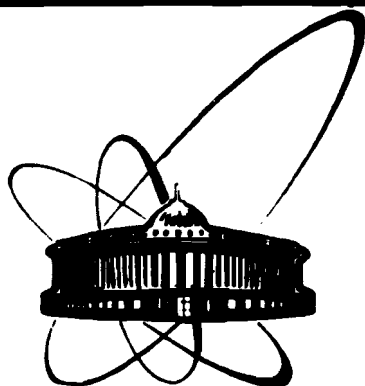


89-742



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

A 763

12-89-742

П.Ю.Апель, Л.И.Кравец

**ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ:
ВЫХОД И КОНЦЕНТРАЦИЯ
КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ТРЕКАХ**

Направлено в журнал "Химия высоких энергий"

1989

Введение

Химический состав продуктов радиоллиза, образующихся при облучении полимеров высокоэнергетичными многозарядными ионами, практически не изучен. Вместе с тем, химические и физические изменения, происходящие в треках частиц с высокой линейной передачей энергии (ЛПЭ), служат основой для практического использования полимеров при изготовлении ядерных мембран и детектировании заряженных частиц^{/1,2/}. Ряд направлений в исследованиях латентных треков^{/3-6/} требует более полной информации о химической природе вещества, заполняющего объем трека. Некоторые закономерности радиационно-химического воздействия высокоэнергетичных ионов на полимеры установлены, например, в^{/7-10/}. Так, полиэтилентерефталат (ПЭТФ) при ионной бомбардировке одновременно деструктурирует и сшивается, причем акты разрывов макроцепей локализованы в основном в сердцевине трека^{/10/}. В настоящей работе проведены измерения количества концевых карбоксильных групп, образующихся в результате разрывов макромолекул ПЭТФ при облучении моноэнергетичными ионами. Мы установили, что рост числа COOH-групп (в дополнение к ранее обнаруженному декарбоксилрованию^{/9/}) - один из основных химических эффектов в ПЭТФ при ионной бомбардировке. Известно, что деструкция ПЭТФ под действием радиации с низкой ЛПЭ сопровождается этими же эффектами^{/11,12/}. Однако представляло практический интерес провести количественные сравнения воздействия излучений с низкой и очень высокой ЛПЭ.

Методика эксперимента

Использовали двухосноориентированные пленки промышленного производства марки КЭ (ГОСТ 24234-80) толщиной 10 и 20 мкм, плотностью 1,4 г/см³. Среднечисленная молекулярная масса полимера составляла около 20000, а средневязкостная находилась в пределах 33000 - 36000. Выбранные нами пленки являются аналогами исследованных в^{/11,12/}. Использовали образцы пленок из разных партий. С одной стороны, это увеличило разброс экспериментальных данных, однако, с другой стороны, позволило выявить более общие закономерности в поведении изучаемых объектов.

Пленки облучали в вакууме ускоренными ионами ксенона (с энергией 125 МэВ) и аргона (225 МэВ) на циклотроне У-300 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Методики облучения, измерения флюенса частиц и расчета поглощенной дозы подробно описаны в^{/13/}. Некоторые образцы подвергали дополнительному УФ-облучению на воздухе по методике, описанной в^{/5,10/}.

Количество карбоксильных групп в исходных и облученных образцах определяли методами титрования и инфракрасной спектроскопии. В первом случае использовали процедуру, описанную в /14/. Навеску полимера 0,5 г растворяли при нагревании в 30 мл свежеперегнанного анилина. Добавляли 30 мл хлороформа и титровали 0,05 н. спиртовым раствором едкого натра, используя в качестве индикатора фенолфталеин. Сходимость результатов определения процентного содержания COOH-групп в абсолютном измерении составляла около $\pm 0,003$ масс.%. Во втором случае следовали методике, разработанной в /15/. 8-16 слоев исследуемой пленки склеивали расплавленным парафином и обезвоживали в вакууме при нагревании до 50°C. Критерием полноты удаления влаги была форма ИК-спектра в области 3500 - 3700 см^{-1} . На спектрофотометре "Specord M80" записывали спектры в диапазоне 2300 - 4000 см^{-1} и по поглощению при 3256 см^{-1} рассчитывали концентрацию карбоксильных групп, используя приведенные в /15/ константы и поправки. Аналогично, по поглощению при 3542 см^{-1} находили число гидроксильных концевых групп.

Экстракцию продуктов радиолитиза из облученных образцов проводили при комнатной температуре хлороформом и диметилформамидом. Количество карбоксильных групп в экстракте определяли титрованием, применяя в качестве титранта 0,05 н. раствор гидроксида натрия. Количественное определение экстрагируемых веществ проводили гравиметрически и спектрофотометрически. При помощи прибора "Specord M40" снимали спектры поглощения в УФ-области; количество растворенных в хлороформе олигомеров и продуктов радиолитиза находили по поглощению при 245 нм, а в диметилформамиде - при 285 нм. При расчетах использовали найденные экспериментальным путем значения молярного коэффициента поглощения, отнесенного к одной терефталатной группировке.

Результаты и обсуждение

В таблице приведены экспериментальные результаты для нескольких образцов ПЭТФ-пленок, по которым можно судить о среднечисленной молекулярной массе исходного полимера, об изменении числа карбоксильных и гидроксильных групп в ПЭТФ после облучения и о степени согласия титриметрического и ИК-спектроскопического метода. Обобщенные данные иллюстрируются рисунком 1, где представлен график зависимости прироста концентрации COOH-групп от поглощенной дозы. Для образцов, облученных ионами ксенона, данные титрования и спектроскопии в общем удовлетворительно согласуются между собой. В диапазоне доз от 100 до 1100 кГр концентрация карбоксильных групп растет с увеличением дозы примерно по линейному закону (коэффициент корреляции 0,973). По-видимому, в данном интервале доз отдельные треки (о точнее области треков с преимущественной деструкцией) не перекрываются и не оказывают взаимного влияния.

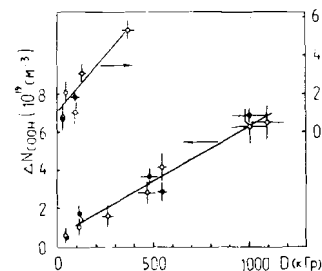


Рис. 1. Прирост количества карбоксильных групп в ПЭТФ, облученном ионами Хе (левая шкала) и Аг (правая шкала), как функция поглощенной дозы. Результаты титрования - темные символы, ИК-спектроскопии - светлые символы.

Таблица
Результаты определения числа карбоксильных и гидроксильных групп в облученных ПЭТФ пленках

№	Тип иона, флюенс (см^{-2})	Погл. доза (кГр)	Дополнит. обработка	ИК-спектроск.		Титрование
				COOH	ОН (10^{19}см^{-3})	COOH
1.	0	0	-	4,9	4,1	4,27
	Хе, $5 \cdot 10^9$	55	-	5,3	4,2	4,66
	Хе, $2,4 \cdot 10^{10}$	264	-	6,5	4,6	-
2.	Хе, $5 \cdot 10^{10}$	550	-	9,1	5,4	7,17
	0	0	-	4,6	4,7	4,53
	Хе, $1 \cdot 10^{10}$	110	-	5,6	5,2	6,31
3.	Хе, $1 \cdot 10^{10}$	110	облучен уф	-	-	6,57
	0	0	-	5,0	3,0	-
	Хе, $9,2 \cdot 10^{10}$	1010	-	11,3	4,4	11,8
4.	0	0	-	4,3	4,9	4,60
	0	0	облучен уф	-	-	4,64
	Аг, $1,3 \cdot 10^{10}$	36	-	5,1	5,1	5,37
	Аг, $1,3 \cdot 10^{10}$	36	облучен уф	-	-	5,60

Примечание: Данные ИК- и титриметрических измерений характеризуются доверительной границей случайного отклонения $\pm(6-10)\%$ и (2-3)% соответственно, при $\alpha = 95\%$.

Действительно, максимальному флюенсу ионов (10^{11}см^{-2}) соответствует среднее расстояние между треками 30 нм, а размер области интенсивной деструкции в треках ионов Хе, согласно /10/, существенно меньше (< 10 нм). Радиационно-химический выход карбоксильных групп, рассчитанный из наклона прямой $\Delta N_{\text{COOH}}(D)$, составил $(0,62 \pm 0,12) 1/100$ эв. Для сравнения укажем, что в /11,12/ при γ -облучении ПЭТФ в вакууме было найдено $G(\text{COOH}) = 0,77$, а в /16/ $G(\text{COOH})$ составил 0,60 и 0,99 при облучении

в вакууме и на воздухе, соответственно. Таким образом, найденный нами радиационно-химический выход COOH-групп в условиях воздействия излучения с ЛПЭ $\approx 10^4$ эВ/нм практически не отличается от того, что получено при ЛПЭ $\approx 0,2$ эВ/нм. В то же время известно, что ПЭТФ относится к полимерам, в которых сильно проявляются трековые эффекты (например, рост вероятности сшивания при увеличении ЛПЭ). Разрушение материала в сердцевине трека тяжелого иона, согласно современным представлениям, происходит по механизму "исонного взрывного клина" /1/ или подобным ему механизмам /17,18/, которые принципиально отличаются от механизма деструкции полимеров при γ -облучении и базируются на гипотезе о смещениях ионов и атомов за счет электростатических сил отталкивания. Ряд экспериментальных наблюдений подтверждает в общих чертах механизм ионного взрыва /1,17,18/. Тем не менее, эффективность процессов генерации концевых карбоксильных групп оказывается в нашем случае практически одинаковой для излучений с низкой и очень высокой ЛПЭ. Мы склонны расценивать этот результат лишь как количественное совпадение, но не как свидетельство одинаковости процессов деструкции полимера под действием γ -квантов и тяжелых ионов. Кроме того, из экспериментальных данных (к сожалению, ограниченных по точности и интервалу поглощенной дозы) для облученных ионами ^{40}Ar пленок следует, что в треках аргона (ЛПЭ $\approx 2,3 \cdot 10^3$ эВ/нм) радиационно-химический выход COOH-групп примерно вдвое выше, чем в треках ионов ксенона (см. рис. 1). Такое поведение $G(\text{COOH})$ в зависимости от ЛПЭ сходно с зависимостью эффективности дефектообразования в неорганических кристаллах, обнаруженной в /19,20/.

В области малых доз ($D < 100$ кГр) наблюдается большой разброс экспериментальных данных, а среднее значение $G(\text{COOH})$, рассчитанное по начальному участку зависимости $\Delta N_{\text{COOH}}(D)$, в 2 - 3 раза превышает значение, найденное при больших дозах. Наиболее низкие величины ΔN_{COOH} наблюдались в случае, когда пленки подвергались более длительному вакуумированию перед облучением (несколько суток). Естественно предположить, что эти эффекты связаны с неконтролируемыми примесями кислорода в облучаемых пленках. По данным работы /21/ в аморфно-кристаллическом ПЭТФ при обычных условиях растворено $1,2 \cdot 10^{19}$ молек./см³ кислорода. Неполное удаление кислорода при вакуумировании пленок может существенно повлиять на результаты при малых дозах, когда прирост концентрации карбоксильных групп лежит в интервале $10^{18} - 10^{19}$ см⁻³.

Локальные концентрации COOH-групп в треках можно оценить, отнеся найденный прирост их числа к объему областей деструкции. В качестве размеров области деструкции можно принять радиус зоны с повышенной скоростью травления в окрестности траектории тяжелого иона, определяемый кондуктометрическим методом /4,5,10,22/, или размер области пониженной плотности, который найден в экспериментах по малоугловому рассеянию

нейтронов /3,23/. Два указанных метода базируются на совершенно различных принципах, однако дают практически одинаковую оценку радиуса зоны нарушений в треке иона ксенона: $r \approx 5$ нм. Принимая $G(\text{COOH}) = 0,6$ и ЛПЭ = 10^4 эВ/нм, получаем среднюю по объему цилиндрического трека локальную концентрацию $[\text{COOH}]_{\text{лок}} \approx 0,7$ нм⁻³ ($7 \cdot 10^{20}$ см⁻³), что эквивалентно одной карбоксильной группе на 7 повторяющихся звеньев полимера. Судя по радиальной зависимости локальной скорости химического травления материала в треке /10/, область внутри цилиндра радиусом 5 нм весьма неоднородна, и, вероятно, в ней существуют микрообъемы с еще более высокой локальной концентрацией COOH-групп.

Из экспериментальных данных также может быть рассчитана средняя по длине трека линейная плотность COOH-групп. В треках ионов ксенона она составляет ~ 60 нм⁻¹, а в треках ионов аргона - ~ 30 нм⁻¹. Эти величины, по-видимому, могут быть существенно выше, если при облучении в полимере есть примесь кислорода.

Воздействие ультрафиолетового излучения приводит к росту числа карбоксильных групп в треках на (10 - 20)% (см. таблицу). Это коррелирует с хорошо известным фактом увеличения скорости щелочного травления треков тяжелых заряженных частиц в ПЭТФ за счет избирательного фотоокисления продуктов радиолиза /1,2,10/.

Карбоксильные группы могут находиться на концах длинных обрывков макромолекул, претерпевших разрыв по сложноэфирной связи, либо на низкомолекулярных продуктах радиолиза, заполняющих сердцевину трека. Для того, чтобы получить информацию о распределении COOH-групп между указанными типами продуктов радиационно-химической деструкции, были проведены опыты по экстракции низкомолекулярной фракции из ПЭТФ с последующим анализом экстракта. На рис. 2 представлены зависимости количества

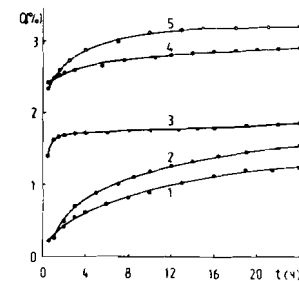


Рис. 2. Количество экстрагируемых веществ (в процентах от массы исходной ПЭТФ пленки) как функция времени экстракции хлороформом (кривые 1,3,4) и диметилформамидом (2,5). 1 - необлученная пленка. 2,3 - пленка облучена ионами ксенона, флюенс $\Phi = 2 \cdot 10^{10}$ см⁻²; 4,5 - пленка облучена ионами ксенона, флюенс $\Phi = 1 \cdot 10^{11}$ см⁻².

экстрагируемых из ПЭТФ-пленок низкомолекулярных и олигомерных продуктов от времени экстракции. Судя по характеру кривых, из пленок, облученных большим флюенсом ионов (10^{11} см⁻¹), за 24 часа экстрагируется

количество вещества, близкое к предельному (равновесному). Известно, что в исходном ПЭТФ содержится фракция олигомеров (линейных и циклических), которые экстрагируются растворителями. При экстракции хлороформом основным компонентом экстракта из необлученного ПЭТФ является циклический тример, содержание которого по массе достигает 1,5 - 3% [24, 25]. Из облученных пленок, очевидно, в раствор переходят как олигомеры, содержащиеся в пленке изначально, так и продукты радиолитического разложения. Сравнивая дозовые зависимости количества карбоксильных групп в экстракте и дозовые зависимости общего количества экстрагируемого вещества (рис. 3б и 3а), можно прийти к выводу, что хлороформ хорошо экстрагирует циклический тример и в меньшей степени экстрагирует продукты радиолитического разложения, а диметилформамид в основном экстрагирует линейные "обрывки" макромолекул, многие из которых содержат на концах COOH-группы. Обработка диметилформамидом ПЭТФ, облученного потоком ионов Xe^{110} с $\Phi = 10^{11} \text{ см}^{-2}$, дает экстракт, практически полностью состоящий из продуктов деструкции полимера. При этом массовое содержание COOH-групп в экстракте составляет 7% (рис. 3в). Отсюда следует, что в продуктах деструкции одна карбоксильная группа в среднем приходится на 3 тетраэфирных звена. Поскольку лишь часть разрывов сложноэфирных группировок ведет к образованию COOH-групп, а другая часть разрывов сопровождается декарбонилированием или декарбоксилированием [9, 11, 12], то, следовательно, экстрагируемые продукты деструкции ПЭТФ в среднем содержат менее трех повторяющихся звеньев. Сравнение количества экстрагируемых карбоксильных групп с их количеством в облученной пленке при большом флюенсе

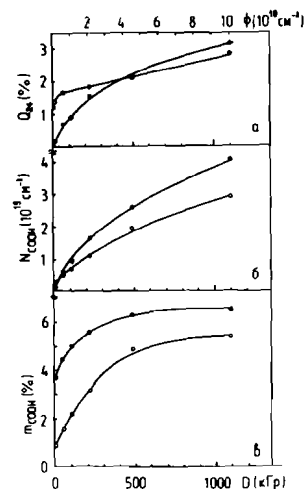


Рис.3. Процент экстрагируемых за 24 ч из облученных ионами ксенона ПЭТФ пленок низкомолекулярных веществ, Q_{24} , (а), количество карбоксильных групп в экстракте, отнесенное к 1 см^3 исходной пленки, N_{COOH} , (б), содержание карбоксильных групп (в масс. %) в экстракте, m_{COOH} , (в), как функция поглощенной дозы D (нижняя шкала) и флюенса ионов Φ (верхняя шкала). Экстракция хлороформом (светлые символы) и диметилформамидом (темные символы).

(10^{11} см^{-2}) показывает, что 2/3 концевых COOH-групп принадлежат низкомолекулярным продуктам радиолитического разложения, а 1/3 остается на длинных обрывках макромолекул, или на продуктах, которые оказываются "пришитыми" к полимерной матрице и не переходят в раствор при экстракции.

Авторы благодарят А.Ю. Дидыку, проведшего всю серию облучений тяжелыми ионами на ускорителе, а также О.Л. Ореловича, оказавшего помощь в определении флюенса ионов.

Литература

1. Флейшер Р.Л., Прайс П.Б., Уокер Р.М. Треки заряженных частиц в твердых телах. Принципы и приложения. Т.1. М.: Энергоиздат. 1981.
2. Флеров Г.Н. Вестник АН СССР. 1984. № 4. С.35.
3. Schaupt K., Albrecht D., Armbruster P., Spohr R. Applied Physics (A). 1987. V.44. P.347.
4. Апель П.Ю., Кузнецов В.И., Житарюк Н.И., Орелович О.Л. Коллоидный журнал. 1985. Т.47. № 1. С.3.
5. Apel P.Yu. Nuclear Tracks. 1982. V. 6. No.2/3. P.115.
6. Апель П.Ю., Кузнецов В.И., Овчинников В.В. Коллоидный журнал. 1987. Т.49. № 3. С.537.
7. Moliton J.P., Boutinaud C., Decossas J.L., Vareille J.C. Journal of Polymer Science: Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. P.1289.
8. Chambaudet A., Bernas A., Roncin J. Radiation Effects. 1977. V.34. No. 1. P.57.
9. Chambaudet A., Roncin J. Nuclear Tracks, Supplement No. 3. (Ed. P.H.Fowler). Pergamon Press. Oxford. 1982. P.15.
10. Апель П.Б., Дидык А.Ю., Кравец Л.И., Кузнецов В.И., Орелович О.Л. Препринт Объед.ин-та ядерн.исслед. P12-84-773. Дубна. ОИЯИ. 1984.
11. Burow S.D., Turner D.T., Pezdirtz G.F., Sands G.D. Amer. Chem. Society Polymer Preprints. 1964. V.5. No.2. P.396.
12. Burow S.D., Turner D.T., Pezdirtz G.F., Sands G.D. Journal of Polymer Science, Part A. 1966. V. 4. No. 3. P.613.
13. Апель П.Ю., Кравец Л.И., Кузнецов В.И., Дидык А.Ю. Препринт Объед. ин-та ядерн. исслед. I2-87-712. Дубна. ОИЯИ. 1987.
14. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия. 1984. С.155.
15. Addleman R.L., Zichy V.J.I. Polymer. 1972. V.13. No.9. P.391.
16. Pietrzak M. Radiochem. Radioanal. Letters. 1982. V.54. No.2. P.67.
17. Seiberling L.E., Griffith J.E., Tombrello T.A. Radiation Effects. 1980. V.52. No.3/4. P.201.
18. Tombrello T.A. Nuclear Instruments & Methods in Physical Research. 1984. V.229. No.1. P.23.

19. Карамян С.А., Рыхлик А.В., Бугров В.Н. В сб.: Краткие сообщения ОИЯИ. № 5 [25]. Дубна. Объед.ин-т ядерн. исслед. 1987. С.18.
20. Дидык А.Ю., Оганесян Р.Ц., Регель В.Р., Скуратов В.А. Препринт Объед.ин-та ядерн.исслед. I4-88-535. Дубна. ОИЯИ. 1988. С.10.
21. Michaels A.S., Vieth W.R., Parrie J.A. Journal of Applied Physics. 1963. V.34. No.1. P.1.
22. Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Кравец Л.И., Кузнецов В.И., Овчинников В.В. Физика тяжелых ионов - 85. Сборник аннотаций работ Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Дубна. Объед. ин-т ядерн. исслед. 1986. С.90.
23. Albrecht D., Armbruster P., Spohr R., Roth M. Radiation Effects. 1982. V.65. No.1/4. P.145.
24. Bredereck K., Dolmetsch H., Koch E., Schoner R. Melliand Textilberichte. 1975. V.56. H.1. S.50.
25. Hudgins W.R., Theurer K., Mariani T. Journal of Applied Polymer Science. Appl. Polym. Symp. 1978. V.34. No.1. P.145.

Рукопись поступила в издательский отдел
31 октября 1989 года.

Апель П.Ю., Кравец Л.И.

12-89-742

Деструкция полиэтилтерефталата при облучении высокоэнергетичными тяжелыми ионами: выход и концентрация карбоксильных групп в треках

Исследован химический состав продуктов радиолиза, образующихся в полиэтилтерефталатной пленке при облучении ее ускоренными ионами с энергией ~ 1 МэВ/нуклон. Методами инфракрасной спектроскопии и химического титрования определены изменения содержания концевых карбоксильных групп, возникающих в результате разрывов макромолекул. Определены радиационно-химические выходы карбоксильных групп при воздействии на ПЭТФ-пленки ионов ксенона и аргона. Проведены количественные сравнения воздействия излучений с различной ЛПЭ, найдено, что $G(\text{COOH})$ в условиях воздействия излучений с низкой и очень высокой ЛПЭ ($\sim 10^4$ эВ/нм) практически не различаются. Обнаружено, однако, что $G(\text{COOH})$ в треках аргона вдвое выше, чем в треках ионов ксенона. Из экспериментальных данных рассчитаны средняя локальная концентрация COOH -групп в объеме трека и средняя по длине трека их линейная плотность. Методом титрования определено массовое содержание карбоксильных групп в продуктах радиолиза, экстрагированных из облученного полимера растворителями. Установлено, что большая часть концевых COOH -групп принадлежит низкомолекулярным продуктам радиационно-химической деструкции, легко удаляемых при экстракции. Меньшая часть остается в полимерной матрице.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1989

Перевод авторов

Apel' P.Yu., Kravets L.I.

12-89-742

The Destruction of Polyethylene Terephthalate under Irradiation by High Energy Ions: Yield and Concentration of Carboxyl Groups In Tracks

The chemical composition of radiolysis products forming in a polyethylene terephthalate film under irradiation by accelerated ions with ~ 1 MeV/nucleon energy has been investigated. By methods of infrared spectroscopy and chemical titration content changes of carboxyl end-groups were determined occurring as a result of macromolecules breaks. The radiation-chemical yields of carboxyl groups under effect on polyethylene terephthalate films of xenon and argon ions were estimated. The quantitative comparisons of effect under irradiations with different LET were carried out. It was found that $G(\text{COOH})$ under conditions of influence of irradiations with low and very high LET ($\sim 10^4$ eV/nm) practically do not differ. However, it was detected that $G(\text{COOH})$ in tracks of argon is twice as much than in tracks of xenon ions. From experimental values the mean local concentration of COOH -groups in the tracks volume and their mean linear density along the length of the track were calculated. By titration method the mass content of carboxyl groups in radiolysis products extracting from irradiated polymer by solvents was determined. It was found that the greater part of COOH -groups belongs to low molecular weight products of radiation-chemical destruction easily removed while extraction. The lesser part remains in the polymer matrix.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1989