

УДК 541(64+15):537.311

**ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННО-ИМПУЛЬСНОЙ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ
ТЕМПЕРАТУРАХ**

*Дунаев А.Ф., Саенко В.С., Тютнин А.П.,
Пожидаев Е.Д.*

Исследована радиационная электропроводность полимеров, возбуждаемая импульсами ускоренных электронов с энергией 65 кэВ в вакууме при повышенных температурах (25–200°). Энергия активации задержанной составляющей радиационной электропроводности исследованных полимеров изменяется от 0,06 до 0,75 эВ. Обсуждена роль в исследуемом явлении различных химических групп (арomaticических колец и метильных групп), входящих в состав макромолекул.

В настоящее время основные качественные закономерности радиационно-импульсной электропроводности полимеров при комнатной температуре достаточно хорошо изучены [1, 2]. Следует заметить, что большинство технических полимеров находится при комнатной температуре в застеклованном состоянии (ПЭТФ, ПС, ПММА, ПВХ, ПВС). Исключение составляют ПЭ, ПП, ПТФЭ и их сополимеры. Представляло интерес исследовать радиационно-импульсную электропроводность полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, включая область высоких температур, близких к порогу их теплостойкости, т. е. в условиях интенсивных крупномасштабных молекулярных движений. В литературе практически отсутствуют данные, характеризующие влияние высоких температур на нестационарную радиационную электропроводность полимеров. Опубликованные данные относятся в основном к коротким импульсам излучения и характеризуют прежде всего быструю составляющую радиационно-импульсной электропроводности [3–6].

Образцы исследованных полимеров представляли собой диски диаметром 40 мм, которые либо вырубали из технических пленок, либо приготавливали поливом из раствора. Толщина образцов составляла 10–40 мкм (как правило, 20–25 мкм). На обе стороны образца напыляли электроды из серебра диаметром 32 мм.

Образцы облучали на установке ЭЛА-50/5 при воздействии импульсов (длительность 0,3 мс) электронов с энергией 65 кэВ в вакууме $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Измерения электропроводности выполнены в токовом режиме (постоянная времени измерения ≤ 10 мкс). Более подробно методика испытаний изложена в работах [7, 8]. Единственное отличие состояло в том, что образцы помещали в специальную нагревательную ячейку, позволяющую регулировать температуру образца в широких пределах (25–200°) с точностью $\pm 5\%$. Схема измерения температурной зависимости электропроводности полимеров приведена на рис. 1. Измерения проводили следующим образом. Исследуемый образец полимера 5 с напыленными электродами помещали в нагревательную ячейку 15, снабженную медью-константановой термопарой 8. Термоэлектродвижущую силу измеряли вольтметром В7-23 9. Нагревание ячейки осуществляли нагревательным элементом 7. На верхний электрод образца 5 подавали постоянное напряжение V_0 от источника 11. Конденсатор C служил для повышения стабильности напряжения при импульсном нагружении источника. Заслонка 2 с электромеханической системой 3 служила для измерения тока пучка электронов 1 в режиме «закрыто», когда электроны не попадали на образец. Ток пучка электронов создавал падение напряжения на сопротивлении R , это падение напряжения измеряли осциллографом С1-48Б 14. Диафрагму 4 использовали для коллимирования пучка электронов до требуемого диаметра (10 мм). Проходящие сквозь образец электроны пучка собирали цилиндром Фарадея 6 и поступали в цепь компенсации радиационной наводки C_k , R_k . Величину емкости C_k и сопротивления R_k цепи компенсации выбирали из условия

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{R_k} = I_{\text{цф}} R_k \\ R_k C_0 = R_k C_k \end{array} \right.$$

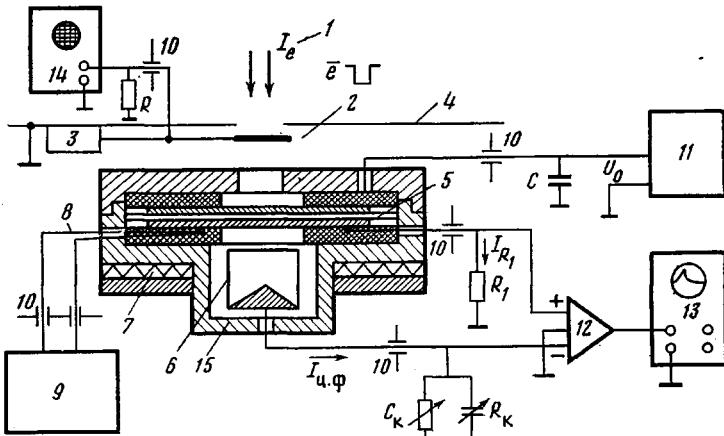


Рис. 1. Схема измерения температурной зависимости радиационно-импульсной электропроводности полимеров: 1 — поток электронов, 2 — заслонка, 3 — электромеханическая система управления заслонкой, 4 — диафрагма, 5 — образец полимера с напыленными электродами, 6 — цилиндр Фарадея, 7 — нагревательный элемент, 8 — термопара медь-констант, 9 — вольтметр В7-23, 10 — вакуумные токовводы, 11 — источник напряжения 0...1500 В, 12 — дифференциальный предусилитель осциллографа С1-15 (условно вынесен), 13 — осциллограф С1-15, 14 — осциллограф С1-48Б, 15 — нагревательная ячейка

при $V_0=0$. Здесь I_{R_i} — ток, протекающий в цепи образца, C_0 — емкость образца. Сигнал электропроводности наблюдали на осциллографе С1-15 13 с дифференциальным предусилителем 12 при $V_0>0$. Коммутацию элементов нагревательной ячейки 15 с измерительной частью осуществляли через вакуумные токовводы 10.

В результате повышения температуры радиационно-импульсная электропроводность исследованных полимеров увеличивается, однако степень подобного влияния изменяется в широких пределах при переходе от одного полимера к другому. Естественно, что наибольшее воздействие испытывает задержанная составляющая радиационной электропроводности, быстрая составляющая при этом практически не изменяется. Особенно отчетливо это видно на примере полиоксадиазола (ПОД), ПАН, ПВХ, ПП, т. е. полимеров с доминирующей быстрой составляющей электропроводности. Так, в ПОД она вообще не изменяется во всем температурном интервале от 25 до 200°.

Ввиду невозможности надежного разделения упомянутых выше составляющих радиационной электропроводности для большинства полимеров исследовали температурную зависимость задержанной составляющей, измеренной спустя 100 мкс после прохождения импульса излучения K_3 в расчете на единицу мощности дозы.

Если отложить полученные таким образом зависимости в координатах уравнения Аррениуса, то получим прямые линии, из наклона которых можно формально определить энергию активации E_a (рис. 2, таблица). Значения энергии активации изменяются в довольно широких пределах от 0,06 (для полiamида (ПА)) до 0,75 эВ (для ПВХ), однако во всех случаях они оказываются существенно ниже соответствующих значений для темновой электропроводности ($\geq 1,0$ — $1,5$ эВ). Следует отметить, что именно резкое увеличение сквозной проводимости полярных полимеров (ПММА, ПВХ, ПВФ, гидрата целлюлозы (ГЦ)) ограничивает реальные времена наблюдения кривых спада наведенного тока. Электрическое сопротивление образцов полимеров снижается в этих условиях до 10—100 МОм.

Температура, при которой осуществляется облучение, изменяет не только величину радиационно-импульсной электропроводности, но и в значительной степени затрагивает характер кривой спада радиационного тока. Следует напомнить, что измерения кривых спада проведены в условиях, исключающих влияние дозы излучения за импульс на кинетику спада. Это означает, что спад радиационной электропроводности контролируется

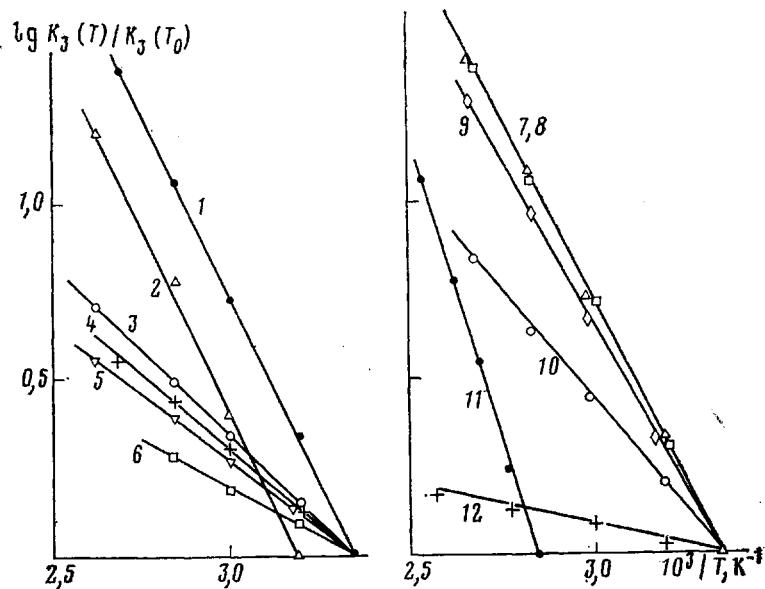


Рис. 2. Температурные зависимости задержанной составляющей радиационно-импульсной электропроводности ПЭ высокого давления (1), ПП (2), ППМИ (3), ПС (4), ПЭТФ (5), ПТФЭ (6), ПВФ (7), ПММА (8), поликарбоната (ПК) (9), ГЦ (10), ПВХ (11) и ПА (12)

не рекомбинацией, а особенностями дисперсионного транспорта носителей заряда (как в объеме, так и в пределах изолированной ионной пары или отдельного трека). Таким образом, реализуется возможность исследования отдельных аспектов дисперсионного транспорта в полимерах при различных температурах.

Необратимые или гистерезисные явления, вызванные прогревом полимеров даже до температур, существенно превышающих температуру их стеклования, практически отсутствовали. Возможно это обстоятельство связано с относительно непродолжительными ($\sim 2\text{--}3$ ч) временами высокотемпературного отжига (максимальные температуры T_k указаны в таблице). Отсюда следует вывод, что либо обнаруженная температурная зависимость электропроводности отражает ее «мгновенно» устанавливающуюся зависимость от температуры перелаксационного типа (т. е. является равновесным свойством), либо релаксационные изменения структуры полимера не оказывают влияния на исследуемое явление.

Это доказывается на примере ПК. Оказалось, что его электропроводность одна и та же в образцах полимера с резко различной степенью кристалличности (~ 0 и 40%). Об этом же свидетельствуют и лит. данные [3, 9]. Однако реальная ситуация несколько сложнее. Согласно теории дисперсионного транспорта, спад проводимости при отсутствии рекомбинации имеет вид [10]

$$K_p(t') \propto (t')^{-1+\alpha} \quad (t' \geq 3\tau_n),$$

где $\alpha = T/T_1$ — дисперсионный параметр экспоненциального распределения ловушек для подвижных носителей заряда, T_1 — параметр распределения, T — температура, τ_n — длительность импульсного воздействия. Отсюда ясно, что с ростом температуры (т. е. $\alpha \propto T$, если считать, что T_1 не зависит от T) должно наблюдаться замедление темпа спада радиационной электропроводности.

В хорошем согласии с этим требованием теории находятся данные только для ПЭВД, ПА и ПВХ (рис. 3). В большинстве же полимеров с повышением температуры происходит не замедление, а ускорение скорости спада. Наиболее показательны в этом отношении ПТФЭ и ПВФ, в которых кривые спада тока при $t' \geq 400$ мкс описываются гиперболическим законом $(t')^{-1}$, хотя при комнатной температуре спад тока существенно

более затянут (в ПТФЭ $\gamma_p \sim (t')^{-0,44}$ и в ПВФ $\gamma_p \sim (t')^{-0,24}$). Некоторое ускорение наблюдается и в ПС и ГЦ. В ПП, ПК и ПММА темп спада радиационно-импульсной электропроводности практически не изменяется.

Сильное влияние температуры на кривую спада ПТФЭ и ПВФ скорее всего, не связано с перестройкой системы ловушек и увеличением доли глубоких уровней захвата. По-видимому, более правильно предположить, что система ловушек в полимерах вообще не испытывает влияния температуры. Наблюдаемые эффекты объясняются в этом случае особенностями распределения ловушек по энергии, в котором резко замедляется крутизна спада кривой плотности ловушек $N(E)$ в области значений энергии E^* . Время термического освобождения захваченных электронов с ловушек этой энергии сопоставимо со временем t' для перехода на гиперболический закон спада индуцированного тока.

Согласно предложенной гипотезе, с ростом температуры должно наблюдаться смещение излома в кривой спада тока в сторону коротких времен. При достижении им длительности воздействия следует ожидать существенного замедления темпа роста электропроводности с температурой, т. е. уменьшение энергии активации при достаточно высоких температурах. Учет этого обстоятельства значительно осложняет интерпретацию соответствующих данных по температурной зависимости радиационной электропроводности.

Дозовые характеристики радиационно-импульсной электропроводности полимеров претерпевают различные изменения с повышением темпера-

Сводные данные по исследованным полимерам

Полимер	h , мкм	T_K	ϵ	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^3$	E_a , эВ	$K_p \cdot 10^{14}$	$K_3 \cdot 10^{14}$
						$\Phi \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Гр}^{-1}$	$\Phi \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Гр}^{-1}$
ПЭТФ	12	150	<u>3,2</u> 3,7	<u>5,4</u> 10	0,45	<u>10</u> 23	<u>2,0</u> 3,9
ПС	20	100	<u>2,5</u> 2,4	<u>1,1</u> 1,3	0,47	<u>5,7</u> 16,5	<u>2,1</u> 7,0
ПЭ высокого давления (ПЭВД)	20	100	<u>2,2</u> 2,1	<u>1,0</u> 1,0	0,41	<u>1,9</u> 27	<u>0,48</u> 17
ПП	8	100	<u>2,4</u> 2,3	<u>1,0</u> 1,0	0,41	<u>2,6</u> 2,0	<u>0,018</u> 0,57
ПТФЭ	22	200	<u>2,0</u> 2,0	<u>0,8</u> 1,1	0,11	<u>8,0</u> 46	<u>3,5</u> 9,6
Полипиромеллитимид (ППМИ)	25	180	<u>3,5</u> 3,6	<u>2,2</u> 3,6	0,19	<u>4,7</u> 26	<u>0,7</u> 6,6
Поликарбонат дифлон (ПК)	20	170	<u>2,9</u> 3,0	<u>2,0</u> 5,4	0,25	<u>0,45</u> 1,3	<u>0,045</u> 0,5
ПММА	20	100	<u>2,8</u> 5,0	<u>40</u> 100	0,42	<u>0,09</u> 0,9	— 0,55
ПВХ	14	120	<u>3,1</u> 8,8	<u>15</u> 90	0,75	<u>0,11</u> 1,25	— 0,9
ПВФ	27	100	<u>11</u> 19	<u>27</u> 61	0,42	<u>0,27</u> 3,2	<u>0,10</u> 1,40
ПАН	40	160	<u>4,8</u> 55	<u>73</u> 10 ³	0,64	<u>0,21</u> 2,2	— 1,45
ПА «Номекс»	27	200	<u>6,4</u> 5,3	<u>26</u> 12	0,06	<u>0,80</u> 1,6	<u>0,16</u> 0,32
ПОД	20	200	<u>4,1</u> 6,0	<u>11</u> 50	—	<u>0,26</u> 0,26	— —
ГЦ	22	100	<u>6,4</u> 6,9	<u>20</u> 100	0,25	<u>0,13</u> 0,80	<u>0,04</u> 0,26

Примечание. h — толщина образца; ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ — диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь, измеренные на частоте 10^3 Гц; K_p — приведенная радиационная электропроводность, измеренная в момент окончания облучения, а K_3 через 100 мкс

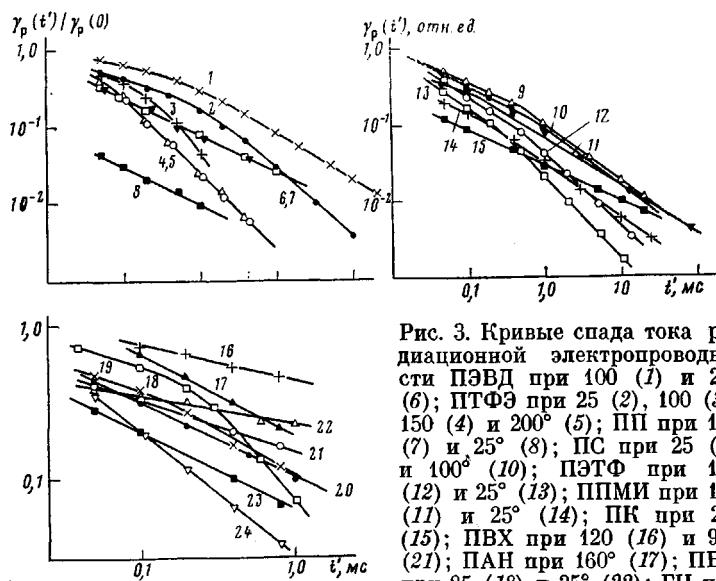


Рис. 3. Кривые спада тока радиационной электропроводности ПЭВД при 100 (1) и 25° (6); ПТФЭ при 25 (2), 100 (3), 150 (4) и 200° (5); ПП при 100 (7) и 25° (8); ПС при 25 (9) и 100° (10); ПЭТФ при 100 (12) и 25° (13); ПММА при 100 (11) и 25° (14); ПК при 25° (15); ПВХ при 120 (16) и 90° (21); ПАН при 160° (17); ПВФ при 85 (18) и 25° (22); ГЦ при 96 (19) и 25° (20); ПА при 200 (23) и 25° (24)

туры. Так, чувствительность ПТФЭ к облучению заметно возрастает (рис. 4), в ПС остается практически постоянной, а в ПЭТФ даже уменьшается. Очевидно, что подобное поведение радиационно-импульсной электропроводности связано с особенностями протекания гомолитических реакций в полимерах при их облучении и влияния на них температуры. Эти вопросы специфичны для каждого полимера, и дать какие-либо заключения общего характера в настоящее время не представляется возможным [11].

Интересный аспект исследований представляет вопрос о влиянии температуры облучения на общий механизм электропроводности и на вольт-амперные характеристики тока радиационной электропроводности. Прежде всего отметим, что в полимерах, радиационная электропроводность которых при комнатной температуре обусловлена свободными зарядами (ПЭТФ, ПС), влияние температуры выражено довольно слабо. Сверхлинейность вольт-амперной характеристики, обусловленная зависимостью выхода свободных зарядов от напряженности внешнего электрического поля E_0 , практически не изменяется (рис. 5). Более того, практически отсутствует влияние электрического поля на энергию активации задержанной составляющей электропроводности. Например, в ПС энергия активации ($\sim 0,175$ эВ), измеренная в электрическом поле $5 \cdot 10^7$ В/м, оказалась даже несколько выше, чем в более слабом поле $5 \cdot 10^6$ В/м ($\sim 0,165$ эВ).

В полимерах с преобладающим вкладом в радиационную электропроводность изолированных ионных пар и характеризующихся высокими значениями энергии активации (ПП, ПЭВД, ПВХ, ПММА) наблюдается значительное изменение формы отклика при переходе к повышенным температурам. В этом случае резко возрастает задержанная составляющая, на фоне которой быстрая составляющая практически незаметна (подобно тому, как в ПЭТФ или ПС). Однако и в этих условиях вольт-амперная характеристика остается практически линейной (ПВХ, ПП, ПММА). В ПТФЭ даже при 180° она все еще почти линейна. Единственное исключение в этом ряду представляет ПЭВД, в котором при 80–100° наблюдается значительная сверхлинейность $i_p \propto E_0^{1.4}$, свидетельствующая об участии и свободных зарядов в радиационной электропроводности.

Высокие значения энергии активации электропроводности в полярных полимерах и ПП, ПЭВД и ПТФЭ не могут быть объяснены ни влиянием температуры на образование свободных зарядов (в ПС и ПЭТФ $\sim 0,09$ эВ), ни ростом дисперсионного параметра α , в последнем случае из-за низких

значений частотного фактора (в ПС и ПЭТФ учет этого обстоятельства дает дополнительный вклад в энергию активации $\approx 0,1$ – $0,15$ эВ). Для объяснения этого факта требуется допустить существование энергетической щели ΔE_s между дном зоны проводимости и системой мелких ловушек $0,8$ – $1,5$ эВ ($\Delta E_s = \frac{1}{\alpha} E_a$).

В ПА марки «Номекс» (типичном полярном полимере) обнаружена исключительно низкая энергия активации $E_a \approx 0,06$ эВ. Если допустить, что это значение характеризует термическую глубину ловушек, то неиз-

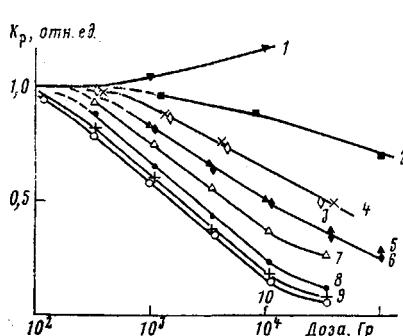


Рис. 4

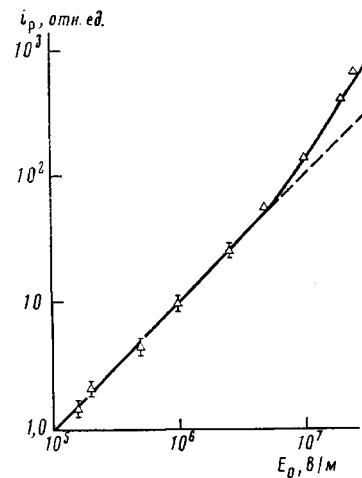


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость радиационно-импульсной электропроводности от дозы облучения для ПЭТФ при 150° (1), ГЦ при 96° (2), ПС при 25° (3) и 100° (4), ПК при 170° (5) и 25° (6), ПТФЭ при 25° (7), 100° (8), 150° (9) и 200° (10)

Рис. 5. Вольт-амперная характеристика задержанной составляющей радиационно-импульсной электропроводности ПС, измеренной 400 мкс после прохождения импульса излучения при 100° . Штриховая линия – закон Ома

бенно приходим к выводу, что этот полимер должен был бы вести себя подобно ПС или ПЭТФ. Однако это не так. Радиационная электропроводность ПА определяется не свободными зарядами, а ионными парами. Поэтому более логично допустить, что ловушки на самом деле также очень глубоки, но движение захваченных электронов происходит путем термически активируемых прыжков по тунNELльному механизму. В таком случае следует ожидать появления высоких энергий активации ПА при очень высоких температурах, когда скорость термического освобождения электронов из ловушек станет достаточно большой. В исследованном температурном интервале ($\leq 200^\circ$) этого не наблюдалось. Возможно, что переход к более высоким температурам (250° и выше) позволит обнаружить это интересное явление.

В ПОД задержанную составляющую электропроводности не удалось обнаружить даже при максимальной температуре 200° .

Полученные данные позволяют сделать определенные выводы относительно роли различных химических групп, входящих в состав макромолекул полимеров. Прежде всего можно сказать, что наличие фенильных (ПС, ПЭТФ, ППМИ, ПК) или карбазольных поливинилкарбазола (ПВК) [12] групп усиливает роль свободных зарядов. В случае ПК и ПА эта особенность фенильных групп несколько снижена, а в ПОД – даже подавлена нацело. В последнем случае определяющее значение имеют 1,3,4-оксадиазольные циклы, выступающие, по-видимому, в качестве сильных акцепторов зарядов. Наличие CH_3 -групп также проявляется целым комплексом специфических свойств. В полимерах, содержащих эту группу (ПП, ПММА, ПК и частично ПЭВД с содержанием CH_3 -групп 15–30 на

1000 атомов С), при комнатной температуре преобладает быстрая составляющая, энергия активации задержанной близка к 0,4 эВ, а ее спад происходит в соответствии с законом $(t')^{-0.5}$. Возможно, что именно метильные группы в ПК ответственны за подавление влияния ароматических колец.

Авторы благодарят Е. Л. Франкевича, В. И. Архипова и А. И. Руденко за полезное обсуждение результатов работы, а В. П. Сичкаря за помощь в подготовке образцов ПММА и ПВХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тютнєв А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 1, с. 168.
2. Тютнєв А. П., Ванников А. В., Саенко В. С. Химия высоких энергий, 1983, т. 17, № 1, с. 3.
3. Compton D. M. J., Cheney G. T., Poll R. A. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 8, p. 2434.
4. Coppage F. N. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1965, v. 12, № 5, p. 147.
5. Hirsch J., Martin E. H. J. Appl. Phys., 1972, v. 43, № 3, p. 1008.
6. Barlett R. H., Fulk G. A., Lee R. S., Weingart R. C. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1975, v. 22, № 6, p. 2273.
7. Тютнєв А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 24, № 1, с. 96, 104.
8. Саенко В. С., Тютнєв А. П., Пожидаев Е. Д. Тр. Всесоюзн. ин-та электромеханики. М.: ВНИИЭМ, 1982, т. 69, с. 97.
9. Kurtz S. R., Huiges R. C. J. Appl. Phys., 1983, v. 54, № 1, p. 229.
10. Tyutnev A. P., Mingaleev G. S., Vannikov A. V., Dunaev A. F., Saenko V. S., Likhovidov V. S. Phys. Stat. Solidi (a), 1983, v. 75, № 2, p. 385.
11. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 359.
12. Тютнєв А. П., Ванников А. В., Саенко В. С., Лиховидов В. С., Пожидаев Е. Д. Химия высоких энергий, 1982, т. 16, № 5, с. 500.

Московский институт
электронного машиностроения

Поступила в редакцию
21.VI.1983

FEATURES OF RADIATION-IMPULSE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYMERS AT ELEVATED TEMPERATURES

Dunaev A. G., Saenko V. S., Tyutnev A. P., Pozhidaev Ye. D.

Summary

The radiation electrical conductivity of polymers induced by impulses of accelerated electrons with 65 keV energy in vacuum at elevated temperatures (25-200°) has been studied. The energy of activation of retarded component of radiation-induced electrical conductivity of these polymers changes from 0.06 up to 0.75 eV. The role of various chemical groups (aromatic rings and methyl groups) in phenomenon under study is discussed.