

УДК 541.64:537.3

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОНОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ НА ПОЛИАРИЛАТЫ

*Тютнев А. П., Саенко В. С., Валецкий П. М.,
Ким В. А., Сафонов Г. П., Пожидаев Е. Д.,
Виноградова С. В., Коршак В. В.*

Исследовано поведение полиарилатов (полифенолфталенизо-(тере)-фталата и полидиантерефталата) при воздействии импульсов ускоренных до энергии 65 кэВ электронов в вакууме $\sim 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па в широком интервале параметров излучения и внешних условий. Удельная радиационная электропроводность в расчете на единицу мощности дозы оказалась равной $(0,37-1,1) \cdot 10^{-18}$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1} \cdot$ рад $^{-1} \cdot$ с при длительности облучения 100 мкс. Обратное изменение диэлектрической проницаемости обнаружено только в полидиантерефталате ($\Delta\epsilon/\epsilon \approx 0,5\%$). Во всех исследованных полиарилатах активная составляющая электропроводности на переменном токе в процессе облучения хорошо объясняется радиационной проводимостью, измеренной на постоянном токе.

Полиарилаты представляют перспективный класс технических полимеров, обладающих целым рядом ценных физико-химических свойств: повышенной нагревостойкостью, высокими диэлектрическими характеристиками в широком интервале температур, хорошими химостойкостью и механическими свойствами [1, 2]. В последнее время показана высокая радиационная стойкость этого класса полимеров при облучении на воздухе и в вакууме [3-5], причем для полиарилатов марки Д-9 (полифенолфлуорентерефталат) предложена схема элементарных свободнорадикальных процессов на начальном участке облучения в вакууме [5]. Однако в литературе совершенно отсутствуют данные, характеризующие обратимое изменение электрических свойств (электропроводности, тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости) полиарилатов при импульсном (и непрерывном) облучении, что имеет большое значение при использовании этих полимеров в полях ионизирующих излучений.

Получение подобной информации позволяет также более детально исследовать зарядовый аспект радиолиза в полимерах близкого химического строения. Этот вопрос в настоящее время находится еще на стадии интенсивного изучения [6], поэтому постановка настоящей работы представляется желательной и своевременной.

Исследовали следующие полиарилаты: полифенолфталенизофталат (Ф-1, техническая пленка), полифенолфталенитерефталат (Ф-2, получен высокотемпературной поликонденсацией в солове при 220°, $[\eta] = 0,97$ дL/г при 25° в тетрахлорэтане, пленка приготовлена поливом на целлофан из 1%-ного раствора в хлороформе), полидиантерефталат (Д-2, техническая пленка).

Образцы представляли собой диски диаметром 40 мм различной толщины (15-45 мкм), снабженные напыленными в вакууме серебряными электродами (диаметром 32 мм).

Испытания проведены в вакууме $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па при воздействии импульсов ускоренных электронов с энергией, меньшей или равной 65 кэВ, включая и непрерывный режим облучения. Длительность прямоугольных импульсов излучения составляла 5 мкс... 14 мс, мощность дозы менялась от 10^5 до $5 \cdot 10^8$ рад/с. Измеряли сигнал, пропорциональный току, протекающему через образец; постоянная времени измерительной цепи всегда оставалась много меньшей длительности импульса. Для повышения чувствительности метода применяли автоматическую компенсацию сигнала радиационной наводки. Более подробно методика измерения индуцированной электропроводности на постоянном и переменном токе изложена нами ранее [7]. Ошибка измерений $\pm 20\%$.

В таблице представлены основные характеристики исследованных полимеров.

При облучении полиарилатов в постоянном электрическом поле индуцированная электропроводность первоначально довольно быстро возрастает

ет, несколько замедляясь к концу импульса возбуждения (рис. 1). Наблюдали незначительные различия в кинетике установления и спада радиационного тока. Разделение общего сигнала проводимости на быструю и медленную компоненты затруднено и в настоящей работе не проводилось.

Индукционная электропроводность в полиарилатах, как и в других полимерах, пропорциональна мощности дозы в широком интервале значений. Такая особенность их поведения позволяет использовать в качестве одной из основных характеристик индуцированной электропроводности

Дизелектрические свойства исходных полиарилатов *

Полиарилат	Толщина пленки, мкм	ϵ	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^3$	$\rho_v \cdot 10^{15}$, Ом·см
Ф-1	42	3,3	9,0	29
Ф-2	27	3,7	11,0	14
Д-2	15	3,4	8,0	0,8

* Параметры ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ измерены на частоте 10^3 Гц, ρ_v — на постоянном токе при времени выдержки под напряжением (100 В) 1 мин на воздухе при комнатной температуре.

параметр K_p ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1} \cdot \text{с}$), представляющий рассчитанную на единицу мощности дозы электропроводность в процессе облучения. Этот параметр может зависеть от длительности импульса излучения, электрического поля, температуры, дозы предварительного облучения и т. д. Для исследованных полиарилатов значения K_p представлены ниже (длительность импульса излучения 100 мкс, электрическое поле $\leq 5 \cdot 10^5$ В/см, температура комнатная).

$$\begin{array}{l} \text{Полиарилат} \\ K_p \cdot 10^{18}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1} \cdot \text{с} \end{array} \quad \begin{array}{lll} \Phi-1 & \Phi-2 & \Delta-2 \end{array} \quad \begin{array}{lll} 0,52 & 0,37 & 1,10 \end{array}$$

Влияние электрического поля на индуцированную электропроводность практически отсутствует до значений $\sim 5 \cdot 10^5$ В/см (рис. 2). В более сильных полях наблюдали некоторое увеличение K_p . Интересно отметить, что в столь сильных электрических полях кинетика установления и спада радиационного тока остается практически неизменной.

Предварительное облучение образцов полиарилатов в вакууме сопровождается монотонным понижением индуцированной электропроводности, хотя это понижение и неодинаково для полимеров, отличающихся строением элементарного звена (рис. 3). Полиарилат Д-2 подвержен влиянию ионизирующего излучения в наибольшей степени.

Отличительная черта релаксации индуцированной электропроводности в полиарилатах (рис. 4) — независимость кинетики спада тока от дозы излучения за импульс, что свидетельствует о псевдопервом порядке процессов, ответственных за наблюдавшуюся релаксацию.

Как правило, прохождение радиационного тока через образец полимера с напыленными электродами не сопровождается поляризационными явлениями на электродах или в объеме диэлектрика (если только плотность ионизации достаточно равномерна по толщине облучаемого образца) [8]. В нашем случае поляризация также отсутствовала в полиарилатах Ф-1 и Ф-2, хотя толщина образцов первого из них (42 мкм) была сравнима с длиной пробега электронов с энергией 65 кэВ в этом материале (~ 55 мкм). Однако в полиарилате Д-2 обнаружена сильная радиационная поляризация даже в тонких (15 мкм) пленках.

Это явление никак не связано с исходной «замороженной» поляризацией пленок Д-2 технологического происхождения, так как в отсутствие внешнего электрического поля поляризационные токи отсутствуют. Вместе с тем облучение образца Д-2 в постоянном электрическом поле ($\sim 2 \cdot 10^5$ В/см) даже одним импульсом излучения ($\tau_i = 100$ мкс, $R_e =$

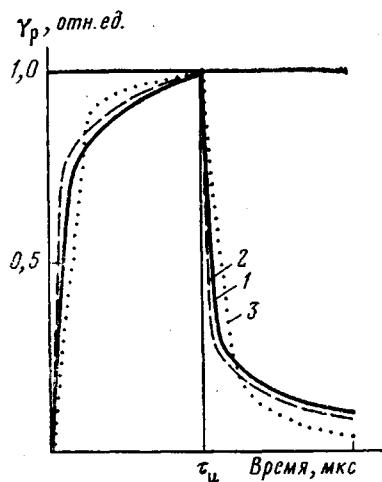


Рис. 1. Общий вид реакции полиарилатов на импульс ионизирующего излучения ($\tau_u=100$ мкс, $R_e=4 \cdot 10^6$ рад/с, $E_0=2 \cdot 10^5$ В/см): 1 – Д-2, 2 – Ф-2, 3 – Ф-1

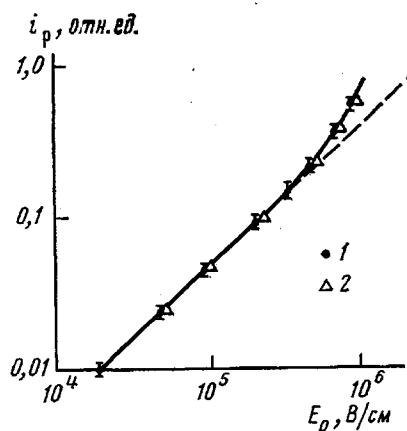


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика полиарилатов Д-2 (1) и Ф-2 (2) при импульсном облучении ($\tau_u=100$ мкс, $R_e=4 \cdot 10^7$ рад/с)

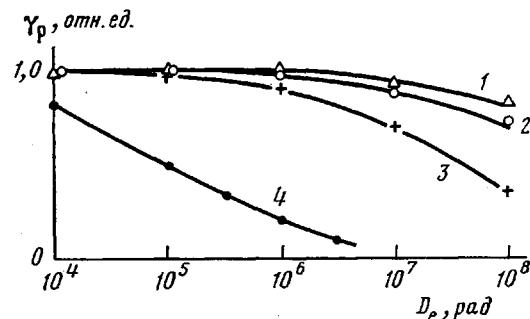


Рис. 3. Влияние дозы предварительного облучения на радиационно-импульсную электропроводность полиарилатов в ПЭТФ: 1 – Ф-1, 2 – Ф-2, 3 – Д-2, 4 – ПЭТФ

$=4 \cdot 10^6$ рад/с, $D_e=400$ рад) приводит к заметной поляризации: снятие внешнего напряжения и последующее облучение очередным импульсом сопровождается протеканием отрицательного тока во внешней цепи (рис. 5). Для полного исчезновения поляризационного тока требуется облучение серией из 5–8 импульсов излучения. После длительного облучения образца Д-2 в постоянном электрическом поле величина измеряемого сигнала проводимости понижается в ~2 раза, а величина отрицательного поляризационного тока также заметно увеличивается [9]. Учет поляризации позволяет рассчитывать истинный отклик этого полимера при импульсном облучении, который уже не зависит от методических особенностей проведения измерений (рис. 5, кривая 2; рис. 1, кривая 1).

Существование сильного поляризационного эффекта в полиарилате Д-2 и его отсутствие в двух других исследованных полиарилатах придает особую значимость исследованиям в переменном электрическом поле, где этот поляризационный процесс должен привести к дополнительному возрастанию диэлектрической проницаемости на соответствующих частотах. Как и следовало ожидать, поведение полиарилата Д-2 оказалось отличным от других исследованных полиарилатов. Так, если в Ф-1 и Ф-2 зарегистрировано изменение только активной компоненты электропроводности, то в полиарилате Д-2 наряду с активной обнаружено изменение и реактивной составляющей проводимости, соответствующее относительному обратимому изменению диэлектрической проницаемости на частоте 10^4 Гц $\Delta\epsilon/\epsilon \approx 0,5\%$ (рис. 6). В обоих случаях активная составляющая радиационной электропроводности на переменном токе полностью обусловлена про-

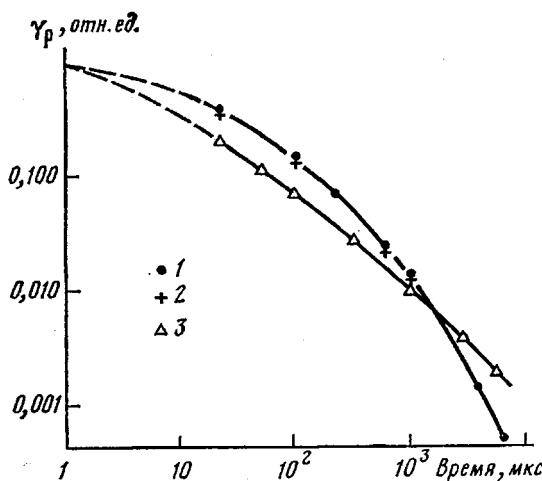


Рис. 4

Рис. 4. Кривые спада тока после окончания облучения ($\tau_u=100$ мкс, $E_0=5 \cdot 10^5$ В/см):
1 — Д-2, $R_e=3,4 \cdot 10^7$ рад/с ($D_e=3,4 \cdot 10^3$ рад); 2 — Д-2, $R_e=3,4 \cdot 10^6$ рад/с ($D_e=3,4 \cdot 10^2$ рад);
3 — Ф-2, $R_e=4 \cdot 10^7$ рад/с ($D_e=4 \cdot 10^3$ рад)

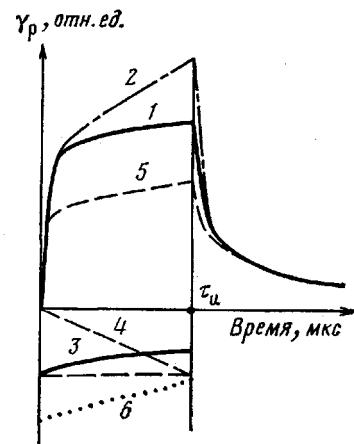


Рис. 5

Рис. 5. Поляризация образца полиарилата Д-2 при облучении в постоянном электрическом поле (толщина образца 15 мкм): 1 — первый импульс облучения ($\tau_u=100$ мкс, $R_e=4 \cdot 10^6$ рад/с, $E_0=2 \cdot 10^5$ В/см); 2 — сигнал проводимости, исправленный с учетом поляризации (т. е. алгебраическая разность кривых 1 и 4); 3 — импульс тока деполяризации ($E_0=0$) после первого импульса облучения в электрическом поле E_0 . Кривая 4 построена в предположении, что э.д.с. поляризации пропорциональна дозе излучения; 5 — то же, что 1, только после длительного облучения образца в поле E_0 серией импульсов излучения; 6 — то же, что 3, только после длительного облучения образца в поле E_0 серией импульсов излучения

водимостью, определенной в постоянном электрическом поле. Так, для полиарилата Ф-2 соответствующие значения K_p составили ($K_p \cdot 10^{18}$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1} \cdot$ рад $^{-1} \cdot$ с) 0,42 и 0,37 соответственно, в полиарилате Д-2 — 0,5 и 1,1. Последний результат и следовало ожидать, так как при измерении на частоте $f=10^4$ Гц фактически измеряется установившееся значение проводимости на постоянном токе при длительности облучения ~ 100 мкс (рис. 5).

Интерпретация полученных экспериментальных закономерностей радиационно-импульсной электропроводности полиарилатов в значительной степени затрудняется отсутствием строгой теории генерации и переноса заряженных частиц в полимерных матрицах при воздействии ионизирующих излучений. Все еще ждут ответа такие важные вопросы: как рассматривать линейный полимер — как молекулярную систему или как аналог аморфного ковалентного твердого тела? Следует ли считать рекомбинацию (негомогенную в шпорах, блобах и коротких треках) или негауссовую диффузию и дрейф электронов в присутствии непрерывно распределенных ловушек ответственными за спад тока после окончания облучения? Очевидно, что в зависимости от характера решения этих вопросов должны формулироваться и теоретические представления для объяснения наблюдаемых явлений в рассматриваемой области радиационной физикохимии высокомолекулярных соединений. Тем не менее ряд заключений общего характера может быть сделан и на этом этапе.

Сам факт наблюдения довольно значительной индуцированной электропроводности ($G \cdot \mu_0 \cdot \tau_0 = (4-8) \cdot 10^{-12}$ см 2 /В в интервале времен облучения 10 мкс — 1 мс) сравнимой с аналогичной величиной для низкомолекулярных парафинов [9] или замороженных углеводородов типа З-метилпентана [10], убедительно свидетельствует о важности учета вторичных radicalных реакций, протекающих за счет энергии, выделяющейся при рекомбинации катионов с противоионами, как это показано в работе [6] на примере низкотемпературного радиолиза политрифтотилена.

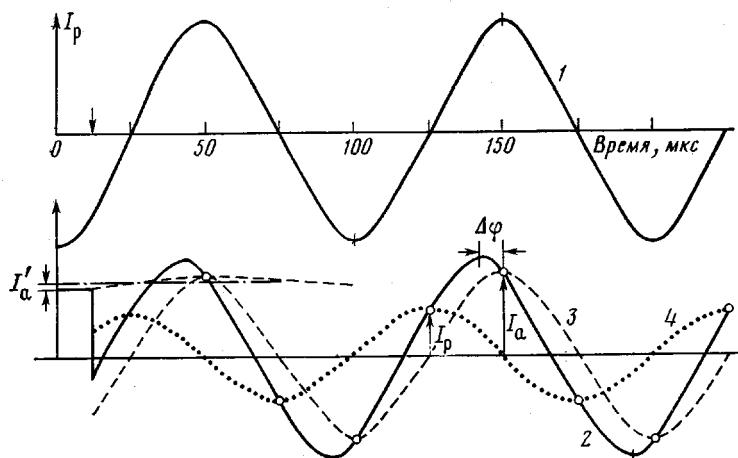


Рис. 6. Изменение электропроводности полиарилата Д-2 в процессе импульсного облучения в переменном электрическом поле. Длительность импульса излучения 1 мс, мощность дозы $2,5 \cdot 10^8$ рад/с. Начало облучения указано стрелкой. 1 — синусоидальное напряжение (частота 10^4 Гц, амплитудное значение 250 В, электрическое поле $1,67 \cdot 10^5$ В/см); 2 — сигнал разбаланса, снимаемый с нагрузочного сопротивления 100 Ом ($\sim 1/100$ часть реактивного сопротивления исследуемого образца). Степень компенсации до облучения ~ 3000 , т. е. $I_a' \leq 0,01 \text{ Ом}^{-1} \cdot 250 \text{ В} \cdot \frac{1}{3000} \approx 0,8 \text{ мА}$. Амплитуда активной составляющей радиационного тока (3) $I_a \geq 10 I_a'$ в ~ 2 раза больше амплитуды реактивной составляющей (4). В случае полиарилатов Ф-1 и Ф-2 $I_a \gg I_p$, а I_a имеет приблизительно то же значение, что и на рисунке

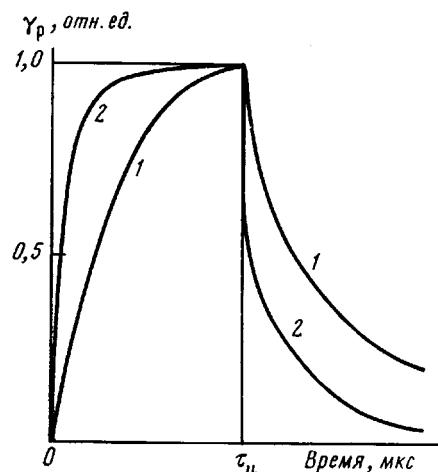


Рис. 7. Изменение формы импульса радиационного тока в тонкой пленке (12 мкм) ПЭТФ при переходе от средних ($4 \cdot 10^5$ В/см, кривая 1) к сильным ($2,5 \cdot 10^6$ В/см, кривая 2) электрическим полям. Длительность импульса 100 мкс, мощность дозы 10^5 рад/с

Влияние дозы предварительного облучения на радиационно-импульсную электропроводность может быть объяснено, если допустить возможность захвата электронов (и дырок) продуктами радиолиза, в первую очередь радикалами. Обнаруженное различие в поведении полиарилатов Д-2, Ф-1 и Ф-2 хорошо согласуется с ожидаемым деструктивным характером радиационно-химических процессов, затрагивающих макромолекулы полиарилатов Д-2, в составе которых имеется четвертичный атом углерода (при двух боковых группах CH_3 в молекуле исходного бисфенола). Как показано в работе [5], остальные полиарилаты сшиваются при γ -облучении в вакууме, причем гель-фракция в полиарилатах Д-9 наблюдается уже при дозе 500 Мрад, а в ПАРФ-2 только при 2000 Мрад. К сожалению, количественная обработка подобного рода данных в настоящее время представляется невозможной, так как качественно не совсем ясно, почему ПЭТФ, близкий по химическому строению к рассматриваемым сложным ароматическим эфирам, сшивающийся при облучении в вакууме и характеризующийся очень низким радиационно-химическим выходом

радикалов $\sim 0,03$ даже при $T=77$ К [11], тем не менее чрезвычайно чувствителен к дозе предварительного излучения (K_p технической двухсоставной ориентированной пленки ПЭТФ при $\tau_a=100$ мкс понижается в 2 раза уже при дозе $\sim 10^5$ рад [8]). По всей видимости, подобное поведение ПЭТФ связано с исключительно высокой проводимостью и преобладающим вкладом задержанной компоненты ($K_p \approx 2 \cdot 10^{-17}$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1} \cdot$ рад $^{-1} \cdot$ с, т. е. выше, чем у любого другого полимера в подобных условиях), что в свою очередь объясняется отсутствием в этом полимере достаточно многочисленных глубоких ловушек.

Эта точка зрения находит достаточно убедительное подтверждение как результатами измерения подвижности электронов и дырок в ПЭТФ методом времени пролета [12] (согласно этим данным, $\mu=10^{-4}-10^{-5}$ см $^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при $E_0 \geq 1,5 \cdot 10^6$ В/см и $T=300$ К), так и обнаруженным нами влиянием электрического поля на форму отклика ПЭТФ (рис. 7). Резкое сокращение длительности задержанной компоненты обусловлено выносом электронов из объема пленки на электроды (Ag). Оценка дрейфовой подвижности зарядов приводит к значению $4,8 \cdot 10^{-5}$ см $^2/\text{В}\cdot\text{с}$ в электрическом поле $E_0=2,5 \cdot 10^6$ В/см. Поэтому введение в ПЭТФ глубоких ловушек (радикалов) при облучении вызывает заметное понижение наведенной электропроводности. В исследованных полиарилатах, как уже отмечено выше, влияние дозы выражено гораздо слабее, и все попытки обнаружить явление выноса зарядов на электроды оказались безрезультатными. Таким образом, полиарилаты уже в исходном состоянии обладают значительным количеством глубоких ловушек нерадиационного происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В. Полиарилаты. М.: Наука, 1964, 69 с.
2. Аскадский А. А. Физикохимия полигидратов. М.: Химия, 1968. 214 с.
3. Чжао Сян-цзунь, Валецкий П. М., Виноградова С. В., Глазунов П. Я., Коршак В. В., Рафиков С. Р., Цеглин Б. Л. В кн.: Химические свойства и модификация полимеров. М.: Наука, 1964, с. 126.
4. Коршак В. В., Ляшевич В. В., Родз В. В., Тимофеева Г. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1684.
5. Ляшевич В. В., Коршак В. В., Родз В. В., Тимофеева Г. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1150.
6. Ильичева З. Ф., Борзов С. М., Сухов Ф. Ф., Словохотова Н. А., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1723.
7. Тютнев А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 96.
8. Тютнев А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 104.
9. Франкевич Е. Л., Балабанов Е. И. Физика твердого тела, 1975, т. 7, вып. 6, с. 1667.
10. Яковлев В. С., Новиков Г. Ф. Intern. J. Radiat. Phys. Chem., 1975, v. 7, № 6, p. 679.
11. Милинчук В. К., Клинишпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. 263 с.
12. Hayashi K., Yoshino K., Inuishi Y. Japan. J. Appl. Phys., 1975, v. 14, № 1, p. 39.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Московский институт
электронного машиностроения

Поступила в редакцию
22.XII.1981

ELECTRICAL PHENOMENA UNDER THE ACTION OF ELECTRONS OF LOW ENERGIES ON POLYARYLATES

*Tytnev A. P., Saenko V. S., Valetskii P. M.,
Kim V. A., Safonov G. P., Pozhidaev Ye. D.,
Vinogradova S. V., Korshak V. V.*

Summary

The behaviour of polyarylates (polyphenolphthaleine-iso-(tere)phthalate and polydianeterephthalate) under the action of impulses of electrons accelerated up to 65 keV energy in vacuum $\sim 1.33 \cdot 10^{-3}$ Pa has been studied in the wide range of irradiation parameters and external conditions. The specific radiation electrical conductivity calculated per unity of dose power is equal to $(0.37-4.1) \cdot 10^{-18}$ ohm $^{-1} \cdot$ cm $^{-1} \cdot$ rad $^{-1} \cdot$ S for duration of irradiation being equal to 100 mcS. The reversible change of inductive capacity is observed only in polydianeterephthalate ($\Delta\epsilon/\epsilon \approx 0.5\%$). In all polyarylates under study the active component of electrical conductivity for alternating current in the process of irradiation is well explained by radiation conductivity measured for direct current.