

УДК 541(15+64)

© 1991 г. Б. К. Пасальский, Д. А. Сачук, Л. Н. Гребинская,
Я. И. Лаврентович

**ДЕЙСТВИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО
ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕН
И ПОЛИВИНИЛХЛОРИД**

Изучено действие гамма-излучения ^{60}Co и альфа-частиц с энергией 22 МэВ на политрифтормолорэтилен и поливинилхлорид при температуре кипения азота. Показано, что при облучении полимеров стабилизируется несколько парамагнитных центров, химическая природа которых не зависит от вида воздействующего излучения. С ростом линейной передачи энергии излучения уменьшается радиационный выход парамагнитных центров, который составляет для политрифтормолорэтилена 0,3 и 0,2, а для ПВХ 2,0 и 1,3 1/100 эВ соответственно при действии гамма-излучения ^{60}Co и альфа-частиц. Определены интервалы температур, при которых происходит интенсивная гибель парамагнитных центров. Скорость деструкции политрифтормолорэтилена и скорость спшивания ПВХ не зависят от изменений линейной передачи энергии излучения. Результаты исследований могут использоваться для прогнозирования радиационной стойкости полимеров и определения оптимальных условий модификации их свойств при помощи различных видов излучения.

Исследования радиационно-химических превращений полимеров, в состав макромолекул которых входят атомы фтора и хлора, представляют определенный интерес в связи с прогнозированием их радиационной стойкости к действию излучений с различной линейной передачей энергии (ЛПЭ), а также в связи с выяснением оптимальных условий радиационно-химического модифицирования их свойств. Типичными представителями галоидсодержащих полимеров являются политрифтормолорэтилен (ПТФХЭ) и ПВХ. Анализ литературных данных [1–6] показал, что при исследовании радиолиза этих полимеров использовались в основном гамма-излучение ^{60}Co или ускоренные электроны, одинаковым образом воздействующие на облучаемую среду. Практически отсутствуют сведения о действии на упомянутые выше полимеры тяжелых заряженных частиц с высокими значениями ЛПЭ.

Цель настоящей работы – изучение химической природы, кинетики образования и термической устойчивости парамагнитных центров (ПМЦ), возникающих при облучении ПТФХЭ и ПВХ излучениями с различной ЛПЭ, а также выяснение особенностей деструкции и спшивания макромолекул полимеров.

В качестве объектов исследования использовали ПТФХЭ ($M_n=5,8\cdot10^4$, $d=2,12 \text{ г}/\text{см}^3$) и жесткий ПВХ ($M_n=3,9\cdot10^4$, $d=1,70 \text{ г}/\text{см}^3$), не содержащие стабилизаторов и пластификаторов, в виде пленок толщиной 100 и 160 мкм. Пленки облучали в вакууме порядка 10^{-2} – 10^{-3} Па и при температуре кипения азота гамма-излучением ^{60}Co и альфа-частицами с энергией 22 МэВ, ускоренными на циклотроне. При этом ЛПЭ излучения изменяли от 0,2 до 60 кэВ/мкм. Методики облучения и определения поглощенной дозы приведены в работах [7, 8]. Запись спектров ЭПР проводили на радиоспектрометре РЭ-1301. В качестве стандарта использовали моноокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ известного веса. При исследовании термической устойчивости радикалов использовали криостат, с помощью которого изменяли температуру в интервале 100–373 К и поддерживали ее постоянной с погрешностью в 1 К в течение 10 мин. Спектры ЭПР записывали при температуре кипения азота. Процессы деструкции и спшивания макромолекул полимеров характеризовали путем установления зависимости изменения молекулярной массы от поглощенной дозы различ-

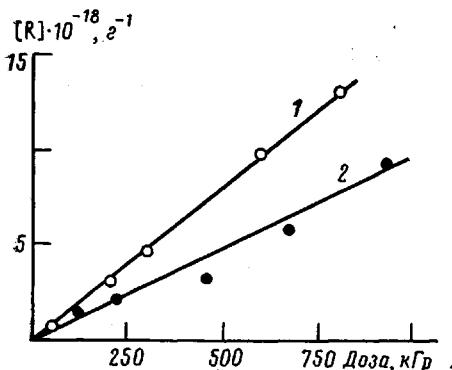


Рис. 1. Изменение концентрации ПМЦ от поглощенной дозы в ПТФХЭ, облученном при температуре кипения азота гамма-излучением ^{60}Co (1) и альфа-частицами (2)

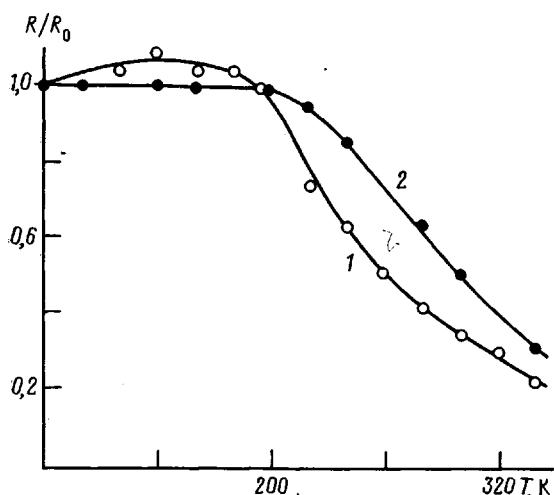


Рис. 2. Изменение относительной концентрации ПМЦ от температуры отжига ПТФХЭ, облученного гамма-излучением ^{60}Co (1) и альфа-частицами (2)

ных видов излучения. В случае облучения ПТФХЭ молекулярную массу определяли вискозиметрическим методом. При этом полимер растворяли в *o*-хлорбензотрифториде, а вязкость растворов измеряли при 410 К. Для расчета молекулярной массы использовали значения коэффициентов $K=1,71 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha=0,77$, согласно работе [3]. На основании данных об изменении молекулярной массы при облучении полимера рассчитывали радиационный выход деструкции макромолекул по формуле, приведенной в работе [3], учитывая, что при $\alpha=0,77 M_n=0,53 M_w$.

В случае облучения ПВХ определяли количество гель-фракции путем экстракции растворимой части полимера кипящим циклогексаноном или хлорбензолом.

Погрешность определения радиационного выхода ПМЦ в полимерах составляла 30%, а радиационного выхода сплавления или деструкции – 20%.

Политрифторметилен. Облучение ПТФХЭ гамма-излучением и альфа-частицами при температуре кипения азота приводит к образованию и стабилизации ПМЦ, спектры ЭПР которых представляют широкую линию поглощения $(28-32) \cdot 10^3 \text{ А/м}$. Согласно литературным данным [5, 6, 9, 10], такая широкая линия поглощения обусловлена образованием в облученном ПТФХЭ фторалкильных и полиеновых радикалов и стабилизацией тепловых электронов.

Зависимость средней концентрации ПМЦ, стабилизованных в ПТФХЭ, от поглощенной дозы представлено на рис. 1. Радиационный выход ПМЦ составляет 0,3 при гамма-облучении и 0,2 1/100 эВ при альфа-облучении. Более низкий выход ПМЦ при облучении альфа-частицами обусловлен, вероятно, частичной гибелью некоторых из них в треках.

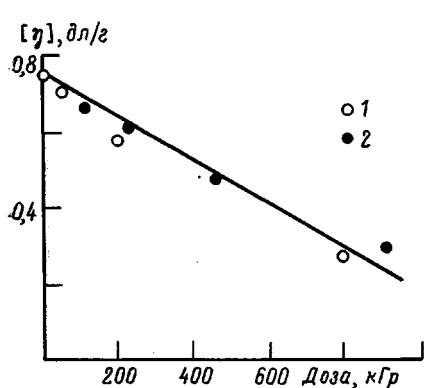


Рис. 3. Изменение характеристической вязкости растворов ПТФЭ от дозы при облучении гамма-излучением ^{60}Co (1) и альфа-частицами (2)

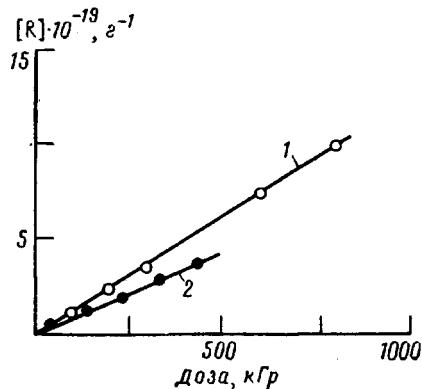


Рис. 4. Изменение концентрации ПМЦ от поглощенной дозы в ПВХ, облученном при температуре кипения азота гамма-излучением ^{60}Co (1) и альфа-частицами (2)

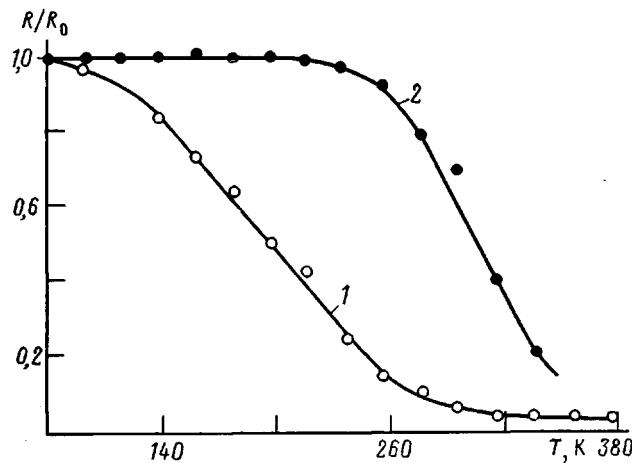


Рис. 5. Изменение относительной концентрации ПМЦ от температуры отжига ПВХ, облученного гамма-излучением ^{60}Co (1) и альфа-частицами (2)

При нагревании ПТФЭ, облученного излучениями с различной ЛПЭ, происходит изменение концентрации ПМЦ, как это показано на рис. 2. В альфа-облученном полимере концентрация ПМЦ не изменяется при повышении температуры вплоть до 200 К, тогда как в гамма-облученном в этом температурном интервале наблюдается незначительное увеличение концентрации ПМЦ. По-видимому, рост температуры приводит к освобождению захваченных электронов и к рекомбинации ионов с образованием возбужденных молекул, которые могут распадаться с образованием радикалов. Наряду с уменьшением концентрации ПМЦ при повышении температуры наблюдается также изменение СТС спектров ЭПР. При температурах выше комнатной регистрируется синглет шириной $(16-20) \cdot 10^2$ А/м, который принадлежит полиеновым радикалам.

Проведенные исследования показали, что макромолекулы ПТФЭ при облучении преимущественно деструктируют. На рис. 3 приведена зависимость изменения характеристической вязкости растворов полимера с ростом поглощенной дозы. Видно, что в интервале доз от 50 до 800 кГр наблюдается линейная зависимость и различные виды излучения одинаково эффективны в процессе деструкции. Рассчитанный радиационный выход деструкции оказался равным $0,7 \text{ J}/100 \text{ eV}$.

Поливинилхлорид. В облученном ПВХ регистрируются спектры ЭПР, представляющие собой широкую линию поглощения. Согласно работе [11],

такой спектр может быть обусловлен стабилизацией радикалов, образующихся при отрыве атомов водорода или хлора от основной углеводородной цепи. Средняя концентрация ПМЦ в ПВХ увеличивается пропорционально с ростом поглощенной дозы в интервале 50–800 кГр, как это показано на рис. 4. Суммарный радиационный выход ПМЦ составляет 2,0 при облучении ПВХ гамма-излучением ^{60}Co и 1,3 1/100 эВ – при облучении альфа-частицами. Можно полагать, что некоторые ПМЦ отжигаются непосредственно в треках альфа-частиц или околоскелетовом пространстве. Подтверждением этому служат также данные, полученные при исследовании кинетики термической гибели ПМЦ в ПВХ. Типичные кривые размораживания приведены на рис. 5. Видно, что с повышением температуры отжига в ПВХ, облученном альфа-частицами, концентрация ПМЦ не изменяется вплоть до 240 К. При этой температуре концентрация ПМЦ в ПВХ, облученном гамма-излучением ^{60}Co , уменьшается более чем в 2 раза. Причем наряду с уменьшением концентрации ПМЦ наблюдается изменение формы спектра ЭПР. При 240 К спектр ЭПР гамма-облученного полимера совпадает с таковым для альфа-облученного. Спектр ЭПР, зарегистрированный после размораживания облученного ПВХ при комнатной температуре и выше, представляет собой синглет шириной (16–20) · 10² А/м, который может быть обусловлен образованием полиеновых радикалов.

Проведенные исследования процесса сшивания ПВХ показали, что гель-фракция регистрируется при дозах выше 400 кГр. При этом излучения с различной ЛПЭ сшивают макромолекулы ПВХ с одинаковой эффективностью. Полученная зависимость увеличения количества гель-фракции от поглощенной дозы аналогична зависимости, приведенной ранее [12]. Радиационный выход сшивания оказался равным 0,9 1/100 эВ.

Таким образом, изменение ЛПЭ излучения практически не влияет на химическую природу ПМЦ, стабилизованных в облученных полимерах. Некоторое снижение суммарного радиационного выхода радикалов с ростом ЛПЭ может быть обусловлено гибелю некоторых из них в треках тяжелых частиц за счет локального разогрева. По-видимому, не все радикалы в облученных полимерах участвуют в образовании межмолекулярных сшивок или деструкции цепей. Полученные данные о независимости радиационных выходов деструкции и сшивания свидетельствуют о том, что радиационная стойкость ПТФХЭ и ПВХ не будет существенно изменяться с ростом ЛПЭ излучения. Результаты исследований могут использоваться для выбора оптимальных условий радиационного модифицирования свойств полимеров с целью получения радиационных электретов и полупроницаемых мембран на основе этих полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садовская Г. К., Соловьотова Н. А., Васильев Л. А., Каргин В. А. // Радиационная химия полимеров. М., 1966. С. 249.
2. Карпов В. Л. // Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. М., 1955. С. 3.
3. Книжник Е. И., Нечипорук Д. Я., Лаврентович Я. И. // Укр. хим. журн. 1975. Т. 41. № 2. С. 211.
4. Праведников А. Н., Котов Б. В. // Proc. 2nd Tihany Symposium of Radiation Chemistry. Budapest. 1966. Р. 775.
5. Егоров З. С., Малинский Ю. М., Карпов В. Л., Калмансон А. Э., Блюменфельд Л. А. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 6. С. 891.
6. Burne J., Costikyan T. W., Hanford C. B., Johnson D. J., Mann W. L. // Industr. and Engng Chem. 1953. V. 45. № 11. Р. 2549.
7. Лаврентович Я. И., Зверев А. Б., Великовский А. А., Кабакчи А. М. // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 2. С. 147.
8. Пасальский Б. К., Вонсяцкий В. А., Лаврентович Я. И., Кабакчи А. М. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2762.
9. Tamura N. J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 3. S. 479.
10. Муромцев В. И., Асатуров Р. Н., Брук М. А., Абкин А. Д. // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 3. С. 256.

11. *Torikai Ayoko, Takahashi Yukiko, Kuri Zen-ichiro* // J. Polymer Sci. 1977. V. 15. № 4. P. 1519.
12. *Лаврентович Я. И., Зверев А. Е., Коваленко Л. М., Кабакчи А. М.* // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 5. С. 373.

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

Поступила в редакцию
17.05.90

B. K. Pasal'skii, D. A. Sachuk, L. N. Grebinskaya,
Ya. I. Lavrentovich

ACTION OF VARIOUS TYPES OF IONIZING IRRADIATION
ON POLYTRIFLUOROCHLORETHYLENE AND POLYVINYLC
CHLORIDE

S u m m a r y

Action of ^{60}Co γ -irradiation and α -particles having the 22 MeV energy on PTFCE and PVC at the nitrogen boiling temperature has been studied. Irradiation of polymers is shown to result in the stabilization of several paramagnetic centres of the chemical nature independent on the type of irradiation. An increase of the linear energy transfer is accompanied by decrease of the radiation yield of paramagnetic centres being equal to 0.3 and 0.2 eV for PTFCE and 2.0 and 1.3 1/100 eV for PVC under the action of ^{60}Co γ -irradiation and α -particles correspondently. The temperature ranges of intensive disappearance of paramagnetic centres have been determined. The rate of degradation of PTFCE and of crosslinking of PVC are shown not to depend on the change of the linear transfer of irradiation energy. The results of these studies can be used to predict the radiational resistance of polymers and to determine the optimal conditions of modification of their properties using various types of irradiation.