

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1968

УДК 678.746:678.01:53

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-З-ВИНИЛ-9-ЭТИЛКАРБАЗОЛА В МОМЕНТ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НЕГО РАДИОАКТИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

E. C. Будникова

В настоящей работе изучалось влияние гамма-излучения на угол диэлектрических потерь, диэлектрическую проницаемость и электропроводность поли-з-винил-9-этилкарбазола (ПВЭК) [1].

Структурная формула и некоторые свойства полимеры приведены в [2]. Угол диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость в момент облучения ПВЭК измерены в диапазоне частот $20-10^5$ Гц методом дифференциального неуравновешенного моста [3, 4].

Измерение электропроводности полимеров под облучением производили на приборе типа «Кактус», который в этом случае использовался как измеритель малых токов.

Образцы для исследования изготавливали прессованием. Толщина исследуемых образцов полимеров лежит в пределах 0,4–0,45 мм, диаметр измерительного электрода равен 30 мм. При измерении электропроводности применяли обычную конструкцию электродов [5] с величиной зазора между измерительным и охранным электродом 2 мм. Образец с прессованными электродами из фольги зажимали между латунными держателями, один из которых сделан в виде кольца для уменьшения поглощения падающего на образец гамма-излучения.

Облучение гамма-лучами всегда велось со стороны высоковольтного электрода. Источником гамма-излучения служил Co^{60} активностью 50 г.экв радиа, мощность дозы облучения равнялась $(6-10) \cdot 10^4$ рад/час.

Измерение электропроводности выполнено при напряжении 450 в.

Для измерений электрических характеристик образцы помещали в вакуумную камеру. Все измерения в момент облучения выполнены при давлении порядка $10^{-2}-10^{-3}$ мм, которое, по нашим данным, оказывается достаточным для того, чтобы результаты измерения электрических характеристик в момент облучения не искались из-за ионизации воздуха.

Результаты и их обсуждение

Измерение ε и $\operatorname{tg} \delta$. Результаты измерения ε и $\operatorname{tg} \delta$ ПВЭК до и в момент облучения приведены на рис. 1 и 2, из которых видно, что под действием облучения слабое увеличение $\operatorname{tg} \delta$ в полимере наблюдается лишь на частотах $20-40$ Гц, причем с течением времени облучения (к концу первых суток) это увеличение исчезает.

При повышенной температуре такого радиационного увеличения $\operatorname{tg} \delta$ в полимере на низких частотах (рис. 2, кривая 2) не наблюдается.

Снятие температурных зависимостей ε и $\operatorname{tg} \delta$ образцов ПВЭК, предварительно облученных дозой $1,5 \cdot 10^6$ Мрад, показало, что до температуры порядка 150° эти образцы без облучения и в момент воздействия на них облучения ведут себя одинаково.

Измерение электропроводности. Электропроводность полимера измеряли при 20° , когда полимер находится в стеклообразном состоянии. На рис. 3 приведены кривые спадания тока от времени приложения напряжения в ПВЭК без облучения и в момент облучения его гамма-лучами Co^{60} . Нали-

чие спадания тока со временем указывает, что при этой температуре ток в полимере имеет поляризационную составляющую. Облучение полимера вызывает увеличение электропроводности в нем и изменение характера спадания тока от времени приложения напряжения. Время спадания тока до установившегося значения практически одинаково как без облучения, так и при облучении полимера. Отсюда следует, что в полимере, находящемся в поле радиации, возникает добавочная радиационная электронная составляющая электропроводности, которая не зависит от времени приложения напряжения. Эти результаты находятся в соответствии с рабо-

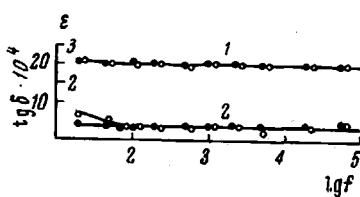


Рис. 1. Зависимость ϵ (1) и $\operatorname{tg} \delta$ (2) ПВЭК от частоты в вакууме, $P = 2 \cdot 10^{-3}$ мм, $T = 20^\circ$:

● — до облучения, ○ — под облучением; $I = 6,4 \cdot 10^4$ рад/час

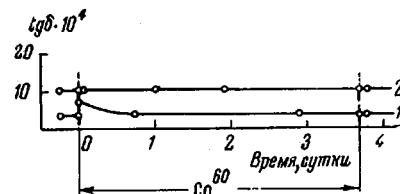


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ ПВЭК от времени облучения в вакууме

$P = 2 \cdot 10^{-3}$ мм, $I = 6,4 \cdot 10^4$ рад/час, $f = 20$ Гц; 1 — 20, 2 — 100°

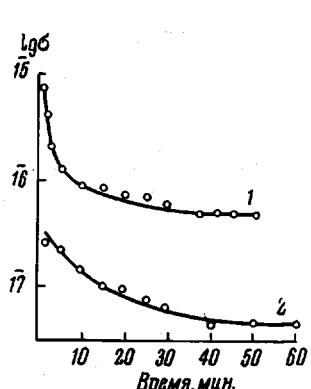


Рис. 3

Рис. 3. Уменьшение тока от времени приложения напряжения под облучением (1) и без облучения (2) для ПВЭК. Измерение в вакууме, 20°

Рис. 4. Изменение электропроводности ПВЭК до, в момент и сразу после снятия облучения

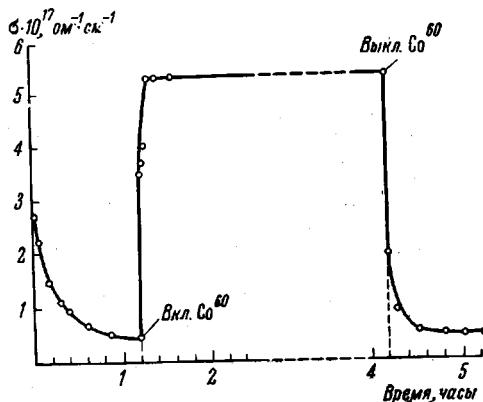


Рис. 4

той [6]. Для определения величины этой радиационной электропроводности проводилось измерение в вакууме с ПВЭК до, в момент и после снятия облучения (рис. 4). Длительность каждого такого измерения составляла 5 час. В течение первого часа, измеряя спадание тока со временем, добиваемся установившегося значения тока в полимере. После этого включаем Co^{60} . С включением излучения электропроводность в полимере повышается скачком до $5,3 \cdot 10^{17}$ ом $^{-1}$ см $^{-1}$ (на порядок) и остается такой в течение всего времени облучения (за 3 часа облучения образец набирал дозу порядка 10^5 рад). После выключения излучения электропроводность так же скачком уменьшается до значения $2 \cdot 10^{17}$ ом $^{-1}$ см $^{-1}$, а затем уже постепенно исчезает с течением времени. Своего установившегося значения она достигает через 20 мин. после снятия облучения. Уровень радиа-

ционной электропроводности не зависит от дозы облучения (в пределах исследованных доз), но находится, как и в [6, 7], в прямой зависимости от мощности дозы облучения.

Скорость достижения постоянного значения σ под облучением зависит от концентрации ловушек в материале [6]. Для проверки, не происходит ли изменение концентрации ловушек при облучении в нашем полимере, мы, кроме однократного, проводили многократное облучение полимера (рис. 5). Из рис. 5 видно, что при последующих включениях Co^{60} всегда

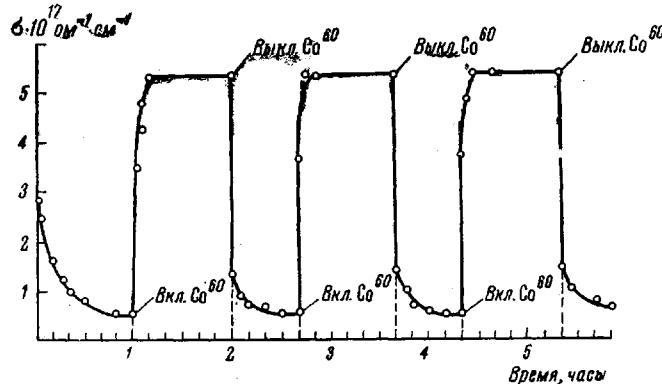


Рис. 5. Зависимость скорости установления $\sigma_{\text{рад}}$ от времени при нескольких циклах включения Co^{60} для ПВЭК

достигается тот же уровень наведенной электропроводности и наблюдается та же скорость установления σ в моменты включения Co^{60} , что и в первое включение Co^{60} . Следовательно, непродолжительное периодическое облучение не вызывает изменения концентрации ловушек в этом полимере.

Посмотрим, не определяется ли поведение $\operatorname{tg} \delta$ ПВЭК электропроводностью.

Угол диэлектрических потерь и электропроводность связаны соотношением

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11} \cdot \sigma_{\text{скв}}}{\omega \epsilon_\infty} [8],$$

если $\sigma_{\text{скв}}$ выражается в $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Если измерять электропроводность через короткое время после включения напряжения, то имеем для ПВЭК: без облучения $\sigma_{\text{скв}} = 8 \cdot 10^{-17} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, под облучением $\sigma_{\text{скв}} = (1 - 2) \cdot 10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Подставив эти значения в формулу, получим: без облучения $\operatorname{tg} \delta = 2.4 \cdot 10^{-6} (4 \cdot 10^{-4})$, под облучением $\operatorname{tg} \delta = 6 \cdot 10^{-4} (7 \cdot 10^{-4})$. В скобках приведены измеренные значения $\operatorname{tg} \delta$. Отсюда видно, что в отсутствие облучения измеренное значение $\operatorname{tg} \delta$ ПВЭК в 100 раз превышает угол диэлектрических потерь, вычисленный по значению его электропроводности, т. е. в полимере имеются не только потери проводимости, но и потери, обусловленные сравнительно медленным установлением поляризации.

Значение $\operatorname{tg} \delta$ в момент облучения хорошо совпадает с рассчитанным по электропроводности.

По-видимому, наблюдающееся в момент облучения изменение процессов спадания тока от времени приложения напряжения обуславливает изменение $\sigma_{\text{скв}}$ и поведение $\operatorname{tg} \delta$, а наличие электронной брад в этом полимере не влияет на $\operatorname{tg} \delta$ в области частот $20 - 10^5 \text{ Гц}$. Кроме измерения электропроводности ПВЭК в момент облучения было произведено измерение спадания σ от времени приложения напряжения в этом полимере, облученном дозой $2 \cdot 10^7 \text{ рад}$. Измерение проводили через различные промежутки вре-

мени после прекращения облучения образца. Результат измерения представлен на рис. 6, из которого видно, что через час после прекращения облучения кривая спадания электропроводности от времени приложения напряжения идет выше кривой спадания σ необлученного образца. Через 10 дней после прекращения облучения кривые спадания σ от времени приложения напряжения совпадают для облученного и необлученного образцов, т. е. в течение этого времени в облученном образце происходит уменьшение электропроводности до уровня σ необлученного образца.

Из этих результатов следует, что в одном материале одной и той же мощности дозы падающего излучения всегда соответствует одна и та же величина наведенной электропроводности, но время спадания наведенной электропроводности до установившегося значения σ необлученного полимера тем больше, чем большую дозу при облучении получил полимер.

По [6] можно сделать расчет некоторых параметров в облучаемом полимере, поскольку и в нашем случае взаимодействие гамма-излучения с веществом связано главным обра-

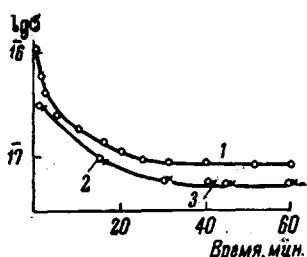


Рис. 6

Рис. 6. Уменьшение тока от времени приложения напряжения в ПВЭК:

1 — облучен дозой $2 \cdot 10^7$ рад, измерен через 1 час после облучения;
2 — необлученный ПВЭК; 3 — облучен дозой $2 \cdot 10^7$ рад, но измерен через 10 дней после облучения

Рис. 7. Диэлектрическая релаксация в ПВЭК, рассчитанная по спаданию электропроводности:

1 — без облучения; 2 — в момент облучения

зом с комптоновским рассеянием. γ -Облучение создает в полимере плотность ионизации

$$g = 2,1 \cdot 10^9 \frac{w_0 \rho_d}{w_1 \rho_0} I = bI,$$

где I — мощность дозы, рад/сек ; w_0 и w_d — средние энергии образования пары в воздухе и в полимере; ρ_0 — плотность воздуха в ионизационной камере; ρ_d — плотность полимера.

В нашем случае $I \approx 10 \text{ рад/сек}$, $w_0 = 32,5 \text{ эв}$, $w_d = 10 \text{ эв}$, $\rho_0 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$, $\rho_d = 1,2 \text{ г/см}^3$, поэтому $b = 0,63 \cdot 10^{13}$, $g = 6,3 \cdot 10^{13} \text{ пар/см}^3\text{сек}$. Время установления радиационного тока у нас порядка 10^3 сек; при интенсивности создания $6 \cdot 10^{13} \text{ пар/сек}$ за это время можно заполнить $6 \cdot 10^{13} \cdot 10^3 = 6 \cdot 10^{16}$ ловушек, следовательно, $N_t = 6 \cdot 10^{16}$.

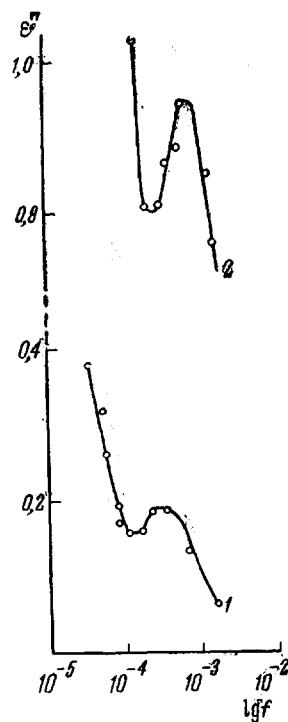


Рис. 7

Время жизни носителей тока

$$\tau = \frac{1}{v \cdot s \cdot N_t},$$

где v — хаотическая скорость электронов приравнена к тепловой и равна 10^7 см/сек ; s — сечение рекомбинации на ионизованных центрах; в различных условиях $s = 10^{-16} - 10^{-12}$.

Тогда

$$\tau = \frac{1}{10^7 \cdot 10^{-14} \cdot 6 \cdot 10^{16}} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ сек.},$$

концентрация носителей тока при облучении

$$N = b\tau I \approx 1,2 \cdot 10^4 \frac{1}{\text{см}^3}$$

Без учета поляризации значение подвижности

$$\mu_b = \frac{\sigma_r}{Nq} = \frac{5 \cdot 10^{-17}}{12 \cdot 10^4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} \approx 0,025 \text{ см}^2/\text{в.сек.}$$

Определим смещение носителей тока

$$L = \mu_b \cdot E_b \cdot \tau,$$

где $E_b = E / d = 10^4 \text{ в/см}$, поэтому $L = 0,025 \cdot 10^4 \cdot 2 \cdot 10^{-10} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Таким образом, получается, что смещение носителей тока в полимере под облучением происходит лишь на 2—3 межатомных расстояния.

Расчет эффективного дипольного момента полимера. Из спадания электропроводности ПВЭК в зависимости от времени выдержки под напряжением рассчитана величина ϵ'' по формуле

$$\epsilon'' = \frac{1,8 \cdot 10^{13} \tau_{\text{сек}}}{\rho_0(\tau)} + 1$$

Из расчета следует, что в области частот $10^{-3} - 10^{-4} \text{ Гц}$ у ПВЭК расположены релаксационный максимум угла диэлектрических потерь (см. рис. 7). В момент облучения этот релаксационный максимум намного больше по абсолютному значению и сдвинут в сторону более высоких частот по сравнению с необлученным ПВЭК: без облучения $f_{\text{макс}} = 3,15 \cdot 10^{-4} \text{ Гц}$; в момент облучения $f_{\text{макс}} = 7,10 \cdot 10^{-4} \text{ Гц}$.

Принимая частоту колебаний релаксирующих единиц при $T \rightarrow \infty$, равной 10^{13} Гц [9] и имея значения частот $f_{\text{макс}}$ в ПВЭК при 293°K , можно через эти точки провести прямую и по ее наклону подсчитать энергию активации релаксационного процесса. Из-за того, что в момент облучения полимера наблюдается сдвиг максимума ϵ'' по частоте, наклон прямых $\lg f_{\text{макс}}$ от $1/T$ для необлучаемого и облучаемого полимера различен; это дает возможность оценить степень изменения энергии активации полимера в момент его облучения. Конечно, построение зависимости $\lg f_{\text{макс}}$ от $1/T$ только по двум точкам не может гарантировать точное значение энергии активации, но в нашем случае мы считаем возможным воспользоваться этим приемом, так как во всех последующих рассуждениях важна не строго количественная, а только качественная оценка изменения величины энергии активации в облучаемом веществе; к тому же при измерении полимер находился в стеклообразном состоянии, когда в нем имеют место дипольно-групповые релаксационные процессы, для которых характерна прямолинейная зависимость $\lg f_{\text{макс}}$ от $1/T$ во всей области температур их проявления.

Определяя энергию активации таким образом, получаем, что без облучения $U = 22,35 \text{ ккал/моль}$, в момент облучения — $21,80 \text{ ккал/моль}$.

В момент облучения энергия активации этого релаксационного процесса уменьшается. Эти результаты находятся в соответствии с выводами физической теории ускорения кинетических процессов облучением [10]. По этой теории, наложение поля излучения сдвигает наблюдающиеся ре-

лаксационные процессы в веществе в сторону больших частот релаксации и уменьшает энергию активации этих процессов. Согласно теории диэлектрических потерь [11], площадь под кривой $\varepsilon'' - \lg f$ пропорциональна произведению квадрата эффективного дипольного момента $\mu_{\text{эфф}}^2$ и концентрации релаксирующих диполей n_0 :

$$A_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon'' d(\lg f) = 2,07 \cdot 10^{-20} \frac{\mu_{\text{эфф}}^2 n_0}{T}.$$

В нашем случае площадь под кривой $\varepsilon'' - \lg f$ без облучения равна $5,49 \text{ см}^2 (A_0)$; в момент облучения — $20 \text{ см}^2 (A_0 \text{ обл})$.

Отношение $A_0 \text{ обл} / A_0 = 3,6$, следовательно:

$$\frac{\mu_{\text{эфф}}^2 \cdot n_1 \text{ под обл.}}{\mu_{\text{эфф}}^2 \cdot n_0 \text{ без обл.}} = 3,6, \quad (1)$$

так как температура одна и та же.

Используя уравнение Букингейма [12], находим значение эффективного дипольного момента ПВЭК без облучения:

$$\mu_{\text{эфф}} = \mu_0 \bar{g} = 1,14 D.$$

Так как дипольный момент мономерного звена цепи ПВЭК, определенный по методу разбавленных растворов, $\mu_0 = 2,149 D$, то $2,149 D \bar{g} = 1,14 D$, $\bar{g} = 0,53$, $g = 0,28$.

Таким образом, определено значение корреляционного параметра g , характеризующего заторможенность вращения звеньев цепи полимера вследствие их взаимодействия.

В соотношении (1) сначала оценим величины n_0 и n_1 . Процесс релаксации в твердом теле представляет собой с молекулярной точки зрения последовательность перегруппировок частиц вещества, например сегментов полимерных молекул. Каждый такой акт перегруппировки можно рассматривать как переход частиц через некоторый потенциальный барьер. Количества частиц вещества, преодолевающих такой барьер в течение 1 сек., зависят от высоты барьера U и распределения частиц вещества по энергиям. Мокульский [10], пользуясь теорией абсолютных скоростей реакций, число таких элементарных актов в секунду в 1 г вещества, выражает формулой вида

$$n = N_0 \Omega e^{-U/kT}, \quad (2)$$

где N_0 — число молекул вещества в 1 г; Ω — фактор частоты. Экспоненциальная форма этого выражения получается из предположения о наличии Больцмановского распределения частиц по энергиям. Когда вещество находится в поле излучения, то в нем создается высокая концентрация частиц с энергиями, много большими средней энергии теплового движения, и распределение по энергиям будет уже не Больцмановским.

Для облучаемого вещества Мокульский выражение (2) записывает в виде

$$n = N_0 \Omega(T) w(U) = N_0 \Omega(T) [w_b(U) + w_i(U)],$$

где $w(U)$ — полная вероятность найти в веществе частицу с энергией, большей чем U . В случае, когда вещество находится в поле излучения, $w(U)$ состоит из двух частей. Соответственно, $N_0 w_b(U)$ и $N_0 w_i(U)$ — количества частиц, обладающих энергией, большей чем U , благодаря Больцмановскому распределению частиц по энергиям и поглощению энергии излучения.

Получив для $w_i(U)$ выражение вида

$$w_i(U) \approx 2 \cdot 10^{-2} i \frac{r_0^2 \cdot q^{2/3}}{\chi N_0 U^{5/3}}$$

где i — интенсивность облучения; $r_0 \sim 2 \cdot 10^{-8}$ см (межатомное расстояние); $q \sim 10$ эв (такими порциями энергия излучения передается частицами среды); χ — температуропроводность среды $\sim 10^{-3}$ см²сек⁻¹; N_0 — число молекул вещества в 1 г; U — энергия активации, Мокульский подсчитал вероятности w_b и w_i для процесса с энергией активации $U = 1$ эв и $T^\circ = 300^\circ$ К для веществ с атомным весом 6 при интенсивности излучения $5 \cdot 10^6$ эрг·с⁻¹·сек⁻¹. При этих условиях у него $w_i = 10^{-18}$, а $w_b = 10^{-16}$, т. е. вероятность w_b на два порядка выше вероятности w_i .

В нашем случае при тех же значениях температуры и энергии активации интенсивность излучения была порядка 10^3 эрг·с⁻¹·сек⁻¹, атомный вес полимера 221, т. е. $N_0 \approx 3 \cdot 10^{21}$, в результате чего $w_i = 10^{-20}$, $w_b = 10^{-16}$, т. е. при температуре 300° К вероятность w_b для нашего релаксационного процесса на 4 порядка больше w_i . Поэтому мы допустим существование Больцмановского распределения частиц по энергиям в облучаемом веществе и воспользуемся выражением (2) для оценки концентрации релаксирующих диполей в полимере без облучения $n_0 = N_{00} \Omega_0 e^{-U_0/kT}$, и в момент его облучения $n_1 = N_{01} \Omega_1 e^{-U_1/kT}$.

Число молекул вещества в 1 г без облучения и в момент облучения одно и то же, т. е. $N_{00} = N_{01}$. Фактор частоты $\Omega \sim U/h$.

Теперь подсчитаем отношение

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{U_1}{U_0} e^{(U_0 - U_1)/kT}$$

где $U_1 = 0,948$ эв $= 1,515 \cdot 10^{-12}$ эрг, $U_0 = 0,970$ эв $= 1,550 \cdot 10^{-12}$ эрг. Поэтому $n_1/n_0 = 2,34$, т. е. из-за снижения потенциального барьера в поле излучения число релаксирующих диполей увеличилось в 2,34 раза. Учитывая это, соотношение (1) получаем в следующем виде:

$$\frac{\mu_{\text{эфф под обл.}}^2}{\mu_{\text{эфф без обл.}}^2} = \frac{3,6}{2,34} = 1,53 \quad \text{или} \quad \frac{\mu_{\text{эфф под обл.}}}{\mu_{\text{эфф без обл.}}} = 1,24$$

В момент облучения эффективный дипольный момент полимера увеличивается в 1,24 раза.

Поскольку $\mu_{\text{эфф}} = \mu_0 \bar{g} g$, то $\mu_{\text{эфф}} = \mu_0 \bar{g} g_1$, $\mu_0 \bar{g} g_1 = 1,24 \mu_0 \bar{g}$. Записывая так, мы полагаем, что дипольный момент мономерного звена цепи полимера, характеризующий строение звена молекулы, в поле излучения не меняет своей величины.

Тогда корреляционный параметр g_1 в момент облучения полимера становится равным $g_1 = (1,24)^2 \cdot 0,28 = 0,43$. Увеличение параметра g свидетельствует о том, что в момент облучения в полимере ослабляется взаимодействие между полярными группами.

Итак, из спадания электропроводности в зависимости от времени приложения напряжения получаем, что при 20° в полимере наблюдается релаксационный процесс в области частот 10^{-4} — 10^{-3} Гц с $U = 22,3$ ккал/моль.

Вполне вероятно, что при столь низких частотах получают возможность колебаний боковые привески цепи полимера вместе с массивным карбазольным кольцом, в то время как из изучения электрических свойств полиз-винил-9-алкилкарбазолов [2] следует, что при дипольно-групповых потерях (частота 20 — 10^5 Гц, температура -100 — -20°) в полимере релаксируют радикалы, присоединенные к карбазольному кольцу в положении 9; их энергия активации порядка 8 ккал/моль.

Выводы

1. В момент облучения имеются обратимые изменения электрических свойств поли-3-винил-9-этилкарбазола.

2. Расчет эффективного дипольного момента полимера до и в момент его облучения позволяет сделать вывод, что наложение поля излучения меняет внутримолекулярное взаимодействие в облучаемом полимере.

Сибирский физико-технический
научно-исследовательский институт
им. В. Д. Кузнецова

Поступила в редакцию
9 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Авт. свид. № 158883, 1963; Бюлл. изобретений, 1963, № 23.
2. Е. С. Будников, Тезисы докл. Всесоюзн. совещания «Электрические свойства полимеров», Ленинград, ЦЕТИ, 1967, 49.
3. Б. И. Ворожцов, Приборы и техника эксперимента, 1959, № 1, 112.
4. Е. С. Несмолова, Приборы и техника эксперимента, 1966, № 4, 125.
5. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, изд-во «Химия», 1964, 105.
6. Б. М. Вул, Физика твердого тела, 3, 2264, 1961.
7. В. М. Нестеров, Диссертация, 1963.
8. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, ГИТТЛ, 1949, 350.
9. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 1772, 1960.
10. М. А. Мокульский. Высокомолек. соед., 2, 119, 1960.
11. R. W. Sillars, Proc. Roy. Soc., A169, 66, 1938.
12. A. D. Buckingham. Proc. Roy. Soc., A38, 235, 1956.

ELECTRICAL BEHAVIOR OF POLY-3-VINYL-9-ETHYLCARBAZOLE AT THE MOMENT OF RADIOACTIVE TREATMENT

E. S. Budnikova

Summary

ϵ , $\operatorname{tg} \delta$ and σ in PVEC before and at γ -irradiation with Co^{60} have been measured. Basing on calculation of effective dipole moment at irradiation, conclusion about weakening of intramolecular interaction in the polymer has been done.