

**ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА,
ВЫЗВАННАЯ СИЛЬНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ**

Гезалов Х. Б., Керимов М. К.

Исследование процессов, протекающих в полимерных диэлектриках под действием приложенного сильного электрического поля, представляет интерес для выяснения природы сложного характера электропроводности в сильных полях и механизма электрического пробоя полимерных материалов.

Для изучения явлений, происходящих в полимерах под действием сильного электрического поля, нами применен метод термolumинесценции.

Исследовали образцы полиэтилена низкой плотности толщиной $d=130$ и 60 мкм и плотностью $\rho=940 \text{ кг/м}^3$, которые помещали в жидкий азот между плотнопримыкающими электродами диаметром 1 см. На электроды подавали напряжение промышленной частоты от высоковольтного трансформатора. Экспериментально выбранные условия воздействия высокого напряжения исключали возникновение разрядов между электродами и диэлектриком, что контролировалось осциллографически. Следовательно, причина термolumинесценции не могла заключаться в электронной бомбардировке полимера из зоны разряда, а определялась процессами, происходящими в образце под действием электрического поля. Возможные разряды в газовых включениях внутри диэлектрика также не объясняют столь интенсивную термolumинесценцию, сравнимую с высвечиванием полимера, заведомо подвергнутого частичным разрядам.

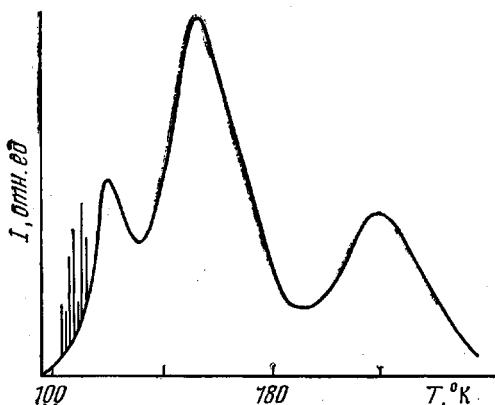


Рис. 1. Кривая термolumинесценции ПЭ, подвергнутого действию электрического поля $E=8,5 \cdot 10^7 \text{ в/м}$ в течение 30 мин. Как видно из рисунка, на кривой термolumинесценции наблюдается три максимума в области 120, 156 и 220°К, соответствующих температурным областям релаксационных переходов ПЭ.

Обнаруженная термolumинесценция свидетельствует о протекании некоторого ионизационного процесса в полимере под действием электрического поля высокой напряженности с последующим захватом электронов ловушками. Распределение ловушек по энергиям активации термического высвобождения электронов соответствует значениям $0,15 \pm 0,01$, $0,19 \pm 0,01$ и $0,50 \pm 0,02 \text{ эв}$.

Кроме того, на начальном участке кривой термolumинесценции при температурах 105–110°К наблюдается серия кратковременных импульсов, которые, вероятно, являются свечениями искровых разрядов, возникающих при локальных пробоях промежутков между инжектированными объемными зарядами в полимере. Определенная температура реализации искровых разрядов и зависимость ее от скорости нагревания образца свидетельствуют о влиянии молекулярной подвижности на микропробои в полимере.

Зависимость интенсивностей максимумов термolumинесценции от времени воздействия электрического поля соответствует монотонному нарастанию концентрации захваченных ловушками зарядов до установления стационарного состояния (рис. 2). При этом стационарные концентрации стабилизованных зарядов возрастают с увеличением напряженности

электрического поля. Вместе с сильной зависимостью от напряженности поля интенсивность высыпчивания зависит также от толщины пленки ПЭ (рис. 3). Интенсивность термolumинесценции и зависимость ее от напряженности электрического поля для пленок меньшей толщины существенно слабее.

Изменения интенсивности термolumинесценции от напряженности поля, показанные на рис. 3, аналогичны зависимостям электропроводности ПЭ от напряженности сильного электрического поля. Для объяснения этой аналогии можно предположить существование в ПЭ под действием электрического поля некоторого процесса генерации зарядов, часть которых в течение времени жизни их в зоне проводимости свободна и участвует в проводимости, а другая часть захватывается ловушками. В этом случае зависимости изменения концентрации свободных и стабилизиро-

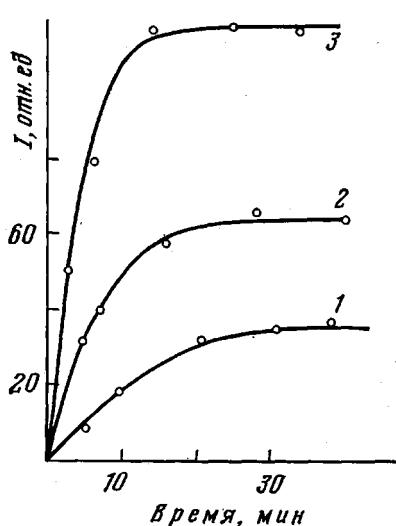


Рис. 2

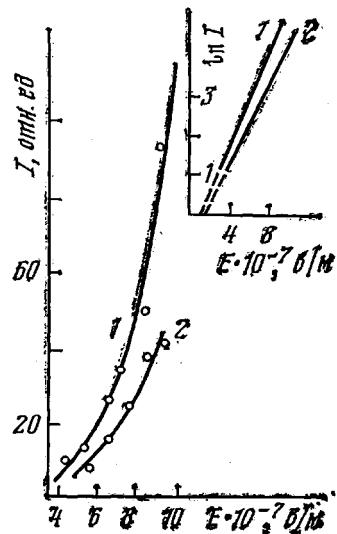


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость интенсивности термolumинесценции от времени воздействия электрического поля. $E \cdot 10^{-7}$, в/м: 1 — 7, 2 — 8,5, 3 — 10

Рис. 3. Зависимость интенсивности термolumинесценции от напряженности электрического поля для пленок ПЭ толщиной 130 (1) и 60 мкм (2); в верхнем углу приведены линейные аноморфозы кривых 1 и 2

ванных носителей от напряженности поля должны описываться взаимосвязанным законом.

Наблюдаемая зависимость интенсивности высыпчивания от напряженности поля, близкая к экспоненциальному, меньшая интенсивность высыпчивания образцов малой толщины и независимость от материала электродов, вообще говоря, являются характерными признаками для процесса ударной ионизации. В пользу ударно-ионизационного механизма генерации зарядов указывает и тот факт, что образцы ПЭ, пробивавшиеся случайнным образом в течение долей или нескольких секунд, обнаруживали более интенсивное термовысыпчивание, чем образцы, выдерживавшиеся при той же напряженности поля до одной минуты.

Существование ударной ионизации и длительное ее развитие до момента пробоя диэлектрика возможно при напряженностях поля $E_0 \leq E < E_{\text{пр}}$ [1], где $E_{\text{пр}}$ — пробивная напряженность диэлектрика, E_0 — напряженность начала ионизации. В работе [2] теоретически показано, что ударная ионизация диэлектриков может осуществляться при напряженностях поля существенно меньших пробивных, в частности, E_0 для алмаза была определена равной $\sim 0,2E_{\text{пр}}$.

За напряженность начала ударной ионизации ПЭ экспериментально можно принять, очевидно, точку пересечения зависимости логарифма интенсивности термолюминесценции $\ln I$ от E с осью E (рис. 3).

Пренебрегая термическим выбросом захваченных зарядов из ловушек при 77° К, механизм накопления стабилизированных заряженных частиц можно описать, исходя из процессов захвата свободных носителей ловушками и рекомбинации захваченного электрона с дыркой (или свободного электрона с дыркой, захваченной ловушкой) [3]. Кроме того, под действием сильного электрического поля возможно освобождение захваченного заряда как полем (туннельный эффект) [4, 5], так и ионизацией ловушек «горячими» электронами. Последнее может оказаться весьма существенным вследствие значительной степени заполнения ловушек при низкой температуре и высокой концентрации самих ловушек в полимере. Взаимодействие «горячих» электронов с электронами, находящимися на локальных уровнях, рассматривалось в теориях электрического пробоя диэлектриков в работах [6, 7]. Учет ударно-ионизационного опустошения ловушек оправдан также тем, что достигаемый стационарный уровень заполнения ловушек при данной напряженности поля существенно ниже того уровня, который достигается с учетом лишь рекомбинационного расходования захваченных зарядов, как это делается в теориях радиационной и фотопроводимости полимеров [8, 9].

Исходя из сказанного выше, уравнение для скорости накопления стабилизированных зарядов m запишется в виде

$$\frac{dm}{dt} = k_s n (N - m) - k_p m n - k_i m n, \quad (1)$$

где k_s , k_p , k_i — соответственно константы скорости захвата, рекомбинации и ударной ионизации зарядов, определяемые сечением соответствующего процесса и скоростью свободных носителей и зависящие в общем случае от напряженности поля, n — концентрация свободных носителей, N — полная концентрация ловушек. Решению уравнения (1) соответствует монотонное нарастание m до установления стационарного состояния

$$m = \frac{k_s N}{k_s + k_p + k_i} [1 - e^{-(k_s + k_p + k_i)n t}] \quad (2)$$

Значения констант k_s и k_p составляют соответственно $\sim 10^{-14}$ и $\sim 10^{-12} \text{ м}^3/\text{сек}$ [3]. Для k_i , основываясь на соображениях Мак Комбса [10], можно принять величину для сечения ударной ионизации $\sigma_i \sim 10^{-4} - 10^{-15} \text{ м}^2$ и, если скорость электронов $v \approx 10^5 \text{ м/сек}$, получим для $k_i = \sigma_i v \sim 10^{-9} - 10^{-10} \text{ м}^3/\text{сек}$. Подставив эти значения констант в выражение (2) для стационарной концентрации захваченных зарядов

$$m = \frac{k_s N}{k_s + k_p + k_i}$$

и приняв для $N \approx 10^{25} \text{ м}^{-3}$ [3], получим $m \sim 10^{20} - 10^{21} \text{ м}^{-3}$, что находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами.

Зависимость стационарной концентрации захваченных зарядов от напряженности электрического поля, показанная на рис. 3, вытекает из полевой зависимости $k_s(E)$, определенной в работе [11].

Сектор радиационных исследований АН АзербССР

Поступила в редакцию
22 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Воробьев, Г. А. Воробьев, Электрический пробой и разрушение твердых диэлектриков, «Высшая школа», 1966.
2. F. Seitz, Phys. Rev., 76, 1378, 1949.

3. Е. Л. Франкевич, Химия высоких энергий, 1, 267, 272, 1967.
4. R. R. Haering, Canad. J. Phys., 37, 1374, 1959.
5. Г. Хениши, Электролюминесценция, «Мир», 1964.
6. H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc., 138, 521, 1947.
7. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, Электрическая прочность твердых диэлектриков, Физматгиз, 1956.
8. J. F. Fowler, Proc. Roy. Soc., 236A, 464, 1956.
9. A. Roуз, Основы теории фотопроводимости, «Мир», 1966.
10. A. E. Jr. McCombs, Intern. J. Electr., 32, 361, 1972.
11. A. F. Jr. Tasch, C. T. Sah, Phys. Rev., B1, 800, 1970.

УДК 541(64+24)

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИГИДРОХИНОНА

Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Кузаев А. И.

Результаты исследования кинетики и продуктов полимеризации *n*-бензогохинона (БХ) в присутствии щелочи [1] позволили нам ранее предложить анионный механизм для этого процесса. Также показано, что благодаря частичному протеканию побочного радикального процесса между анионом и молекулой хинона [2] при полимеризации последнего образуются в небольшом количестве низкомолекулярные вещества (гидрохинон и его димер).

В этой связи было необходимо изучить характер изменения \bar{M}_n , \bar{M}_w и ММР полигидрохинона, а также зависимость количества побочных продуктов от условий полимеризации БХ в присутствии щелочи. Эти исследования интересны еще и тем, что в литературе полностью отсутствуют сведения о фракционном составе и ММР полигидрохинона. Настоящая работа посвящена изучению молекулярной неоднородности полигидрохинона методом ГПХ.

Молекулярные массы и ММР полигидрохинона (ПГ) определяли методом ГПХ на хроматографе фирмы «Уотерс» (детектор рефрактометрический). Использовали три стирогелевые колонки с пористостью 200, 500 и 1000 Å. Элюент — ТГФ, температура 25°. Скорость подачи элюента составляла 1,0–1,1 мл/мин. Пробу вводили в течение одной минуты в виде 0,2%-ного раствора в ТГФ. Калибровку прибора проводили по низкомолекулярным фракциям полигидрохинона, выделенным препаративной хроматографией. При этом получали фракции ПГ объемом 5 мл, анализ которых методом ГПХ позволил определить объемы удерживания для димера, тримера и т. д., включая гексамер. Кроме того, были выделены фракции с узким ММР с $M=1050$ и 2000. Полученная зависимость между объемом удерживания V_R и ММ представлена на рис. 1, которая в линейной части описывается уравнением

$$V_R = C_1 - C_2 \lg M$$

с параметрами: $C_1=30,8$ и $C_2=4,0$.

Средние молекулярные массы рассчитывали по формулам

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i; \quad \bar{M}_n = \frac{1}{\sum w_i / M_i},$$

где w_i — весовая доля фракций с молекулярной массой M_i (определялась как отношение площади i -части хроматограммы ко всей площади).

Для учета приборного уширения использовали ранее описанную методику [3, 4] с поправочными коэффициентами $A_1=1,02$ и $A_2=0,98$ в формулах

$$\bar{M}_n^* = \bar{M}_n A_1; \quad \bar{M}_w^* = \bar{M}_w A_2,$$

где \bar{M}_n^* и \bar{M}_w^* — истинные значения молекулярных масс.