

УДК 678.01:53

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ  
ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ*В. К. Матвеев, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов*

В ряде работ [1—5] было обнаружено резкое увеличение диэлектрических потерь в полиэтилене (ПЭ) в результате его  $\gamma$ - или электронного облучения на воздухе, и этот эффект был связан с радиационно-химическим окислением (главным образом поверхностных слоев [5]). При облучении же полистирола (ПС) на ускорителе электронов [4] или в реакторе [6] такой эффект отсутствовал. Нами было подробно исследовано изменение тангенса угла диэлектрических потерь ряда облученных полимеров (полиэтилен разных марок, полипропилен (ПП), полистирол и поли- $\alpha$ -метилстирол) при варьировании в широких пределах дозы и мощности дозы облучения, а также в ряде случаев и толщины образцов.

Измерения проводили на частоте  $\sim 10^{10}$  Гц резонаторным методом на приборе ИВД-1 [7] при комнатной температуре. Погрешность при измерении  $\text{tg } \delta$  не превышала 20%. Образцы полимеров в виде пластинок  $10 \times 30$  мм и толщиной от 0,3 до 1,2 мм получали горячим прессованием из порошка или гранул. Облучение проводили на кобальтовой установке и электронном ускорителе ( $\sim 1,3$  МэВ) при комнатной температуре на воздухе и в вакууме ( $\sim 10^{-4}$  мм).

На рис. 1 приведены наши результаты по зависимости  $\text{tg } \delta$  от дозы  $\gamma$ -облучения для различных типов ПЭ (мощность дозы 200—300 рад/сек). В качестве объектов исследования были выбраны полиэтилен высокого давления (ПЭВД), а также стабилизованный и нестабилизованный полиэтилены низкого давления (ПЭНД<sub>ст</sub> и ПЭНД<sub>нест</sub>). Из рисунка видно, что при облучении на воздухе кривая зависимости  $\text{tg } \delta$  от дозы во всех случаях имеет резкий начальный подъем (до дозы 50—60 Мрад) с последующим небольшим возрастанием. Такой же характер имеет зависимость увеличения концентрации карбонильных групп при облучении тех же образцов ПЭНД<sub>ст</sub> на воздухе, измеренная нами методом ИК-спектроскопии (кривая 4, рис. 1). При облучении в вакууме значение  $\text{tg } \delta$  незначительно и линейно возрастает во всем диапазоне исследованных доз (до 800 Мрад); изменения концентрации карбонильных групп в этом случае, как и следовало ожидать, обнаружено не было.

Приведенные данные подтверждают, что возрастание  $\text{tg } \delta$  при облучении ПЭ на воздухе связано с образованием карбонильных групп при окислении. Наличие антиоксиданта в ПЭНД<sub>ст</sub> обусловливает меньшее окисление и, следовательно, меньшую величину  $\text{tg } \delta$  при облучении по сравнению с ПЭНД<sub>нест</sub>. Слабое возрастание  $\text{tg } \delta$  ПЭ при облучении в вакууме связано, по-видимому, с аморфизацией образца, поскольку известно, что диэлектрические потери в необлученном ПЭ обусловлены, главным образом, СО-группами аморфной фазы [8, 9]; различное содержание аморфной фазы для ПЭНД (степень кристалличности 75%) и ПЭВД (50%) обуславливает также для них соответствующее различие в величине как в исходных, так и в облученных образцах. Специальным опытом с медленно

охлажденным из расплава ПЭНД, степень кристалличности которого (определенная рентгеновским методом) составляла 90%, установлено соответствующее уменьшение  $\operatorname{tg} \delta$  для образцов, облученных до различных значений доз.

Следует особо остановиться на изломе (в области дозы облучения 50—60 Мрад), наблюдаемом в кинетике нарастания концентрации карбонильных групп в облучаемом на воздухе ПЭ и связанном с ним изломе в скорости увеличения  $\operatorname{tg} \delta$  (рис. 1). Если этот излом связан с переходом

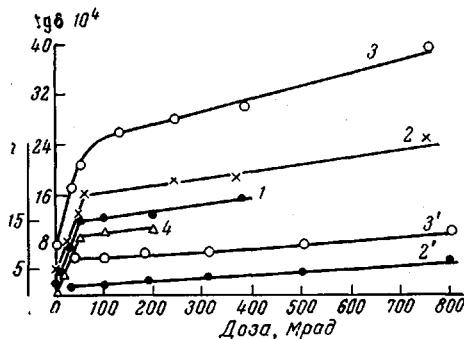


Рис. 1

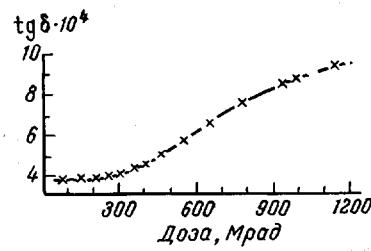


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от дозы  $\gamma$ -облучения для различных марок ПЭ. (толщина образцов,  $d = 0,7-0,8$  мм):

1 — ПЭНД<sub>ст</sub>, облучение на воздухе; 2, 2' — ПЭНД<sub>нест</sub>, облучение на воздухе и в вакууме соответственно; 3, 3' — ПЭВД, облучение на воздухе и в вакууме соответственно; 4 — рост концентрации СО-групп в ПЭВД (в относительных единицах) с дозой облучения на воздухе

Рис. 2. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от дозы электронного облучения ПЭНД<sub>ст</sub> на воздухе. Мощность дозы облучения  $7,3 \cdot 10^4$  рад/сек,  $d = 0,7$  мм

кинетики окисления, лимитируемой накоплением свободных радикалов, на кинетику, лимитирующую диффузией кислорода, то начальный быстрый подъем должен определяться дозой облучения, а последующий замедленный подъем — временем контакта с кислородом. Нами были проведены опыты с облучением ПЭ (ПЭНД<sub>ст</sub>) электронами ( $\sim 1,3$  МэВ) на воздухе при большой мощности дозы —  $7,3 \cdot 10^4$  рад/сек, т. е. в 300 раз большей, чем при  $\gamma$ -облучении. Результаты, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что с самого начала увеличение  $\operatorname{tg} \delta$  обусловлено не столько дозой облучения, сколько временем контакта с кислородом, т. е. что кинетика окисления с самого начала носит диффузионный характер. Излом же на кривых, представленных на рис. 1, связан, по-видимому, с переходом кинетики окисления поверхности образцов, лимитируемой диффузией кислорода в микропорах, на кинетику, лимитирующую диффузией во внутренние слои образца. При этом вызывает удивление то обстоятельство, что окисление поверхности по какой-то причине стремится к насыщению. (Излом не может быть объяснен первоначальным окислением за счет растворенного в исходном образце кислорода из-за его малого содержания по сравнению с исходной концентрацией СО-групп, а также из-за идентичности результатов опытов с обезгаженными и необезгаженными образцами.)

Диффузионный характер кинетики радиационно-химического окисления ПЭ, обуславливающий окисление лишь поверхностных слоев, должен резко сказываться на зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  облученного на воздухе ПЭ от толщины образца. Однако в работе [1] такой зависимости обнаружено не было, что противоречит данным работы [5]. Нами были проведены опыты по изучению влияния толщины облученного образца ПЭ на его  $\operatorname{tg} \delta$ . Результаты приведены на рис. 3. Ниже проведено сопоставление  $\operatorname{tg} \delta$  и концентрации СО-групп для разных толщин образцов ПЭНД<sub>ст</sub>, облучен-

ных на воздухе дозой 15 Мрад.

Толщина образца, мм	0,88	0,72	0,55
Концентрация СО-групп, отн. ед.	0,25	0,30	0,40
$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$	3,8	4,5	5,5

Результаты свидетельствуют о существенном влиянии толщины образца, что подтверждает высказанные соображения и опровергает данные работы [1]. По данным, приведенным на рис. 1 и 3, нами была подобрана эмпирическая формула, связывающая  $\operatorname{tg} \delta$  ПЭ любого типа с дозой ( $D$ ,

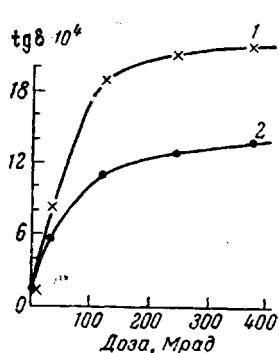


Рис. 3

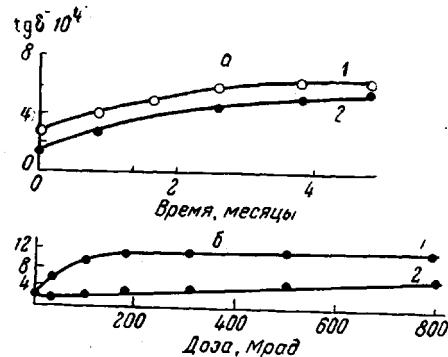


Рис. 4

Рис. 3. Влияние толщины облучаемого образца ПЭНД<sub>ст</sub> на зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от дозы  $\gamma$ -облучения на воздухе при  $d = 0,42$  (1) и  $0,98$  мм (2)

Рис. 4. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  облученного в вакууме ПЭ от времени хранения на воздухе:  
а: 1 — ПЭВД, 2 — ПЭНД ( $d = 0,7$  мм); б: 1 — ПЭНД<sub>ст</sub> спустя год после облучения, 2 — то же сразу после облучения ( $d = 0,7$  мм)

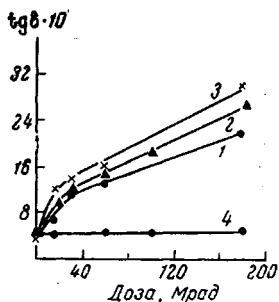


Рис. 5

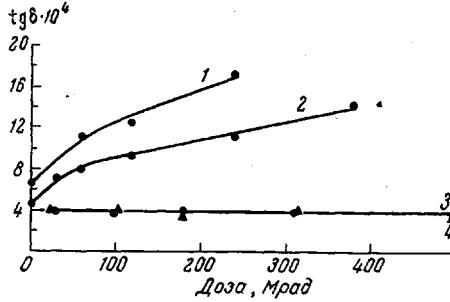


Рис. 6

Рис. 5. Влияние стабилизатора и толщины образца ПП на зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от дозы  $\gamma$ -облучения:

1 — ПП<sub>ст</sub> ( $d = 1,0$  мм); 2 — ПП<sub>ст</sub> ( $d = 0,7$  мм); 3 — ПП, отмытый от стабилизатора ( $d = 0,7$  мм); 4 — ПП<sub>ст</sub>, облучен в вакууме ( $d = 1,0$  мм)

Рис. 6. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от дозы  $\gamma$ -облучения (мощность дозы 200—300 р/сек,  $d = 0,7$ — $0,8$  мм):

1 — поли- $\alpha$ -метилстирол, облучение на воздухе; 2, 3 — ПС, облученный на воздухе и в вакууме соответственно; 4 — ПС спустя год после хранения образцов на воздухе

Мрад) облучения на воздухе, толщиной ( $d$ , мм) образца и со степенью кристалличности ( $\alpha$ , %):

$$\operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} \delta_0 + \frac{0,001 + 4 \cdot 10^{-5} (100 - \alpha)}{d^{0,25}} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{0,008 D}{d}} \right),$$

где  $\operatorname{tg} \delta_0$  — исходное значение  $\operatorname{tg} \delta$ . Отличие вычисленных по формуле значений от экспериментальных не превышает 20%, т. е. погрешности

опыта. Формула пригодна для мощностей доз порядка 200—300 рад/сек и проверена для толщин от 0,4 до 3 м.м.

Нами было проверено также влияние на  $\operatorname{tg} \delta$  времени выдержки облученных образцов ПЭ на воздухе. Данные, представленные на рис. 4, а, свидетельствуют о постепенном возрастании  $\operatorname{tg} \delta$  по мере хранения на воздухе предварительно облученных до 15 Мрад в вакууме образцов: за 5 месяцев хранения  $\operatorname{tg} \delta$  ПЭНД возрастает в 3,6 раза, а ПЭВД — в 2,2 раза. По-видимому, здесь мы имеем дело с крайне медленным процессом окисления и миграции долгоживущих радикалов из кристаллической фазы в аморфную. Следует также отметить, что соотношение эффектов указанного увеличения  $\operatorname{tg} \delta$  для ПЭНД и ПЭВД соответствует соотношению их степеней кристалличности. Высказанное соображение подтверждается также полученными нами данными, представленными на рис. 4, б, из которых следует, что эффект увеличения  $\operatorname{tg} \delta$  после годового хранения на воздухе облученных образцов ПЭ нарастает с дозой предварительного облучения примерно лишь до тех доз, при которых запределяется концентрация свободных радикалов в ПЭ [10]. Данные, представленные на рис. 4, б, были получены при прогреве образцов в течение 5 час. при 80—90° непосредственно после облучения.

Из этого следует, что даже такой прогрев не приводит к гибели свободных радикалов в кристаллической фазе, что также согласуется с работой [11].

Наряду с исследованием изменения  $\operatorname{tg} \delta$  при облучении ПЭ нами были проведены аналогичные опыты с ПП (рис. 5), ПС и поли- $\alpha$ -метилстиролом (рис. 6). Полученные данные хорошо коррелируют со всеми высказанными соображениями в отношении ПЭ, что свидетельствует об аналогичных причинах изменения  $\operatorname{tg} \delta$  при облучении этих полимеров. Данные, приведенные на рис. 5, свидетельствуют о соответствующем влиянии стабилизатора, толщины образца и среды облучения на изменение  $\operatorname{tg} \delta$  ПП с дозой. Данные, приведенные на рис. 6, указывают также на отсутствие влияния времени выдержки на воздухе образцов ПС, после предварительного облучения в вакууме, что и следовало ожидать, в связи с отсутствием кристаллической фазы в атактическом ПС; этим же объясняется полное отсутствие изменения  $\operatorname{tg} \delta$  ПС с дозой при облучении в вакууме.

Проведенное нами облучение ПС и поли- $\alpha$ -метилстирола на воздухе при больших мощностях доз ( $\sim 7,3 \cdot 10^4$  рад/сек) на электронном ускорителе (1,3 МэВ) обнаружило незначительный рост  $\operatorname{tg} \delta$  вплоть до доз  $\sim 1000$  Мрад (таблица), что согласуется с данными работы [6] и соответствует ранее высказанным соображениям.

#### Изменение $\operatorname{tg} \delta$ полистирола и поли- $\alpha$ -метилстирола при облучении

Полимер	Доза, Мрад					
	0	50	100	500	1500	5000
ПС, $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^{-4}$	4,6	—	—	4,6	5,8	6,4
Поли- $\alpha$ -метилстирол, $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^{-4}$	6,8	6,8	—	6,8	9,5	—

Во всех проведенных нами исследованиях одновременно с измерениями  $\operatorname{tg} \delta$  проводили также измерения диэлектрической проницаемости, причем никаких изменений в пределах погрешности на частоте  $\sim 10^{10}$  гц обнаружено не было, что соответствует гораздо меньшей чувствительности этой величины (по сравнению с  $\operatorname{tg} \delta$ ) к концентрации диполей.

## Выходы

1. Обнаружен излом в зависимости  $\text{tg } \delta$  от дозы  $\gamma$ -облучения на воздухе в полиэтилене различных марок, полипропилене, полистироле и поли- $\alpha$ -метилстироле. Для полиэтилена подтверждено, а для остальных материалов показано, что возрастание  $\text{tg } \delta$  при облучении на воздухе связано с образованием CO-групп при радиационно-химическом окислении.

2. Показано, что радиационно-химическое окисление носит диффузионный характер. Это приводит к тому, что возрастание  $\text{tg } \delta$  при облучении на воздухе определяется не столько дозой облучения, сколько временем контакта материала с кислородом.

3. Для полиэтиленов различных марок подобрана эмпирическая формула (при мощности дозы 200—300 rad/сек), связывающая  $\text{tg } \delta$  с дозой облучения на воздухе, толщиной образца и его степенью кристалличности.

4. Показано, что  $\text{tg } \delta$  полиэтилена, облученного в вакууме, увеличивается со временем хранения его на воздухе. Выдвинуто предположение, что увеличение  $\text{tg } \delta$  обусловлено окислением мигрирующих из кристаллической фазы свободных радикалов.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
29 XI 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Rushton, Techn. Rept. Electr. Res. Assoc., NL/T 377, 14pp, ill, 1958.
2. К. А. Водопьянов, Б. Н. Ворожцов, Г. И. Потахова, Н. И. Ольшанская, Электричество, 1960, № 5, 60.
3. H. Sukakiga, J. Appl. Phys., Japan, 2, 66, 1963.
4. J. V. Paskale, D. B. Neggman, R. I. Minegg, Mod. plastics, 41, 239, 1963.
5. Б. И. Сажин, А. М. Лобанов, А. Л. Гольденберг и др., Ж. техн. физики, 28, 1991, 1958.
6. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
7. П. Ф. Веселовский, Диссертация, 1965.
8. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Б. И. Сажин, Ж. техн. физики, 24, 1553, 1954.
9. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физики, 23, 2159, 1953.
10. А. Т. Корицкий, Ю. Н. Малинский, В. Н. Шамшев, П. Н. Бубен, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1182, 1959.

---

## DIELECTRIC BEHAVIOR OF SOME IRRADIATED POLYMERS

V. K. Matveev, S. E. Vatsberg, V. L. Karpov

### Summary

Effect of  $\gamma$ -and electron irradiation in vaccum and in air on dielectric behavior of different types of polyethylene polypropylene, polystyrene and poly- $\alpha$ -methylstyrene has been studied at frequency  $10^{10}$  C, wide range of doses (to 800 Mrad) and dose rates (to  $7.3 \times 10^4$  rad/sec). Dependence of  $\text{tg } \delta$  on the dose of  $\gamma$ -irradiation in air has fracture for all the polymers. Growth of  $\text{tg } \delta$  at irradiation in air is owing to radiation oxidation. The latter has diffusion character and growth of  $\text{tg } \delta$  is determined not only with the dose, but mainly with the time of contact with oxygen. For polyethylenes empirical formula is found (for 200—300 rad/sec) which relates  $\text{tg } \delta$  to the dose of irradiation in air, thickness and crystallinity of the sample.  $\text{tg } \delta$  of PE irradiated in vacuum grows at storing in air that is expounded with migration of radicals from the crystalline phase.