

**ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА  
РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИМЕРОВ  
ОТ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ**

*Перекупка А. Г., Аулов В. А.*

При исследовании зависимости спектрального состава радиотермолюминесценции ПЭ от дозы облучения в одном случае [1] не было замечено изменений. В другом [2] для ПЭ и каучука уже при малых дозах наблюдали только одну полосу 535 нм, которая при увеличении дозы смешалась в длинноволновую область спектра и при 10–30 Мрад находилась около 570–620 нм. Нам удалось более детально проследить за изменением спектра радиотермолюминесценции ПЭ, а также впервые исследовать зависимость спектров радиотермолюминесценции ПП, ПЭТФ и ПС от дозы облучения.

Спектры радиотермолюминесценции регистрировали с помощью дифракционного монохроматора с обратной линейной дисперсией 7 нм/мм. Спектры записывали при ширине щели 2 мкм. Время записи спектра 10 с при скорости разогревания образца 0,1 град/с. Приведенные в работе спектры не нормированы на спектральную чувствительность фотоумножителя ФЭУ-38. Использовали промышленные пленки ПЭ низкой плотности, изотактического ПП, атактических ПЭТФ и ПС толщиной 100–200 мкм. Образцы вакуумировали для удаления кислорода, охлаждали и облучали в жидком азоте на установке  $^{60}\text{Co}$  мощностью 3 Мрад/час. Облученные образцы отбеливали либо полным светом лампы накаливания мощностью 200 вт, либо с использованием пороговых светофильтров. Время отбеливания выбирали так, чтобы дальнейшее отбеливание не изменяло интенсивности свечения.

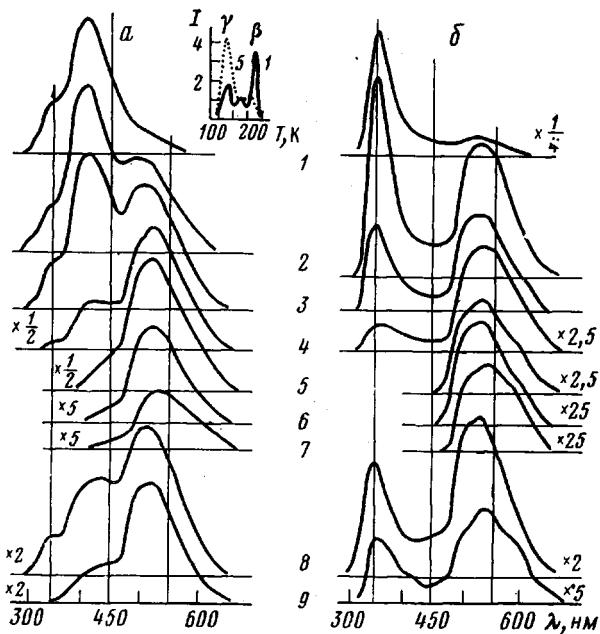


Рис. 1. Спектральный состав  $\gamma$  (а) и  $\beta$  (б) максимумов радиотермолюминесценции ПЭ низкой плотности при дозе:

0,2 (1); 3 (2); 5 (3); 10 (4) и 45 Мрад (5), а также 45 Мрад+полное отбеливание+0,2 Мрад (6); 45 Мрад+кратковременное прогревание до 250 К+0,2 Мрад (7); 3 Мрад+отбеливание светом с длиной волны больше 690 (8) и 545 нм (9). На рис. 1–4 возле спектров указан масштаб. На вставке показаны кривые радиотермолюминесценции ПЭ низкой плотности при дозе 0,2 (1) и 45 (5) Мрад

На рис. 1—4 приведены спектры радиотермолюминесценции полимеров при температурах максимумов радиотермолюминесценции для разных доз. Видно, что спектры с изменением дозы облучения меняются. Во-первых, с ростом дозы происходит перераспределение свечения в пользу наиболее длинноволновой фосфоресценции\*. Это происходит за счет значительного уменьшения или полного исчезновения в спектре коротковолновых полос (как флуоресценции, так и фосфоресценции) и либо появления новой, более длинноволновой полосы (как в спектрах свечения ПЭТФ, ПС и при низких температурах в ПЭ), либо увеличения вклада в свечение самой длинноволновой полосы в спектре (как в спектрах

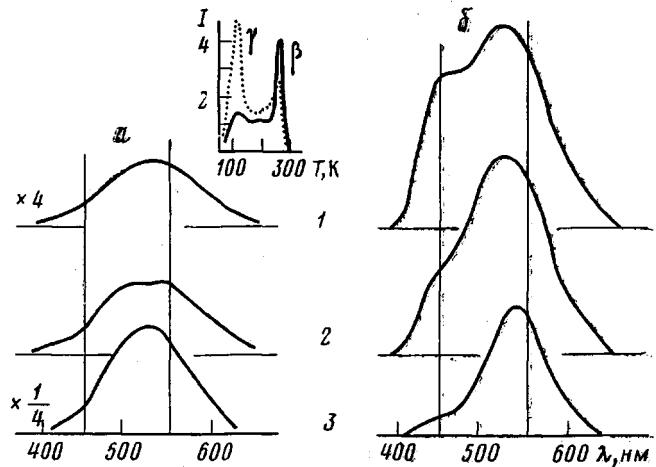


Рис. 2. Спектральный состав  $\gamma$  (а) и  $\beta$  (б) максимумов радиотермолюминесценции ПП, а также кривые радиотермолюминесценции ПП (на вставке) при дозе 0,25 (1), 1 (2) и 7 Мрад (3)

свечения ПП и при высоких температурах в ПЭ). Как правило, новая полоса расположена около 530—570 нм и не меняет положения в исследованном интервале доз. Во-вторых, новая полоса появляется сначала при высоких температурах и постепенно, с ростом дозы, становится заметной при все более низких температурах. Так, фосфоресценция с максимумом около 530 нм в свечении ПЭ при высоких температурах появляется уже при самых малых дозах — 0,02 Мрад, а при низких не менее 2 Мрад. В-третьих, изменения в спектрах радиотермолюминесценции с ростом дозы происходят у всех полимеров, однако дозы, начиная с которых эти изменения хорошо заметны, различны для разных полимеров. Так, для ПЭ и ПП изменения можно заметить уже при дозах 2—3 Мрад, в то время как для ПЭТФ и ПС только при дозах больше 10 Мрад. В-четвертых, при самых больших дозах спектры свечения полимеров с температурой меняются в значительно меньшей степени, чем при малых дозах.

Наблюдаемые изменения в спектрах радиотермолюминесценции полимеров с ростом дозы могут быть связаны с целым рядом причин: увеличением концентрации стабилизированных зарядов, появлением новых центров люминесценции, изменением условий рекомбинации зарядов, изменением скорости интеркомбинационной конверсии и тушения возбужденных состояний парамагнитными продуктами радиолиза и другими. Но нет сомнений, что все эти причины связаны с накоплением в облученном

\* Полосы в спектре радиотермолюминесценции относили к флуоресценции или фосфоресценции на основании сравнения спектров радиотермолюминесценции полимеров с их спектрами фотолюминесценции [3—5].

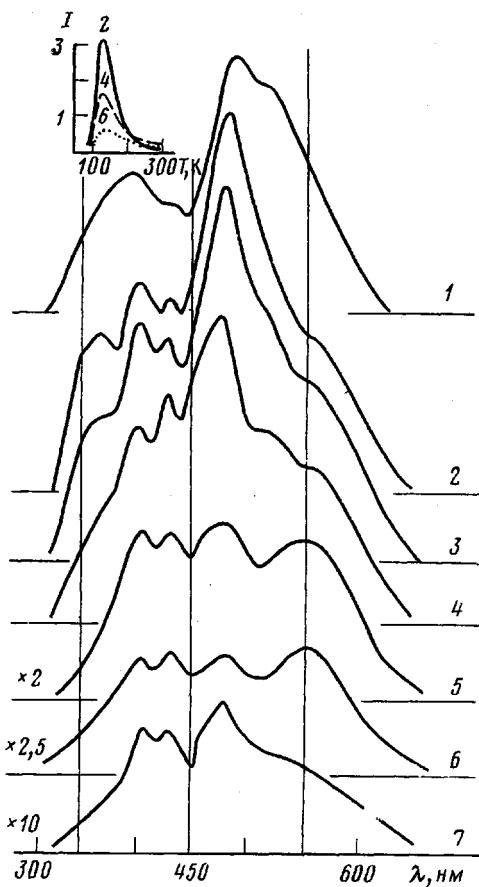


Рис. 3. Спектральный состав максимума радиотермolumинесценции ПЭТФ при дозе:

0,1 (1); 1 (2); 6 (3); 14 (4); 30 (5) и 40 Мрад (6), а также 6 Мрад + отбеливание светом с длиной волны больше 920 нм (7). На вставке показаны кривые радиотермolumинесценции ПЭТФ при дозе 1 (2), 14 (4) и 40 Мрад (6)

полимере продуктов радиолиза. Изменение спектров радиотермolumинесценции нельзя связать с накоплением стабилизированных зарядов. Это следует из того факта, что уменьшение концентрации зарядов путем освещения облученного до большой дозы образца ПЭ видимым светом (полное отбеливание) и повторного облучения до малой дозы дает спектр радиотермolumинесценции, характерный для исходной большой дозы (рис. 1, спектры 6). Спектр не меняется и после термически стимулированной рекомбинации стабилизированных зарядов во время прогревания образца до 250 К с немедленным охлаждением и облучением до малой дозы (рис. 1, спектры 7). Коричневая окраска облученного до большой дозы ПЭ исчезала после отбеливания или прогревания образца, но восстанавливалась после повторного облучения до малой дозы. В обоих случаях после повторного облучения интенсивность свечения уменьшалась более чем на порядок. Таким образом, изменения в спектрах радиотермolumинесценции полимеров связаны с образованием и накоплением нейтральных продуктов радиолиза.

Наиболее вероятной причиной изменения спектров радиотермolumинесценции полимеров с ростом дозы, с нашей точки зрения, является изменение условий рекомбинации зарядов. Известно [6, 7], что рекомбинация при нагревании облученного полимера происходит без выхода заряда из ловушки — до определенного расстояния идет диффузионное сбли-

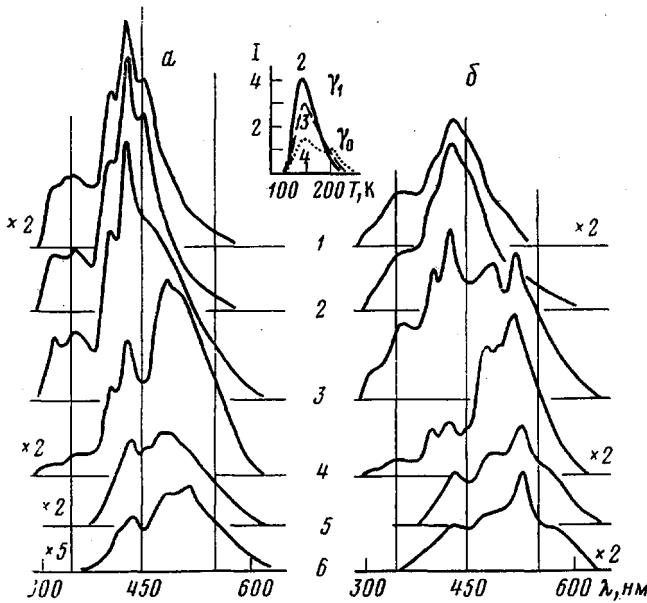


Рис. 4. Спектральный состав  $\gamma_1$  (а) и  $\gamma_0$  (б) максимумов радиотермолюминесценции ПС при дозе:

0,1 (1); 1 (2); 14 (3) и 40 Мрад (4), а также 14 Мрад+отбеливание светом с длиной волны больше 920 (5) и 800 нм (6). На вставке показаны кривые радиотермолюминесценции ПС при дозе 1 (2); 14 (3) и 40 Мрад (4)

жение, после чего следует подбарьерный переход электрона к катиону. При этом выделяется энергия [7, 8]

$$Q = I - P - E - 14,4/\epsilon r,$$

где  $I$  — энергия ионизации центра рекомбинации в вакууме;  $P$  — энергия поляризации среды рекомбинирующими зарядами;  $E$  — глубина ловушки, удерживающая электрон;  $14,4/\epsilon r$  — кулоновская энергия (в эВ) взаимодействия зарядов, находящихся на расстоянии  $r$  (в ангстремах) в момент электронного перехода;  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная среды. Из всех параметров, входящих в приведенное выше выражение, наибольшим изменениям с ростом дозы подвергается энергия стабилизации зарядов.

Увеличение энергии стабилизации с ростом дозы (появление новых более глубоких ловушек и перераспределение на них электронов) было обнаружено [6] для целого ряда органических соединений и в том числе для ПЭ. Так как возбуждение центра люминесценции идет за счет энергии, выделившейся при рекомбинации ионов, то при стабилизации все большего числа электронов на более глубоких ловушках радиационного происхождения энергии  $Q$  не будет хватать для возбуждения центра люминесценции в возбужденное синглетное состояние, и доля флуоресценции в спектре радиотермолюминесценции будет уменьшаться. По этой же причине с ростом дозы будет увеличиваться вклад свечения центров люминесценции, имеющего самый низкий триплетный уровень.

Появление новой длинноволновой полосы при высоких температурах уже при малых дозах обусловлено, вероятно, тем, что при высоких температурах рекомбинируют электроны, часть из которых стабилизирована на более глубоких ловушках, чем при низких температурах [9]. Кроме того, неизбежные различия в радиационно-химических выходах продуктов радиолиза для разных полимеров приводят к тому, что перестройка спектра происходит при разных дозах. Наконец, более слабые температурные изменения спектров свечения полимеров при больших дозах, чем при малых, свидетельствуют, по-видимому, о том, что при больших дозах

заряды захватываются ловушками, имеющими более узкое распределение по глубине, чем при малых дозах.

Если приведенное объяснение справедливо, то аналогичные изменения спектров можно вызвать без увеличения дозы, изменив другим способом распределение стабилизированных электронов по глубине ловушек. Этого можно добиться, освобождая светом электроны только из мелких ловушек. Действительно, отбеливание перед разогревом через пороговые светофильтры облученных до сравнительно небольшой дозы образцов ПЭ, ПЭТФ и ПС (рис. 1, 3, 4, спектры 8, 9; 7; 5, 6 соответственно) приводят к таким же изменениям спектров радиотермолюминесценции, как и при увеличении дозы. Этот результат также означает, что изменения спектров радиотермолюминесценции полимеров с дозой не обусловлены образованием новых центров люминесценции [2]. Во всяком случае, такое предположение не обязательно для объяснения наблюдаемых изменений спектров радиотермолюминесценции полимеров.

Авторы работы [10] объяснили исчезновение коротковолновых полос и появление длинноволновой полосы в спектре радиотермолюминесценции образованием новых центров люминесценции при окислении ПЭ. Однако этот результат также можно объяснить увеличением глубины стабилизации электронов в окисленном ПЭ, которое было обнаружено авторами в работе. Возрастание доли фосфоресценции в спектрах рекомбинационной люминесценции при 77 К с ростом дозы наблюдали [11, 12] в низкомолекулярных стеклах, что также может быть обусловлено перераспределением электронов на более глубокие ловушки радиационного происхождения.

Таким образом, полученные результаты качественно подтверждают влияние глубины электронной ловушки на спектр радиотермолюминесценции полимеров в соответствии с приведенным выше выражением и показывают, что спектр рекомбинационной люминесценции определяется не только природой центров люминесценции, но и свойствами матрицы: поляризуемостью, наличием электроноакцепторных примесей и другими. По этой причине прямое сравнение спектра радиотермолюминесценции полимера со спектрами фотoluminesценции модельных соединений при идентификации центров люминесценции в полимере может привести к неверным заключениям.

Авторы считают своим долгом поблагодарить Н. Ф. Бакеева, В. Ф. Котова, Ф. Ф. Сухова и И. К. Леднева за обсуждение результатов и полезные замечания, а также Б. В. Маслова, А. В. Бовкушевского и В. В. Боровкова за помощь при проведении эксперимента.

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

Поступила в редакцию  
20 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. I. Boustead, Proc. Roy. Soc., A318, 459, 1970.
2. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, В сб. Радиационная химия, Атомиздат, 1972, стр. 26.
3. A. Charlesby, R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A283, 312, 1965.
4. A. Charlesby, In: Irradiation of Polymers, Ed. A. F. Gouid, Washington, 1967, p. 1.
5. Y. Takai, K. Mori, T. Mizutani, M. Ieda, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 16, 1861, 1978.
6. В. Г. Никольский, В. А. Точин, Н. Я. Бубен, Физика твердого тела, 5, 2248, 1963.
7. Е. Л. Франкевич, Успехи химии, 35, 1161, 1961.
8. Kh. S. Bagdasar'yan, R. I. Milutinskaya, Yu. V. Kovalev, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 6, 465, 1966.
9. Y. Suzuki, K. Yasuda, T. Mizutani, M. Ieda, J. Appl. Phys. Japan, 16, 1929, 1977.
10. Y. Suzuki, K. Yasuda, T. Mizutani, M. Ieda, J. Appl. Phys. Japan, 16, 1339, 1977.
11. K. Funabashi, P. J. Herley, M. Burton, J. Chem. Phys., 43, 3939, 1965.
12. X. C. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Ю. В. Ковалев, Химия высоких энергий, 1, 127, 1967.