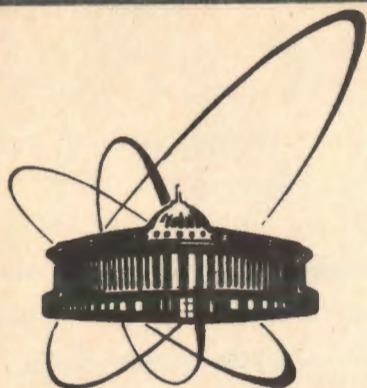


91-429



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

18-91-429

П.Ю.Апель, Л.И.Кравец

ЭКСТРАКЦИЯ ПРОДУКТОВ РАДИОЛИЗА  
В ПРОЦЕССЕ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ  
РАСТВОРИТЕЛЕМ ТРЕКОВ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ  
В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ

Направлено в журнал "Химия высоких энергий"

1991

тов радиолита из треков как процесса, который может играть определяющую роль в сенсбилизации треков растворителями.

Использовали двухосноориентированную ПЭТФ-пленку промышленного производства марки КЭ (ГОСТ 24234-80) толщиной 10 мкм, плотностью  $1,4 \text{ г/см}^3$ , со средневязкостной молекулярной массой, измеренной при  $20^\circ\text{C}$  в смеси фенол - дихлорэтан, 33000. Пленку облучали в вакууме ускоренными ионами ксенона (с энергией 125 МэВ) и аргона (225 МэВ) на циклотроне У-300 лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Методики облучения и расчета поглощенной дозы приведены в [11]. Флюенс ионов меняли в диапазоне от  $1,5 \cdot 10^6$  до  $1,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

Экстракцию продуктов радиолита и олигомеров производили при комнатной и повышенной температурах. В качестве растворителей применяли хлороформ, диметилформамид и диоксан. Растворители предварительно перегоняли. Количество экстрагируемых продуктов определяли гравиметрически и с помощью метода УФ-спектрофотометрии (по поглощению при 245 нм в хлороформе и при 285 нм в диметилформамиде и диоксане). При расчетах использовали найденные экспериментальным путем значения молярного коэффициента поглощения, отнесенного к одной терефталатной группировке. УФ-спектры поглощения снимали при помощи спектрофотометра "Specord M40".

Результаты проведенных измерений представлены на рис. 1-4, где изображены кривые зависимости количества веществ, экстрагируемых из полиэтилентерефталатных пленок, облученных ионами ксенона и аргона, от времени экстракций при разных температурах. Для сравнения на графиках приведены подобные зависимости для необлученных ПЭТФ-пленок.

Количественно процесс экстракции описывали уравнением:

$$Q_t = Q' (1 - e^{-k't}) + Q'' (1 - e^{-k''t})$$

Первая экспонента описывает поведение кривой на начальном быстром участке, что соответствует процессу выхода продуктов радиолита из

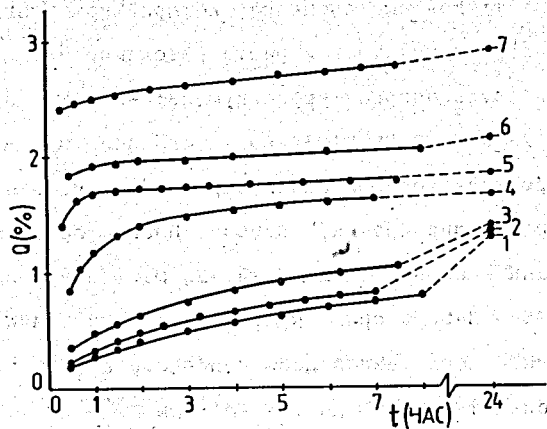


Рис. 1. Зависимость количества экстрагируемого вещества (в процентах от массы исходной ПЭФ-пленки) от времени экстракции хлороформом при комнатной температуре для необлученной пленки (кривая 1) и пленок, облученных ионами ксенона, при различных значениях флюенса  $\Phi$ :  $1,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  (2);  $6,5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  (3);  $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  (4);  $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (5);  $4,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (6);  $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  (7).

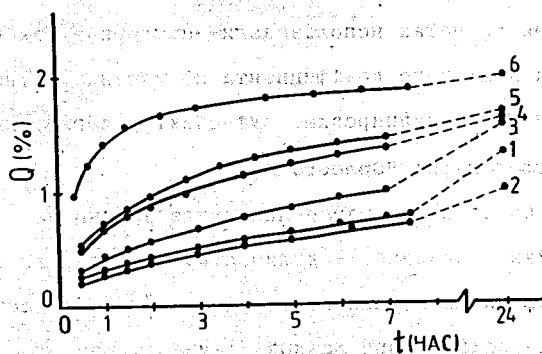


Рис. 2. Зависимость количества экстрагируемого вещества от времени экстракции хлороформом при комнатной температуре для необлученной ПЭФ-пленки (кривая 1) и пленок, облученных ионами аргона, при различных значениях флюенса ионов:  $3,1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  (2);  $1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (3);  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (4);  $6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (5);  $1,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  (6).

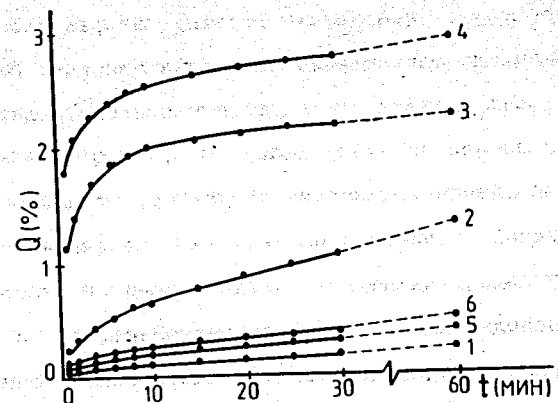


Рис. 3. Зависимость количества экстрагируемого вещества от времени экстракции диметилформамидом при температуре  $50^\circ\text{C}$  для необлученной ПЭФ-пленки (1); пленок, облученных ионами ксенона, при различных значениях флюенса ионов:  $1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (2);  $4,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (3);  $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  (4); и пленок, облученных ионами аргона, при значениях флюенса:  $1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (5);  $6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (6).

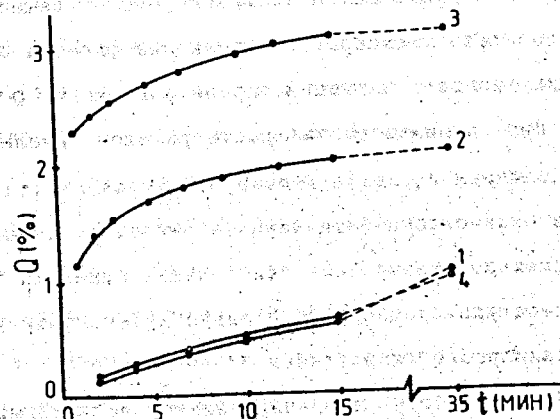


Рис. 4. Зависимость количества экстрагируемого вещества от времени экстракции диметилформамидом (темные символы) и диоксаном (светлые символы) при температуре  $70^\circ\text{C}$  для ПЭФ-пленок, облученных ионами ксенона при различных значениях флюенса ионов:  $\Phi = 3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  (1 и 4);  $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (2);  $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  (3).

треков и олигомеров с поверхности пленки. Вторая экспонента описывает процесс выхода олигомеров из объема пленки (более медленный процесс). Параметры  $k'$  и  $k''$  в уравнении представляют собой константы скорости процессов экстракции,  $Q'$  и  $Q''$  — аппроксимированные значения общего количества продуктов, вымываемых в соответствующих процессах. Значения параметров, рассчитанные путем обработки экспериментальных данных, представлены в таблицах 1 и 2. Результаты проведенных расчетов свидетельствуют о том, что используемая математическая модель достаточно точно описывает процесс экстракции вымываемых продуктов как из необлученного полиэтилентерефталата, так и из ПЭТФ, облученного тяжелыми ускоренными ионами. Следует заметить, что попытка описания процесса экстракции уравнением  $Q_t = Q(1 - e^{-kt})$ , примененным авторами [5] для случая необлученного ПЭТФ, не дает удовлетворительных результатов. Как видно из экспериментальных данных, скорость экстракции, а также количество экстрагируемого вещества зависят от природы растворителя, температуры, величины флюенса  $\Phi$  и заряда ядра бомбардирующих ионов. Вариации параметров  $k$  и  $Q$  для заданного значения  $\Phi$  при использовании растворителей исследуемого ряда вызываются различием в растворимости продуктов экстракции в данных растворителях, равновесные значения количества вымываемых веществ в этих процессах совпадают лишь при больших флюенсах частиц. С повышением температуры процесс значительно интенсифицируется, и скорость экстракции резко возрастает.

Возрастание скорости миграции низкомолекулярных продуктов в растворитель с увеличением флюенса частиц объясняется уменьшением среднего расстояния между треками, что обуславливает более быстрое проникновение растворителя в объем полимерной матрицы и ускоренную экстракцию продуктов. Наблюдаемое же увеличение общей массы экстрагируемых веществ с возрастанием величины флюенса ионов свидетель-

ствует о повышении содержания в экстрактах продуктов радиолиза, вымываемых из треков. Это подтверждается и результатами химического анализа, который показал, что с ростом флюенса увеличивается содержание карбоксильных групп в экстрактах [9]. Карбоксильные группы принадлежат продуктам деструкции полимера, образовавшимся при разрывах сложноэфирных связей ПЭТФ. Увеличение  $k$  и  $Q$  с возрастанием заряда ядра бомбардирующих ионов, видимо, может быть объяснено большим числом разрывов макроцепей и соответственно большим радиусом зоны повреждений в треках, производимых частицами с большим атомным номером. Для ионов аргона отметим следующее. Значения константы скорости и общего количества вымываемых продуктов экстракции для ПЭТФ, облученного с малыми значениями  $\Phi$  ( $3,1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ ), несколько ниже, чем значения  $k$  и  $Q$  для необлученного образца. Такой же эффект наблюдали в другой серии экспериментов с пленками, облученными ионами хлора. Для ксенона подобного явления в исследуемом диапазоне  $\Phi$  не наблюдалось. По-видимому, это характерно для воздействия на ПЭТФ ионов средних масс и может быть следствием сшивания матрицы, затрудняющего выход олигомеров из объема полимера.

Представленные в таблицах данные свидетельствуют, что процесс экстракции низкомолекулярных веществ из облученного ПЭТФ носит сложный характер, и невозможно на основе только кинетических данных определить отдельно количество экстрагируемых олигомеров и количество продуктов радиолиза. Несомненно, однако, что при больших флюенсах тяжелых ионов основную долю экстрагируемых веществ составляют продукты деструкции полимера. Так, при  $\Phi = 1 \cdot 10^{11} \text{ Xe/см}^2$  экстрагируемые продукты распада составляют около 2% массы образца. Базируясь на этой цифре, можно вычислить значения некоторых представляющих интерес характеристик трека тяжелого иона. Объем экстрагируемого вещества из одного трека составляет  $2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3$ . Так как толщина пленки составляет 10 мкм, то, следовательно, в среднем на 1 нм

ТАБЛИЦА 1

Рассчитанные значения констант скорости экстракции и количества вымываемых продуктов из ПЭФ-пленок. Экстракция хлороформом при комнатной температуре.

№	Тип иона, величина флюенса (см <sup>-2</sup> )	Константа скорости экстракции (час <sup>-1</sup> )		Количество вымываемых продуктов (%)		
		k'	k''	Q'	Q''	Q=Q'+Q''
1.	Φ=0	2,8 <sup>±</sup> 0,9	0,039 <sup>±</sup> 0,017	0,198 <sup>±</sup> 0,028	1,13 <sup>±</sup> 0,07	1,33
2.	Хе, Φ=6,5·10 <sup>8</sup>	3,5 <sup>±</sup> 1,1	0,155 <sup>±</sup> 0,025	0,34 <sup>±</sup> 0,04	1,06 <sup>±</sup> 0,05	1,40
3.	Хе, Φ=1·10 <sup>10</sup>	3,5 <sup>±</sup> 1,8	0,85 <sup>±</sup> 0,29	1,1 <sup>±</sup> 0,6	0,54 <sup>±</sup> 0,34	1,64
4.	Хе, Φ=2·10 <sup>10</sup>	5,5 <sup>±</sup> 1,1	0,11 <sup>±</sup> 0,17	1,66 <sup>±</sup> 0,08	0,22 <sup>±</sup> 0,14	1,88
5.	Хе, Φ=1·10 <sup>11</sup>	7,4 <sup>±</sup> 2,6	0,16 <sup>±</sup> 0,33	2,44 <sup>±</sup> 0,17	0,49 <sup>±</sup> 0,28	2,93
6.	Аг, Φ=3,1·10 <sup>9</sup>	4,5 <sup>±</sup> 1,6	0,118 <sup>±</sup> 0,019	0,185 <sup>±</sup> 0,019	0,84 <sup>±</sup> 0,06	1,03
7.	Аг, Φ=1,5·10 <sup>10</sup>	3,1 <sup>±</sup> 0,9	0,109 <sup>±</sup> 0,017	0,31 <sup>±</sup> 0,04	1,29 <sup>±</sup> 0,07	1,60
8.	Аг, Φ=6,0·10 <sup>10</sup>	3,5 <sup>±</sup> 1,7	0,27 <sup>±</sup> 0,05	0,43 <sup>±</sup> 0,09	1,23 <sup>±</sup> 0,09	1,66

длины трека приходится около 20 нм<sup>3</sup> удаляемого вещества. Повторяющееся звено ПЭФ имеет объем 0,21 нм<sup>3</sup>. Таким образом, из объема трека экстрагируется около 100 звеньев полимера на каждые 1 нм пробега иона ксенона. Отсюда становится очевидным, что обработка растворителем приводит к весьма существенному увеличению свободного объема в треке. По-видимому, этот процесс играет определяющую роль в повышении скорости травления треков. Принимая данный механизм сенсбилизации и распространяя его на другие полимерные детекторы,

можно предположить, что для каждого из исследуемых полимеров сенсбилизатором будет являться такой растворитель, который достаточно хорошо растворяет низкомолекулярные соединения (продукты радиолитиза) в зоне трека.

ТАБЛИЦА 2

Рассчитанные значения констант скорости экстракции и количества вымываемых продуктов из ПЭФ-пленок. Экстракция диметилформамидом.

№	Тип иона, величина флюенса (см <sup>-2</sup> )	Температура экстракции (°С)	Константа скорости экстракции (час <sup>-1</sup> )		Количество вымываемых продуктов (%)		
			k'	k''	Q'	Q''	Q=Q'+Q''
1.	Φ=0	22	—	—	—	—	0,045*
		50	110 <sup>±</sup> 30	2,3 <sup>±</sup> 0,6	0,06 <sup>±</sup> 0,01	0,192 <sup>±</sup> 0,024	0,252
		70	193 <sup>±</sup> 23	2,4 <sup>±</sup> 0,5	0,05 <sup>±</sup> 0,02	0,253 <sup>±</sup> 0,019	0,258
2.	Хе, Φ=1·10 <sup>10</sup>	22	0,24 <sup>±</sup> 0,13	0,063 <sup>±</sup> 0,033	0,71 <sup>±</sup> 0,11	0,18 <sup>±</sup> 0,06	0,89
		50	78 <sup>±</sup> 18	2,6 <sup>±</sup> 0,5	0,27 <sup>±</sup> 0,03	1,09 <sup>±</sup> 0,08	1,36
		70	223 <sup>±</sup> 26	5,3 <sup>±</sup> 2,1	0,96 <sup>±</sup> 0,08	1,17 <sup>±</sup> 0,09	2,13
3.	Хе, Φ=2·10 <sup>10</sup>	22	7,8 <sup>±</sup> 1,8	0,38 <sup>±</sup> 0,21	2,18 <sup>±</sup> 0,24	0,75 <sup>±</sup> 0,24	2,93
		50	110 <sup>±</sup> 30	5 <sup>±</sup> 3	2,03 <sup>±</sup> 0,18	0,83 <sup>±</sup> 0,17	2,86
		70	234 <sup>±</sup> 40	10 <sup>±</sup> 4	2,28 <sup>±</sup> 0,14	0,88 <sup>±</sup> 0,21	3,16
4.	Хе, Φ=1·10 <sup>11</sup>	50	96 <sup>±</sup> 24	2,6 <sup>±</sup> 0,5	0,093 <sup>±</sup> 0,010	0,31 <sup>±</sup> 0,27	0,41
5.	Аг, Φ=1,5·10 <sup>10</sup>	50	111 <sup>±</sup> 8	1,3 <sup>±</sup> 0,5	0,167 <sup>±</sup> 0,014	0,50 <sup>±</sup> 0,12	0,68
6.	Аг, Φ=6·10 <sup>10</sup>	50	—	—	—	—	—

\* Указанное значение Q определено экспериментально за время экстракции, равное 24 ч.

Литература

1. Lueck H.B. et al. Nucl. Instrum. Meth., Phys. Res., 1990, B50, No 1/3, p.395.
2. Desai A.B., Wilkes G.L. J. Polym. Sci.: Polym.Symp., 1974, v.46, p.291.
3. Makarewicz P.J., Wilkes G.L. Text. Res. J., 1978, v.48, No.3, p.136.
4. Jameel H., Waldman J., Rebenfeld L., J. Appl. Polym. Sci., 1981, v.26, No.6, p.1795.
5. Bredereck K., Dolmetsch H., Koch E., Schoner R. Melliand Textilber., 1975, v.56, No.1, s.50.
6. Valk G., Loers E., Kupperts P. Melliand Textilber., 1970, v.5, s.504.
7. Hudguins W.R., Theurer K., Mariani T. J. Appl. Polym. Sci., 1978, v.34, p.145.
8. Shiano S. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1979, v.17, No.12, p.4123.
9. Апель П.Ю., Кравец Л.И. Химия высоких энергий, 1991, т.25, № 2, с.138.
10. Флеров Г.Н., Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Кузнецов В.И., Оганесян Р.Ц. Атомная энергия, 1989, т.67, № 4, 274.
11. Апель П.Ю., Кравец Л.И., Кузнецов В.И., Дидык А.Ю. Химия высоких энергий, 1989, т.23, №.4, с.327.

Рукопись поступила в издательский отдел  
26 сентября 1991 года.