

ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ОБЛУЧЕНИИ

B. B. Зубов

В работе [1] были приведены экспериментальные результаты по изменению диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь некоторых полимеров при воздействии импульсного γ -нейтронного излучения, дано объяснение наблюдаемых поляризационных эффектов и выведены феноменологические зависимости для $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ и $\Delta\operatorname{tg}\delta$ от мощности поглощенной дозы I и частоты электрического поля ω , описывающие экспериментально наблюдавшиеся кривые $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ от I , которые были получены только на частоте 100 кГц. В данной статье изложены экспериментальные результаты по

влиянию частоты электрического поля в диапазоне от 50 до 500 кГц и различных компонент импульсного проникающего излучения на величину относительных приращений диэлектрической проницаемости ПЭ.

Влияние частоты на величину $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ ПЭ исследовали на измерительных конденсаторах (ИК), представляющих собой систему из трех электродов с полимерной пленкой между ними. Толщина ПЭ-пленки составляла $\sim 100 \text{ мкм}$. ИК облучали γ -нейтральным импульсом с полушириной 2–3 мсек. Мощность дозы, поглощенной в пленке, определяли методом, изложенным в [2]. Вкладом в поглощенную дозу вторичного γ -излучения, обусловленного неупругим рассеянием и радиационным захватом нейтронов атомами железа в стальных прижимных электродах, пренебрегали, так как по расчету, учитывавшему конструкцию ИК и спектр нейтронов, он должен быть значительно меньше вклада основного потока γ -излучения. Температуру образцов поддерживали на уровне 293° К.

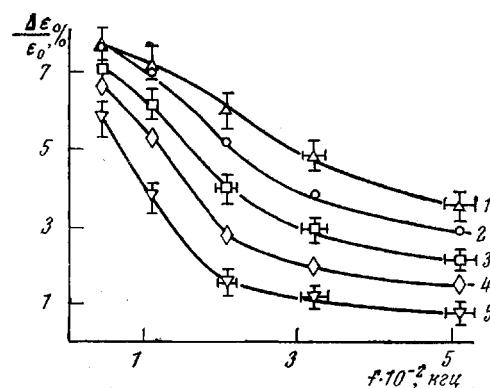
Измерения $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ в диапазоне частот от 50 до 500 кГц проводили по той же методике, что и в [1, 3].

На рисунке представлены зависимости $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ от частоты, полученные при различных уровнях мощности поглощенной дозы. Характер этих зависимостей достаточно хорошо описывается соотношением вида

$$\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_0} \simeq AI \left\{ BI / (\omega^2 + B^2 I^2) + \frac{1}{\tau_{\epsilon}'} / [\omega^2 + (1/\tau_{\epsilon}')^2] \right\} \quad (1)$$

где коэффициенты A , B , τ_{ϵ}' равны: $A = 5,4 \cdot 10^{-16} \frac{\text{см}^3}{100 \text{ эе}}$; $1/B = 1,2 \cdot 10^{14} \frac{100 \text{ эе}}{\text{см}^3}$, $\tau_{\epsilon}' = 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$.

В работе [1] полученные результаты были интерпретированы на основе процесса поляризации, имеющего только одно время релаксации, которое уменьшалось обратно пропорционально мощности поглощенной дозы. Экспериментальные же зависимости $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ от частоты, приведенные выше, свидетельствуют о том, что наряду с этим видом поляризации излучение индуцирует быстрорелаксирующую компоненту поляризации со време-



нем релаксации τ'_0 , которое при $T \approx 293^\circ\text{K}$ и уровнях интенсивности, достигнутых в эксперименте, не зависит от мощности поглощенной дозы: Приращение $\Delta\epsilon/\epsilon_0$, обусловленное этой компонентой поляризации, растет линейно с I . Время релаксации τ'_0 , по-видимому, увеличивается с понижением температуры, чем можно объяснить более крутой подъем кривой $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ от I для ПЭ при 77°K , которая приведена в [1]. Следует отметить, что зависимости $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ от I для ПЭ, приведенные в [1], и зависимости $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ от I , изображенные на рисунке, получены на реакторах, имеющих разный энергетический спектр нейтронов и выход γ -квантов. Условием их совпадения является учет вклада в поглощенную дозу нейтронов их спектра. Это указывает на то, что ионизационные эффекты, ответственные за обратимые изменения диэлектрических свойств материалов, могли быть обусловлены не только γ -, но и нейтронным излучением. Для доказательства этого факта провели следующие измерения. ИК с ПЭ облучили потоком нейтронов и γ -квантов, прошедших через свинцовый экран толщиной 6 см, который окружал активную зону реактора, и измеренное в этом опыте на частоте 100 кГц отношение $\left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_0} / \Delta \operatorname{tg} \delta\right)_{\text{Pb}}$ сравнивали с величиной $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_0} / \Delta \operatorname{tg} \delta$, полученной при облучении того же образца без защиты. Энерговыделение реактора в каждом из импульсов было одинаковым. Данные этих экспериментов позволили определить вклады и нейтронного, и γ -излучений в полную поглощенную дозу. Действительно, поскольку мощность дозы, поглощенной в ПЭ, согласно расчетам составляла $I \sim \omega/B \sim 1,2 \cdot 10^8 \text{ rad/sec}$, то вкладом быстрорелаксирующей компоненты поляризации можно пренебречь ($(\Delta\epsilon/\epsilon_0)_2 / (\Delta\epsilon/\epsilon_0)_1 \ll 5 \cdot 10^{-2}$) и воспользоваться для определения $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ и $\Delta \operatorname{tg} \delta$ соотношениями вида

$$\Delta\epsilon/\epsilon_0 \simeq AI \frac{BI}{\omega^2 + B^2 I^2} \quad (2)$$

$$\Delta \operatorname{tg} \delta \simeq AI \frac{\omega}{\omega^2 + B^2 I^2} \quad (3)$$

Справедливость такой зависимости от $\Delta \operatorname{tg} \delta$ подтверждена измерением отношения $(\Delta\epsilon/\epsilon_0)_{\text{1пр}} / (\Delta \operatorname{tg} \delta)_{\text{макс}}$, которое, как предсказывает феноменология, равно двум. Следовательно, согласно формулам (2), (3),

$$\left(\frac{\Delta\epsilon/\epsilon_0}{\Delta \operatorname{tg} \delta}\right) / \left(\frac{\Delta\epsilon/\epsilon_0}{\Delta \operatorname{tg} \delta}\right)_{\text{Pb}} \simeq \frac{I}{I'} \simeq \frac{I_{\text{H}}(1 + I_{\gamma}/I_{\text{H}})}{I'_{\text{H}}(1 + I'_{\gamma}/I_{\text{H}})} \quad (4)$$

Отношение $(I_{\text{H}}/I'_{\text{H}})_{\text{Si}}$ в кремнии, измеренное с помощью кремниевых диодов, равно 1,4. Принимая во внимание результаты работы [4], можно предположить, что и в ПЭ оно также равно 1,4. Величина $I'_{\gamma}/I_{\text{H}} \ll I_{\gamma}/I_{\text{H}} < 1$, так как свинцовый экран, срезая поток γ -квантов более чем на порядок, лишь незначительно меняет поток и спектр нейтронов. Но тогда из формулы (4) следует, что доля, вносимая нейтронами и γ -излучением реактора в полную поглощенную дозу, равна

$$\begin{aligned} \frac{I_{\text{H}}}{I_{\gamma} + I_{\text{H}}} &\simeq 1,4 \left(\frac{\Delta\epsilon/\epsilon_0}{\Delta \operatorname{tg} \delta}\right)_{\text{Pb}} / \left(\frac{\Delta\epsilon/\epsilon_0}{\Delta \operatorname{tg} \delta}\right) \simeq 1,4 \frac{1}{1,72} \simeq 0,82 \\ \frac{I_{\gamma}}{I_{\gamma} + I_{\text{H}}} &\simeq 0,18 \end{aligned}$$

Найденные значения хорошо согласуются с расчетными величинами

$$\left(\frac{I_{\text{H}}}{I_{\gamma} + I_{\text{H}}}\right)_{\text{расч}} \simeq 0,8; \quad \left(\frac{I_{\gamma}}{I_{\gamma} + I_{\text{H}}}\right)_{\text{расч}} \simeq 0,2$$

Приведенные результаты могут быть объяснены с помощью модельных представлений, изложенных в [1], в предположении, что кроме глубоких существуют и мелкие ловушки, с которых вероятность теплового выброса захваченных носителей очень велика.

Поступила в редакцию
6 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Зубов, Ю. А. Зысин, Ю. Ф. Тутуров, В. Ф. Хохряков, Высокомолек. соед., A14, 2634, 1972.
2. Ф. А. Махлис, Радиационная физика и химия полимеров, Атомиздат, 1972.
3. В. В. Зубов, В. Ф. Хохряков, Ю. Ф. Тутуров, Высокомолек. соед., A9, 2746, 1967.
4. Б. А. Брикман, В. П. Савина, Метрология нейтронного излучения на реакторах и ускорителях, 2, 168, 1972.

УДК 541.64:547.241

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРОГАНИЧЕСКОГО ЭФИРА НА РАЗВИТИЕ ЦИКЛИЗАЦИИ В ИМИДООБРАЗУЮЩИХ ОЛИГОМЕРАХ

А. И. Михальский, Б. А. Киселев, Г. Н. Тихонова,
И. Ф. Давыдова, Л. И. Чудина, П. М. Танунина

На развитие циклизации полиимидов большое влияние могут оказывать модифицирующие их соединения. Изучено влияние аминосодержащего кремнийорганического эфира [1] и амидного растворителя [2, 3] на процесс имидизации ряда олигомеров. Действие фосфороганических соединений, использующихся обычно для повышения термо- и огнестойкости полимеров [4, 5], применительно к циклизации полиимидов не рассматривалось.

Указанный вопрос представляет интерес как с исследовательской, так и с практической точки зрения. Полиимидные композиции имеют, как правило, высокую температуру отверждения, поэтому выбор используемого модификатора должен предусматривать не только выполнение основного его назначения (например, повышение огнестойкости), но и возможность достаточно полного завершения процессов циклизации без дополнительного повышения температуры.

Цель настоящей работы — изучение действия, которое оказывает эфир фенилфосфонистой кислоты (ЭФК) на температурные значения основных этапов циклизации полиимida, интенсивность их развития и завершенность процесса в целом. В качестве объектов исследования были взяты олигомеры, полученные одностадийной поликонденсацией алкиловых эфиров тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов [6]. Были рассмотрены олигомеры на основе этилового и бутилового эфиров. Наиболее результивным методом, позволяющим оценить необходимые температурные точки процесса и степень его завершенности на отдельных этапах, был выбран термический анализ. Исследования проводили на дериватографе венгерского производства, нагревая образцы на воздухе с постоянной скоростью (3—12 град/мин). Перед термическим анализом олигомеры сушили в вакууме при 60° до постоянного веса.

На рис. 1 представлены термогравиметрические (ТГА и ДТГА) кривые олигомера на основе этилового эфира тетракарбоновой кислоты (I). Как видно, с введением 3% ЭФК температурные точки процесса имидизации почти не изменяются. Температура T_{\max} , отвечающая наибольшей скорости весовых потерь, составляет 160°, температура T_f , отвечающая завершению