

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1976

УДК 678.746:539.12.04:621.315.61

## ВЛИЯНИЕ ГАММА-НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИПОЛЬНО-СЕГМЕНТАЛЬНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ ПОЛИСТИРОЛА

*E. И. Книжник, С. Д. Мамчич*

Исследованы удельное объемное сопротивление  $\rho_v$ , диэлектрические свойства и содержание гель-фракции для полистирола, облученного в ядерном реакторе. Показано, что зависимости величин  $\rho_v$  и максимума  $\operatorname{tg} \delta$  от дозы облучения имеют экстремальный характер. Установлено увеличение постоянной, характеризующей скорость роста  $\rho_v$  в диапазоне доз  $\sim 40-810 \text{ Mrad}$ , по сравнению с известными данными для  $\beta$ -излучения. Отмечено некоторое снижение параметра распределения времени релаксации для доз 17 и 200  $\text{Mrad}$  и более значительное — для дозы 806  $\text{Mrad}$ .

Изучение необратимых радиационно-электрических эффектов в ПС — одном из наиболее радиационностойких полимеров — проводили до настоящего времени в ограниченном диапазоне поглощенных доз, температур, частот и выдержек времени под напряжением [1—5]. Учитывая имеющиеся [6—8] экспериментальные данные о существенном влиянии величины линейной передачи энергии (ЛПЭ) на радиационные эффекты в ПС, произвольный перенос результатов по одному виду излучения на другой следует считать для ПС, очевидно, не всегда правомерным.

В связи с этим представляет интерес изучение воздействия гамма-нейтронного облучения на ПС с помощью электрических методов и анализ экспериментальных данных с привлечением результатов, полученных в других работах.

Использовали образцы толщиной  $\sim 1 \text{ mm}$  и диаметром  $\sim 40 \text{ mm}$ , вырезанные из листов технического ПС ( $M_w=2,3 \cdot 10^5$ , плотность  $1,03 \text{ g/cm}^3$  [8]). Рентгенографический анализ исходных образцов ПС, проведенный на установке ДРД-1, показал наличие интенсивного гало (являющегося характерной чертой аморфных полимеров) в области  $2\theta=18^\circ$ . Образцы облучали в вертикальном канале реактора ВВР-М при  $T_{обл} \approx 40-50^\circ$ . Величина мощности дозы, определенная нестационарным калориметрическим методом [9], составляла  $0,02-0,07 \text{ Mrad/sec}$ ; вклад нейtronов в общее значение поглощенной дозы в ПС составил  $\sim 0,7$  [8]. Методика определения электрических свойств (удельного объемного сопротивления  $\rho_v$ , диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  и проницаемости  $\epsilon$ ) образцов описана ранее [10], а физико-химических характеристик, содержания гель-фракций, радиационного выхода сшивок  $G(x)$  — в работе [8].

**Зависимость  $\rho_v$  от дозы.** Как следует из рис. 1, в диапазоне доз облучения  $D=0-810 \text{ Mrad}$  кривая  $\rho_v=\varphi(D)$  имеет четко выраженный минимум. Известно [11], что при облучении ПС на воздухе характер воздействия облучения зависит от соотношения вкладов радиационного окисления и сшивания, при этом важную роль играют толщина образца и мощность дозы. Предполагают [12], что в поверхностных слоях облученного ПС в присутствии кислорода свободные радикалы образуют перекиси и гидроперекиси, которые в дальнейшем разрушаются с образованием низкомолекулярных полярных фракций. Поскольку значение  $\rho_v$  при времени выдержки под напряжением  $\tau_v \leqslant 10^3 \text{ сек.}$  и  $T \approx 20^\circ$  для ПС нередко [13]

определяется поляризационным (а не остаточным) током, то наличие окисленного слоя может заметно увеличить диэлектрические потери всего образца, при этом величина  $\rho_v$ , обратно пропорциональная фактору диэлектрических потерь  $\epsilon''$ , снижается.

С целью выравнивания степени воздействия кислорода воздуха облучение образцов ПС производили при различной величине мощности дозы. Так, спадающий участок зависимости  $\rho_v$  от дозы облучения (рис. 1) получен при мощности дозы  $\sim 0,02 \text{ Мрад/сек}$ , а в области подъема  $\rho_v$  мощность дозы была значительно выше ( $\sim 0,07 \text{ Мрад/сек}$ ). Следовательно, для образцов, облученных до 33 и 120 Мрад, длительность облучения и глубина поверхностного окисленного слоя приблизительно одинаковы (по данным [14], глубина поверхностного окисленного слоя для ПС, облученного в аналогичных условиях, составляет  $30 \text{ мкм} < l_{\text{окисл. сл}} < 110 \text{ мкм}$ ). Однако содержание гель-фракции, характеризующее густоту сетки, при 120 Мрад составляет 0,83, в то время как для 33 Мрад — лишь 0,40. Таким образом, процесс радиационного окисления оказывает преобладающее влияние на величину  $\rho_v$ , вероятно, вплоть до 40—50 Мрад; при более высоких дозах превалирует, по-видимому, вклад радиационного сшивания.

При высоких плотностях сшивания, приводящего, по-видимому, как к снижению средней длины свободного пробега носителя заряда за счет роста объемной усадки, так и к росту потенциального барьера, характеризующего препятствия иону при «расталкивании» соседних молекул вследствие образования поперечных межмолекулярных связей, подвижность носителей заряда (ионов) может значительно уменьшиться; поэтому величина  $\rho_v$  существенно возрастает.

Сравнение результатов наших исследований и работы [15], в которой изучено изменение  $\rho_v$  в процессе облучения электронами Sr<sup>90</sup>, показывает, что величины критической дозы  $D_{\text{кр}}$ , при которой начинается рост  $\rho_v$ , в обоих случаях близки ( $\sim 40 \text{ Мрад}$ ). Выше этих доз зависимость  $\lg \rho_v$  от  $\lg D$  как в наших экспериментах, так и в работе [15] носит линейный характер, т. е.  $\rho_v = aD^k$ , где  $a$  — константа. Увеличение постоянной  $K$ , характеризующей скорость роста  $\rho_v$  с дозой, от 0,5 по данным работы [15] до 2,2 в данной работе можно объяснить существенным возрастанием радиационного выхода сшивок  $G(x)$  от 0,05 для  $\beta$ -излучения [11] до 0,151 в наших опытах для гамма-нейтронного излучения [8]. Более высокая эффективность процесса сшивания ПС в случае гамма-нейтронного излучения ( $\text{ЛПЭ} \approx 8,0 \text{ кэв/мкм}$ , по данным работы [16]) по сравнению с  $\beta$ -излучением ( $\text{ЛПЭ} \approx 0,2 \text{ кэв/мкм}$  [11]), т. е. роль ЛПЭ связана, возможно, с наличием конкурирующих кинетических реакций различных порядков, происходящих в треке и вне его: реакций возбуждения молекул, имеющих первый порядок, и реакций дезактивации возбуждения второго порядка. При этом в условиях перекрывающихся шпор протекание реакций второго порядка ускоряется; таким образом, наблюдаемый эффект ЛПЭ обусловлен более медленными реакциями дезактивации возбуждений. Кроме того, возрастание значения радиационного выхода сшивок в наших опытах по сравнению с данными работы [15] может быть связано также с существенно большими величинами толщины образца (в работе [15] применяли образцы толщиной  $\sim 0,05 \text{ мм}$ ) и мощности дозы.

**Зависимость  $\rho_v$  от температуры.** Кривые  $\rho_v — T — \tau_v$  как для облученных до 806 Мрад образцов, так и для исходных (в соответствии с известными данными [13]) имеют три характерные области температур с различным характером зависимости  $\rho_v$  от  $T$  и  $\tau_v$  (рис. 2).

Во всем исследованном температурном интервале значение  $\rho_v$  радиационно-сшитого ПС превышает величину  $\rho_v$  исходного образца, измеренного при том же времени  $\tau_v$ . Образование межмолекулярных пространственных связей, вызывающее, как известно [17, 18], снижение  $\text{tg } \delta$  при некоторой частоте  $\omega$ , может привести, как указано выше, к росту значения  $\rho_v$ , определенного спустя  $\tau_v = 0,1/\omega$  сек. после подачи постоянного напряжения;

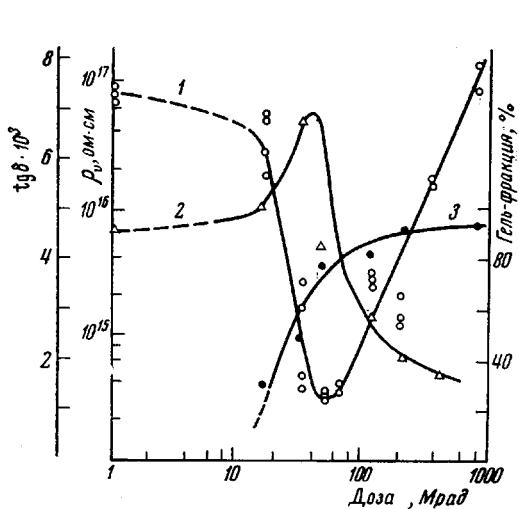


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость удельного объемного сопротивления  $\rho_v$  (1), величины  $\text{tg } \delta_{\max}$  (2) при  $f=400$  гц и содержания гель-фракции (3) образцов ПС от дозы облучения

Рис. 2. Зависимость  $\rho_v$  от температуры для ПС; время выдержки под напряжением 300 (1, 3) и 15 сек. (2, 4) при дозе облучения 806 (1, 2) и 0 Мрад (3, 4)

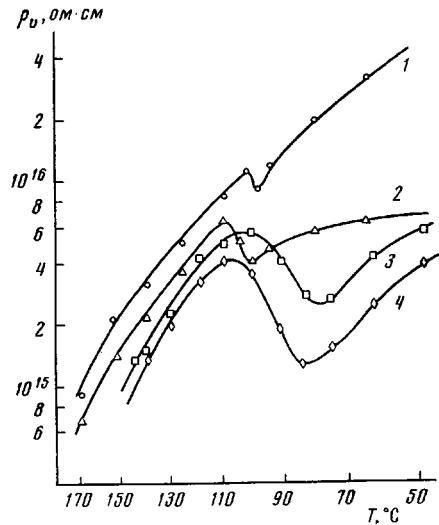


Рис. 2

этим можно объяснить увеличение  $\rho_v$  при температурах ниже температуры стеклования и вблизи  $T_c$ .

Снижение подвижности кинетических единиц, действующих в дипольно-сегментальном процессе установления дипольной поляризации, в результате спшивания полимера обусловливает сдвиг области минимума  $\rho_v$  в сторону более высоких температур; так, при  $\tau_b=15$  сек. температура минимума  $\rho_v \sim 84$  и  $\sim 100^\circ$ , а при  $\tau_b=300$  сек.  $\sim 78$  и  $\sim 97^\circ$  для исходного и облученного образцов соответственно (рис. 2).

Возрастание значения  $\rho_v$  радиационно-спищего ПС в области выше  $T_c$  по сравнению с исходным вызвано, по-видимому, снижением средней длины свободного пробега носителя заряда (иона) за счет объемной усадки при спшивании. Экспериментальные данные рис. 2 не позволяют обнаружить заметного изменения величины кажущейся энергии активации процесса электропроводности в области температур выше  $T_c$ .

**Температурно-частотные зависимости  $\text{tg } \delta$ .** Для атактического ПС в рассматриваемой области температур ( $20-150^\circ$ ) и частот ( $40-2 \cdot 10^4$  гц) отсутствие сколько-нибудь заметных дипольно-групповых потерь связано, как полагают [19], со значительной величиной молекулярных сил, обусловленных взаимодействием фенильных колец, в результате чего ориентация дипольных групп в электрическом поле практически не происходит. Зависимость величины  $\text{tg } \delta_{\max}$  процесса дипольно-сегментальной релаксации от дозы (рис. 1) указывает, подобно рассмотренной выше зависимости  $\rho_v$  от дозы, на конкурирующее действие двух процессов — радиационного окисления и радиационного спшивания. Для доз 17 и 33 Мрад первый процесс, по-видимому, преобладает. При этом увеличивается значение инкремента диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$  ( $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  — значения диэлектрической проницаемости в постоянном поле и в поле бесконечно высокой частоты), и величина  $\text{tg } \delta_{\max} = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/2\sqrt{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}$  также возрастает. Однако уже для доз 120 и 200 Мрад густота сетки достигает весьма значительной величины (см. выше), процесс спшивания преобладает. В этом случае величина инкремента снижается, и значение  $\text{tg } \delta_{\max}$ , как и следовало ожидать [17, 18], уменьшается.

На основании измерений  $\varepsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  для исходных и облученных до различных доз образцов ПС рассчитаны (в соответствии с теорией Фуосса — Кирквуда [20]) величины параметра распределения времени релаксации  $\lambda$  дипольно-сегментального релаксационного процесса при  $130^\circ$  для ПС, облученного до различных доз.

Доза, Мрад	0	17	120	200	806
$\lambda$	0,56	0,49	0,54	0,49	0,37

Некоторое снижение  $\lambda$ , характеризующее степень разброса в спектре времени релаксации, для дозы 17 Мрад (по сравнению с исходным ПС) удовлетворительно согласуется с данными по уменьшению  $\lambda$  в результате окислительной деструкции ПЭ [21]. Тот факт, что параметр распределения  $\lambda$  с увеличением густоты сетки в ПС существенно снижается (доза 806 Мрад), хорошо согласуется с данными по уширению спектра времени релаксации для дипольно-сегментального релаксационного процесса в отверженных эпоксидных смолах (по сравнению с неотверженными смолами) [22]. Таким образом, полученные нами результаты подтверждают выводы авторов работы [23] о том, что эффект увеличения неоднородности структуры (т. е. снижения параметра распределения  $\lambda$ ) для спивания выражен сильнее, чем для деструкции.

Институт ядерных исследований АН УССР

Поступила в редакцию  
9 I 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Brookes, Z. Phys., 149, 357, 1957.
2. T. Nakai, T. Sakakibara, Electr. Engng. Japan, 8, 163, 1963.
3. В. Адамец, Электричество, 1964, № 4, 76.
4. L. Heyne, O. Hauser, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 205, 39, 1965.
5. В. К. Матвеев, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A11, 2666, 1969.
6. W. W. Parkinson, C. D. Bopp, D. Binder, J. E. White, J. Phys. Chem., 69, 828, 1965.
7. А. Б. Зверев, Я. И. Лаврентович, А. М. Кабакчи, Химия высоких энергий, 3, 453, 1969.
8. Е. И. Книжник, Д. Я. Нечипорук, Я. И. Лаврентович, Пласт. массы, 1975, № 3, 21.
9. М. Б. Физейский, Ю. С. Лазуркин, М. А. Мокульский, Атомная энергия, 9, 321, 1960.
10. Е. И. Книжник, С. Д. Мамичич, Высокомолек. соед., A11, 1666, 1969.
11. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
12. Е. Е. Барони, Высокомолек. соед., 3, 960, 1962.
13. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1970.
14. А. А. Великовский, Диссертация, 1968.
15. J. H. Coleman, D. Voigt, J. Appl. Phys., 2, 828, 1953.
16. Я. И. Лаврентович, А. М. Кабакчи, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 285.
17. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., A9, 213, 1967.
18. Е. С. Будникова, Е. Е. Сироткина, В. П. Лопатинский, Р. М. Кессених, Высокомолек. соед., A11, 931, 1969.
19. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи химии, 30, 864, 1961.
20. R. Fuoss, J. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
21. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физики, 23, 2159, 1953.
22. E. Schlosser, Plaste und Kautschuk, 1968, № 9, 652.
23. В. К. Матвеев, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Пласт. массы, 1971, № 11, 42.