

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XI

# СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 8

УДК 678.01:53:678.743

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ РЕЛАКСАЦИЮ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА

Е. И. Книжник, С. Д. Мамич

Интерес к сохранению электрических свойств высокомолекулярных диэлектриков в результате воздействия ядерных излучений обусловлен, во-первых, практическим значением этой проблемы, и, во-вторых, возможностью установления связи между необратимыми радиационно химическими эффектами и электрическими характеристиками облученных полимеров.

Влияние радиации на политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ) было исследовано с помощью различных методов: физико-химических, физико-механических, рентгенографии, ЯМР и др. Изучение же необратимых радиационно электрических эффектов в этом полимере проводили до настоящего времени в весьма ограниченном диапазоне поглощенных доз, температур и частот [1, 2], хотя электрические свойства ПТФХЭ (необлученного) исследованы фундаментально [3—5]. Поэтому представляет несомненный интерес изучение воздействия облучения на ПТФХЭ с помощью электрических методов и анализ экспериментальных данных с привлечением результатов, полученных другими методами.

### Экспериментальная часть

Использовали образцы полимеров толщиной  $\sim 2 \text{ мм}$  и диаметром  $38 \text{ мм}$ , вырезанные из листов технического ПТФХЭ.

Рентгенографический анализ исходных образцов ПТФХЭ, проведенный на установке ДРД-1, показал наличие в области углов  $20 = 16^\circ$  двух отчетливых кристаллических рефлексов, расположенных рядом, с межплоскостным расстоянием  $d = 5,5 \text{ \AA}$ . Эти данные близки к результатам рентгенографического исследования ПТФХЭ, приведенным в [6]. Степень кристалличности  $\chi$  исходных образцов ПТФХЭ, определенная по плотности [7], оказалась равной 58%; оценка с помощью диэлектрического метода (по значению  $\operatorname{tg} \delta$  при  $f = 100 \text{ Гц}$  и температуре  $22^\circ$  ([4], рис. 15)) дала величину  $\chi = 50\%$ .

Образцы облучали в охлажденном воздухом вертикальном канале реактора ВВР-М, что обеспечивало поддержание температуры при облучении не выше  $50^\circ$ . Мощность поглощенной дозы, определенная нестационарным калориметрическим методом [8], составляла  $0,042 \text{ Mrad/сек}$ .

Исследования электрических свойств исходных и облученных образцов ПТФХЭ проводили с помощью трехэлектродной ячейки. В измерениях электропроводности использовали электрометрический усилитель УИ-2; при определении диэлектрических потерь — мост ТР-9701, генератор ГЗ-33 и индикатор Ф510. Электрические свойства изучали в диапазоне температур  $13$ — $190^\circ$  и частот  $20$ — $2 \cdot 10^4 \text{ Гц}$ . Колебания температуры не превышали  $\pm 1^\circ$ , погрешности при определении  $\rho_\infty$  —  $8\%$ , при определении  $\operatorname{tg} \delta$  —  $7\%$ .

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

**Диэлектрические потери.** Основными релаксационными процессами в ПТФХЭ являются, как известно [3—5], низкотемпературный или  $\gamma$ -процесс, вызывающий дипольно-групповые диэлектрические потери, и сред-

нетемпературный или  $\beta$ -процесс, вызывающий дипольно-сегментальные диэлектрические потери; оба процесса происходят в аморфной фазе полимера. Другие возможные процессы в ПТФХЭ [4, 5],  $\alpha$ - и  $\delta$ -процессы, проявляющиеся лишь в высококристаллических образцах ( $\chi = 80\%$ ), очевидно, нами не могли быть замечены.

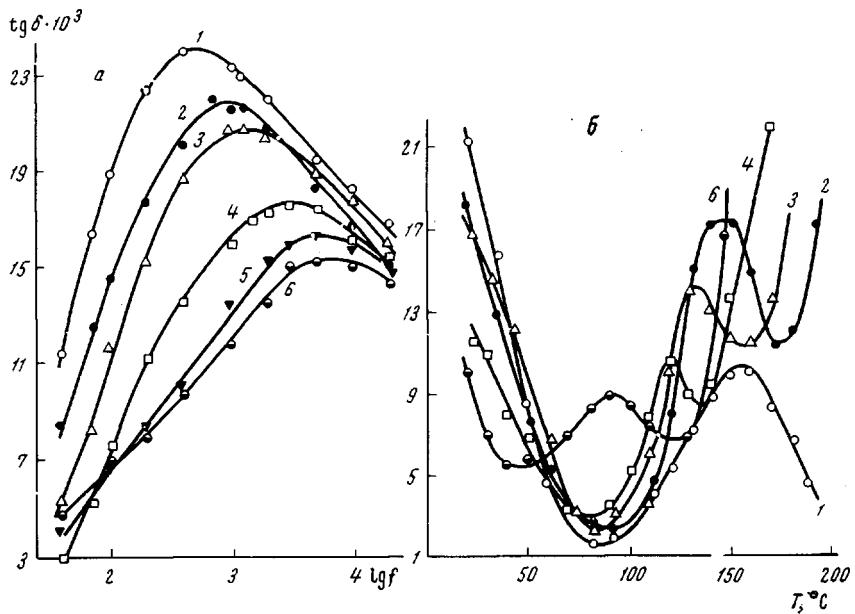


Рис. 1. Зависимость  $\text{tg } \delta$ : *a* — от частоты электрического поля при  $23^\circ$ ; *б* — от температуры при  $f = 400 \text{ Гц}$  для облученного ПТФХЭ.

Доза: 1 — 0; 2 — 12; 3 — 25; 4 — 35; 5 — 90 и 6 — 150 Mrad

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по влиянию поглощенной дозы облучения на частотные и температурные зависимости  $\text{tg } \delta$ , отражающие  $\gamma$ - и  $\beta$ -процессы. Рост поглощенной дозы приводит к заметному сдвигу области максимума  $\text{tg } \delta$  для  $\gamma$ -процесса в сторону повышенных частот (рис. 1, *a*) и для  $\beta$ -процесса — к более низким температурам (рис. 1, *б*). Как следует из табл. 1, энергии активации обоих релаксационных процессов, рассчитанные по данным рис. 2, заметно снижаются с ростом поглощенной дозы.

Наблюдаемые изменения диэлектрических потерь в образцах ПТФХЭ в результате облучения являются, на наш взгляд, непосредственным следствием радиационно химических эффектов в молекулярной структуре полимера. Известно, что под действием облучения из ПТФХЭ выделяются фтор и хлор приблизительно в равных количествах [9], следовательно, связь C—Cl примерно в три раза менее устойчива к радиации, чем связь C—F; кроме того, облучение вызывает деструкцию полимерной цепи [10–11].

Для  $\beta$ -процесса существенным является, по-видимому, деструкция полимерной цепи, которая должна привести к разрыхлению структуры и снижению температуры стеклования с ростом дозы облучения. Для  $\gamma$ -про-



Рис. 2. Зависимость частоты, соответствующей максимуму  $\text{tg } \delta$ , от обратной температуры для облученного ПТФХЭ для  $\beta$ - (а) и  $\gamma$ - (б) процессов

Доза: 1 — 0; 2 — 25; 3 — 35; 4 — 45; 5 — 90; 6 — 150 Mrad

но в три раза менее устойчива к радиации, чем связь C—F; кроме того, облучение вызывает деструкцию полимерной цепи [10–11].

Для  $\beta$ -процесса существенным является, по-видимому, деструкция полимерной цепи, которая должна привести к разрыхлению структуры и снижению температуры стеклования с ростом дозы облучения. Для  $\gamma$ -про-

цесса более важным, возможно, является снижение концентрации диполей из-за отщепления атомов хлора, что приводит к росту подвижности отдельных кинетических единиц; следовательно, область  $\gamma$ -процесса должна сдвигаться к более низким наивероятнейшим временем релаксации  $\tau$ , т. е. к более высоким частотам.

Другое возможное объяснение эффектов облучения на  $\beta$ - и  $\gamma$ -процессы состоит в том, что материал после облучения можно себе представить как сополимер\*, в котором ряды исходного «неповрежденного» полярного полимера  $-\text{CF}_2\text{CFCl}-$  чередуются с рядами «поврежденного», менее полярного полимера (например  $-\text{CF}_2\text{CF}-$ ). Так как с ростом поглощенной дозы облучения содержание полярного компонента в сополимере снижается, то это, как известно [13], вызывает смещение областей максимума обоих видов диэлектрических потерь к более низким температурам. Следовательно, энергетические барьеры для сегментального движения в обоих процессах снижаются, что приводит к уменьшению энергий активации диэлектрических потерь.

Целесообразно проследить за характером изменения значения  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  для каждого из процессов. Значительная величина  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-групповых потерь связана с большим вкладом в поляризацию диполей C—Cl [3], жестко присоединенных к хребту главной цепи макромолекулы. Снижение концентрации этих диполей в результате облучения приводит к ослаблению поляризации, и величина  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  с ростом дозы снижается (рис. 1, а). Более сложный характер носит зависимость  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-сегментальных потерь от поглощенной дозы; значение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  проходит через максимум (рис. 1, б). Появление этой области максимума может быть вызвано действием двух противоположных факторов. Жесткость цепи ПТФХЭ и связанная с ней ограниченность ориентации в электрическом поле большого количества сегментов обуславливают сравнительно небольшую величину  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  для  $\beta$ -процесса. При малых поглощенных дозах выведение из макромолекулы звена C—Cl уменьшает количество так называемых тормозных узлов, облегчая ориентацию дипольных групп [13], при этом величина  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  возрастает (по сравнению со значением для необлученного образца). Однако, начиная с некоторой дозы, проявляется влияние другого фактора — уменьшение числа диполей в единице объема, в результате чего величина  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  снижается.

Следует отметить, что результаты, приведенные в настоящей работе по  $\gamma$ -процессу, сходны с данными исследования влияния радиации на ПВХ [12, 14], который, как мы уже указывали, является, подобно ПТФХЭ, типичным полярным полимером и в результате облучения также претерпевает существенные потери хлора. Что касается  $\beta$ -процесса, то, ввиду преобладания в ПВХ в результате облучения процесса спива-

\* Такого рода предположение было высказано, например, для облученного поливинилхлорида (ПВХ) [12] — полимера, по своей структуре близкого к ПТФХЭ.

Таблица 1

Влияние поглощенной дозы облучения на энергию активации процессов диэлектрической релаксации и электропроводности

Поглощенная доза, Mrad	Энергия активации * процесса диэлектрической релаксации $\Delta U$ , ккал/моль		Кажущаяся энергия активации процесса электропроводности $E_a$ , (T = 110 — 190°)
	$\beta$ -процесс	$\gamma$ -процесс	
0	43,0	17,6	0,84
12	36,3	16,1	—
25	34,5	14,7	1,0
35	32,7	14,0	1,2
45	28,5	13,8	1,8
90	23,0	13,5	—
150	22,6	12,8	3,6**

\* Рассчитана по данным графика  $\lg f_m = \varphi(1/T)$ , построенного по зависимостям  $\operatorname{tg} \delta$  от  $\lg f_m$  при  $T = \text{const}$  (определенное таким образом значение  $\Delta U$   $\beta$ -процесса, по-видимому, несколько отличается от истинного, однако нас интересовало прежде всего относительное изменение этой величины с ростом поглощенной дозы облучения).

\*\* В диапазоне температур 135—163°.

ния, энергия активации  $\beta$ -процесса с ростом поглощенной дозы увеличивается [14].

Известно [4], что степень кристалличности существенно влияет на процессы диэлектрической релаксации ПТФХЭ. Облучение влияет на кристалличность двояким образом [15]. С одной стороны, разрывы цепи, происходящие в аморфных областях, уменьшая внутренние напряжения, создают более упорядоченную систему, т. е. более высокую кристалличность; с другой — при повышенных дозах происходит разупорядочение в кристаллической фазе, связанное, вероятно, с существенным газовыделением. Однако изменения степени кристалличности в диапазоне 0—150 Мрад не настолько значительны [15], чтобы их можно было считать главной причиной изменений параметров процессов диэлектрической релаксации.

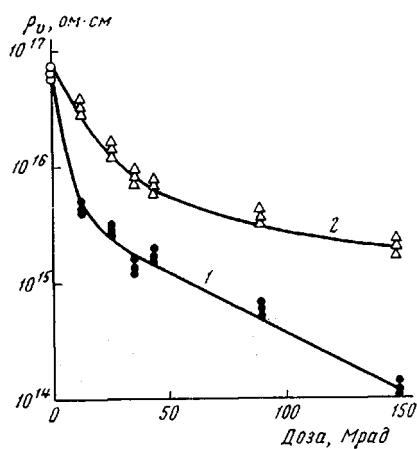


Рис. 3. Зависимость удельного объемного сопротивления  $\rho_v$  образцов ПТФХЭ от поглощенной дозы облучения (23°, время приложения напряжения — 10<sup>3</sup> сек.). Разрыв во времени между облучением образцов и измерениями  $\rho_v$  составил 10 дней (1) и 7 месяцев (2).

нов. Увеличение концентрации ионов в результате деструкции полимера при облучении является, вероятно [16], основной причиной роста проводимости с дозой. Со временем часть ионов рекомбинирует, и  $\rho_v$  заметно возрастает (рис. 3, кривая 2).

Таблица 2

Влияние поглощенной дозы облучения на величину «кажущейся энергии активации» для электропроводности по данным различных авторов

Полимер	Диапазон температур, °C ( $T > T_c$ )	Поглощенная доза, Мрад	Кажущаяся энергия активации процесса электропроводности $E_a$ , эВ	Литература
Поливинилхлорид	80—135	0	1,98	[14]
		1,5	3,53	
		15,3	4,23	
		143,8	4,82	
Полиэтилен низкого давления	17—127	0	0,72	[17]
		45	1,33	
Полиэтилен высокого давления	80—137	80	1,47	[18]
		100	2,5	
		140	5,2	

Обращают на себя внимание результаты определения «кажущейся энергии активации»  $E_a$  для электропроводности, рассчитанные из температурных зависимостей  $\rho_v$  (в области температур, значительно превышающих температуру стеклования  $T_c$ ). Как видно из табл. 1, величина  $E_a$  возрастает с увеличением поглощенной дозы облучения. Подобные ре-

зультаты, полученные в последнее время для других полимеров, приведены в табл. 2. Несмотря на наличие ряда работ, трудно однозначно установить причину роста  $E_a$  с дозой. Можно предположить [17], что часть носителей заряда (электронов), созданных в полимере радиацией, захватывается ловушками в кристаллической области, причем глубина ловушек возрастает с увеличением поглощенной дозы; термическое освобождение этих носителей дает вклад в проводимость. Так как энергия активации для переноса заряда при этом добавляется к энергии для освобождения носителей из ловушек, то величина кажущейся энергии активации с ростом дозы увеличивается.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность А. М. Лобанову за полезные обсуждения.

### Выводы

1. Исследованы диэлектрические потери и электропроводность политетрафторхлорэтилена (ПТФХЭ), облученного в диапазоне поглощенных доз 0—150 Мрад.

2. Показано, что с ростом дозы снижаются величины наивероятнейшего времени релаксации  $\tau$  и энергии активации как дипольно-групповых ( $\gamma$ -процесс), так и дипольно-сегментальных ( $\beta$ -процесс) потерь, а также значение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-групповых потерь. Величина  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-сегментальных потерь с ростом дозы проходит через максимум.

3. Установлено, что удельное объемное сопротивление  $\rho_v$  ПТФХЭ существенно уменьшается с дозой; замечено, что со временем оно имеет тенденцию к возврату. Отмечается увеличение «кажущейся энергии активации» для электропроводности с ростом поглощенной дозы.

Институт физики АН УССР

Поступила в редакцию  
24 IV 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Базин, Физика твердого тела, 4, 2885, 1964.
2. В. Адамец, Электричество, 1964, № 4, 76.
3. Г. И. Михайлов, Б. И. Сажин. Ж. техн. физики, 26, 1723, 1956.
4. A. H. Scott, S. J. Scheiber, A. J. Curtis, J. I. Lauritsen, J. S. Hoffman, J. Res. Mat. Bur. Standards, 66A, 269, 1962.
5. J. D. Hoffman, G. Williams, E. Passaglia, J. Polymer Sci., C14, 173, 1966.
6. H. S. Kaufman, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1477, 1953.
7. J. D. Hoffman, J. J. Weeks, J. Res. Mat. Bur. Standards, 60, 465, 1958.
8. М. Б. Фивейский, Ю. С. Лазуркин, М. А. Мокульский, Атомная энергия, 9, 321, 1960.
9. J. Birne, T. W. Costikyan, C. B. Hanford, D. L. Johnson, W. L. Mann, Industr. and Engng Chem., 45, 2549, 1953.
10. E. J. Lawton, A. M. Bueche, J. S. Balwit, Nature, 172, 76, 1953.
11. R. E. Florin, L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Standards, 65A, 375, 1962.
12. R. P. Kreahling, D. E. Kline, Kolloid-Z., 206, 1, 1965.
13. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов. Высокомолек. соед., 1, 563, 1959.
14. D. Kiessling, Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin, 8, 304, 1966.
15. W. M. Peffley, V. P. Nonnold, D. Binder, J. Polymer Sci., 4, A-1, 977, 1966.
16. U. Shinohara, M. Ieda, Y. Inagaki, Mem. fac. Engng. Nagoya Univers, 12, 108, 1960.
17. M. Ieda, M. Kosaki, U. Shinohara, J. Phys. Soc. Japan, 18, 110, 1963.
18. Я. З. Месенжник, Диссертация, 1966.

### EFFECT OF IRRADIATION OF DIELECTRIC RELAXATION AND ELECTROCONDUCTIVITY IN POLYTRIFLUORCHLORETHYLENE

*E. I. Knizhnik, C. D. Mamchich*

#### Summary

The results of dielectric losses and electroconductivity in polytrifluorochlorethylene irradiated by doses 0÷150 Mrad are given. The most probable relaxation time  $\tau$  and activation energies of dipole-group ( $\gamma$ -process) and dipole-segmental ( $\beta$ -process) and  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  for dipole-group losses are decreased with the dose. Value of  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  for dipole-segmental losses passes through maximum. Specific volume resistance is considerably decreased with the dose, but, shows tendency to regain with time. Apparent activation energy of electroconductivity is increased with the dose.