [6] объяснили это разрушением капель сосуществующих фаз механическим полем.