

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1975

УДК 541.64:537.311

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА РАДИАЦИОННУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

B. P. Сичкарь

Исследована наведенная в процессе γ -облучения проводимость σ_p в некоторых полимерных материалах (полиэтилен низкой и высокой плотности, политетрафторэтилен) и ее зависимость от мощности дозы излучения I . Установлено, что термообработка, предварительное облучение разными дозами (до 300 Mrad) и предварительная одноосная вытяжка могут заметно изменить абсолютное значение σ_p , а также коэффициент Δ , характеризующий наклон прямых линий в координатах $\lg \sigma_p = f(\lg I)$.

Известно, что термообработка, предварительное облучение и предварительная вытяжка полимерных материалов могут заметно изменять их исходные физические характеристики.

Представляло интерес выяснить, в какой степени эти предварительные внешние воздействия могут оказать влияние на электропроводность полимерного диэлектрика в поле ионизирующего излучения высокой энергии. Исследования в этом направлении позволяют получить дополнительную информацию о механизме радиационной электропроводности σ_p и способах ее целенаправленного изменения. Так как $\sigma = \sigma_p + \sigma_t$ (σ_t — темновая (без облучения) электропроводность материала), а $\sigma_p \gg \sigma_t$, то $\sigma = \sigma_p$, и в дальнейшем речь будет идти только о радиационной электропроводности.

Для исследования были выбраны некоторые широко используемые в электроизоляционной технике полимерные диэлектрики: полиэтилен низкой (ПЭНП) и высокой плотности (ПЭВП) и политетрафторэтилен (ПТФЭ). Исследовали технические пленки этих материалов толщиной 20–100 мкм. Образцы имели плоскопараллельные электроды, которые наносились термическим распылением серебра в вакууме. Все измерения в процессе облучения проводили в вакууме $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ тор. На образцы подавали внешнее постоянное напряжение 50–100 в. Фиксировали устанавлившиеся во времени при данной мощности дозы облучения I и температуре значения тока. Абсолютная погрешность в определении σ_p (при переходе от образца к образцу) не превышала 10%.

На рис. 1 приведены зависимости $\sigma_p = f(I)$, снятые при комнатной температуре, для образцов ПЭНП, предварительно облученных разными дозами. Все образцы перед измерением подвергали отжигу при $108 \pm 3^\circ$ в течение 30 мин. с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Видно, что только при больших дозах предварительного облучения (300 Mrad) наблюдается заметное изменение наклона прямой $\lg \sigma_p = f(\lg I)$, характеризуемого коэффициентом Δ ($\sigma_p = A I^\Delta$).

Из рис. 2 видно, что отжиг исходного образца увеличивает коэффициент Δ от $0,70 \pm 0,02$ до $0,87 \pm 0,04$, а отжиг предварительно облученного образца уменьшает коэффициент Δ от $0,93 \pm 0,04$ до $0,75 \pm 0,03$.

Были определены степени кристалличности методом рентгеноструктурного анализа в двух взаимно-перпендикулярных направлениях для исходного и отожженного образцов ПЭНП, а также ПЭНП, облученного дозой 300 Мрад и отожженного. Оказалось, что проведенный нами отжиг в преде-

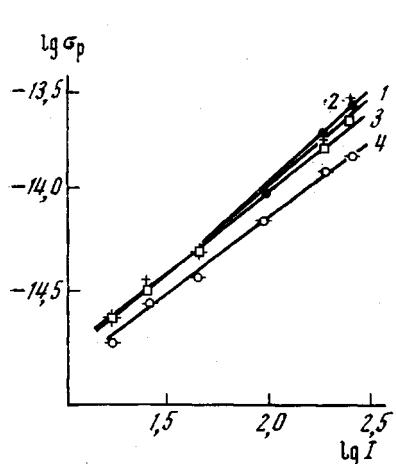


Рис. 1. Зависимость $\lg \sigma_p$ от $\lg I$ для исходного отожженного образца ПЭНП (1) и образцов, предварительно облученных в вакууме при комнатной температуре дозами 30 (2), 100 (3) и 300 Мрад (4) с последующим отжигом

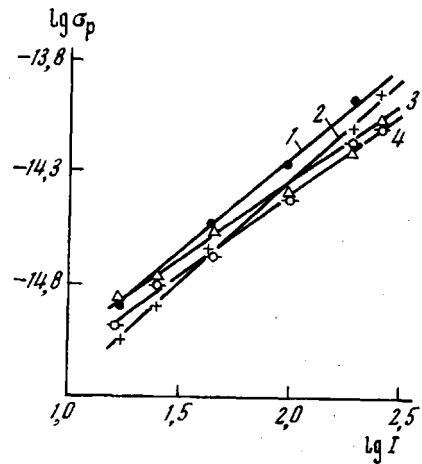
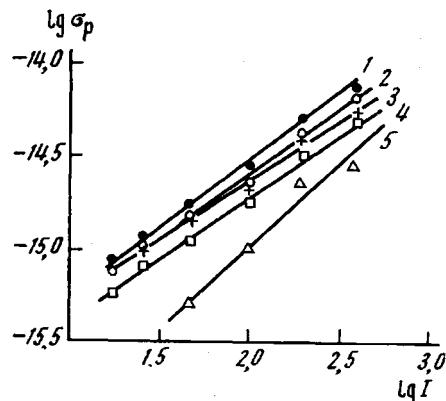


Рис. 2. Зависимость $\lg \sigma_p$ от $\lg I$ для исходных отожженных (1) и неотожженных образцов ПЭНП (3) и предварительно отожженных (4) и неотожженных образцов (2), облученных в вакууме при комнатной температуре дозой 300 Мрад

лах погрешности измерений не оказывает существенного влияния на степень кристалличности. Предварительное облучение дозой 300 Мрад уменьшает степень кристалличности на $9 \pm 6\%$.

Следует отметить, что в неотожженных образцах ПЭНП, облученных большой дозой (300 Мрад), должны присутствовать радикалы, которые мо-

Рис. 3. Зависимость $\lg \sigma_p$ от $\lg I$ для ПТФЭ (при комнатной температуре) исходного неотожженного (1) и отожженного образцов (2), а также образцов, предварительно облученных дозами 2 (3) и 5 Мрад (4) в вакууме при комнатной температуре; 5 — образец, предварительно облученный дозой ~ 5 Мрад в вакууме при $-80 \pm 5^\circ$; снята при $-80 - 5^\circ$



тут оказывать влияние на σ_p и ее зависимость от мощности дозы излучения. Так как предварительное облучение проводили при комнатной температуре в течение длительного времени ~ 400 час., то концентрация радикалов в этом случае была незначительной ($\leq 10^{14} 1/cm^3$).

Из рис. 3 видно, что предварительное облучение ПТФЭ дозой 5 Мрад при комнатной температуре уменьшает как значение коэффициента Δ (от $0,73 \pm 0,02$ до $0,67 \pm 0,02$), так и абсолютное значение σ_p (в 1,6—1,8 раза при

80 р/сек). В то же время предварительное облучение при низкой температуре (-80°) увеличивает σ_p (в 2,7–2,9 раза при 80 р/сек), при этом коэффициент Δ увеличивается в пределах погрешности измерений. При этом, как показали наши исследования, отжиг (при $263 \pm 3^\circ$ в течение 30 мин. с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры) как исходного образца ПТФЭ, так и образцов, предварительно облученных при комнатной температуре, практически не изменяет коэффициента Δ .

Рентгеноструктурный анализ показал, что содержание кристаллической фазы в ПТФЭ при отжиге не изменялось. Облучение дозой 5 Мрад также не изменяет содержания кристаллической фазы. Однако после отжига образца, облученного предварительно дозой 5 Мрад, кристалличность возрастает на $9 \pm 6\%$.

Данные рис. 1, 3 указывают на то, что высокотемпературная термообработка полимерного материала может заметно изменить его радиационную электропроводность. Однако величина и направленность этого изменения (в сторону увеличения или уменьшения σ_p и Δ) зависят, вероятно, от исходной структуры материала, длительности и температуры термообработки в большей степени, чем от его химического строения.

Изменения σ_p с дозой облучения могут быть обусловлены изменением химического строения материала под действием облучения (например, накопление в ПЭНП с дозой облучения ненасыщенных связей); спиванием, деструкцией и связанными с ними изменениями структуры (разрушение исходной надмолекулярной структуры, кристаллизация); накоплением долгоживущих радикалов. Как уже отмечалось выше, в ПЭНП концентрация накопленных в результате облучения радикалов мала ($\leq 10^{14} 1/cm^3$), и поэтому можно ожидать, что влияние их на σ_p будет незначительным [1].

В ПТФЭ изменение σ_p с дозой предварительного облучения (особенно заметно, когда образец облучали при низкой температуре) также, вероятно, не связано с накоплением долгоживущих радикалов. Действительно, из данных работы [2] следует, что концентрации долгоживущих радикалов (вне области насыщения с дозой), накопленных в ПТФЭ в результате облучения одной и той же дозой в вакууме при 20 и -100° , будут отличаться незначительно ($\sim 20-40\%$). Мы имеем различие в σ_p таких образцов (рис. 3, кривые 4 и 5) в несколько раз.

Согласно модели Роуза – Фаулера [3] проводимость в поле облучения описывается уравнением

$$\sigma_p = q\mu_0 \left(\frac{GI}{K_p N} \right)^\Delta (N_c)^{\frac{T}{T_i + T}} \quad (1)$$

$$\Delta = \frac{T_1}{T_1 + T}, \quad (2)$$

где q и μ_0 – заряд и подвижность носителя тока; G – выход свободных носителей тока на 100 эв поглощенной энергии; I – мощность дозы облучения, р/сек; K_p – коэффициент рекомбинации, $cm^3/сек$; N – концентрация ловушек всех энергий, $1/cm^3$; N_c – плотность состояний в зоне проводимости вблизи ее дна ($\sim 10^{19} 1/cm^3$); T – абсолютная температура, $^\circ\text{К}$; T_1 – параметр, характеризующий распределение ловушек по энергии в запрещенной зоне, $^\circ\text{К}$.

$$\frac{dN}{dE} = \frac{N}{kT_1} \exp \left(-\frac{E}{kT_1} \right) \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) следует, что изменение распределения ловушек по энергии сопровождается изменением коэффициента Δ : при резко экспоненциальном распределении $\Delta \rightarrow 0,5$; при более однородном распределении $\Delta \rightarrow 1,0$. Возрастание (уменьшение) Δ даже на небольшую величину (на-

пример, от 0,70 до 0,73) при постоянстве параметров K_p , G , μ_0 и N сопровождается, согласно уравнению (1), значительным уменьшением (увеличением) абсолютного значения σ_p .

При термообработке и предварительном облучении параметры T_1 и N более подвержены изменению, чем параметры μ_0 , G , K_p . Поэтому описанные выше изменения σ_p , вероятно, обусловлены в основном изменением концентрации ловушек и их распределение по энергии.

Известно [4, 5], что ловушками носителей зарядов могут быть структурные дефекты (полости, напряженные связи и т. д.) и радикалы. При термообработке (закалке, отжиге) концентрация структурных дефектов и их распределение по энергии могут существенно изменяться. Предварительное облучение также может изменить концентрацию и распределение ловушек по энергии как за счет появления новых структурных дефектов, так и за счет накопления (при больших дозах) долгоживущих радикалов.

В таблице приведены вычисленные из уравнения (1) отношения концентраций ловушек и коэффициентов Δ , а также отношение радиационных проводимостей для исследованных образцов ПЭНП. При этом значения параметров G , K_p , $N_{исх}$, N_c выбирали на основании имеющихся в литературе данных [1, 3, 6], они имели следующие значения: $G=0,1$; $\mu_0=10^{-6}$ см²/сек·в; $K_p=10^{-12}$ см³/сек ($K_p=4\pi q\mu_0/\epsilon$); $N_{исх}=10^{18}$ 1/см³; $N_c=10^{19}$ 1/см³; $I=100$ р/сек (ϵ – статическая диэлектрическая проницаемость).

Следует отметить, что варьирование параметров K_p (от 10^{-12} до 10^{-6} см³/сек) и $N_{исх}$ (от 10^{18} до 10^{16} см⁻³) изменяет отношение концентраций не более чем в 10 раз.

Отношение радиационных проводимостей, коэффициентов Δ и концентраций ловушек для ПЭНП

Доза предварительного облучения, Mrad	Отношение концентраций ловушек	Отношение Δ	Отношение проводимостей
0 300 (отожженные образцы)	$N_{отож}/N_{исх}=0,03$ $N_{300}/N_{отож}=50,0$	$\Delta_{отож}/\Delta_{исх}=1,24$ $\Delta_{300}/\Delta_{отож}=0,86$	$\sigma_{отож}/\sigma_{исх}=1,5$ $\sigma_{300}/\sigma_{отож}=0,8$
300 (неотожженные образцы)	$N_{300}/N_{исх}=0,003$	$\Delta_{300}/\Delta_{исх}=1,33$	$\sigma_{300}/\sigma_{исх}=1,0$

Из таблицы видно, что в результате предварительного облучения и отжига концентрация ловушек изменяется на 2–3 порядка. Столь значительное изменение N при отжиге, когда кристалличность образца практически не меняется, дает основание полагать, что ловушки носителей заряда в ПЭНП либо совсем не связаны с процентным содержанием аморфной или кристаллической фазы, либо связаны только с поверхностью кристаллических образований в полимере, которая может при отжиге существенно изменяться (при практической неизменности объемного содержания кристаллической фазы). Вместе с тем из таблицы следует, что, по всей вероятности,

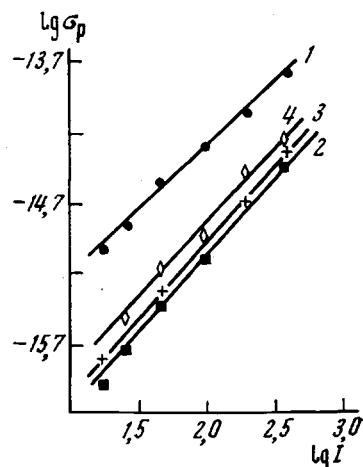


Рис. 4. Зависимость $\lg \sigma_p$ от $\lg I$ для ПЭВП, снятая при комнатной температуре, для исходного образца (1) и образцов после двух- (2), трех- (3) и шестикратной вытяжки (4)

имеет место радиационный отжиг ловушек, обусловленный рассеянием поглощенной энергии по колебательным степеням свободы.

Уменьшение концентрации ловушек при больших дозах облучения (300 Мрад) и увеличение их концентрации после отжига предварительно облученного образца, свидетельствует, как нам кажется, в пользу структурной (а не радиационной) природы ловушек.

На рис. 4 приведены зависимости $\sigma_p = f(I)$ для исходного образца ПЭВП и образцов ПЭВП, подвергнутых (в разной степени) предварительной одноосновой вытяжке при комнатной температуре. Видно, что уже при небольших вытяжках (в 2–3 раза) σ_p материала заметно уменьшается. Следует отметить, что степень кристалличности в ПЭВП при таких вытяжках увеличивается незначительно. Эти данные, по-видимому, также свидетельствуют в пользу структурной природы ловушек.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
19 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. С. Яковлев, Е. Л. Франкевич, Ж. физ. химии, 40, 1327, 1966.
2. Э. Р. Клиншонгт, В. Милинчук, Химия высоких энергий, 1, 242, 1967.
3. J. Fawler, Proc. Roy. Soc., A236, 464, 1956.
4. K. Funabashi, P. I. Herley, M. Buxton, J. Chem. Phys., 43, 3939, 1965.
5. С. Э. Вайсберг, В. П. Сичкарь, В. Ф. Степанов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A11, 2577, 1969.
6. E. H. Martin, J. Hirsh, J. Appl. Phys., 43, 1001, 1972.