

**СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

T 666

12-88-387

С.П.Третьякова, В.В.Ширкова

**РАДИОЛИЗ СОПОЛИМЕРА
ПОЛИВИНИЛИДЕНТОРИДА
С ТЕТРАТОРЭТИЛЕНОМ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ**

1988

ВВЕДЕНИЕ

Последнее время радиолizu фторполимеров под действием тяжелых ионов уделяется довольно большое внимание. Гамма-радиолizu водородсодержащих фторполимеров достаточно подробно изучен в работах /1-6/. Механизм радиолizu под действием тяжелых ионов начал изучаться сравнительно недавно /7-10/, и он существенно отличается от процессов под действием гамма-излучения за счет локального выделения большой энергии в малом объеме трека. Механизм радиолizu под действием электронов наиболее близок механизму радиолizu под действием тяжелых ионов /7-11/.

Изучение механизма радиолizu в поливинилиденфториде и его сополимерах с тетрафторэтиленом представляет интерес в связи с применением этих полимеров в качестве детекторов тяжелых ионов и пьезоэлектриков с заданными свойствами /13/.

ЭКСПЕРИМЕНТ

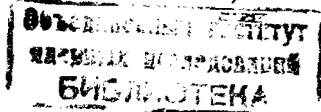
Облучение

В качестве исследуемых материалов был выбран сополимер поливинилиденфторида с тетрафторэтиленом Ф-2М /14/ в виде пленок толщиной от 10 до 50 мкм.

Облучение тяжелыми ионами ^{22}Ne ($E = 8,3$ МэВ/а.е.м.), ^{40}Ar ($E = 5,0$ МэВ/а.е.м.), ^{129}Xe ($E = 1,0$ МэВ/а.е.м.) в вакуумной камере под углом 90° к поверхности образца проводилось на ускорителе У-300 ЛЯР ОИЯИ. Суммарный флюенс ионов для Ne равен $10^6, 10^{11}, 10^{14}$ ионов/см². Для ионов Ar флюенсы $10^6, 10^9 \cdot 10^{12}$ ионов/см², для ионов Xe $10^6, 10^8 \cdot 5 \cdot 10^{11}$ ионов/см² (см. таблицу).

Для сравнения процессов радиолizu, проходящих под действием гамма-облучения, образцы Ф-2М облучались гамма-излучением ^{137}Cs на установке "Свет" с мощностью дозы 0,46 Гр/с на воздухе, дозой от 1 до 260 кГр.

Облученные тяжелыми ионами образцы подвергались взаимодействию УФ-света от лампы ДРТ-250 на расстоянии 30 см от лампы на воздухе в течение 2-75 часов ($\lambda > 240$ нм.).



Таблица

Тип иона	E, МэВ/а.е.м.	* $\omega_0=1000$ эв		Пробег*, Пробег,		ΔE , МэВ, на толщ. пленки 20 мкм
		REL, МэВ см ² /мг	МЭВ см ² /мг	мг/см ²	мкм	
Ne	8,3	3,15	24,0	137	13,2	
Ar	5,0	12,0	9,7	55	60,0	
Xe	1,0	57,0	3,1	21	177,0	
Kr**	10,0	24,0	19,2	106	620,0	

* Расчет велся по программе, аналогичной /13/

** Данные работы /11/

Методы исследования

Изучение продуктов радиолитического разложения проводилось методами ИК- и УФ-спектроскопии, определением количества образовавшейся нерастворимой 2-й фракции, удельной вязкости растворов полимера в диметилформамиде, сравнением способности продуктов радиолитического разложения взаимодействовать с травящим раствором в зависимости от типа иона и чувствительности к УФ-свету в присутствии кислорода воздуха.

Спектры снимались на спектрофотометрах М-40 и М-80 (Карл Цейс Йена).

Облученные ионами и гамма-излучением образцы растворялись в диметилформамиде. Нерастворимая фракция отделялась, высушивалась в вакууме и взвешивалась на весах ВЛР-200 (точность $\pm 0,5$ мг). Удельная вязкость растворов определялась с помощью капиллярного вискозиметра Оставальда с диаметром капилляра 1 мм. Расчет велся по формуле: $\eta_{уд.} = \frac{t - t_0}{t_0}$, где t и t_0 — время истечения раствора и растворителя соответственно через капилляр.

Образцы травились при температуре $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$, в герметичной фторопластовой кювете в растворе 13% NaOH, насыщенном перманганатом калия, в течение 2-24 часов /13/.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Электронные спектры поглощения

После облучения тяжелыми ионами, начиная с некоторой дозы, в зависимости от типа частицы возникает коричневое окрашивание.

Для пленок, облученных ионами Ne, кроме сплошного поглощения в видимой области ($\lambda > 330$ нм), появляются при флюенсе 10^{13} ионов/см² два явно выраженных максимума с $\lambda = 226$ и 272 нм. В случае ионов аргона при плотности облучения 10^{11} ионов/см² также виден максимум при $\lambda = 226$ нм, а вместо максимума поглощения при 272 нм появляется плечо. С дальнейшим ростом флюенса (для неона — 10^{14} , для аргона — 10^{12} ионов/см²) поглощение носит сплошной характер, а образцы при этой дозе начинают обугливаться. Для образцов, облученных ионами ксенона, поглощение носит сплошной характер, см. рис. 1, 2, 3.

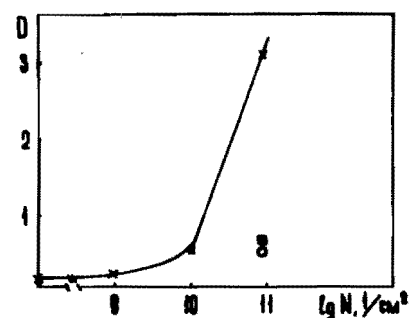


Рис. 1. Изменение оптической плотности пленки толщиной 15 мкм, облученной тяжелыми ионами, в зависимости от флюенса ионов, при длине волны 226 нм, x — для ионов ксенона, o — для ионов аргона, ■ — для ионов неона.

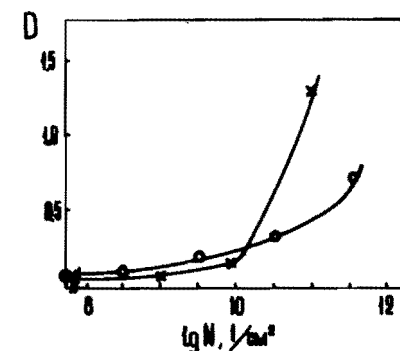


Рис. 2. Изменение оптической плотности пленки толщиной 15 мкм, облученной тяжелыми ионами, в зависимости от флюенса ионов, при длине волны 335 нм, x — для ионов ксенона, o — для ионов аргона, ■ — для ионов неона.

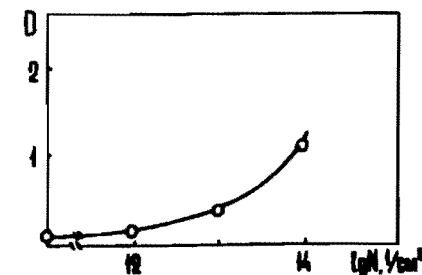


Рис. 3. Изменение оптической плотности пленки толщиной 15 мкм, облученной ионами неона, в зависимости от флюенса ионов, при длине волны 600 нм.

ИК-спектры

В ИК-области в облученных ионами образцах появляются две полосы поглощения: 1712 и 1751 см⁻¹, интенсивность которых уве-

личивается с ростом флюенса ионов. Полосы эти относятся к колебаниям двойных связей фторсодержащих соединений. Отсутствие полосы поглощения в области около 2000 см^{-1} свидетельствует о том, что связи эти не являются кумулированными^{15/}. При этом интенсивность полосы 1751 см^{-1} больше, чем полосы 1712 см^{-1} для пленок, облученных ионами ксенона, а для облученных ионами аргона и неона образцов соотношение обратное (рис. 4,5).

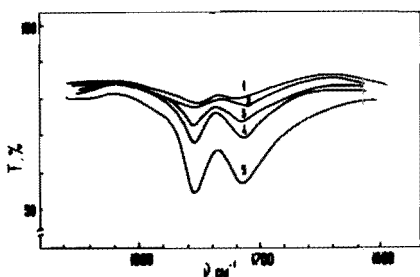
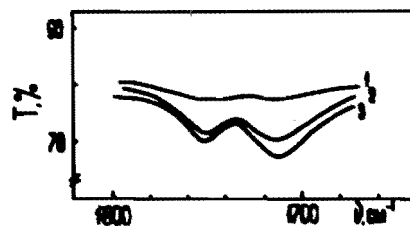


Рис. 4. ИК-спектры пленки толщиной 15 мкм, облученной ионами ксенона. 1 - исходный образец, 2 - 5×10^9 , 3 - 5×10^{10} , 4 - 1×10^{11} , 5 - 5×10^{11} ионов/см².

Рис. 5. ИК-спектры пленок толщиной 15 мкм, 1 - исходный образец, 2 - пленка, облученная ионами неона, флюенс 10^{13} ионов/см², 3 - пленка, облученная ионами аргона, флюенс 10^{11} ионов/см².



Определение количества нерастворимых продуктов

При радиолитическом сополимеризации поливинилиденфторида с тетрафторэтиленом под действием тяжелых ионов образуется нерастворимый гель. Количество его зависит от типа иона и его флюенса. Согласно Чарлзби^{16/}, построив график зависимости $S + S^{1/2}$ (S - количество золь-фракции) от обратного флюенса (рис. 6), можно по точке пересечения полученных прямых с осью ординат определить соотношение скоростей деструкции и сшивания. Для ионов неона это отношение равно 0,3, а в случае ионов ксенона - 1,0.

Определение удельной вязкости гамма-облученных образцов

Зависимость удельной вязкости растворов гамма-облученных на воздухе образцов в диметилформамиде от дозы гамма-облучения приведена на рис. 7. Можно видеть, что нерастворимой фракции при гамма-облучении на воздухе не образуется, причем удельная вязкость падает с ростом дозы, что говорит о преимущественном протекании процессов деструкции при гамма-облучении Ф-2М на воздухе.

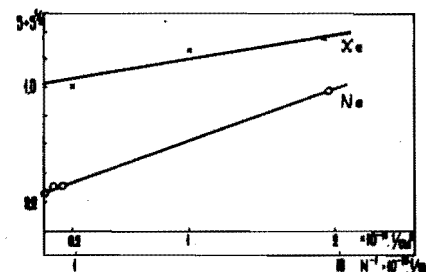
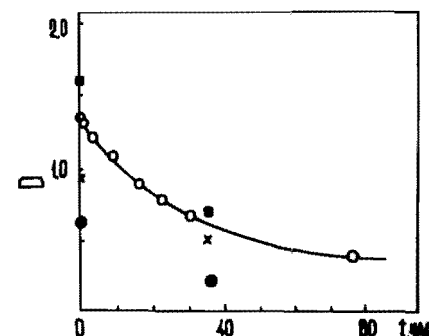


Рис. 7. Зависимость оптической плотности образцов, облученных тяжелыми ионами, от времени экспозиции УФ-светом. Толщина пленки 15 мкм, длина волны - 335 мкм, \circ - для ионов ксенона, флюенс 10^{10} ионов/см², \blacksquare - для ионов аргона, флюенс 10^{11} ионов/см², \times - для ионов неона, флюенс 10^{13} ионов/см².

Рис. 6. Зависимость $S + S^{1/2}$ от обратного флюенса.



Воздействие УФ-света на облученные тяжелыми ионами образцы

Облученные тяжелыми ионами образцы под действием УФ-света теряли свою коричневую окраску - происходило "отбеливание". Изменения оптической плотности в электронных спектрах поглощения в зависимости от времени УФ-экспозиции, типа частицы и ее флюенса приведены на рис. 8.

С ростом времени экспозиции падает оптическая плотность образца, и скорость изменения оптической плотности зависит от типа иона и его флюенса.

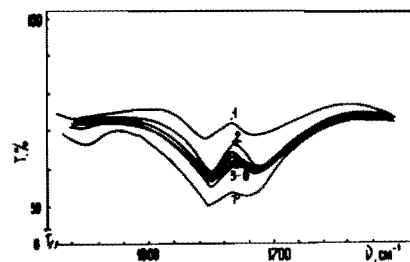


Рис. 8. ИК-спектры пленок, толщиной 15 мкм, 1 - исходный образец, 2 - пленка, облученная ионами ксенона, флюенсом 10^{11} ионов/см², 3-7 - пленки, облученные ионами и экспонированные УФ-светом 2, 8, 16, 30, 75 часов соответственно.

После "отбеливания" УФ-светом были сняты также ИК-спектры. Интенсивность полос 1712 и 1751 см^{-1} , появляющихся после облучения тяжелыми ионами, растет с ростом времени экспозиции УФ-светом (рис. 8).

Для изучения реакционной способности продуктов радиолита после облучения УФ-светом облученные ионами аргона (энергия 5,0 МэВ/а.е.м., флюенс 10^7 ионов/см²) пленки Ф-2М толщиной 20 мкм экспонировались УФ-светом от 1 до 15 часов. После этого они были протравлены в течение 24 часов. Диаметр треков измерялся под оптическим микроскопом с точностью $\pm 0,5$ мкм. Оказалось, что с ростом времени УФ-экспозиции диаметр треков уменьшается (рис. 9), а скорость травления самой пленки не меняется.

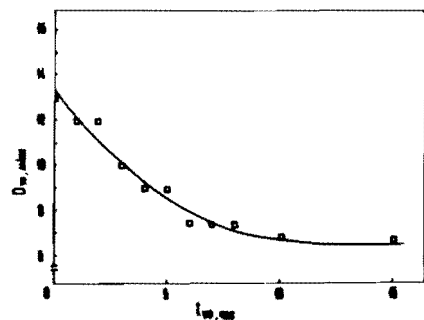
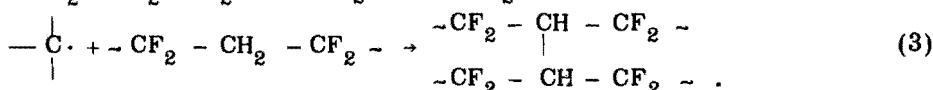
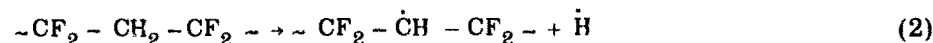
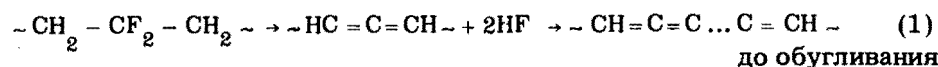


Рис. 9. Зависимость диаметра треков ионов аргона от времени УФ-экспозиции. Толщина пленки 20 мкм.

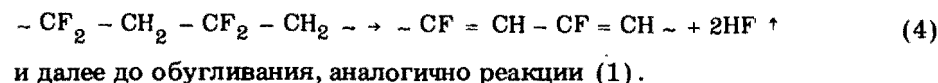
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе Le Moël^{/11/} предложен следующий механизм радиолита поливинилиденфторида под действием тяжелых ионов (Kr):



Однако полученные нами данные не вполне совпадают с приведенной схемой. Например, в реакции (1) получаются в качестве продуктов радиолита аллены.

Наши данные показывают, что при радиолите под действием тяжелых ионов образуются полиеновые, а не алленовые структуры, о чем свидетельствует яркая коричневая окраска, сильное поглощение в видимой и УФ-части спектра, наличие полос 1712 и 1751 см⁻¹, отсутствие полосы алленов, для фторированных соединений имеющей частоту около 2000 см⁻¹. Действительно, во время облучения наблюдается повышенный выход газа, т.е. дегидрофторирование, вероятно, протекает, но по иной схеме:



Появление при облучении тяжелыми ионами нерастворимой фракции может говорить о протекании процесса 3. Однако сохранение коричневой окраски гель-фракции свидетельствует о присутствии в ней непредельных соединений, т.е. протекают одновременно реакции (3) и (4). Иными словами, реакции сшивки и деструкции сопровождаются реакцией дегидрофторирования.

В случае гамма-облучения происходит преимущественно деструкция полимера, о чем свидетельствует снижение удельной вязкости растворов облученных образцов в диметилформамиде с ростом дозы (рис. 10). Необходимо заметить, что гамма-облученные на воздухе образцы не окрашиваются даже при максимальной дозе, при которой образец теряет механическую прочность. В электронных спектрах поглощение не появляется, т.е. сопряженные непредельные соединения не образуются. В работе^{/4/} показано, что в гамма-облученных образцах в вакууме при температуре 77°K и последующем разогреве до комнатной температуры образуются полиеновые радикалы, как и в реакциях с тяжелыми ионами (реакция (4)).

Процесс "отбеливания" может быть объяснен переходом под действием УФ-света "транс"-изомеров, образовавшихся при радиолите, в "цис"-изомеры. При переходе "транс"-изомеров в "цис" окраска

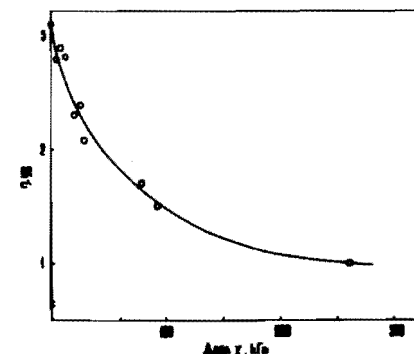


Рис. 10. Зависимость удельной вязкости растворов Ф-2М в диметилформамиде от дозы гамма-облучения.

становится менее яркой, интенсивность поглощения в электронных спектрах падает, а интенсивность полос $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ в ИК-спектрах при переходе от "транс"- к "цис"-изомеру увеличивается в несколько раз^{/15/}. Полученные нами результаты согласуются с этим предположением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение процесса радиолита Ф-2М показало, что радиолит под действием тяжелых ионов отличается от гамма-радиолита. В качестве продуктов радиолита образуются полиены, а не аллены, как предполагалось в работе^{/11/}. Полиены при последующем воздействии УФ-света

переходят из "транс"-формы в "цис". Снижение скорости травления треков после УФ-облучения, вероятно, также объясняется этим процессом. Аллены образуются только при флюенсах ионов, когда образцы начинают обугливаться. При гамма-облучении на воздухе полиеновые структуры не образуются, а происходит, в основном, деструкция полимера. Соотношение сшивка/деструкция различно для разных ионов. Выяснение механизма радиоллиза под действием тяжелых ионов важно для подбора оптимального режима обработки детекторов и получения пьезоэлектриков с заданными свойствами с помощью тяжелых ионов.

Авторы благодарят А.Ю.Дидыка за проведенные облучения, Н.Б.Куплетскую за обсуждение результатов и консультации в вопросах спектроскопии, П.Ю.Апеля за внимание к работе, Л.Я.Мадорскую за предоставленные образцы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобылева А.В. и др. – *Высокомолек.соед.*, 1971, т.13Б, с.185-189.
2. Бобылева А.В., Берлянт С.М., Клишпонт Э.Р. – *Высокомолек.соед.*, 1973, т.25Б, с.527-531.
3. Бобылева А.В., Берлянт С.М., Клишпонт Э.Р. – *Высокомолек.соед.*, 1975, т.17А, с.989-992.
4. Бобылева А.В., Берлянт С.М., Клишпонт Э.Р. – *Высокомолек.соед.*, 1975, т.17А, с.2139-2143.
5. Бобылева А.В., Берлянт С.М., Клишпонт Э.Р. – *Высокомолек.соед.*, 1978, т.20Б, с.360-364.
6. Бобылева А.В., Берлянт С.М., Клишпонт Э.Р. – *Высокомолек.соед.*, 1980, т.22Б, с.113.
7. Clark D.T., Feast H.J. *Polymer Surfases*. New York: Wiley, 1978, p.309.
8. Guzman A.M. et al. – *Nucl.Instr. and Meth.*, 1985, v.B7.8, p.468.
9. Makiuchi K., Asano M., Abe T. – *Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.*, 1976, 14, p.617.
10. Hagiwara M., Ellinghorst G., Hun D.O. – *Makromol.Chem.*, 1977, v.178, p.2913.
11. Le Moël A., Durand J.P., Balansat E. – *Nucl.Instr. and Meth.*, 1986, v.818, p.59-63.
12. Hahn B., Fischer B.E. – *JSI*, 83-1, 1983, p.215.
13. Tretyakova S.P. et al. – *Nucl.Tracks*, 1986, v.12, No. 1-6, p.75-76.
14. *Справочник по пластическим массам*, М.: Химия, 1975, т.1.
15. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. *Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979, с.240.
16. Чарлзби А. *Ядерные излучения и полимеры*. М.: ИЛ, 1962.

Рукопись поступила в издательский отдел
1 июня 1988 года.

Третьякова С.П., Ширкова В.В.

12-88-387

Радиоллиз сополимера поливинилиденфторида с тетрафторэтиленом под действием тяжелых ионов

Исследовался радиоллиз сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом – детектора тяжелых ионов. Продукты радиоллиза изучались методами ИК- и УФ-спектроскопии, вискозиметрии, определялось количество образующейся при радиоллизе тяжелыми ионами нерастворимой фракции, изучалась способность продуктов радиоллиза взаимодействовать с травящим раствором – сильным окислителем. Показано, что в качестве продуктов радиоллиза образуются полиены, которые переходят из "транс"-изомеров в "цис" под действием УФ-света, и при этом снижается скорость травления треков. Соотношение между сшивкой и деструкцией полимера под действием тяжелых ионов зависит от типа частицы. Радиоллиз под действием тяжелых ионов протекает по иному механизму, чем гамма-радиоллиз в присутствии воздуха.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод О.С.Виноградовой

Tretyakova S.P., Shirikova V.V.

12-88-387

Heavy Ion Induced Radiolysis of Copolymer of Polyvinylidene fluoride with Tetrafluorethylene

Radiolysis of copolymer of vinylidene fluoride with tetrafluorethylene – heavy ion detector was investigated. The radiolysis products were studied by IR and UV spectroscopy methods, by viscosimetry, the quantity of insoluble fraction produced during heavy ion induced radiolysis was determined as well, as possibility of radiolysis products to interact with etching solution – a strong oxidant was studied. It is shown that as radiolysis products polyenes were formed which transit from "trans" isomers to "cis" isomers under action of UV-light, the velocity of track etching being lowered. Ratio between cross linking and polymer destruction under action of heavy ions depends on a particle type. Heavy ion induced radiolysis goes by other mechanism as compared with the gamma-radiolysis in the presence of air.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988