

УДК 541.64+678

Особенности химического травления полиэтилентерефталата, облученного излучениями с различной ЛПЭ

МОШКОВСКИЙ Н. С., ГАЙЧЕНКО Л. Н., ЛАВРЕНТОВИЧ Я. И.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) относится к полимерам, широко применяемым в различных областях техники. В некоторых случаях материалы на основе ПЭТФ при эксплуатации могут подвергаться воздействию интенсивных потоков ионизирующего излучения с различной линейной передачей энергии (ЛПЭ) и соприкасаться с агрессивными средами. Поэтому изучение процессов взаимодействия облученного полимера с такими средами представляет значительный интерес. В литературе имеются сведения относительно необлученного ПЭТФ. Так, например, подробно изучен механизм гидролиза ПЭТФ растворами щелочи [1], исследован механизм действия на полимер растворов серной кислоты [2]. Практически отсутствуют сведения о химическом воздействии агрессивных сред на ПЭТФ, предварительно облученный различными видами ионизирующего излучения.

В настоящей работе исследованы особенности химического травления в растворах гидроксида калия ПЭТФ, облученного излучениями с различной ЛПЭ.

Экспериментальная часть. Для исследования использовался ПЭТФ промышленного производства ($M_p = 27\,000$; $d = 1,38$ г/см³) в виде пленок толщиной 12; 50 и 125 мкм. Молекулярную массу M_p определяли по формуле $\lg M_p = 1,176 \lg [\eta] + 3,036$ на основании данных о вязкости (η) растворов ПЭТФ в смеси фенол — дихлорэтан (40 : 60) при 20° С [3]. Образцы облучали в вакууме (10^{-4} — 10^{-5} ат) при комнатной температуре. Для облучения были использованы γ -излучение ⁶⁰Со, дейтроны (13 МэВ) и γ -частицы (23 МэВ), что позволило изменять ЛПЭ в широких пределах (0,2—50 кэВ/мкм).

Поглощенную дозу при γ -облучении определяли при помощи дозиметров из диацетата целлюлозы и окрашенного целлофана [4, 5]. При облучении ПЭТФ тяжелыми заряженными частицами поглощенную дозу рассчитывали на основании данных о линейных потерях энергии частицами в полимере и величине их интегрального потока [5].

После облучения пленки ПЭТФ подвергали химической обработке в водных растворах гидроксида калия различной концентрации при температуре 20—95° С. При этом образцы оди-

накового размера (кружки диаметром 38 мм) погружали в термостатированную стеклянную колбу с раствором (300 мл), снабженную обратным холодильником. Значительный избыток раствора щелочи и перемешивание обеспечивали постоянство концентрации щелочи у поверхности образца. Через определенные промежутки времени образцы извлекали из раствора, тщательно промывали в дистиллированной воде, сушили до постоянной массы при 60° С и взвешивали с погрешностью $4 \cdot 10^{-5}$ г.

Были также исследованы продукты травления ПЭТФ, переходящие в раствор. Для этого в нескольких опытах отбирали пробы раствора и определяли их УФ-спектры поглощения на спектрофотометре «Specord». Визуально наблюдали за изменением поверхности образцов при травлении с помощью микроскопа МБИ-8м в проходящем свете.

Полученные данные и их обсуждение. Опыты показали, что после химического травления облученных и необлученных образцов ПЭТФ в растворе КОН обнаруживаются продукты, которые поглощают свет в УФ-области спектра (рис. 1, а). Концентрация этих продуктов увеличивается с увеличением времени контактирования ПЭТФ с раствором КОН (рис. 1, б). Согласно литературным данным [4, 6], можно полагать, что в растворе накапливается соль терефталевой кислоты, которая образуется при гидролизе макромолекул полимера. Необходимо отметить, что характер спектров УФ-области одинаков для растворов, в которых обрабатывали образцы ПЭТФ, облученные излучениями с различной ЛПЭ. По-видимому, излучение ЛПЭ не влияет на состав водорастворимых продуктов.

Поверхность необлученных и облученных γ -излучением ⁶⁰Со образцов остается практически одинаковой на весь период травления. При травлении образцов, облученных тяжелыми заряженными частицами, в начальный период наблюдается формирование микрорельефа на поверхности, который в дальнейшем практически не изменяется со временем. При этом поверхность образцов становится матовой, поскольку тяжелые заряженные частицы создают в полимере по своему следу участки особенно сильного

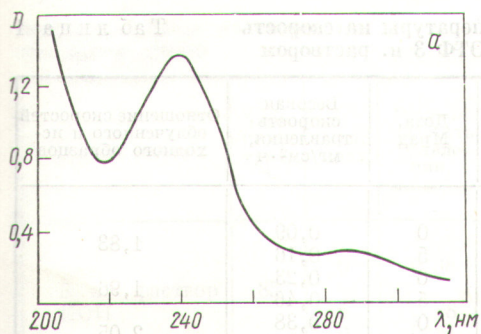
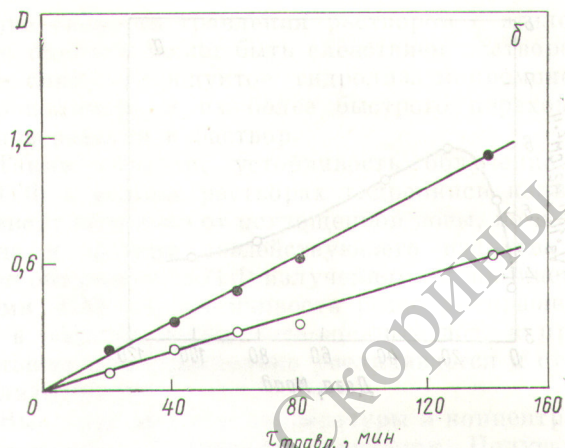


Рис. 1. Спектр поглощения продуктов гидролиза ПЭТФ (а) после травления в 3 н. растворе КОН с добавкой этилового спирта; изменение оптической плотности (б) при 240 нм от времени травления для раствора, в котором выдерживались облученный (●) и необлученный (○) полимеры



радиационного повреждения, которые травятся с большей скоростью, чем остальная поверхность.

На рис. 2 приведены кинетические данные изменения массы образцов ПЭТФ, облученных γ -излучением ^{60}Co , и кинетические данные для необлученного образца, откуда видно, что изменение массы образцов при травлении прямо пропорционально времени контактирования. Аналогичные данные были получены и для образцов, облученных дейтронами и α -частицами, по которым рассчитывали весовую скорость травления V .

Из рис. 3 видно, что скорость травления образцов увеличивается с ростом поглощенной дозы γ -излучения ^{60}Co , причем в области 1—100 Мрад наблюдается линейная зависимость.

На рис. 4 представлена зависимость от дозы скорости травления образцов, облученных тя-

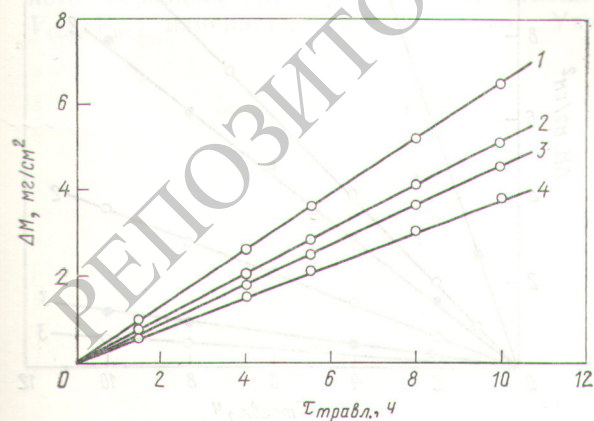


Рис. 2. Изменение массы образцов ПЭТФ, облученных γ -излучением ^{60}Co , в процессе гидролиза в 3 н. растворе КОН при 85 °С: 1, 2, 3 — облученный ПЭТФ дозой соответственно 20, 50 и 100 Мрад; 4 — необлученный

желыми заряженными частицами, которая существенно отличается от зависимости, полученной для γ -облученных образцов. В области малых поглощенных доз скорость травления очень резко увеличивается, достигая максимального значения в интервале 5—15 Мрад, и затем с ростом дозы постепенно уменьшается. Сравнение кривых зависимости скорости травления от поглощенной дозы для образцов, облученных дейтронами и α -частицами, показывает, что в области максимума скорость травления α -облученных образцов значительно выше, чем облученных дейтронами. Это можно объяснить тем, что α -частицы, имея большую ЛПЭ, чем дейтроны, более существенно разрушают полимер по своему треку. Общий характер изменения скорости травления от дозы тяжелых частиц может быть обусловлен тем, что в области малых доз полимер травится, в основном, по следу отдельных частиц, причем образуется микрорельеф, сформированный за счет раз-

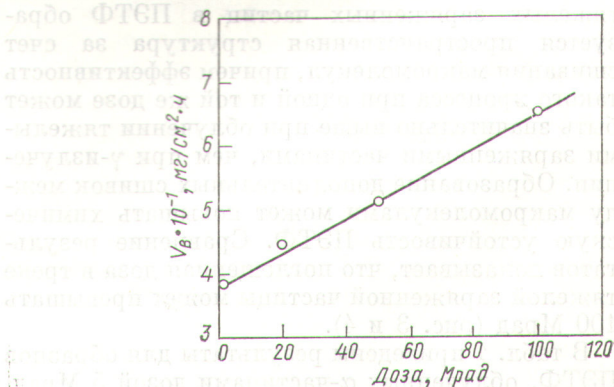
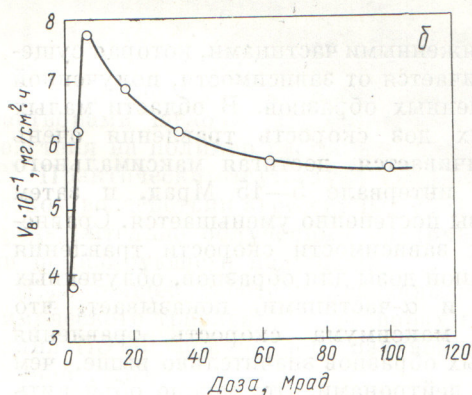
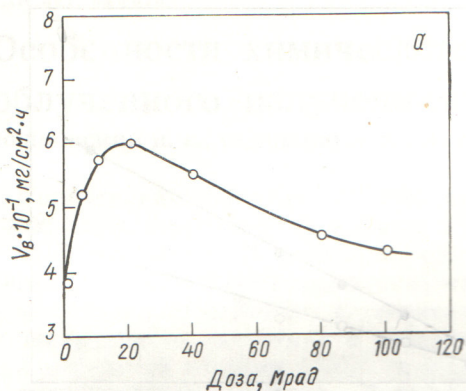


Рис. 3. Зависимость скорости травления γ -облученного ПЭТФ от поглощенной дозы (3 н. раствор КОН при 85 °С)



Р и с. 4. Зависимость скорости травления от поглощенной дозы для ПЭТФ, облученного дейтронами (а) и α -частицами (б) (3 н. раствор КОН при 85 °С)

ленных следов частиц. При больших поглощенных дозах, когда треки частиц сливаются друг с другом, скорость травления может уменьшаться за счет сглаживания микрон неоднородностей. Возможно также, что в области больших доз тяжелых заряженных частиц в ПЭТФ образуется пространственная структура за счет сшивания макромолекул, причем эффективность такого процесса при одной и той же дозе может быть значительно выше при облучении тяжелыми заряженными частицами, чем при γ -излучении. Образование дополнительных сшивков между макромолекулами может повышать химическую устойчивость ПЭТФ. Сравнение результатов показывает, что поглощенная доза в треке тяжелой заряженной частицы может превышать 100 Мрад (рис. 3 и 4).

В табл. 1 приведены результаты для образцов ПЭТФ, облученных α -частицами дозой 5 Мрад, и обобщены данные о влиянии температуры на процесс травления ПЭТФ.

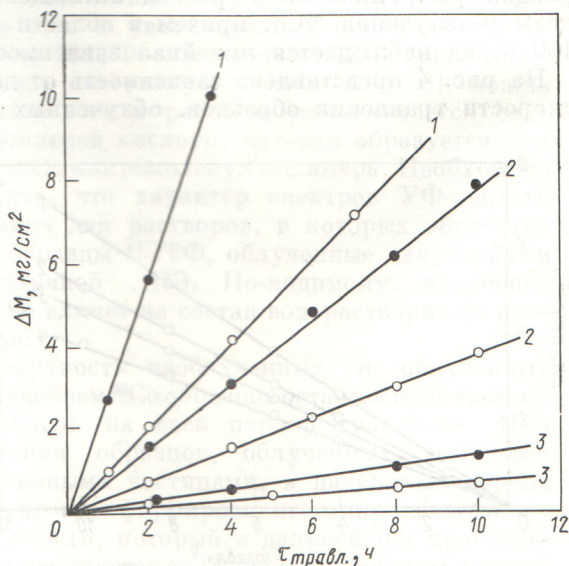
Влияние температуры на скорость травления ПЭТФ 3 н. раствором

Таблица 1

Температура, °С	Доза, Мрад	Весовая скорость травления, мг/см ² · ч	Отношение скоростей облученного и исходного образцов
65	0	0,09	1,83
65	5	0,16	
75	0	0,23	1,96
75	5	0,46	
85	0	0,38	2,05
85	5	0,78	
95	0	0,76	2,40
95	5	1,83	

Из табл. 1 видно, что с повышением температуры существенно возрастает скорость травления необлученного и облученного образцов ПЭТФ и растет их отношение. На основании данных о зависимости скорости травления от температуры были рассчитаны эффективные энергии активации [7], они оказались равными 17,0 и 19,7 ккал/моль соответственно для исходного ПЭТФ и облученного α -частицами дозой 5 Мрад.

На рис. 5 приведены кинетические кривые изменения массы образцов ПЭТФ, обработанных в водных растворах КОН различной concentra-



Р и с. 5. Изменение массы образцов ПЭТФ, облученных α -частицами (●) и необлученных (○), в процессе травления в растворе КОН при 85 °С:

1 — 1 н.; 2 — 2 н.; 3 — 6 н. раствор

Влияние добавок на скорость травления ПЭТФ

Таблица 2

Состав раствора	Температура, °С	Доза, Мрад	Весовая скорость травления, мг/см ² ·ч	Отношение весовых скоростей травления для облученного и исходного образцов
3 н. раствор КОН	85	0	0,38	2,05
		5	0,78	
		0	0,21	
3 н. раствор КОН + 1% додецилсульфата натрия	85	5	0,45	2,13
		0	0,46	
С ₂ H ₅ ОН + 3 н. КОН (2 : 3)	65	0	0,46	1,74
		5	0,80	

ции, откуда видно, что повышение концентрации раствора увеличивает скорость травления и отношение скоростей травления облученных и необлученных образцов.

При исследовании влияния добавок на скорость травления ПЭТФ в раствор КОН вводили поверхностно-активные вещества, например додецилсульфат или стеарат натрия, а также добавляли этиловый спирт. Данные о влиянии этих добавок приведены в табл. 2, откуда следует, что добавки поверхностно-активного вещества в раствор уменьшают скорость травления исходного и облученного ПЭТФ. Но эти добавки незначительно увеличивают отношение скоростей $V_{обл}/V_{исх}$. Этиловый спирт повышает скорость травления исходного и облученного образцов, однако при этом отношение $V_{обл}/V_{исх}$ изменяется незначительно. Увели-

чение скорости травления раствором с этиловым спиртом может быть следствием растворения спиртом продуктов гидролиза макромолекул полимера и их более быстрого перехода с поверхности в раствор.

Таким образом, устойчивость облученного ПЭТФ в водных растворах гидроокиси калия зависит не только от поглощенной дозы, но и от вида и энергии воздействующего излучения. При облучении ПЭТФ излучениями с повышенными ЛПЭ его устойчивость резко уменьшается в области малых поглощенных доз, а при больших дозах несколько увеличивается и стабилизируется.

Выяснено влияние температуры и концентрации щелочи на скорость травления. Полученные данные необходимо учитывать при эксплуатации материалов на основе ПЭТФ, подвергающихся облучению и воздействию агрессивных сред.

Поступила в Редакцию 7/1 1976 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудакова Т. Е. и др. «Высокомолекулярные соединения», 1972, т. А12, № 2, с. 449.
2. Рудакова Т. Е. и др. «Высокомолекулярные соединения», 1974, т. А16, № 6, с. 1356.
3. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л., «Химия», 1966, с. 695.
4. Лаврентович Я. П. и др. В сб.: Тезисы докладов V Всесоюз. координационного совещания по дозиметрии интенсивных потоков ионизирующего излучения. М., изд. ВНИИФТРИ, 1974, с. 18.
5. Лаврентович Я. П. и др. «Химия высоких энергий», 1969, т. 3, № 2, с. 147.
6. Paretzke H. In: Proc. Intern. Conf. on Nuclear Photography and Solid State Track Detectors. Bucharest, 1972, v. 1, p. 322.
7. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1969, с. 48.