

полосы 1270 см^{-1} практически не изменяется. Разрушению подвергаются только группы, ответственные за полосы поглощения 1250 см^{-1} (изоформа) и 1190 см^{-1} (колебания эфирного скелета изо- и синдиоформ с наложением деформационных колебаний С—Н [7]). Кроме того, соотношение квантовых выходов разрушения эфирных групп и разрывов в фотосенсибилизированной реакции (квантовый выход разрывов оценен по данным [1]) составляет $10-15$, в то время как при прямом фотолизе — ~ 100 [6]. Эти факты указывают на отличие процесса фотосенсибилизированной деструкции от прямого фотолиза.

При подборе светостабилизаторов надо учитывать, что фотосенсибилизированное нафталином превращение ПММА протекает как неотвратимая реакция, которую, по-видимому, нельзя остановить тушителями возбужденных состояний.

Выводы

1. Показано, что тушение флуоресценции нафталина не приводит к замедлению скорости его расходования.
2. При фотосенсибилизированной нафталином деструкции полиметилметакрилата наблюдается стереоспецифичность разрушения эфирных групп полимера и меняется соотношение между квантовыми выходами протекания различных процессов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Батеха, Ю. Б. Шекк, С. А. Крысанов, М. В. Алфимов, Докл. АН, 197, 614, 1971.
2. В. Г. Виноградова, Б. И. Шелимов, Н. В. Фок, Химия высоких энергий, 2, 136, 1968.
3. M. Wagnock, P. Gardner, J. Appl. Polymer Sci., 12, 2325, 1968.
4. G. C. Rimental, A. L. McClellan, J. Chem. Phys., 20, 270, 1952.
5. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 253.
6. В. И. Гольденберг, Диссертация, 1971.
7. H. Nagai, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1697, 1963.

УДК 541.64:543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ЭЛЕКТРОНАМИ СРЕДНИХ ЭНЕРГИЙ

М. Э. Борисова, С. Н. Койков

Полимерная пленка, находящаяся под действием частичных разрядов, может разрушаться в результате облучения ее поверхности электронами и ионами средних энергий из газового разряда [1—3]. В литературе имеются сведения о воздействии на полимерные вещества излучений высоких энергий. В частности, установлено, что политетрафторэтилен (ПТФЭ) разрушается под действием ионизирующих излучений [4] с выделением газообразных продуктов. Состав выделяющегося газа зависит от условий облучения, в том числе и от материала сосуда, в котором находится исследуемый образец. Например, с помощью масс-спектрометрического анализа установлено, что при облучении ПТФЭ в атомном реакторе в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах накапливаются газы SiF_4 и CF_4 примерно в равных количествах. Присутствие SiF_4 , вероятно, объясняется реакцией фтора с кварцевым контейнером. В работах с помощью химического анализа изучалось выделение фтора из ПТФЭ под действием γ -излучения Co^{60} и реакторного облучения. При этом было установлено, что количество выделяющегося фтора ΔM примерно пропорционально дозе облучения r , т. е. $\Delta M \sim r^n$, где n мало отличается от единицы ($n = 1,151$ или $n = 1,2$).

В литературе отсутствуют сведения о воздействии электронов средних энергий на пленки ПТФЭ. Цель настоящей работы — проведение количественного анализа газообразных продуктов, выделяющихся в процессе бомбардировки пленок ПТФЭ электронами с энергией от 500 до 2000 эв.

Все измерения проводили в запаянных приборах (рис. 1). Спектры газообразных продуктов определяли с помощью омегатронной лампы РМО-4С (1) со стандартным измерительным блоком ИПДО-1. В качестве откачивающей системы применяли манометр Альперта (2) и титановый геттер (3). Для бомбардировки образца использовали электронную пушку типа электронного прожектора (4). Диаметр пятна варьировали от 6 до 10 мм путем изменения фокусирующего напряжения, подаваемого на модулирующий электрод относительно катода. Исследуемый образец из пленки ПТФЭ толщиной 30 мк крепили на никелевой подложке (5). На расстоянии 0,5—1,0 мм от пленки располагался коллектор вторичных электронов (6), который был подсоединен к подложке и имел потенциал земли. В исследуемой области энергий (500—2000 эв) величина коэффициента вторичной электронной эмиссии ПТФЭ больше единицы [5].

Рис. 1. Схема экспериментального прибора (см. текст)

Поэтому потенциал мишени близок к потенциальному коллектора, и энергия первичного пучка определяется приложенным ускоряющим напряжением. Подвижная виллемитовая заслонка (7, 8) давала возможность контролировать размеры и форму электронного пятна при любом рабочем режиме. Для удаления газов весь прибор прогревали при 270° в течение 25 час. при непрерывной откачке. Металлические детали, кроме того, прогревали полем высокочастотного генератора или путем пропускания через них тока. Прибор отпайивали при давлении $8 \cdot 10^{-8}$ мм.

Из рис. 2 видно, что в фоновом спектре обнаруживаются линии, относящиеся к молекулам H_2 , Не, HF, CO, CO_2 , Ar, а также CH_4 и H_2O . При этом суммарное давление газа в приборе не превышало $1 \cdot 10^{-7}$ мм. При бомбардировке пленки ПТФЭ возрастало парциальное давление всех присутствующих в фоновом спектре газообразных продуктов, кроме Ar. Наряду с этим появлялся большой новый пик, соответствующий газообраз-

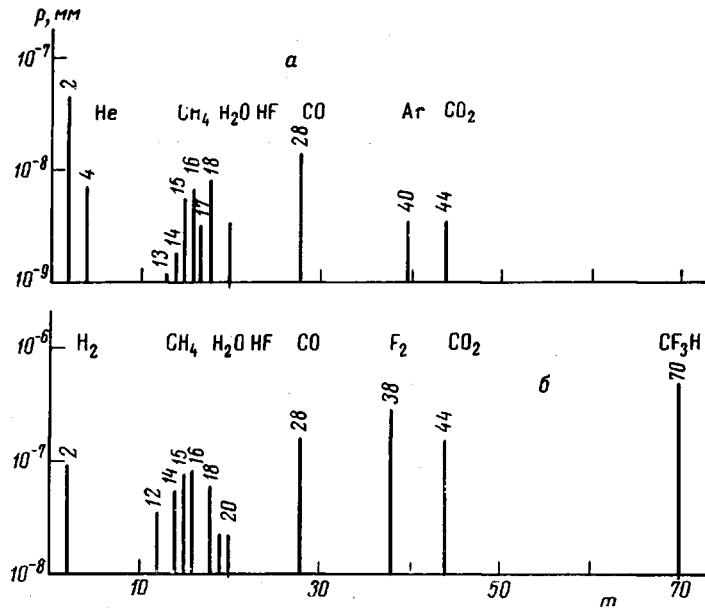
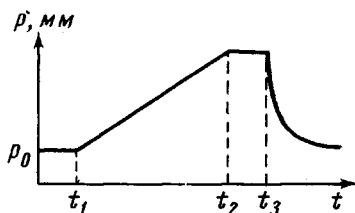


Рис. 2. Масс-спектры газов в приборе при попадании электронного пучка на никелевую заслонку (фоновый спектр) (а) и при бомбардировке электронным пучком пленки ПТФЭ (б)

ному продукту с массовым числом 69–72. Этот пик, по нашему мнению, может быть приписан соединению CF_3H , имеющему массовое число 70. Вероятно, этот продукт образуется в результате присоединения водорода к группе CF_3 . В спектрах, снятых при бомбардировке, наблюдался также максимум с массовым числом 38, что в пределах погрешности соответствует F_2 .

Рис. 3. Изменение парциального давления со временем при отсутствии паразитной откачки; t_1 — время выключения и t_3 — включение откачивающей системы, t_2 — время выключения электронной пушки



Итак, было установлено, что при облучении пленки ПТФЭ электронами средних энергий происходит выделение газов H_2 , He , CO , CO_2 , CH_4 , растворенных в пленке и адсорбированных на поверхности. Наряду с этим, в спектре появляются новые пики, которые могут быть отнесены к газообразным продуктам CF_3H и F_2 . Таким образом, как и под действием ионизирующих излучений на ПТФЭ, при бомбардировке ПТФЭ электронами средних энергий наблюдается выделение фтора и его соединений (CF_3H и HF), определяемых химическим составом окружающей среды. Водород, вступающий в реакцию с фтором, присутствует в приборе в достаточно большом количестве, так как он не откачивается титановым геттером и удаляется из системы только ионной откачкой.

Измерение скорости газовыделения при различных режимах бомбардировки пленок ПТФЭ электронами производили по максимуму, соответствующему CF_3H . Для измерения скорости газовыделения нами был использован метод накопления газа в приборе в условиях отсутствия паразитной откачки (рис. 3). В момент времени t_1 выключается откачивающая система, выделяющийся газ накапливается в приборе, и его парциальное давление возрастает. Это возрастание происходит линейно во времени,

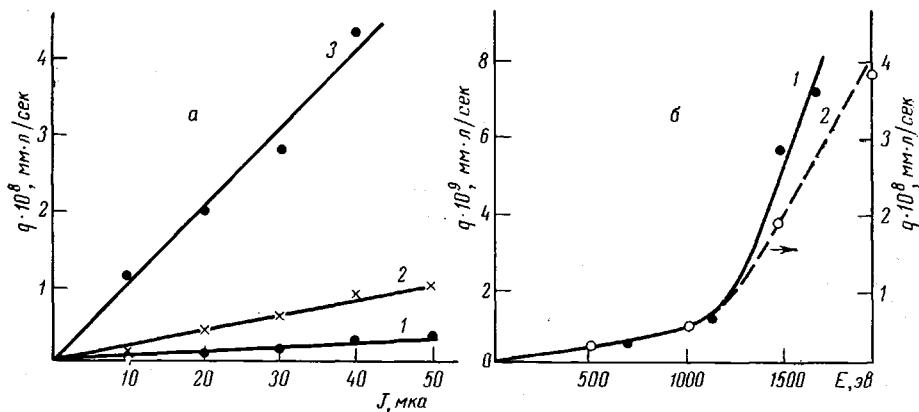


Рис. 4. Зависимость скорости газовыделения q от тока I (а) и энергии E (б) бомбардирующих электронов:

а — $E = 1000$ (1), 1500 (2) и 2000 (3) эВ; б — $I = 10$ (1) и 40 (2) мкА

если скорость выделения газа q (мм \cdot л/сек) постоянна, т. е. $p(t) = \frac{q}{V} (t_2 - t_1)$. Когда $p(t)$ достигает надежной для измерения величины, выключается электронная бомбардировка, включается откачивающая система и величина давления доводится до исходного значения. Затем весь цикл измерений повторяется для других условий бомбардировки.

Однако регистрируемая нами зависимость $p = f(t)$ имела экспоненциальный характер. Было установлено, что часть газа удаляется из объема за счет ионизации молекул газа первичным пучком с последующим удалением ионов из объема. В этом случае количественный анализ q сильно усложняется. Обработку зависимостей $p = f(t)$ проводили по методу, предложенному в работе [6].

Было установлено, что в результате бомбардировки свежей пленки ПТФЭ скорость газовыделения q уменьшается при каждом повторном измерении. Для получения воспроизводимых результатов пленку тренировали (подвергали электронной бомбардировке) до получения стабильных значений скорости газовыделения в данном режиме испытаний.

Таким способом были изучены зависимости $q = f(I)$ и $q = f(F)$, представленные на рис. 4. Видно, что скорость газовыделения (количество выделившегося газа) пропорциональна величине тока I (количеству электронов) при данной энергии E бомбардирующих частиц. Следовательно, степень разрушения пропорциональна дозе, как и при воздействии ионизирующих излучений. Из рис. 4, б видно, что с увеличением энергии наблюдается сначала плавная, а затем более резкая зависимость скорости газовыделения от энергии. Такой сложный характер зависимости требует дальнейшего исследования, особенно при низких значениях энергии.

Возможно, что кроме продуктов с массовыми числами 70 (CF_3H) и 38 (F_2), выделяются продукты и с более высокими массовыми числами. Однако они не регистрируются омегатроном (пределы регистрации для прибора ИПДО-1 от $m = 2$ до $m = 100$). Суммарное выделение продуктов разрушения ПТФЭ можно оценить по отношению $\Delta g / Q$ — убыли веса пленки к количеству электричества, попавшему на нее в процессе электронной бомбардировки. Например, нами было установлено, что при бомбардировке пленок ПТФЭ пучком электронов с энергией $E = 1$ кэв при плотности тока 60 мкА/см 2 величина $\Delta g / Q = 0,14 \pm 0,04$ мг/к.

Выводы

Итак, экспериментально обнаружено выделение газообразных продуктов при бомбардировке пленок полигетрафторэтилена электронами средних энергий. Среди этих продуктов имеются F_2 и соединение CF_3H , что свидетельствует о разрушении полимера под действием бомбардировки электронами. На это же указывает уменьшение веса пленки при облучении электронами. При данной энергии бомбардирующих частиц степень разрушения, определяемая как по убыли веса, так и по количеству выделившегося газа, пропорциональна количеству электронов, попавших на поверхность пленки, т. е. дозе облучения.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
9 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Mason, Proc. Instn. Electr. Engrs., 98, 44, 1951.
2. C. D. Cooper, M. Proberg, J. Polymer Sci., 44, 397, 1960.
3. L. Holland, Nature, 181, 1727, 1958.
4. Л. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 335.
5. Т. Л. Мацкевич, Физика твердого тела, 1, 277, 1959.
6. А. Н. Андронов, В. А. Салтымаков, Труды ЛПИ им. М. И. Калинина, 1970, № 311, 231.