

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО γ -НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Шкурпелов А. А., Елохин А. П.

Изучение радиационно-импульсной электропроводности полимеров при воздействии импульсного ионизирующего излучения непосредственно связано с изучением радиационного тока утечки этих материалов. Исследование радиационного тока утечки водородосодержащих полимеров, таких как ПЭ и ПС, в условиях γ -нейтронного излучения показало, что его линейная зависимость от мощности дозы ограничивается значениями мощности дозы $[D]_{\max} > 10^7 \text{ Р/с}$ [1]. При более низких значениях $[D]_{\max}$ временное поведение токов утечки проявляет значительную нелинейность относительно мощности дозы. При общем характере поведения радиационного тока утечки на этих материалах амплитудное значение для ПС оказывается меньше.

В данной работе проводится анализ эффектов, обусловливающих нелинейное поведение радиационного тока утечки. В частности, учитывается влияние линейной передачи энергии протонов отдачи, возникающих при рассеянии быстрых нейтронов в полимере, а также возникновение дополнительного числа ловушек, обусловленных процессами радиолиза.

Согласно работам [2, 3], в облучаемом полимере образуются как свободные носители заряда, так и электронно-дырочные пары, связанные кулоновским взаимодействием. Захват электронов таких пар на ловушки, концентрация которых в полимерах достаточно высока ($N_0 \sim 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$), приводит к образованию стабилизированной связанный пары, характеризующейся большим временем жизни на ловушке (до нескольких секунд и более) [4]. Необлученный полимер характеризуется некоторым зарядовым состоянием, подобным электретному [5]. При наличии внешнего поля это состояние может определять его начальную поляризацию, которую можно характеризовать некоторой концентрацией изолированных захваченных носителей, образующих связанные кулоновским взаимодействием электронно-дырочные пары с соответствующим дипольным моментом.

Особенности кинетики свободных носителей заряда определяются их рекомбинацией через центры захвата [3], которыми могут служить как структурные ловушки [6], так и продукты радиолиза — радикалы [7, 8]. Отметим, что устойчивые электронно-дырочные пары также могут являться центрами рекомбинации для свободных носителей. При выполнении условия

$$q \gg q_{\text{и}}^{\pm}, \quad (1)$$

где q — концентрация стабилизированных электронно-дырочных пар, см^{-3} ; $q_{\text{и}}^{\pm}$ — концентрация «изолированных» захваченных носителей, не образующих связанный пару, см^{-3} , центрами рекомбинации для свободных носителей можно считать только стабилизированные пары.

Если пренебречь квадратичной рекомбинацией стабилизированных электронно-дырочных пар и свободных носителей при $D \ll 10^7 \text{ рад}$, то при выполнении условия (1) систему уравнений, описывающих указанные выше процессы в полимерных материалах при воздействии γ -нейтронного излучения, запишем в виде

$$\frac{dr}{dt} = G(I_{\gamma} + I_{n^0}) - k_1 N r - k_2 q r - k_4 r \quad (2)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_1 N r - k_2 q r - k_3 q \quad (3)$$

$$\frac{dn}{dt} = G_{e\gamma} I_\gamma + G_{en} I_n - k_1 N n - k_2 q n \quad (4)$$

$$N_0 + G_{R\gamma} D_\gamma + G_{Rn} D_n = N + q \quad (5)$$

$$n = p \quad (6)$$

с начальными условиями

$$q(x, 0) = q_0(x), \quad n(x, 0) = 0, \quad r(x, 0) = 0 \quad (7)$$

В выражениях (2)–(6) r – концентрация электронно-дырочных пар на локализованных на ловушках, см^{-3} ; n, p – концентрация свободных носителей заряда (электронов и дырок), см^{-3} ; N – концентрация свободных ловушек, см^{-3} ; $D_\gamma, D_n, I_\gamma, I_n$ – дозы ($\text{ЭВ}\cdot\text{см}^{-3}$) и мощности дозы ($\text{ЭВ}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$), создаваемые γ -квантами и нейтронами; k_1 – скорость захвата электронно-дырочных пар и свободных носителей на ловушки, $\text{ЭВ}\cdot\text{см}^{-3}$; k_2 – скорость рекомбинации электронно-дырочных пар и свободных носителей на стабилизированных парах, $\text{см}^3\cdot\text{с}^{-1}$; $k_3 = 1/\tau_q$; $k_4 = k_3 \exp(-E_a/kT)$; E_a – глубина ловушки, ЭВ ; τ_q – время жизни стабилизированной пары, с ; T – температура, К ; k – постоянная Больцмана; $k_4 = 1/\tau_r$; τ_r – время жизни связанной и нестабилизированной пары, с ; G – радиационный выход нестабилизированных электронно-дырочных пар (не зависит от вида ионизирующего излучения и составляет по величине 3–5 частиц/100 ЭВ). Радиационные выходы свободных носителей заряда G_e и радикалов G_R существенно зависят от вида ионизирующего излучения [8]. Эта зависимость обусловлена как влиянием линейной передачи энергии заряженных частиц, так и большей вероятностью рекомбинации продуктов радиолиза в треках, создаваемых тяжелыми заряженными частицами, чем в треках, создаваемых комптоновскими или фотоэлектронами [9]. При небольшой напряженности внешнего электрического поля E_0 , G_e определяется формулой [10]

$$G_e = G_0 \exp(-r_c/r_0) \left(1 + \frac{e^3 E_0}{\epsilon k^2 T^2} \right),$$

где $r_c = e^2/\epsilon kT$ – радиус Онзагера (расстояние, на котором энергия взаимодействия двух единичных зарядов равна kT); r_0 – длина термализации вторичных электронов; ϵ – диэлектрическая проницаемость материала, G_0 – выход начальной ионизации на 100 ЭВ поглощенной энергии.

При $\mu_p = \mu_n = \mu$, что следует из экспериментальных данных [1], и $n = p$ суммарная плотность тока определяется выражением

$$j_{\text{сум}} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + 2e\mu n \mathbf{E} \pm j_k, \quad (8)$$

где \mathbf{D} – вектор электростатической индукции, \mathbf{E} – напряженность результирующего электрического поля, j_k – плотность тока электронов и протонов отдачи, знак которого (\pm) обусловлен направлением излучения относительно вектора напряженности внешнего электрического поля, μ – дрейфовая подвижность.

Поскольку нестабилизированные электронно-дырочные пары при $\tau_q \gg \tau_r$ (τ_q – длительность импульса излучения), согласно работе [2], не дают вклада в $j_{\text{сум}}$, то определяя элементарный дипольный момент стабилизированной пары до захвата на ловушку как $p_e = \frac{2e\mu}{k_1 N} E$ [11] и пола-

гая для простоты, что стабилизированные пары, присутствующие в диэлектрике до облучения, характеризуются таким же значением p_0 , радиационную поляризацию полимерного диэлектрика во внешнем поле представим в виде

$$\mathbf{P} = 2 \frac{e\mu}{k_1} \frac{q}{N} \mathbf{E} \quad (9)$$

Вектор \mathbf{D} , как и в работе [1], запишем в виде $\mathbf{D} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$. Уравнение Пуассона для плоского случая и $n = p$ имеет вид

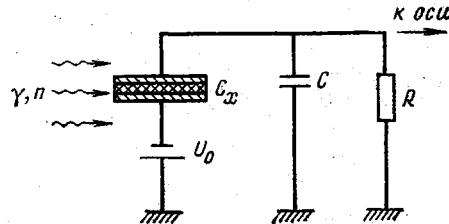
$$\frac{\partial}{\partial x} (\epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \rho_k + e(p - n) = \rho_k, \quad (10)$$

где ρ_k — плотность быстрых заряженных частиц. При $E_0 \sim 10^5$ В/см, $D_1 < 10^4 P$, $F_{n_0} < 10^{14}$ н/см² и $h \leq 0,3$ см справедливо неравенство $\int_0^x \rho_k(x', t) dx' \ll \rho_k h \ll P$, что позволяет (10) записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial x} (\epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = 0. \quad (11)$$

Таким образом, система уравнений, характеризующая суммарную плотность тока, определяется системой (2) — (6), уравнениями (8), (9),

Рис. 1. Схема регистрации радиационно-наведенного сигнала: U_0 — приложенное напряжение, R — сопротивление нагрузки, C — эквивалентная емкость, C_x — облучаемый конденсатор



(11) и начальными условиями (7). Используя условия на границе раздела диэлектрик — металл при наличии внешнего поля, уравнения, определяющие ток во внешней цепи (рис. 1) и тождество $\operatorname{div} \mathbf{j}_{\text{сум}} = \operatorname{div} \operatorname{rot} (\mathbf{H}) = 0$ (\mathbf{H} — вектор напряженности магнитного поля), в конечном итоге приходили к уравнению, определяющему разность потенциалов v_R на сопротивлении нагрузки R , создаваемую радиационным током утечки

$$\alpha(t) \frac{dv_R}{dt} = \gamma(t) - \beta(t) v_R, \quad (12)$$

где

$$\alpha(t) = \epsilon \epsilon_0 + 2 \frac{e\mu}{k_1} \frac{q}{N} + \frac{c\eta}{S};$$

$$\gamma(t) = U_0 \left\{ 2e\mu \left[n + \frac{1}{k_1} \frac{d}{dt} \left[\frac{q}{N} \right] - \frac{1}{k_1} \frac{q}{N} \frac{d}{dt} \ln \eta \right] - \epsilon \epsilon_0 \frac{d}{dt} \ln \eta \right\} \pm j_k \eta;$$

$$\beta(t) = \frac{\eta}{SR} - \left(\epsilon \epsilon_0 + 2 \frac{e\mu}{k_1} \frac{q}{N} \right) \frac{d}{dt} \ln \eta + 2e\mu n + 2 \frac{e\mu}{k_1} \frac{d}{dt} \left[\frac{q}{N} \right];$$

$$\eta(t) = \frac{\epsilon \epsilon_0 k_1 N(0, t) + 2e\mu q(0, t)}{N(0, t)} \int_0^t \frac{N(x, t) dx}{\epsilon \epsilon_0 k_1 N(x, t) + 2e\mu q(x, t)},$$

а $n=n(0, t)$, $r=r(0, t)$, $q=q(0, t)$, $N=N(0, t)$ являются решением системы (2) – (6) при $x=0$. Решение уравнения (12) при $v_R(0)=0$ имеет вид

$$v_R(t) = \int_0^t \frac{\gamma(t')}{\alpha(t')} \exp \left\{ - \int_{t'}^t \frac{\beta(t'')}{\alpha(t'')} dt'' \right\} dt' \quad (13)$$

Результаты расчета v_R для соответствующих значений D_1 и F_{n^0} (ПЭ) приводятся на рис. 2 (а, б), там же приведены экспериментальные данные работы [1].

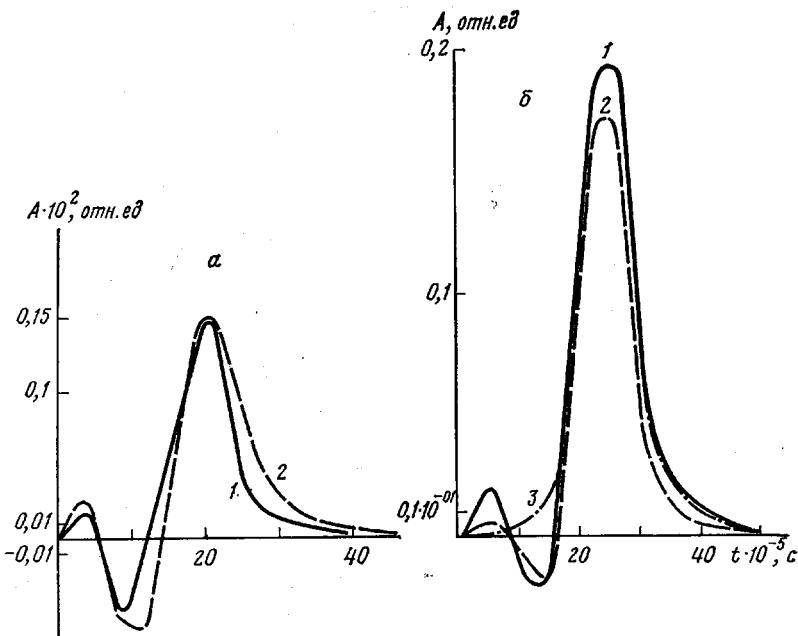


Рис. 2. Временное поведение радиационно-наведенного сигнала: 1 – расчет, 2 – эксперимент [1], 3 – форма импульса излучения. а – $D_1=3 \cdot 10^2$ Р, $F_{n^0}=2 \cdot 10^{12}$ н/см²; б – $D_1=4,7 \cdot 10^3$ Р, $F_{n^0}=8,4 \cdot 10^{12}$ н/см².

Отметим, что аномальность в наблюдаемом сигнале [1] в основном определяется областью отрицательной полярности, которая зависит от начальной поляризации и обусловлена ее «радиационным отжигом». Пик, совпадающий с максимумом импульса излучения, обусловлен проходимостью. Значение начальной поляризации $P_0 \sim q_0$ существенно влияет на временное поведение радиационного тока утечки: при $q_0 \rightarrow 0$ можно получить двухгорбый сигнал одной полярности, что и наблюдалось в работе [11].

Известно, что на радиационную стойкость полимеров могут оказывать защитное влияние фрагменты молекул или отдельные функциональные группы, входящие в состав полимерной цепи (например, фенильные группы в ПС). Защитное свойство этих групп состоит, в частности,

в том, что для образования одной поперечной связи ПС затрачивается 1400—1800 эВ — это в 30 раз больше, чем для ПЭ (45—60 эВ) [12]. Защитный эффект фенильных групп, по-видимому, проявляется и при формировании радиационного тока утечки в ПС, обусловливая его меньшее амплитудное значение по сравнению с полиэтиленом.

В заключение отметим, что результаты данной работы совпадают с результатами работы [1] при выполнении следующих условий:

$$j_h=0, G_{R1}D_1+G_{Rn}D_n \ll N_0, q \ll N_0, k_2 \gg k_1, k_3 \sim 0.$$

Авторы выражают признательность Б. С. Яковлеву и А. П. Тютневу за обсуждение данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шкурпелов А. А., Елохин А. П., Макеев С. Н. Особенности изменения электропроводности органических диэлектриков при импульсном гамма-нейтронном облучении.— Атомная энергия, 1978, т. 44, вып. 5, с. 453.
2. Франкевич Е. Л. О механизме электропроводности наведенной излучением в органических диэлектриках с высокой концентрацией ловушек.— Химия высоких энергий, 1967, т. 1, № 6, с. 572.
3. Франкевич Е. Л. Электропроводность парафина под облучением.— Химия высоких энергий, 1967, т. 1, № 6, с. 567.
4. Франкевич Е. Л., Балабанов Е. И. Исследование движения носителей тока в органических веществах.— Физика твердого тела, 1965, т. 7, № 6, с. 1667.
5. Лущейкин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976.
6. Funabashi K., Herley P., Baeten M. Luminescence phenomena in γ -irradiated pure alkane glasses. Relaxation mechanisms.— J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 3939.
7. Тальрове В. Л. Химическая природа ловушек, образующихся при радиационном воздействии и их роль в радиационно-химических реакциях.— Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1959, № 2, с. 369.
8. Никольский В. Г., Точин В. А., Бубен Н. Я. Исследование оптическими методами электронов, стабилизированных в некоторых предельных углеводородах. В сб.: Элементарные процессы химии высоких энергий. М.: Наука, 1965, с. 163.
9. Пшежецкий С. Я. Механизм радиационно-химических реакций. М.: Химия, 1968, с. 272.
10. Onsager L. Initial Recombination of Ions.— Phys. Rev., 1938, v. 54, p. 554.
11. Зубов В. В., Зысин Ю. А., Тутуров Ю. Ф., Хохряков В. Ф. Измерение диэлектрических параметров некоторых полимерных материалов при воздействии импульсного γ -нейтронного излучения.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 2634.
12. Романцев М. Ф. Химическая защита органических систем от ионизирующего излучения. М.: Атомиздат, 1978, с. 95.

Поступила в редакцию
30.IV.1980

УДК 541.64:547.313

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ТИТАНОВЫХ ЙОДСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Терганова М. В., Муратов В. Б., Варламова И. Ф.,
Лузина Н. Н., Быригин В. С., Праведников А. Н.

Многочисленные литературные данные по стереоспецифической полимеризации диенов на катализаторах Циглера — Натта свидетельствуют о том, что, как правило, эффективность системы существенно зависит от природы используемого растворителя. Это влияние отражается в изменении скорости, а часто и в нарушении стереорегулярности образующегося