

УДК 541.64:621.039:537.31

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИМЕРОВ  
И ЕЕ СВЯЗИ С РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ**

*С. Э. Вайсберг, В. Ф. Степанов, В. П. Сичкарь,  
В. Л. Карпов*

В работе [1] нами была выдвинута гипотеза о природе радиационной ползучести полимеров, связывающая ее с взаимодействием свободных тепловых электронов (электронов проводимости) с напряженными химическими связями в молекулах полимеров. Скорость ползучести  $v$ , определяемая (по кинетической теории прочности [2, 3]) скоростью разрыва напряженных под действием нагрузки связей, в случае преобладания радиационной составляющей скорости над ее термофлуктуационной составляющей должна быть, согласно принятой гипотезе, пропорциональна концентрации свободных электронов, генерируемых в полимере действием ионизирующего излучения.

По теории Роуза — Фаулера [1, 4, 5] стационарная концентрация таких электронов пропорциональна величине  $j^\Delta e^{\beta T}$ , где  $j$  — мощность поглощенной дозы (или интенсивность излучения),  $T$  — абсолютная температура,  $\Delta = T_1 / (T_1 + T)$ ,  $\beta = \ln N_e / (T_1 + T)$ ,  $N_e \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$  — эффективная плотность электронных состояний вблизи дна зоны проводимости,  $T_1$  — параметр (в единицах температуры) экспоненциального распределения ловушек (с общей концентрацией  $N$ ) по энергии  $E$  ( $\frac{dN_e}{dE} = \frac{N}{kT_1} e^{-E/kT_1}$ ); этот

параметр является, по-видимому, структурочувствительной характеристикой полимера.

В работах [1, 6] нами было показано, что для ориентированных волокон капрона  $v$  не только качественно, но и количественно (по совпадению значений  $T_1$ , найденных из независимых экспериментальных значений  $\Delta$  и  $\beta$ ) хорошо соответствует приведенным соотношениям. К сожалению, для таких волокон оказалось методически невозможным измерение радиационной электропроводности, что не позволило сравнить численные значения коэффициентов  $\Delta$  и  $\beta$  одного и того же материала для обоих радиационных эффектов. При этом следует специально подчеркнуть, что количественное сравнение зависимостей радиационной ползучести и радиационной проводимости имеет смысл проводить только в случае одинаковой марки полимера, а также одинаковых способов его обработки и приготовления из него образцов, поскольку, согласно принятой гипотезе, структурные особенности материала имеют не меньшее значение для исследуемых зависимостей, чем его химическая природа.

В данной работе нами изучены зависимости  $v$  от  $j$ ,  $T$  и удельной нагрузки  $\sigma$  для ориентированной пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ), неориентированной пленки поликарбоната (ПК), неориентированной пленки капрона с 0,5% стабилизатора (пленка изготовлена из волокна), ориентированной пленки атактического полистирола (стирофлекса), неориентированной пленки полиметилметакрилата (с 5% дибутилфталата и 1%

стеарина) (ПММА). Кроме того, получены дополнительные данные по некоторым из указанных зависимостей для ориентированных волокон капрона. Для ПК и ПММА исследована зависимость радиационной электропроводности  $\kappa$  от  $j$  как для ненагруженных, так и для нагруженных образцов.

Все результаты наших исследований  $v$  и  $\kappa$  получены для таких значений  $j$ ,  $T$  и  $\sigma$ , для которых вклад «темновой» (термофлуктуационной) ползучести

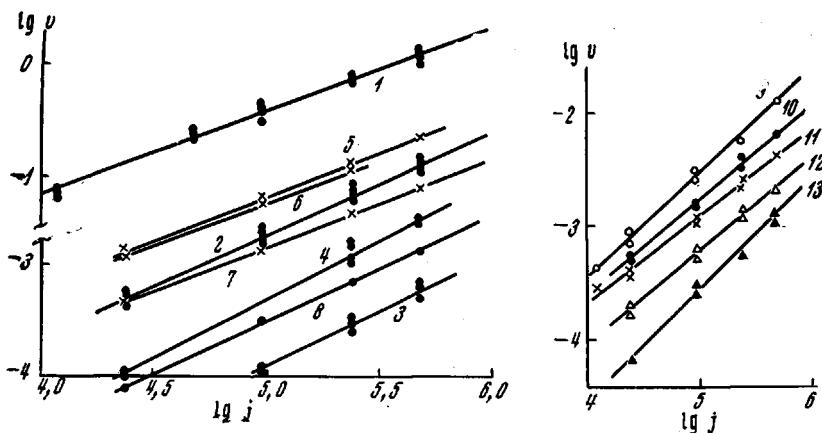


Рис. 1. Зависимость  $v$  (мин<sup>-1</sup>) от  $j$  (рад/сек) для ПТФЭ (1), ПК (2), стиро-флекса (3), неориентированного капрона (4); ПММА (5—8), ориентированного волокна капрона (9—13) с  $\sigma = 2,3$  (1, 2); 3,5 (3—5, 6, 8); 1,75 (7) и 60 кГ/мм<sup>2</sup> (9—13) при 298 (1—7, 9); 233 (10); 213 (8, 11); 193 (12) и 143° К (13);  $\Delta = 0,72$  (1); 0,90 (2); 1,0 (3, 4); 0,75 (5, 7); 0,95 (8); 0,90 (9); 0,82 (10); 0,75 (11); 0,80 (12) и 1,0 (13). Для 6 опыты проведены на одном образце

части и соответственно темновой электропроводности несуществен. Измерения  $\kappa$  проводили на таких же образцах (вырезанных из той же пленки), что и измерения радиационной ползучести.

Радиационную ползучесть исследовали при электронном ( $\sim 1$  Мэв) облучении пленок толщиной 20—100 мк при  $j = 10^4 - 5 \cdot 10^5$  рад/сек в среде сухого азота при постоянной (с учетом переменного сечения)  $\sigma$  в каждом эксперименте,  $\kappa$  — при  $\gamma$ -облучении  $\text{Co}^{60}$  таких же пленок с напыленными серебряными электродами при  $j = 6 - 100$  рад/сек в вакууме ( $\sim 10^{-2}$  мм) с постоянной откачкой и с компенсацией тока комптоновских электронов (возникающего без приложения электрического поля). Методика измерений радиационной ползучести приведена в [6]. Методика измерений  $\kappa$  совпадала с описанной в [7, 8], а для случая нагруженных образцов была усложнена использованием более крупной вакуумной ячейки, в которой умещался груз, подвешенный к пленочному образцу.

На рис. 1 приведены результаты исследования зависимости  $v$  от  $j$  для исследованных полимеров. Для каждой зависимости  $\lg v = f(\lg j)$  приведены значения наклона прямых, т. е. значения коэффициента  $\Delta$  в выражении  $v \sim j^\Delta$ . Степенная (а не обязательно пропорциональная) зависимость  $v$  от  $j$  не вызывает сомнений; ошибка в определении  $\Delta$  обычно не превышала  $\pm 0,05$ .

Представляло интерес проверить совпадение значений коэффициента  $\Delta$  одних и тех же материалов для случаев радиационной ползучести и радиационной электропроводности. Полученные ранее [7] данные для  $\kappa$  ПММА, ПК и ПТФЭ, образцы которых были вырезаны из тех же пленок, что и для опытов в данной работе, свидетельствуют, однако, о полном расхождении со значениями  $\Delta$  для радиационной ползучести, приведенными в подписи к рис. 1. Действительно, при 293° К для  $\kappa$ :  $\Delta_{\text{ПММА}} = 0,88$ ,  $\Delta_{\text{ПК}} = 0,67$  и  $\Delta_{\text{ПТФЭ}} = 0,87$  (коэффициент  $\Delta_{\text{ПТФЭ}} = 0,74$ , близкий по значению к случаю

радиационной ползучести, был получен для другой, менее ориентированной пленки) [7], тогда как для радиационной ползучести при 298°К:  $\Delta_{\text{ПММА}} = 0,75$ ,  $\Delta_{\text{ПК}} = 0,90$  и  $\Delta_{\text{ПТФЭ}} = 0,72$ .

Такое расхождение, однако, не противоречит принятой гипотезе о разрыве напряженных связей при радиационной ползучести за счет взаимодействия с электронами проводимости, поскольку эта гипотеза отождествляет ловушки для электронов со структурными дефектами (например с

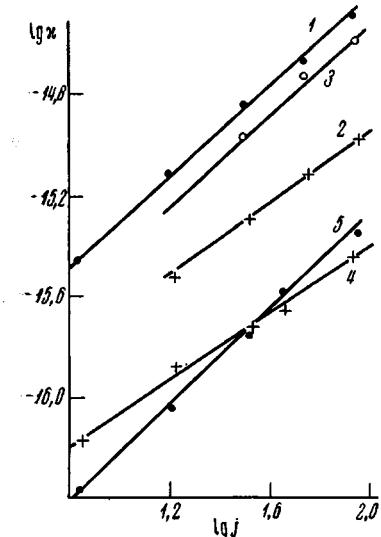


Рис. 2

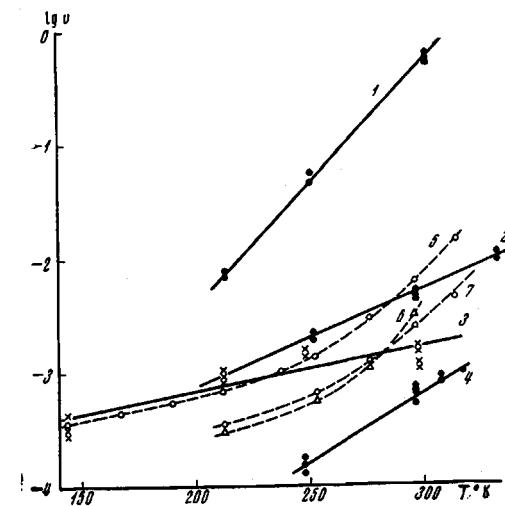


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $\kappa$  ( $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ ) от  $j$  ( $\text{рад/сек}$ ) для ПММА (1-3) и ПК (4, 5) при  $\sigma = 0$  (1, 3, 4); 0,9 (2) и 2,3 кГ/мм<sup>2</sup> (5) до нагружения (1, 4) и после разгружения образца (3)

Рис. 3. Зависимость  $v$  ( $\text{мин}^{-1}$ ) от  $T$  для ПТФЭ (1); ПК (2); неориентированного капромона (3); стирофлекса (4) и ПММА (5-7) с  $\sigma = 2,3$  (1, 2); 3,5 (3-6) и 1,75 кГ/мм<sup>2</sup> (7) при  $j = 2,4 \cdot 10^5$  (1-3, 5, 7);  $4,8 \cdot 10^5$  (4) и  $2,6 \cdot 10^4$  рад/сек (6)

микрополостями или напряженными связями). Концентрация и энергетическое распределение таких ловушек могут меняться при воздействии нагрузки. Поэтому, совпадения по коэффициенту  $\Delta$  для данных по радиационной ползучести следует ожидать с такими данными по  $\kappa$ , которые получены для нагруженных полимеров.

На рис. 2 приведены результаты наших измерений  $\kappa$  ненагруженных и нагруженных образцов ПММА и ПК в зависимости от  $j$ . Наклоны прямых  $\lg \kappa = f(\lg j)$  для ненагруженных образцов полимеров дают в соответствии с [7] значения  $\Delta_{\text{ПММА}} = 0,88$  и  $\Delta_{\text{ПК}} = 0,67$ , сильно отличающиеся от соответствующих значений для радиационной ползучести, тогда как для нагруженных образцов значения  $\Delta_{\text{ПММА}} = 0,70$  и  $\Delta_{\text{ПК}} = 0,95$  (рис. 2) совпадают в пределах ошибки эксперимента с соответствующими значениями для радиационной ползучести (рис. 1). Этот результат имеет фундаментальное значение. С одной стороны, он подтверждает участие электронов (или дырок), обуславливающих проводимость, в процессе разрыва напряженных связей и, следовательно, в процессе ползучести. С другой стороны, этот факт однозначно свидетельствует о сильном влиянии напряженного состояния полимера на характер радиационной электропроводности. К сожалению, нам не удалось исследовать радиационную проводимость нагруженных образцов ПТФЭ из-за отслаивания напыленных электродов при нагружении таких образцов.

Зависимость радиационной ползучести от  $j$  для ПММА (рис. 1) исследована для двух  $\sigma$  (1,75 и 3,5 кГ/мм<sup>2</sup>) и для двух температур (298 и 213° К). Как видно из рисунка, изменение нагрузки так же, как и в случае ориентированных волокон капрона [1], не влияет на наклон прямой  $\lg v = f(\lg j)$ , т. е. на коэффициент  $\Delta$ , тогда как изменение температуры оказывает такое влияние. По теории Роуза — Фаулера изменение  $\Delta$  с температурой определяется выражением  $\Delta = T_1 / (T_1 + T)$ . Значение параметра  $T_1 \approx 900^\circ$  К для ПММА, найденное из экспериментального значения  $\Delta$  при 298° К, определяет значение  $\Delta$  при 213° К, равное 0,81, тогда как соответствующее экспериментальное значение составляет 0,95. Подобные завышенные (хотя и не столь сильно) по отношению к теории значения  $\Delta$  при низких температурах характерны и для  $\chi$ , например полиэтилена [1, 7, 8]. Вопрос о причине таких отклонений рассмотрен в [7] и будет затронут ниже при рассмотрении температурной зависимости  $v$  ПММА.

Другого рода аномалия в температурной зависимости коэффициента  $\Delta$  была обнаружена нами при более детальном, чем в работе [1], изучении зависимости радиационной ползучести ориентированных волокон капрона от  $j$ . Соответствующие данные приведены на рис. 1, из которого видно, что при переходе от 298 к 143° К коэффициент  $\Delta$  в соответствии с теорией изменяется от 0,9 до значения, более близкого к единице. Однако при промежуточных температурах  $\Delta$  проходит через минимум, соответствующий  $\Delta = 0,75$  при 213° К.

С точки зрения модели Роуза — Фаулера такая аномалия возможна при наложении на непрерывное экспоненциальное распределение ловушек по энергии некоторого дополнительного класса ловушек, имеющих весьма узкое распределение по энергии. При этом возможны и резко заниженные, и резко завышенные значения  $\Delta$  в определенной области  $T$  и  $j$  [8, 9]. Например, в полиэтилене таким дополнительным классом ловушек являются молекулы растворенного кислорода [8, 10], и в области 160° К и  $j < 40$  рад/сек для  $\chi$  образца с повышенным содержанием растворенного кислорода наблюдается резко заниженное значение  $\Delta$  (0,82 вместо 0,96 для  $\chi$  обезгаженного образца [8]).

Для капрона таким дополнительным классом ловушек помимо молекул стабилизатора или какой-либо неизвестной электроноакцепторной примеси могли бы явиться молекулы растворенной воды, присутствующей в капроне в относительной большой концентрации (4 вес. % при 20° и 65 % влажности воздуха [11]); о том, что молекулы растворенной воды обладают, по-видимому, сродством к электрону, можно судить по энергии гидратации электрона в жидкой водной среде, равной 1,5—2 эв [12]. Попутно можно заметить, что наличие в капроне растворенной воды и трудности ее удаления сильно осложняют измерения  $\chi$  капрона из-за его существенной темновой ионной проводимости ( $10^{-13} — 10^{-14}$  ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>) за счет содержащейся в нем влаги.

На рис. 3 приведены результаты исследования температурной зависимости  $v$  пленок ПТФЭ, ПК, неориентированного капрона, стироффлекса и ПММА. Как видно, для всех приведенных здесь случаев, кроме ПММА, так же как для ориентированных волокон капрона [1, 6], в исследованных областях температур хорошо соблюдается экспоненциальная зависимость  $v$  от  $T$ , что соответствует линейной зависимости  $\lg v = f(T)$ , требуемой по теории Роуза — Фаулера для  $\chi$ .

Следует подчеркнуть, что температурная зависимость по Роузу — Фаулеру для радиационной ползучести соблюдается лучше, чем для  $\chi$ , поскольку для последней характерны в некоторых областях  $T$  отклонения [7] от такой зависимости. Для этих отклонений, совпадающих по области  $T$  своего проявления со структурными переходами в полимере ранее была предложена [7] трактовка, которая связывает такие отклонения с изменением концентрации ловушек — структурных дефектов при структурных переходах. По-видимому, в нагруженных полимерах соответствующие структур-

ные переходы не отражаются (по крайней мере столь сильно) на концентрации ловушек, или, если изменение концентрации ловушек происходит, оно влияет противоположным образом на концентрацию электронов проводимости, с одной стороны, и на концентрацию реагирующих с этими электронами напряженных за счет нагрузки («работающих») связей — с другой, так что произведение этих концентраций, определяющее  $v$ , практически не изменяется.

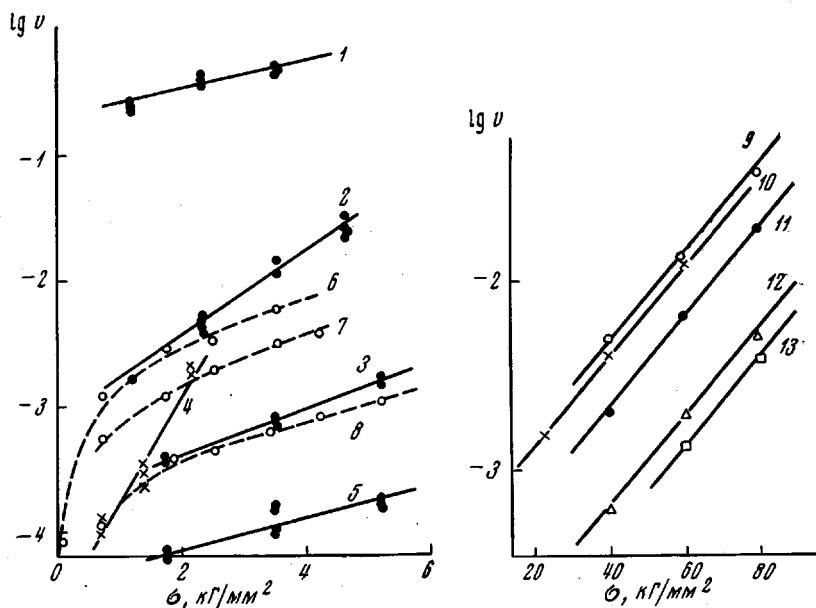


Рис. 4. Зависимость  $v$  (мин<sup>-1</sup>) от  $\sigma$  для ПТФЭ (1); ПК (2); стирофлекса (3); неориентированного полистирола (4); неориентированного капрона (5); ПММА (6—8) и ориентированного волокна капрона (9—13) с  $j = 9,6 \cdot 10^4$  (1, 7);  $2,4 \cdot 10^5$  (2, 4—6, 8, 10—12);  $4,8 \cdot 10^5$  (3, 9) и  $4,8 \cdot 10^4$  рад/сек (13) при 298 (1—7, 9, 11, 13); 213 (8, 12) и 353° К (10)

Для ПММА, однако, не сохраняется линейность зависимости  $\lg v = f(T)$  в интервале температур 143—318° К (рис. 3, кривые 5—7). При этом для низких температур изменение  $\lg v$  более пологое, чем для высоких. Это означает, что для ПММА распределение ловушек для электронов по глубине не является строго экспоненциальным (т. е. с неизменным параметром  $T_1$ ), а определяется некоторой кривой, соответствующей экспоненте с изменяющимся в зависимости от глубины ловушек параметром  $T_1$ : для более мелких ловушек распределение становится более пологим (т. е. более однородным), и параметр  $T_1$  для них больше, чем для глубоких ловушек.

Такое распределение ловушек должно обусловливать характер температурной зависимости, соответствующий кривым 5—7 на рис. 3, поскольку при снижении температуры квазиуровень Ферми смещается в область более мелких ловушек и обусловливает более высокое значение параметра  $T_1$ , соответствующее распределению этих ловушек. Отсюда и отмеченное ранее завышенное значение коэффициента  $\Delta$  для зависимости радиационной ползучести ПММА от  $j$  при низких температурах. Аналогичное явление (правда, более смещенное в сторону низких температур) наблюдается и для х полиэтилена [7]. Возможно, нестрогость экспоненциального распределения ловушек по глубине (т. е. разное значение параметра  $T_1$  для различных глубин ловушек) имеет общий характер и в достаточно широком диапазоне температур должно в той или иной степени проявляться для всех полимеров.

Ранее указывалось, что по теории Роуза — Фаулера должна быть взаимнооднозначная связь между коэффициентами  $\Delta$  и  $\beta$  в выражении  $v \sim j^\Delta e^{\beta T}$ , определяемая параметром  $T_1$ :  $\Delta = \beta T_1 / \ln N_c = \beta T_1 / 43,7$ .

В таблице приведены экспериментальные значения  $\beta$  для радиационной ползучести всех исследованных нами полимеров.

Из этих значений рассчитаны параметры  $T_1$  и по ним определены значения коэффициента  $\Delta$ , которые можно сравнить со значениями, полученными непосредственным экспериментом. Как видно из такого сравнения,

**Экспериментальные значения коэффициентов  $\beta$ ,  $\Delta$  и  $\alpha$  для зависимости  $v$  от  $T$ ,  $j$  и  $\sigma$  ( $v \sim j^\Delta e^{\beta T + \alpha \sigma}$ ). Сравнение расчетных и экспериментальных значений коэффициента  $\Delta$**

Полимер	$T_{cp}$ , °К	$\beta$ , град $^{-1}$	$T_1 = \frac{43,7}{\beta} - \frac{T_{cp}}{T_1}$ , °К	Δ при 298° К		$\alpha$ , мм $^2$ /нг
				расчет	экспери- мент	
ПТФЭ	250	0,053	570	0,66	0,72	0,26
ПК	270	0,020	1910	0,87	0,90	0,78
Капрон (неориентирован- ный)	220	0,0088	4740	0,94	1,0	0,29
Капрон (ориентирован- ный)	250	0,014	2870	0,91	0,90	0,059
Стирофлекс	280	0,027	1340	0,82	1,0	0,43
Полистирол (неориентиро- ванный)	--	--	--	--	--	1,94
ПММА	298	0,038	850	0,74	0,75	0,48
»	213	0,016	2510	0,92*	0,95*	0,33

\* При 213° К.

количественная корреляция, требуемая теорией Роуза — Фаулера, выполняется в пределах погрешности эксперимента для всех случаев, кроме стирофлекса. Возможно, что для стирофлекса имеет место аномалия в значении  $\Delta$  при комнатной температуре, вызванная наличием какой-то электроноакцепторной примеси (как это ранее отмечалось для случая радиационной ползучести капронового волокна при 213° К и случая  $\eta$  полиэтилена с растворенным кислородом при 160° К). Возможно, что здесь отклонение от закономерности вызвано тем, что именно в случае стирофлекса заметно оказывается влияние интегральной дозы облучения на  $v$  [13] (хотя такой же фактор для ПТФЭ не вызывает подобных отклонений).

Следует подчеркнуть, что для ПММА корреляция в значениях  $\beta$  и  $\Delta$  при существенно разных температурах точно следует изменению параметра  $T_1$  для этого полимера. Кстати, температурные зависимости  $\lg v$  для ПММА при разных  $\sigma$  (рис. 3, кривые 5 и 7) сохраняют постоянную разность по ординате, тогда как при разных  $j$  (рис. 3, кривые 5 и 6) такая разность несколько больше при низких температурах (так как  $\Delta$  больше), чем при высоких: этим обстоятельством вызвано, в частности, пересечение кривых 6 и 7 на рис. 3.

На рис. 4 приведены результаты исследования зависимости  $v$  исследованных образцов от  $\sigma$ . Данные рис. 4 свидетельствуют об экспоненциальном характере такой зависимости:  $v \sim e^{\alpha \sigma}$ ; выпадающими могут явиться лишь значения  $v$  при относительно малых нагрузках.

В таблице приведены полученные нами экспериментальные значения коэффициента  $\alpha$ .

Ранее для ориентированных волокон капрона [1, 6] нами была установлена аналогичная экспоненциальная зависимость от  $\sigma$ , но не для  $v$ , а для радиационной долговечности  $\tau$ , которая по смыслу является обратно пропорциональной величиной по отношению к  $v$ :  $\tau = \varepsilon / v \sim e^{-\alpha \sigma}$ , где  $\varepsilon$  — относительное удлинение (в долях) при пластической деформации к моменту разрыва образца (постоянство  $v$  во времени соблюдалось в наших

экспериментах). Аналогичные экспоненциальные зависимости  $\tau$  от  $\sigma$  были найдены в работах [14–16] в случае реакторного облучения и в работах [17–21] в случае УФ-облучения для многих полимеров.

Однако наличие экспоненциальных зависимостей от  $\sigma$  как для  $v$  полимера, так и для его  $\tau$  еще не обязательно означает совпадение коэффициентов  $\alpha$  и  $\alpha'$  в показателях степени при  $\sigma$ , так как общее удлинение  $\varepsilon = vt$  может оказаться непостоянной величиной для радиационной ползучести при разных  $\sigma$ , т. е.  $\varepsilon$  может тоже экспоненциально зависеть от  $\sigma$  [22]. Для УФ-облучения волокон капрона не было обнаружено изменения величины  $\varepsilon = vt$  с  $\sigma$  [17].

Нами была изучена зависимость  $v$  от  $\sigma$  ориентированных волокон капрона, для которых ранее [1, 6] была получена аналогичная зависимость  $\tau$ . Соответствующие данные, приведенные на рис. 4, определяют для всех исследованных  $j$  и  $T$  значение коэффициента  $\alpha = 0,059 \text{ мм}^2/\text{кг}$  (для  $v \sim e^{\alpha\sigma}$ ) вместо  $\alpha' = 0,070 \text{ мм}^2/\text{кг}$  [1, 6] (для  $\tau \sim e^{-\alpha'\sigma}$ ). Разница в значениях  $\alpha$  и  $\alpha'$  хотя и невелика, но все же выходит за пределы ошибки эксперимента, и, по-видимому, свидетельствует о некоторой слабой зависимости  $\varepsilon$  от  $\sigma$  для волокон капрона, которую можно выразить пологой экспонентой  $\varepsilon = vt \sim e^{(\alpha-\alpha')\sigma}$ .  $v$  является, по-видимому, более строгой характеристической, чем  $\tau$ , с той точки зрения, что  $\tau$  определяется наиболее слабым (дефектным) сечением образца и потому в большей степени зависит от случайных факторов, чем  $v$ , являющаяся усредненной по всем сечениям образца величиной. Разница в коэффициентах  $\alpha$  и  $\alpha'$  фактически обусловлена разницей между усредненной по сечениям образца  $\sigma$  и удельной нагрузкой для самого дефектного сечения.

Из рис. 4 следует, что  $j$  и  $T$  в случае волокон капрона не влияют на наклон прямых  $\lg v = f(\sigma)$ , т. е. на коэффициент  $\alpha$ . То же самое, однако только в отношении  $j$ , можно утверждать для ПММА. Что же касается меньшего значения  $\alpha$  для ПММА при более низкой температуре (рис. 4 и таблица), то это, по-видимому, должно иметь связь с отмеченным ранее увеличением параметра  $T_1$  для ПММА при снижении температуры.

В работе [1] нами было предложено выражение для коэффициента  $\alpha = \gamma/kT_1$ , связывающее его с параметром  $T_1$ , где  $\gamma$  — структурночувствительный коэффициент в формуле Журкова.

Исходя из этого выражения и изменения параметра  $T_1$  для ПММА с  $T_1 = 850^\circ\text{K}$  при  $298^\circ\text{K}$  до  $T_1 = 2510^\circ\text{K}$  при  $213^\circ\text{K}$  (таблица), можно было ожидать уменьшения коэффициента  $\alpha$  для ПММА при переходе от  $298$  к  $213^\circ\text{K}$  в  $\sim 3$  раза, однако фактическое уменьшение  $\alpha$  — в 1,5 раза. Вообще следует указать, что вопрос о физическом смысле и количественном выражении  $\alpha$  требует дополнительной теоретической и экспериментальной проработки. Пока в этом отношении имеются лишь следующие факты: 1) хорошее совпадение с приведенным в [1] выражением экспериментальных данных по волокнам капрона; 2) замеченная в [21] симбатность, близкая к пропорциональности между коэффициентами  $\alpha$  и  $\gamma$  для образцов капрона различного способа изготовления и обработки в опытах при ультрафиолетовом облучении; 3) неполное соответствие изменения  $\alpha$  изменению  $T_1$  для ПММА, приведенное выше.

### Обсуждение механизма

В литературе предлагались различные механизмы радиационной ползучести полимеров. Ранее нами [1] был критически рассмотрен механизм, предложенный Мокульским [23, 24], основанный на преимущественном (при определенных значениях  $T$ ,  $j$  и  $\sigma$ ) протекании процесса в локальных, сильно разогретых микроучастках, образованных в результате поглощения сразу больших порций энергии излучения и дальнейшего распространения ее в виде тепла по законам теплопроводности. Как уже отмечалось [1], этот механизм определяет зависимости радиационной ползучести, ка-

чественно отличные от экспериментально наблюдаемых и, кроме того, он принципиально неприменим к УФ-облучению.

В работах Самойлова и Томашевского [25, 26], относящихся к сравнению данных по фотодолговечности с данными выхода свободных радикалов при фотомеханической деструкции напряженных полимеров, выдвигается близкий к модели Мокульского механизм. По этому механизму при действии УФ-света в полимере возникают «горячие» колебательно-возбужденные состояния, флуктуации которых избирательно разрывают перенапряженные связи, находящиеся в области локального разогрева. При этом предполагается, что квантовый выход разрывов определяется остаточной прочностью напряженной связи ( $U_0 - \gamma\sigma$ ) и пропорционален фактору  $\exp\left(-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT^*}\right)$  [25] или фактору  $\exp\left[-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{k(T + T^*)}\right]$  [26], где  $T^*$  — температура, эквивалентная энергии колебательно-возбужденного состояния, которая составляет  $\frac{1}{20} - \frac{1}{50}$  долю поглощенного кванта УФ-света (для капрона  $T^* \approx 2000 - 3000^\circ\text{K}$  [25] и  $T^* \approx 1110^\circ\text{K}$  [26]). Однако следствием такого механизма должно, по-видимому, быть существование аналогичного эффекта также и для видимого (и даже ИК) света при его поглощении полимером (например, пигментированным), чего никогда не наблюдалось. Кроме того, этот механизм не отражает степенной зависимости эффекта от интенсивности излучения. Следует, однако, подчеркнуть, что работа Самойлова и Томашевского, независимо от предложенного ими механизма, экспериментально и количественно доказывает тот фундаментальный факт, что фотодолговечность и фотоползучесть полимеров, так же как и в термофлуктуационном случае, целиком определяются разрывом напряженных связей.

В работе Белла, Михаэлса, Гофмана и Масона [27] эффект радиационной ползучести полимеров относится за счет пластификации образца выделяющимся при радиолизе газом, который вызывает также и эффект радиационного расширения ненагруженного образца. Оба эффекта должны в этом случае сильно зависеть от толщины образца. Однако самими авторами в случае наиболее подробно изученного ими полистирола показано отсутствие какой бы то ни было зависимости  $v$  (в отличие от эффекта радиационного расширения) от толщины образца. В случае же ПММА и сополимера винилхлорида с винилацетатом (полимеров с очень большим радиационным газовыделением) такая зависимость оказалась существенно меньшей, чем это требовалось по расчету. В работе [19] показано отсутствие зависимости фотодолговечности ПММА от толщины образца при ее варьировании в широких пределах. В наших опытах [22] также на ряде полимеров проверялась возможность зависимости радиационной ползучести от толщины образца и найдено, что такая зависимость либо отсутствует вовсе, либо составляет малую поправку к общему эффекту.

Предлагаемый нами механизм разрыва достаточно напряженных связей за счет их взаимодействия с электронами проводимости имеет, как показано в данной работе, экспериментальное подтверждение вытекающих из принятой модели количественных закономерностей для радиационной ползучести. В отношении фотоползучести этот механизм может иметь место только в том случае, если энергия квантов УФ-света (в одно- или двухквантовом процессе) превышает потенциал ионизации основного материала или электронодонорных примесей в полимере (речь идет о потенциале ионизации в конденсированной фазе). Такой потенциал ионизации должен обуславливать энергетический порог светового излучения, ниже которого эффект фотоползучести не может наблюдаться, что фактически имеет место. Сравнительно низкий потенциал ионизации (порядка 4—5 эВ) для большинства полимеров (за исключением тех, которые имеют большую диэлектрическую проницаемость, как, например, капрон) может иметь место только за счет примесей, как, например, для полиэтилена, для которого весьма значительная примесная фотопроводимость имеет энер-

гетический порог возникновения порядка 4, 5 эв [28, 29]. В случае приложимости предлагаемого механизма к фотоползучести можно предсказать для полимеров, обладающих лишь примесной фотопроводимостью, эффект возрастания скорости фотоползучести с концентрацией электронодонорной примеси, эквивалентной такому возрастанию с ростом интенсивности излучения (в случае одноквантовой ионизации).

Для электронного механизма радиационной ползучести характерна, как указывалось, степенная (а не обязательно пропорциональная) зависимость  $v$  от  $j$  с показателем степени  $0,5 \leq \Delta \leq 1$ . Помимо наших работ, в литературе такой характер соответствующей зависимости не отмечался. При этом различные авторы, экспериментально изучавшие зависимость от  $j$ , либо имели дело с полимерами, для которых  $\Delta \approx 1$  (как, например, в [19]), либо не обращали внимания на аналитическую запись найденной графической зависимости (например, в [27] из экспериментальных криевых для всех различно нагруженных образцов полистирола  $\Delta = 0,82$ ), либо вопреки своим экспериментальным данным постулировали пропорциональную зависимость, например, в [14–16], где по приведенным в [16] экспериментальным данным 11-кратному увеличению  $j$  соответствуют: для ПММА 5,5-кратное уменьшение долговечности, для триацетатцеллюлозы — 6,7-кратное, для стирофлекса — 6,8-кратное, для изотактического полистирола — 8,7-кратное и для полизилентерефталата — 9,4-кратное, что обуславливает значение  $\Delta$ , равное 0,71; 0,79; 0,80; 0,90 и 0,93 соответственно.

Другой характерной особенностью электронного механизма является температурная зависимость  $v$  вида:  $v \sim e^{\beta T}$ , с указанной ранее корреляцией в численных значениях коэффициентов  $\beta$  и  $\Delta$ . Температурная зависимость указанного вида отмечалась также в [14–16]. В других же работах [17–20, 27] использовался активационный вид температурной зависимости:  $v \sim e^{-E/kT}$ , который обычно для сравнительно небольших интервалов  $T$  экспериментально неотличим (в пределах погрешности) от используемого нами; разница становится существенной лишь для больших интервалов исследованных  $T$ , как, например, для ряда наших опытов. Следует указать, что экспериментальные точки для температурной зависимости фотодолговечности в [20] и особенно в [18, 19] все же лучше соответствуют виду зависимости  $v \sim e^{-\beta T}$ , чем активационному характеру. Однако пересчитанные экспериментальные данные работ [18, 19] дают для капронового волокна, аналогичного нашему, значение коэффициента  $\beta' = 0,28$  для фотодолговечности вместо наших значений  $\beta' = 0,18$  [6] для радиационной долговечности и  $\beta = 0,14$  [1] для радиационной ползучести. Более сильная температурная зависимость в случае действия УФ-излучения по сравнению со случаем действия электронов высокой энергии свидетельствует если не о разных механизмах, то по крайней мере о наложении какого-то дополнительного фактора, различающего действие на ползучесть этих двух видов излучений (например, возможная температурная зависимость фотопоглощения или фотовыхода при фотоионизации). Следует подчеркнуть, что зависимости от  $\sigma$  для того же капронового волокна для обоих случаев количественно совпадают; правда, это не является однозначным доказательством идентичности механизма, так как зависимость от нагрузки может определяться исключительно характером распределения напряжений на связях.

Что касается корреляции в значениях коэффициентов  $\beta$  и  $\Delta$ , то по пересчитанным данным работ [16] и [27] такая корреляция наблюдается в [27], а также для части исследованных полимеров в [16], однако, как для случаев наличия, так и для случаев отсутствия такой корреляции никаких выводов сделать нельзя из-за очень неточных данных по температурной зависимости в цитируемых работах, полученных для узкого интервала температур с малым количеством экспериментальных точек [14–16] или с большим их разбросом [27].

В заключение следует остановиться еще на некоторых возможных механизмах радиационной ползучести. Это может быть отсутствие эффекта клетки в случае разрыва напряженной связи, которое может сказываться, если соответствующий эффект клетки (т. е. вероятность обратной рекомбинации для разорванной связи) в случае ненапряженных связей чрезвычайно велик (вероятность близка к единице); такая возможность, в частности, упоминалась при обсуждениях в [16, 25 и 26]. Другая возможность — избирательный разрыв напряженных связей какими-либо короткоживущими подвижными свободными радикалами (например, Н); при этом бимолекулярная рекомбинация таких радикалов, идущая параллельно с их псевдомономолекулярным захватом при разрыве напряженных связей, должна, по-видимому, обусловить зависимость от  $j$ , промежуточную между случаями  $\Delta = 1$  и  $\Delta = 0,5$ . Если к тому же предположить, что активным агентом, ответственным за разрыв сильно напряженной связи является мигрирующая свободная валентность, могущая временно стабилизироваться в разных частях цепной молекулы (например, на двойных связях, разветвлениях, самих напряженных связях и т. п.) с различной энергией активации обратного перехода, то такой механизм, по-видимому, станет почти полностью эквивалентным по обусловливаемым им количественным закономерностям радиационной ползучести с предложенным электронным механизмом. Однако количественная корреляция данных радиационной ползучести с данными и нагруженных полимеров, обнаруженная в настоящей работе, наряду с отсутствием достаточных обоснований других механизмов делает электронный механизм, с нашей точки зрения, наиболее предпочтительным. При этом для электронного механизма могут рассматриваться два варианта: 1) когда ловушками являются те же самые напряженные связи (обладающие сродством к электроду), которые разрываются при захвате электрона, если выделяемая энергия сродства превышает остаточную прочность связи [1]; 2) когда основным видом ловушек являются какие-либо структурные дефекты (возможно, и напряженные связи, но не «работающие», т. е. не ответственные за ползучесть и долговечность), а «работающие» напряженные связи рвутся при диссоциативном захвате электрона. Для строгих и однозначных выводов о характере механизма радиационной ползучести, и тем более о деталях такого механизма, требуется еще очень широкая экспериментальная и теоретическая проработка.

### Выводы

1. Экспериментально исследованы зависимости скорости радиационной ползучести шести полимеров от мощности дозы электронного облучения, температуры и удельной нагрузки. Для двух из этих полимеров экспериментально исследована зависимость радиационной электропроводности от мощности дозы  $\gamma$ -облучения в присутствии и отсутствие нагрузки.
2. Установлено количественное соблюдение закономерностей для радиационной ползучести, требуемых моделью, учитывающей разрыв напряженных связей за счет захвата ими тепловых электронов, генерируемых излучением.
3. Установлена количественная корреляция в зависимостях от мощности дозы для радиационной электропроводности исследованных полимеров при действии нагрузки и для их скорости радиационной ползучести.
4. Проведено обсуждение деталей механизма радиационной ползучести полимеров при сравнении ее с фотоползучестью.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
17 IX 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Э. Вайсберг, В. П. Сичкарь, В. Ф. Степанов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А11, 2577, 1969.
2. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1957, № 11, 78.

3. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Конференция по прочности, Брайтон, 1966, стр. 200.
  4. J. F. Fowler, Proc. Roy. Soc., A236, 464, 1956.
  5. A. Rose, RCA Rev., 12, 368, 1951.
  6. В. Ф. Степанов, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Физико-химич. механика материалов, 5, 306, 1969.
  7. С. Э. Вайсберг, В. П. Сичкарь, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А13, 2502, 1971.
  8. С. Э. Вайсберг, В. П. Сичкарь, В. Л. Карпов. Химия высоких энергий, 3, 454, 1969.
  9. R. H.维布. Coll. Photoconductivity Conference, N. Y., 1956, p. 575.
  10. В. П. Сичкарь, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 3, 438, 1969.
  11. Физико-энциклопедический словарь, т. 1, «Советская Энциклопедия», 1960, стр. 319.
  12. А. К. Пикаев, Сольватированный электрон в радиационной химии, изд-во «Наука», 1969, стр. 18, 112, 115.
  13. В. Ф. Степанов, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Физико-химич. механика материалов, 1971, № 4, 78.
  14. А. А. Великовский, А. Н. Тынный, В. С. Карапес, Физико-химич. механика материалов, 4, 448, 1968.
  15. А. А. Великовский, А. Н. Тынный, В. С. Карапес, Физико-химич. механика материалов, 5, 374, 1969.
  16. А. А. Великовский, Диссертация, 1968.
  17. В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Высокомолек. соед., 5, 925, 1963.
  18. М. П. Вершинина, В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Высокомолек. соед., 6, 1450, 1964.
  19. В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Химич. волокна, 1965, № 6, 50.
  20. В. Р. Регель, Т. Б. Бобоев, Н. Н. Черный, Механика полимеров, 1969, 442.
  21. В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Механика полимеров, 1969, 636.
  22. В. Ф. Степанов, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Физико-химич. механика материалов, 1971, № 1, 65.
  23. М. А. Мокульский, Высокомолек. соед., 2, 119, 1960.
  24. М. А. Мокульский, Диссертация, 1961.
  25. Г. Г. Самойлов, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 10, 3039, 1968.
  26. Г. Г. Самойлов, Диссертация, 1970.
  27. J. P. Bell, A. S. Michaels, A. S. Hoffman, E. A. Mason, Irradiation of Polymers, Washington, 1967, p. 79.
  28. H. J. Wintle, A. Charlesby. Photochem. Photobiol., 1, 231, 1962.
  29. В. П. Сичкарь, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б12, 508, 1970.
- 

## STUDY OF THE RADIATION-INDUCED CREEP OF POLYMERS AND OF ITS RELATIONSHIP WITH THE RADIATION-INDUCED ELECTRIC CONDUCTIVITY

*S. E. Vaisberg, V. F. Stepanov, V. P. Sichkar',  
V. L. Karpov*

### Summary

An experimental investigation has been carried out of the dependence of the rate  $v$  of the radiation-induced creep of six polymers (oriented and nonoriented «Kapron», poly(methyl methacrylate), polycarbonate, polytetrafluoroethylene and atactic polystyrene) on the dose rate  $j$ , temperature  $T$  and stress  $\sigma$ . The dependence  $v \sim j^\Delta e^{\beta T + \alpha \sigma}$  established earlier has been confirmed. A quantitative relationship has been found for the parameters  $\Delta$  and  $\beta$  required by the model proposed earlier, which takes account of the rupture of stressed bonds caused by interaction with thermal electrons. The dependence of the radiation-induced electric conductivity  $\kappa$  of poly(methyl methacrylate) and polycarbonate in loaded state on the dose rate has been studied. The value of the parameter  $\Delta$  depending on  $\kappa \sim j^\Delta$  for each of these polymers has been found to be the same as in the case of radiation-induced creep.

---