

УДК 541.64:537.311

**ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ ПОЛИМЕРНЫХ ОБРАЗЦОВ
НА НАВЕДЕННУЮ ИОНИЗИРУЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ
РАДИАЦИОННУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ**

Алексанина О.С., Сичкарь В.П., Вайсберг С.Э.

Измерена радиационная электропроводность при различной мощности поглощенной дозы для пленок ПС, полученных из растворов в различных растворителях, при разных концентрациях исходного раствора и температурах. Полученные результаты сопоставили с изменением плотности пленок и с существующими теоретическими представлениями о роли микропустот и свободного объема в электропроводности полимера.

Известно [1, 2], что при воздействии ионизирующего излучения высокой энергии на полимерный диэлектрик в нем создаются избыточные носители тока (электроны, дырки), которые могут захватываться ловушками структурной (например, полостями диаметром несколько десятых нм, напряженными связями и т. д.) и химической (например, добавками, радикалами) природы. Установлено [3, 4], что радиационная электропроводность σ_p , обусловленная движением этих избыточных носителей, зависит от предварительной термообработки образца и дозы предварительного облучения, способа приготовления образца, предварительной вытяжки и механической нагрузки, природы пластифицирующей добавки.

В работе [4] было высказано предположение, что существует взаимосвязь между изменением плотности образцов ряда полимерных материалов, обусловленных различной предысторией, и заметными изменениями абсолютных значений σ_p и коэффициента Δ , представляющего собой показатель степени в формуле степенного типа, выражющей зависимость σ_p от мощности дозы.

Представляло интерес выяснить на более широком экспериментальном материале наличие корреляции в цепочке свободный объем — плотность — радиационная электропроводность, используя для этой цели аморфные полимерные материалы, чтобы избавиться от побочного возможного влияния кристалличности на σ_p .

Исследовали пленки ПС, полученные испарением растворителя и осаждением полимера из разных растворов, приготовленных в различных условиях. Испарение проводилось из растворов ПС в толуоле разной концентрации (от 1 до 30%) при различной температуре в условиях динамического вакуума (давление ~130 Па) и атмосферного давления. Кроме того, измеряли σ_p пленок ПС, полученных из растворов в метилэтилкетоне и этилацетате разной концентрации, а также пленок ПС, полученных осаждением этиловым спиртом из растворов полимера в толуоле и этилацетате. Полученные пленки (толщиной 20–100 мкм) сушили до постоянного веса при 60° в вакууме (давление ~130 Па). Относительную плотность пленок определяли при комнатной температуре гидростатическим методом с использованием *n*-попана или изооктана. Для измерения σ_p использовали дисковые образцы с плоскопараллельными электродами (измерительный, высоковольтный, охранное кольцо), которые наносились путем термического распыления серебра в вакууме. Все измерения в процессе облучения проводили в динамическом вакууме (давление ~1 Па) при комнатной температуре. На образцы подавали внешнее постоянное напряжение 100–200 В. Фиксировали установившееся во времени при данной температуре T и мощности I поглощенной дозы γ -излучения Co^{60} значение наведенного радиационного тока. Сравнивали между собой зависимости $\sigma_p = f(I)$, полученные в интервале 0,2–2,0 Гр/с. Относительная погрешность определения σ_p при этом не превышала 7%.

Наибольшее изменение плотности ρ пленок ПС получено при испарении растворов разной концентрации с при комнатной температуре и атмосферном давлении (табл. 1).

Таблица 1

Влияние природы растворителя и концентрации растворов на характеристики пленок, получаемых при атмосферном давлении и комнатной температуре

Растворитель	с, вес. %	ρ , г/см ³	Δ	$\sigma_p \cdot 10^{13}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
Толуол	30	1,060	0,94	3,6
	20	1,052	0,82	3,3
	10	1,040	0,76	2,9
	1	1,030	0,73	2,4
Этилацетат	20	1,056	1,00	2,5
	9	1,046	0,86	2,4
Метилэтилкетон	20	1,055	1,00	2,2
	9	1,040	0,88	2,3

Примечание. Относительная погрешность в определении ρ не превышала 0,2%.
 $\Delta = 3\%$, $\sigma_p = 7\%$. Здесь и в табл. 2 значения σ_p соответствуют $I=1$ Гр/с.

Из лит. данных [5] известно, что скорость диффузии молекул в полимерных растворах при испарении растворителя обратно пропорциональна корню кубическому из концентрации раствора. Следовательно, при варьировании концентрации растворов ПС в толуоле от 1 до 30% мы уменьшали скорость диффузии молекул растворителя в ~3 раза. При этом плотность полученных нами пленок в результате уменьшения свободного объема возрастила соответственно на 3%. Аналогичные результаты были получены при изготовлении пленок путем испарения растворов ПС в этилацетате и метилэтилкетоне (табл. 1).

В работе [6] долю свободного объема при температуре стеклования T_c для ПС оценивали как величину, равную $a=0,066$. Из данных по плотности пленок, приведенных в табл. 1, мы оценили относительное изменение свободного объема $\Delta V/V$ пленок ПС при переходе от 1%-ного к 30%-ному раствору ПС в толуоле, предполагая, что доля свободного объема при комнатной температуре также составляет $a_1=0,066$, а изменение свободного объема обусловлено изменением плотности от ρ_1 до ρ_2 .

$$\frac{\Delta V}{V} \simeq \frac{(\rho_1^{-1} - \rho_2^{-1}) \rho_2}{a_1} \simeq 44\%$$

На рис. 1 приведены зависимости $\lg \sigma_p = f(\lg I)$ для пленок, полученных испарением растворов ПС в толуоле разной концентрации. Как видно, уменьшение плотности на 3%, соответствующее увеличению свободного объема на ~44%, при варьировании концентрации испаряемого раствора от 30 до 1% приводит к значительному уменьшению коэффициента Δ , характеризующего наклон прямой $\lg \sigma_p = f(\lg I)$. Такой же эффект наблюдали и для пленок, полученных испарением из раствора ПС в этилацетате и метилэтилкетоне (табл. 1).

Если интерпретировать радиационную электропроводность с позиций модели Роуза – Фаулера [7]

$$\sigma_p = q \mu_0 \left(\frac{GI}{k_b N} \right)^\Delta \cdot (N_c)^{1-\Delta} \quad (1)$$

(Δ , N , G , k_b , μ_0 – константы материала; q , N_c – некоторые физические константы), то эффект снижения коэффициента Δ без значительного изменения абсолютного значения σ_p в пленках, полученных из разбавленных растворов, вероятнее всего, свидетельствует о значительном увеличении концентрации ловушек N и изменении их распределения по глубине в этих пленках. Мы считаем, что при получении пленок из более разбавленных растворов в них образуется дополнительное количество микропустот различной конфигурации, играющих роль структурных ловушек для избыточных зарядов, созданных ионизирующим излучением.

Действительно, исходя из данных по плотности при переходе от 30%-ного к 1%-ному раствору ПС в толуоле $\Delta V = 28,4 \cdot 10^{18}$ нм³, что означает

возрастание количества микропустот диаметром 0,3–0,5 нм до величины $\sim 10^{21}–10^{20}$ см⁻³.

Ранее в ряде работ [4, 8] было установлено, что наведенная ионизирующим излучением электропроводность в ПЭ низкой плотности монотонно уменьшается по мере увеличения степени сжатия образцов вплоть до давлений ~ 45 МПа. Эти данные, как нам кажется, также указывают на связь свободного объема образца полимера со структурными ловушками, определяющими σ_p .

Действительно, под действием давления микропустоты, играющие роль структурных ловушек, уменьшают свои размеры и изменяют конфигурацию, что приводит к углублению ловушек из-за усиления взаимодействия избыточного заряда с окружающими атомами и группами атомов, а следо-

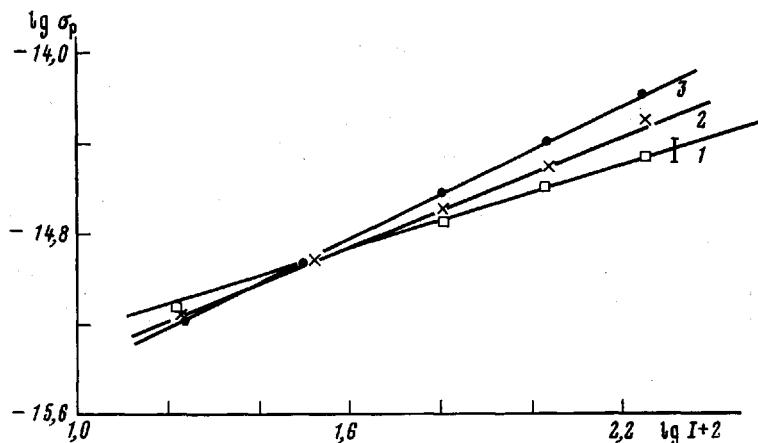


Рис. 1. Зависимости σ_p от мощности поглощенной дозы (давление $\sim 1,0$ Па) для пленок, приготовленных испарением растворителя на воздухе, при комнатной температуре из раствора ПС в толуоле разной концентрации: 1 (1), 20 (2), 30% (3). Приготовленные пленки были высушены до постоянного веса при 333 К в вакуме

вательно, и к уменьшению наведенной электропроводности σ_p (в рамках теории Роуза – Фаулера [7] углубление ловушек равносильно кажущемуся увеличению их концентрации).

На рис. 2 приведены зависимости $\lg \sigma_p = f(\lg I)$ для пленок, полученных свободным испарением 15%-ного раствора ПС в толуоле при различных температурах и атмосферном давлении. Как видно, температура приготовления пленок не влияет на коэффициент Δ , но существенно влияет на абсолютное значение σ_p . Чем выше температура испарения растворителя (выше скорость диффузии молекул растворителя), тем больше абсолютное значение σ_p по сравнению с σ_p пленки, полученной при комнатной температуре. Это видно из следующих данных, относящихся к образцам, полученным из 15%-ного раствора ПС в толуоле.

T. испарения, K	313	348	363
$\sigma_p(T)/\sigma_p(293)$ при $I=1$ Гр/с	1,4	1,7	2,0

При получении пленок из более разбавленных растворов температура испарения растворителя влияет на абсолютное значение σ_p аналогичным образом, но в меньшей степени. Так, для пленок, полученных из 3%-ного раствора ПС в толуоле, отношение $\sigma_p(363)/\sigma_p(293)=1,5$, тогда как для 15%-ного раствора оно равно 2,0, поскольку в разбавленных растворах макромолекулы более подвижны, чем в концентрированных, и, следовательно, влияние температуры на их подвижность в этом случае ослабевает. Вероятно, определяющее значение на образование микропустот оказывает соотношение между скоростью удаления молекул растворителя и скоростью релаксационных процессов. С повышением температуры испарения растворителя образуются более монолитные пленки с меньшим свободным объемом и соответственно более высоким значением ρ (табл. 2).

Таблица 2

Влияние температуры T_i и длительности t_i испарения растворителя на характеристики пленок, полученных свободным испарением 15%-ного раствора ПС в толуоле

T_i , К	t_i , ч	ρ , г/см ³	Δ	$\sigma_p \cdot 10^{16}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
293	24	1,040	0,84	2,3
313	3	1,046	0,84	3,2
348	2	1,050	0,84	3,9
363	1	1,055	0,84	4,6

Таблица 3

Влияние давления среды на характеристики пленок, полученных испарением толуола из 15%-ного раствора ПС при различных температурах T_i

T_i , К	$\sigma_{p1}^* \cdot 10^{16}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Δ	$\sigma_{p2}^* \cdot 10^{16}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Δ	$\frac{\sigma_{p1}}{\sigma_{p2}}$
	атмосферное давление		вакуум, давление 130 Па		
293	2,5	0,84	2,1	0,84	1,2
313	3,2	0,84	2,0	0,84	1,6
348	4,2	0,84	2,1	0,84	2,0
363	4,7	0,84	2,35	0,84	2,0

* При $I=1$ Гр/с.

С точки зрения теории Роуза — Фаулера возрастание абсолютных значений σ_p без существенного изменения коэффициента Δ можно объяснить уменьшением концентрации структурных ловушек. Действительно, из уравнения (1) и соотношения $\sigma_p(363)/\sigma_p(293)=2,0$ следует, что при слабой зависимости от температуры величин параметров G , k_p , μ_0 в пленке ПС, полученной при 363 К, параметр N , характеризующий концентрацию структурных ловушек в образце, должен быть в 2 раза меньше (а следовательно, и меньше свободный объем), чем в пленке, полученной при 293 К.

Было изучено влияние давлений внешней среды на σ_p и коэффициент Δ для пленок, полученных испарением 15%-ного раствора ПС в толуоле при разных температурах. Из данных табл. 3 видно, что пленки ПС, полученные при атмосферном давлении на воздухе, имеют более высокое значение σ_{p1} , чем значение σ_{p2} пленок, полученных под вакуумом (давление ~130 Па). С ростом температуры отношение σ_{p1}/σ_{p2} увеличивается (табл. 3). Следует отметить, что σ_{p2} для пленок, полученных под вакуумом, практически не изменяется с ростом температуры испарения.

Из изложенного выше следует, что испарение толуола под вакуумом приводит к получению более дефектных пленок с более высоким значением параметра N (независимо от температуры испарения), чем при испарении растворителя на воздухе. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными по измерению установившегося значения поверхностного фототока при УФ-облучении пленок. Поверхностный фототок пленок ПС, полученных в вакууме, ниже, чем у пленок, полученных на воздухе, что связано, по нашему мнению [9], с большей степенью дефектности поверхности пленок (и объема в целом), полученных в вакууме.

Было изучено влияние температуры подложки, на которую отливали пленки из 15%-ного раствора ПС в толуоле, на радиационную электропроводность. При получении пленок, когда $T_i < T_c$ (например, 313 или 348 К), температура подложки не влияет на абсолютное значение σ_p и коэффициент Δ . Однако при $T_i > T_c$ температура подложки влияет на абсолютное значение σ_p , но не оказывает влияния на значение коэффициента Δ . Например, при использовании холодной подложки (293 К) σ_p падает в 1,6 раза по сравнению с σ_p пленки, полученной на горячей подложке (рис. 3).

В соответствии с изложенным выше можно предположить, что при использовании холодной подложки образуется более дефектная пленка. Это предположение подтверждается данными по исследованию поверхностного фототока пленок ПС при облучении их УФ-светом: поверхностный фототок со стороны холодной подложки существенно ниже, чем с противоположной стороны.

Плотности пленок, отлитых на холодные и горячие подложки при соответствующих температурах, изменяются в пределах погрешности.

Увеличение дефектности пленок ПС, отлитых на холодные подложки при $T_{\text{в}}$ близких к T_c , по сравнению с пленками, отлитыми на горячие подложки, связано, по-видимому, с возникновением напряженных микробластей, играющих, вероятно, роль структурных ловушек, вследствие

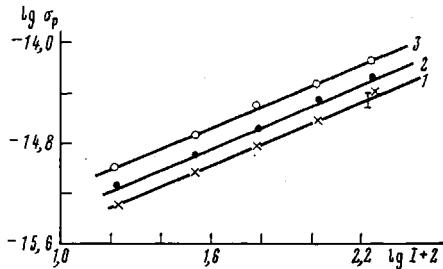


Рис. 2

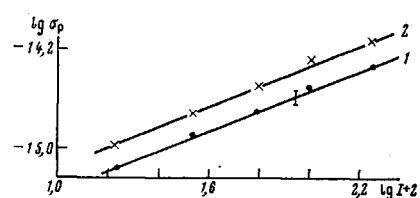


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости σ_p от мощности поглощенной дозы для пленок, приготовленных испарением растворителя на воздухе из 15%-ного раствора ПС в толуоле при 293 (1), 313 (2) и 363 К (3). Приготовленные пленки были высушены до постоянного веса при 333 К в вакууме

Рис. 3. Зависимости σ_p от мощности поглощенной дозы для пленок, приготовленных испарением растворителя при 363 К на воздухе из 15%-ного раствора ПС в толуоле и отлитых на подложки из стекла при 293 (1) или 363 К (2)

наличия градиента температур и более низкой сегментальной подвижности макромолекул у холодной подложки.

Интересные данные были получены при использовании пленок ПС, полученных осаждением полимера этиловым спиртом из растворов в толуоле и этилацетате при комнатной температуре. В первом случае была получена слегка матовая пленка, во втором — совершенно белая. Из лит. данных [10] известно, что сильное помутнение происходит вследствие распада однофазного раствора на две фазы (отделения низкоконцентрированной фазы) и последующего образования больших по размеру пор (до десятых долей мкм). Вероятно, это происходило при формировании пленки, осажденной спиртом из 20%-ного раствора ПС в этилацетате. Действительно, полученная нами пленка ПС имела очень низкую плотность ($\rho=0,748 \text{ г}/\text{см}^3$) и более низкое (на 17%) значение диэлектрической проницаемости по сравнению с диэлектрической проницаемостью пленки, полученной свободным испарением растворителя при комнатной температуре, что свидетельствует о наличии крупных пор в объеме осажденной пленки. Абсолютные значения σ_p и коэффициента Δ у такой пленки ПС не отличались от соответствующих значений для пленки, полученной свободным испарением. Следует отметить, что ИК-спектры осажденной пленки ПС указывают на отсутствие после сушки этилового спирта в крупных порах пленки. Таким образом, большие по размеру структурные дефекты-полости не играют роль ловушек избыточных носителей зарядов.

Совершенно иной эффект наблюдали при исследовании σ_p пленки ПС, полученной осаждением этиловым спиртом полимера из 15%-ного раствора в толуоле. В этом случае плотность возрастает (по сравнению с плотностью пленки, полученной свободным испарением) с 1,040 до 1,050 $\text{г}/\text{см}^3$, коэффициент Δ остается таким же (0,84), а величина σ_p возрастает в 2,3 раза.

Исходя из результатов измерения плотности, можно утверждать, что полученная осаждением этиловым спиртом пленка ПС имеет меньший

свободный объем по сравнению с пленкой, полученной свободным испарением из того же раствора, при той же температуре, а следовательно, и меньшую концентрацию микропустот, играющих, вероятно, роль структурных ловушек N , что приводит к возрастанию σ_p , как это следует из уравнения (1).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Funabashi K., Herley R., Buxton M.* J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 11, p. 3939.
2. *Вайсберг С. Э., Сичкарь В. П., Степанов В. Ф., Карпов В. Л.* Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 11, с. 2577.
3. *Сичкарь В. П.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1314.
4. *Сичкарь В. П., Вайсберг С. Э., Банников А. В.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1632.
5. *Taube A., Schikate M.* Kolloid. Z., 1923, B. 32, № 4, C. 316.
6. *Липатов Ю. С., Привалко В. П.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1517.
7. *Fowler J. F.* Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 236, № 1204, p. 464.
8. *Завадовская Е. К., Арьянов А. А., Казаков О. Г.* Томск. политехн. ин-т, 1974. Рукопись деп. в ВИНИТИ М., Деп. № 844-75.
9. *Сичкарь В. П., Лиховидов В. С., Банников А. В., Вайсберг С. Э.* Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 1, с. 28.
10. *Папков С. П.* Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971, с. 306.

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

Поступила в редакцию
30.VIII.1982

INFLUENCE OF PREHISTORY OF POLYMER SAMPLES ON RADIATION ELECTRICAL CONDUCTIVITY INDUCED BY IONIZING IRRADIATION

Aleksanina O. S., Sichkar' V. P., Vaisberg S. E.

Summary

Radiation electrical conductivity of PS films prepared from solutions in various solvents at various initial concentrations and temperatures and various power of absorbed dose has been measured. The results are compared with the change of density of films and existing theoretical concepts of the role of microvoids and free volume in electrical conductivity of a polymer.