

УДК 541(64+15)

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДОВ НА РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ

© 1999 г. В. Н. Дорошенко

Институт химии поверхности Национальной Академии наук Украины  
252039 Киев, пр. Науки, 31

Поступила в редакцию 18.06.98 г.  
Принята в печать 27.07.98 г.

Установлено, что при  $\gamma$ -облучении ПЭТФ дозами 0.01–1.5 МГр в вакууме добавление 0.2–0.3 мас. % аэросила, двуокиси титана и каолина сенсибилизируют образование межмолекулярных связей при дозах менее 0.1 МГр. Методом ИК-спектроскопии показано, что радиолиз наполненных композиций ПЭТФ на воздухе сопровождается деструкцией, окислением и изменением содержания кристаллической фазы полимера.

В последние годы интенсивно развиваются эффективные технологии модификации промышленных полимеров. На примере ПЭ и ПП установлено [1], что при комплексном действии неорганических наполнителей и ионизирующих излучений возможны экстремальные изменения надмолекулярной структуры, содержания продуктов радиолиза (радикалов, межмолекулярных связей, продуктов окисления) и физико-химических свойств полиолефинов в зависимости от содержания добавки и условий облучения.

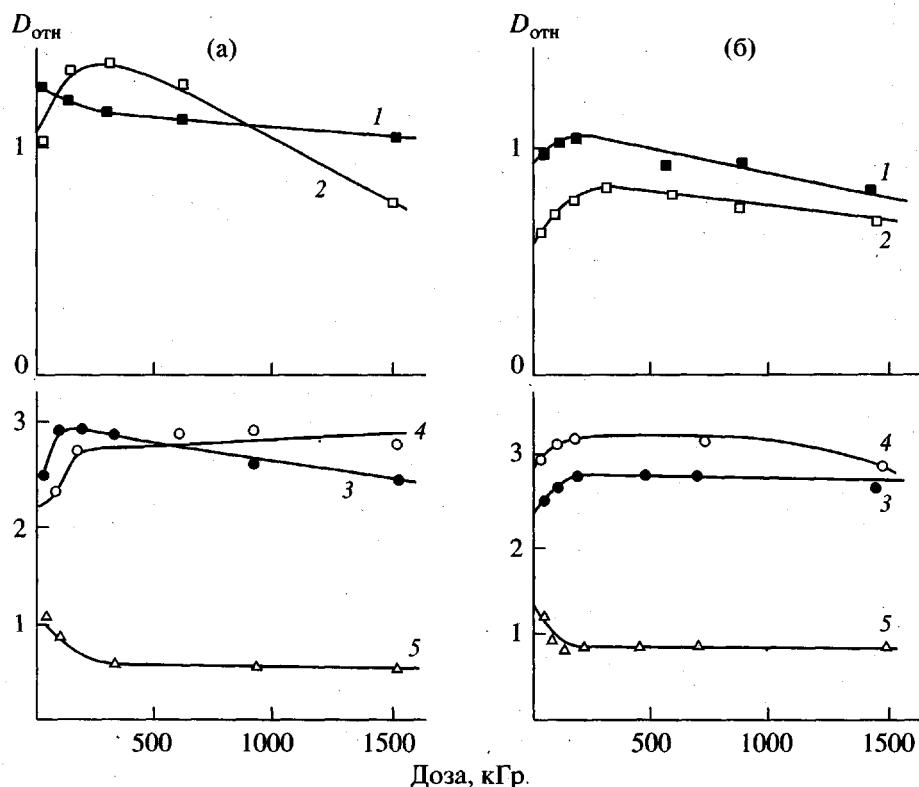
Одним из широко используемых полимерных материалов в различных областях приборостроения является ПЭТФ. В элементарном звене макромолекулы ПЭТФ можно выделить три функциональные группы, по-разному ведущие себя при воздействии ионизирующих излучений: 1) ароматическая группа, обуславливающая защитное действие в радиационно-химических превращениях; 2) сложноэфирная группа, обычно расщепляющаяся при облучении; 3) метиленовые группы, сшивающиеся при облучении [2]. Согласно строению полимера, реакции, происходящие в ПЭТФ при воздействии ионизирующих излучений, сложны, и направленность их зависит от условий облучения и поглощенных доз [2–11]. Так, в соответствии с работой [6] ПЭТФ преимущественно деструктирует при облучении до доз порядка 5 МГр, а при дозах 10 МГр наблюдается сшивание полимера. В работе [4], напротив, обнаружено, что ПЭТФ в основном сшивается при низких

дозах (80–100 кГр), а при больших дозах – деструктирует.

Цель настоящей работы – выяснение факторов, определяющих образование межмолекулярных связей при облучении ПЭТФ, содержащего малые количества добавок (0.2–0.3 мас. %) неорганических окислов, ускоренными электронами и  $\gamma$ -излучением  $^{60}\text{Co}$ .

В работе использовали ПЭТФ ( $M = 2.9 \times 10^4$ ,  $d = 1.38 \text{ г}/\text{см}^3$ ) промышленного производства в виде двусоオリентированных пленок толщиной  $25 \pm 1 \text{ мкм}$ . Добавки каолина (0.23 мас. %), аэросила (0.30 мас. %) и оксида титана (0.20 мас. %) вводили в расплав полимера в условиях промышленного изготовления. Облучение образцов проводили ускоренными электронами при мощности дозы 10 кГр/с,  $\gamma$ -излучением  $^{60}\text{Co}$  в вакууме при мощности дозы 50 Гр/с. Облученные пленки исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрометре UR-20. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения  $750 \text{ см}^{-1}$ . Образование межмолекулярных сшивок оценивали по растворимости облученных образцов в кипящем бензиловом спирте.

Анализ показал, что наполнители практически не влияют на положение основных характеристических полос поглощения функциональных групп полимера за исключением области  $700$ – $400 \text{ см}^{-1}$ , где сосредоточены сложноэфирные полосы поглощения [12]. Не обнаружены изменения в ИК-спектрах при облучении в вакууме ПЭТФ и



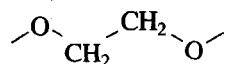
**Рис. 1.** Зависимость относительной оптической плотности полос поглощения в ИК-спектрах при 897 (1), 973 (2), 1770 (3), 1720 (4) и 3560  $\text{cm}^{-1}$  (5) от поглощенной дозы при облучении ускоренными электронами на воздухе для композиций ПЭТФ +  $\text{TiO}_2$  (а), ПЭТФ +  $\text{SiO}_2$  (1–5) и ПЭТФ + каолин (3–5) (б).

наполненных композиций дозами до 0.2 МГр  $\gamma$ -излучением  $^{60}\text{Co}$ . При облучении образцов в вакууме дозами выше 0.2 МГр изменялась интенсивность структурно-чувствительных полос поглощения, отвечающих за содержание в полимере аморфных и кристаллических участков.

При облучении чистого ПЭТФ и ПЭТФ с дисперсными добавками  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и каолина на воздухе обнаружено изменение интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах, отвечающих метиленовым группам –  $\text{CH}_2-$  (850, 875, 900, 975, 1345  $\text{cm}^{-1}$ ), сложноэфирным группам (440, 507, 1100, 1130, 1240, 1280  $\text{cm}^{-1}$ ), а также карбоксильным (1770  $\text{cm}^{-1}$ ), карбонильным (1720  $\text{cm}^{-1}$ ) и гидроксильным (3560  $\text{cm}^{-1}$ ) группам [12]. Сравнение полученных результатов для различных образцов ПЭТФ показало, что наблюдаемые изменения в ИК-спектрах полимера зависят от поглощенной дозы и природы вводимого наполнителя (рис. 1). Наряду с радиолизом метиленовых и сложноэфирных групп с ростом содержания карбонильных и карбоксильных групп при облучении на воздухе уменьшается содержание концевых гидроксильных групп. Следует отметить, что наибольшее изменение оптической плотности

полос поглощения в ИК-спектрах ПЭТФ наблюдалось при дозах 10–100 кГр. Такие результаты в указанном интервале доз могут быть объяснены интенсивным отрывом водорода от метиленовых групп с образованием радикалов, способных вступать в реакции межмолекулярного сшивания и окисления. Это не противоречит сравнению результатов облучения чистого ПЭТФ и ПЭТФ с добавками в вакууме и на воздухе. Так как при облучении на воздухе радиолиз ПЭТФ происходит в присутствии кислорода, содержание кислородсодержащих групп увеличивается при низких дозах. Применение поглощенных доз свыше 100 кГр вызывает дальнейшие превращения этих групп.

При облучении чистого и наполненного ПЭТФ в ИК-спектрах установлено изменение интенсивности полос поглощения, связанных с содержанием аморфных и кристаллических областей в полимере. Кристаллизации ПЭТФ определяется по поворотной изомерии фрагмента молекулы



Растворимость в бензиловом спирте чистого ПЭТФ и ПЭТФ с добавками после облучения

Образец	Растворимость* после $\gamma$ -облучения в вакууме различными дозами (кГр)						
	10	50	80	150	300	600	900
ПЭТФ	рб	рб	рб	рб	рд	рд	рд
ПЭТФ + TiO <sub>2</sub>	г	г	г	рб	рд	рд	рд
ПЭТФ + SiO <sub>2</sub>	н	г	г	рб	рд	рд	рд
ПЭТФ + каолин	н	г	г	рб	рд	рд	рд

Примечание. При облучении электронами с  $E = 0.3$  МэВ на воздухе растворение происходит при температуре кипения.

\* г – гелеобразование, н – набухание пленки, рб – растворяется быстро, рд – растворяется долго (за 2.5–4 ч).

и переходом *гош*-формы в *транс*-форму. Для *транс*-формы характерно наличие в спектре полос 1470, 1340, 975, 850 см<sup>-1</sup>, для *гош*-формы – полос 1455, 1370, 1100, 896 см<sup>-1</sup> [10]. В проведенных экспериментах наблюдали экстремальные изменения ряда перечисленных полос, связанных с кристаллической и аморфной фазами полимера (рис. 1).

Следует отметить, что добавки неорганических окислов в области высоких поглощенных доз вызывают аморфизацию полимерной основы.

Активное влияние наполнителей на радиационно-химические реакции и изменения структуры полимерной основы проявляется при рассмотрении растворимости облученных композиций в бензиловом спирте при длительном кипячении (таблица). После облучения на воздухе дозами 0.01–1.5 МГр пленок чистого ПЭТФ и ПЭТФ с добавками они хорошо растворяются в бензиловом спирте в начале кипячения. Поэтому можно заключить, что межмолекулярные сшивки в данном случае не образуются. Как видно из таблицы, растворимость ПЭТФ понижается при облучении в вакууме  $\gamma$ -излучением <sup>60</sup>Со. Сравнение растворимости облученных композиций по отношению к ненаполненному ПЭТФ показало, что в области поглощенных доз 10–100 кГр образуется гель-фракция. В указанном интервале доз добавка двуокиси титана приводит к образованию 60–80% геля, а аэросила и каолина – 20–40% геля.

При переходе к большим дозам (более 150 кГр) радиолиз поверхности добавок и нарушение адсорбционных связей могут приводить к нивелированию каталитического эффекта сшивания на-

полненного ПЭТФ при низких дозах облучения. В этом случае растворимость наполненных композиций в бензиловом спирте приближается к растворимости облученного в вакууме ненаполненного ПЭТФ.

Таким образом, исследования методами ИК-спектроскопии и растворимости после радиолиза наполненного ПЭТФ показали, что в инертной среде наполнители сенсибилизируют образование редкой пространственной сетки при дозах менее 0.1 МГр. Радиолиз гетерогенных систем в кислородсодержащей среде сопровождается деструкцией и окислением ПЭТФ, а также изменением содержания аморфных и кристаллических участков в полимере.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наукова думка, 1985.
2. Мошковский Н.С. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: Институт физ. химии им. Л.В. Писаржевского, 1977.
3. Little E. // Nature. 1954. V. 173. P. 650.
4. Basinski A., Czewinski W. // S. Gonet. Polimery-Tworz. Wiel. Cheszk. 1973. V. 18. P. 588.
5. Charlsby A. // Nature. 1953. V. 171. P. 167.
6. Campbell D., Turner D.T. // J. Polym. Sci., A-1 1967. V. 5. № 8. P. 2199.
7. Голубев В.В., Карпова Г.В., Коршак В.В., Рафиков С.Р., Цетлин Б.Л., Чжао Сань-Цзунь. Химические свойства и модификация полимеров. М.: Наука, 1964. С. 122.
8. Campbell D., Turner D.T. // J. Polym. Sci. B. 1967. V. 5. № 5. P. 471.
9. Burow S.D., Turner D.T., Pezdirtz G.F., Sands G.D. // J. Polym. Sci. A. 1966. V. 4. № 3. P. 613.
10. Словохотова Н.А., Садовская Г.К., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 4. № 3. С. 515.
11. Козырева М.С., Коновалов Л.В., Кононенко З.И. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 7. С. 548.
12. Дехант И., Данц Б., Киммер Р., Шмольке Р. Инфракрасные спектры полимеров. М.: Химия, 1976. С. 299.

**Radiation Effects in Oxide-Filled Poly(ethylene terephthalate)****V. N. Doroshenko***Institute of Surface Chemistry, National Academy of Science of Ukraine,  
pr. Nauki 31, Kiev, 252039 Ukraine*

**Abstract**—Radiation effects in PET  $\gamma$ -irradiated in the dose range 0.01–1.5 MGy was studied. It was found that 0.2–0.3 wt % aerosil, titania, or kaolin additives favor the formation of intermolecular bonds at a dose below 0.1 MGy. The IR spectroscopic data show that  $\gamma$ -radiolysis of the filled PET in air leads to degradation, oxidation, and variation in the degree of crystallinity of the polymer.