

лимера вызвано возникновением ион-дипольных взаимодействий в том и другом случае, а отличия связаны с разными типами этих взаимодействий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. К.: Наукова думка, 1970, с. 278.
2. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. К.: Наукова думка, 1979, с. 220.
3. Липатов Ю. С., Ноенко В. Г. Полиуретановые иономеры. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, вып. 21, с. 83.
4. Наймарк Н. И., Васильев Б. В., Палюткин Г. И., Жарков В. В., Козлова Т. В., Самигуллин Ф. К., Нельшковский В. М. Матер. V Всес. конф. по физико-химической механике. Уфа, 1971, с. 214.
5. Пат 871580 (Англия), 1961; Греков А. П., Медведева В. В., Мушкин С. И. А. с. 258581 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1970, № 1.
6. Паркер А. Успехи органической химии. М.: Мир, 1968, с. 10.; Федоров А. А., Соколов Л. Б., Златогорский М. Л., Гречишкян В. С., Прошутинский В. И. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 3, с. 205.
7. Panar M., Beste L. F. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1401.
8. Valenti B., Bianchi E., Greppi G., Tealdi A., Ciferri A. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, № 3, p. 389.
9. Valenti B., Bianchi E., Tealdi A., Russo S., Ciferri A. Macromolecules, 1976, v. 9, № 1, p. 117.
10. La Mantia F. P., Acierno D. Colloid and Polymer Sci., 1981, v. 259, № 7, p. 693.
11. Siegmann A., Braam Z. Internat. J. Polymer Mater., 1980, v. 8, № 4, p. 243.
12. Acierno D., Bianchi E., Ciferri A., de Cindio B., Miglarese C., Nicolais L. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1976, v. 54, p. 259.
13. Ватулев В. Н., Лаптев С. В., Керча Ю. Ю., Янголь Г. А. В кн.: Структура и механические свойства высокомолекулярных соединений. Киев: Наукова думка, 1976, с. 9.
14. Ватулев В. Н., Лаптев С. В., Кузьмина В. А., Керча Ю. Ю. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 663.
15. Годовский Ю. К., Барский Ю. П. Пласт. массы, 1965, № 7, с. 57.
16. Лаптев С. В., Ватулев В. Н., Керча Ю. Ю., Яковенко А. Г., Ярошенко В. В., Греков А. П., Литвин И. Я. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 10, с. 760.
17. Лаптев С. В., Яковенко А. Г., Ватулев В. Н., Керча Ю. Ю., Ярошенко В. В., Греков А. П. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1982, вып. 14, с. 40.
18. Balasubramanian D., Shaikh R. Biopolymers, 1973, v. 12, № 7, p. 1639.
19. Павлова Т. Е., Федоров А. А., Полинов И. С., Соколов Л. Б. Ж. прикл. спектроскопии, 1970, т. 13, № 3, с. 544.
20. Лирова В. И., Смолянский А. Л., Тагер Л. А., Блинов В. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 731.
21. Acierno D., La Mantia F. P., Titomanlio G. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 4, p. 739.
22. Abouzahr S., Wilkes G. L., Ophir Z. Polymer, 1982, v. 23, № 7, p. 1077.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
3.IX.1983

УДК 541(64+15)

## РАДИАЦИОННО-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПОЛИМЕРАХ

Тютнев А. П., Ванников А. В., Саенко В. С.

Под радиационно-диэлектрическим эффектом (РДЭ) традиционно понимают обратимое изменение диэлектрических характеристик (тангенс углов диэлектрических потерь  $\tg \delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ ) полимеров в процессе их облучения ионизирующими излучениями высокой энергии. Наиболее детальные исследования этого эффекта выполнены в работах [1–3] при импульсном облучении и в работах [4–6] при стационарном воздействии ионизирующих излучений.

Было показано, что относительное изменение диэлектрической проницаемости  $\Delta \epsilon'/\epsilon'$  ряда полимеров (ПС, ПЭ, ПТФЭ, ПЭТФ и ПММА) может

достигать десятков процентов ( $\leq 30\%$ ) при длительности излучения  $\sim 3$  мс и мощности дозы  $\sim 2 \cdot 10^6$  Гр/с (т. е. при дозах за импульс  $\sim 10^4$  Гр) [1]. С другой стороны, было обнаружено при высоких мощностях дозы непрерывного облучения ( $\geq 10$  Гр/с) в полярных полимерах, включая ПММА, обратимое уменьшение  $\operatorname{tg} \delta$  [4], хотя из общих соображений следовало бы ожидать его увеличения. Попытки воспроизвести результаты Зубова [1] на ПС и ПТФЭ, предпринятые в работе [7], не увенчались успехом: при максимальных дозах за импульс  $10^4$  Гр относительное изменение  $\epsilon'$  не превышало погрешности эксперимента ( $\approx 1\%$ ). Более того, вскоре было установлено [8], что отрицательные токи радиационной электропроводности, наблюдавшиеся в сильно полярных полимерах при дли-

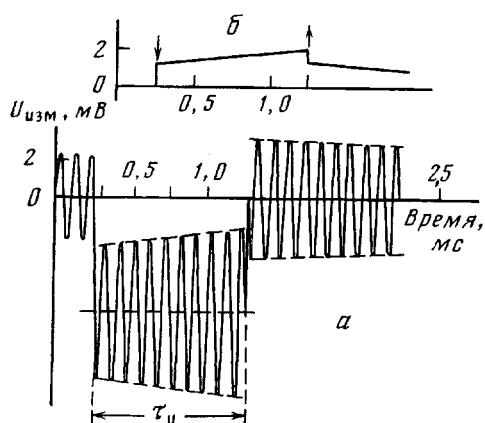


Рис. 1

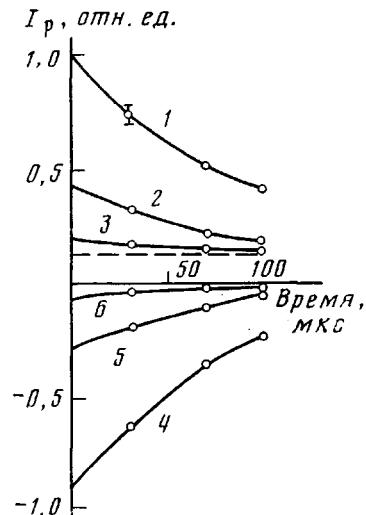


Рис. 2

Рис. 1. РДЭ в ПЭ (частота  $10^4$  Гц, длительность импульса 1 мс, мощность дозы  $1,4 \cdot 10^6$  Гр/с). а – осциллограмма скомпенсированной составляющей проводимости ПЭ, находящейся в фазе с приложенным синусоидальным напряжением. Сдвиг в отрицательную сторону измеряемого сигнала обусловлен радиационной наводкой; б – обратимое изменение активной составляющей радиационной проводимости ПЭ на переменном токе (стрелки указывают моменты начала и конца облучения)

Рис. 2. Схематическое изображение релаксации тока наведенной электропроводности в наполненном ПВА. Кривые 1–3 относятся к проводимости полимера во внешнем электрическом поле, штриховая кривая соответствует току сквозной проводимости. Кривые 4–6 соответствуют случаю облучения поляризованного образца последовательными импульсами излучения длительностью 100 мкс ( $R_0 = 1,4 \cdot 10^6$  Гр/с;  $K_{np} = 3,2 \cdot 10^{-14}$  Ф·м $^{-1}$ ·Гр $^{-1}$ )

тельности облучения 2 мкс [9], не связаны с физическими процессами в самом полимере (предполагалось, что они обусловлены пироэлектрическим эффектом или термомеханическим действием излучения [9, 10]), а обусловлены методическими факторами. В свете вышесказанного ясно, что многие из ранее полученных результатов в области РДЭ требуют критического анализа. Настоящая работа посвящена исследованию РДЭ в полимерах и выяснению связи этого эффекта с радиационно-импульсной электропроводностью [11].

Испытания полимеров проводили на установке ЭЛА-50/5 при воздействии электронов с энергией 65 кэВ. Длительность импульса излучения 5 мкс – 3 мс, мощность дозы  $3 \cdot 10^3$ – $3 \cdot 10^6$  Гр/с. Вакуум  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  Па, температура комнатная.

Измерения радиационной электропроводности на переменном токе проводили в токовом режиме. С целью повышения чувствительности метода применяли мостовую схему компенсации темновой проводимости полимера на измеряемой частоте (кратность компенсации составляла  $10^3$ – $4 \cdot 10^3$ ). Определение фазовых соотношений выполняли на базе двухлучевого осциллографа С1-17 путем сравнения сигнала разбалан-

са с опорным сигналом, пропорциональным напряжению на образце. Частота переменного электрического напряжения могла изменяться в пределах  $10^3$ – $10^5$  Гц, амплитуда напряжений не превышала 400 В.

Одновременно с измерениями на переменном токе на тех же самых образцах и в тех же самых условиях можно было исследовать радиационно-импульсную электропроводность в постоянном электрическом поле (методика измерений описана нами ранее [7]).

Основное внимание в работе уделено анализу РДЭ в пленках макроскопически однородных полимеров, т. е. полимеров, характеризующихся постоянным химическим строением. Ранее было показано [11], что радиационно-импульсная электропроводность (РИЭ) в полимерах при комнатной температуре может быть обусловлена как свободными зарядами (ПЭТФ, ПС, поливинилкарбазол), так и изолированными ионными парами (ПП, ПММА, полиоксадиазол (ПОД), ПЭ, ПТФЭ). Последний случай особенно интересен, так как в этих полимерах перенос тока при длительности облучения, не превосходящем 10 мс, обеспечивается поляризацией изолированных ионных пар при диффузионно-дрейфовом смещении электронов относительно «родительских» ионов во внешнем электрическом поле. Поэтому для детального изучения РДЭ были выбраны ПЭТФ (проводимость осуществляется за счет свободных зарядов) и ПММА, ПЭ, ПОД и ПВА (в этой группе полимеров проводимость реализуется за счет изолированных ионных пар).

Во всех без исключения испытанных полимерах РДЭ отсутствовал: при измерении на частотах  $10^3$ – $10^5$  Гц при максимальной длительности импульса излучения  $\sim 3$  мс и дозе за импульс  $\leq 5 \cdot 10^3$  Гр компонента радиационного тока, сдвинутая на угол  $\pi/2$  радиан относительно синусоидального изменяющегося напряжения, не превышала порога чувствительности метода (т. е.  $\Delta\epsilon'/\epsilon' \leq 0,2\%$ ). Вместе с тем наблюдали сильное возрастание активной (т. е. находящейся в фазе с напряжением) компоненты проводимости полимера на переменном токе. Поведениегибающей этого сигнала (рис. 1) во многих отношениях подобно поведению РИЭ, измеренной в постоянном электрическом поле — они характеризуются почти идентичной зависимостью от напряженности внешнего электрического поля, длительности импульса излучения и дозы предварительного облучения. Более того, значения параметра приведенной радиационной электропроводности  $K_p$ , измеренные в переменном и постоянном полях, достаточно близки. Особенно убедительно это показано на примере ПЭТФ и ПЭ. В первом из этих полимеров наблюдали значительную сверхлинейность тока активной компоненты радиационной проводимости ( $i_{pa} \propto E^{1,6}$ ) и высокую чувствительность к дозе облучения (при дозе облучения  $10^4$  Гр сигнал упал в 3,5 раза), что как раз характерно для РИЭ полиэтилентерефталата [11]. В ПЭ различие в значениях  $K_p$  не превышало 30%, и наблюдалось хорошее соответствие между формой переходного процесса (рис. 1). Хорошее совпадение данных по  $K_p$  обнаружено также в полимерах, не обладающих задержанной компонентой (ПММА, ПОД и ПВА).

Эти данные не оставляют никакого сомнения в том, что в процессе облучения значительное обратимое изменение испытывает только активная составляющая проводимости полимера на переменном токе, и это изменение полностью определяется его радиационной электропроводностью. Реактивная составляющая при этом практически не изменяется.

Если подобные выводы вполне закономерны для ПЭТФ, радиационная электропроводность которого определяется свободными электронами, в условиях однородного по объему облучения и отсутствия электродных эффектов или если они могут быть легко объяснены для полярных полимеров ПММА, ПОД и ПВА (аморфных, микроскопически однородных полимеров), то в случае ПЭ, представляющего собой микроскопически неоднородный материал (типичные размеры кристаллитов  $\sim 20$  нм), эти результаты несколько неожиданы. Из них следует, что поляризация типа Макс-

веля — Вагнера, играющая заметную роль в радиационной электропроводности керамических диэлектриков (размер кристаллических зерен 3—10 мкм) [12], в случае ПЭ достаточно мала (об этом свидетельствует и отсутствие каких-либо поляризационных эффектов в РИЭ этого полимера).

Для более детального исследования этого вопроса нами было изучено поведение ПВА, содержащего от 5 до 15 вес.% мелкодисперсного порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (размер зерна 2—5 мкм). Так как значения  $K_p$  ПВА ( $1,7 \cdot 10^{-15} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Гр}^{-1}$ ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2 \cdot 10^{-13} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Гр}^{-1}$  [13]) сильно различаются, можно ожидать появления ярко выраженной междуслойной поляризации типа Максвелла — Вагнера. На рис. 2 и 3 представлены соответствующие данные. Наблюдаемый поляризационный эффект хорошо описывается одним временем релаксации  $\tau_p$ , которое обратно пропорционально мощности дозы  $R_0$ . Зарегистрированное значение  $\Delta\epsilon'/\epsilon'$  достигает 10% на частоте  $10^3$  Гц при мощности дозы  $1,4 \cdot 10^6$  Гр/с и длительности облучения 3 мс.

Анализ полученных данных удобно провести, используя для радиационно-наведенных изменений комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  упрощенную теорию Дебая, подобно тому, как это сделано в работе [1].

Основное уравнение для радиационной поляризации полимера может быть представлено в виде

$$\frac{dP_p(t)}{dt} = K_{pp} R_0 E(t) - \frac{P_p(t)}{\tau_p}, \quad (1)$$

где  $K_{pp}$  — некоторая константа материала, связывающая поляризационную компоненту РИЭ  $\gamma_{pp}(t)$  с мощностью дозы  $R_0(\gamma_{pp}(t) = K_{pp}R_0)$ , где мощность дозы имеет вид ступенчатой функции возбуждения;  $E(t)$  — изменяющееся во времени электрическое поле;  $\tau_p$  — время релаксации, не зависящее от электрического поля и длительности воздействия. В этом случае для величин  $\epsilon'_p$  и  $\epsilon''_p$ , обусловленных радиационной поляризацией, найдем их значения в пределе установившегося гармонического электрического поля

$$\epsilon'_p = \frac{K_{pp} R_0}{\epsilon_0} \cdot \frac{\tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (2)$$

$$\epsilon''_p = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{\omega \tau_p^2 K_{pp} R_0}{1 + \omega^2 \tau_p^2}, \quad (3)$$

где  $\omega$  — круговая частота, а  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная ( $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ ).

В случае наполненного ПВА наблюдается хорошее совпадение с результатами развитого выше приближенного теоретического анализа. Экспериментально определенное значение  $\tau_p$  оказалось равным 75 мкс в смеси ПВА + 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при мощности дозы  $1,4 \cdot 10^6$  Гр/с.

Интересно отметить, что, согласно уравнению (1), для  $E(t) = E_0$  должно наблюдаться экспоненциальное снижение плотности радиационного тока, т. е.  $j_p(t) = [dP_p(t)]/dt$  во время облучения. Именно так и были определены значения  $K_{pp} = j_p(t)/R_0 E_0$  при  $t \ll \tau_p$  и  $\tau_p$  при  $t \gg \tau_p$ , т. е. на участке экспоненциального спада. Найдено, что при  $R = 1,4 \cdot 10^6$  Гр/с величина  $\epsilon'_p$  составляет 0,33 и 0,1 на частотах  $10^3$  и  $5 \cdot 10^3$  Гц (расчетные значения составили 0,37 и 0,08 соответственно).

Применяя уравнения (1)–(3) к полимерам, РИЭ которых обеспечена проводимостью электронов изолированных ионных пар (т. е. связана с образованием радиационной поляризации), легко видеть, что в них величина  $\tau_p$  достаточна велика (отсутствие наблюдаемого спада тока на вершине импульса тока РИЭ при длительности последнего  $\sim 10$  мс), поэтому и  $\epsilon'_p \approx 0$ . При повышении температуры времена жизни изолированных пар сокращаются и вполне могут стать сравнимыми с длительностью облучения, но и в этом случае ситуация окажется не простой. Согласно современным

менным данным, спад радиационной поляризации нельзя будет характеризовать одной постоянной времени как вследствие естественного разброса ионных пар по начальным расстояниям между электроном и «родительским» ионом, так и по причине дисперсионного характера движения электрона к своему иону (применительно к ПЭ это показано в работе [14]). Однако оба эти обстоятельства игнорируются в уравнении (1). Усложнение уравнения (1) приведет и к резкому возрастанию математических трудностей при переходе к формулам (2) и (3).

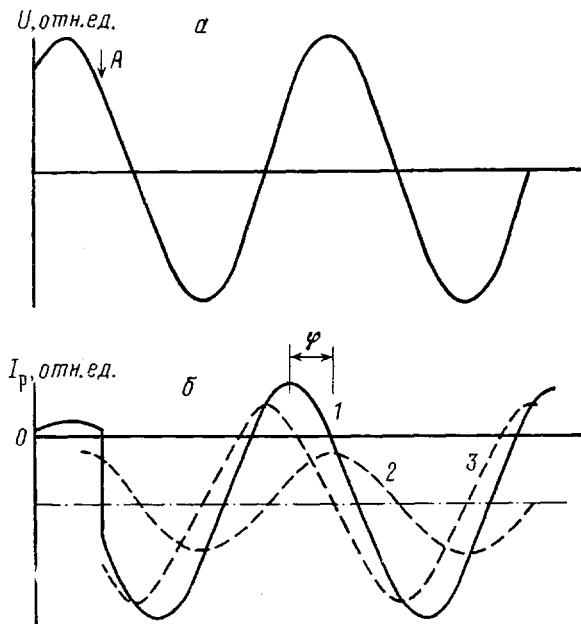


Рис. 3. Измерение радиационной электропроводности наполненного ПВА на переменном токе. а – изменение во времени напряжения внешнего источника питания; б – изменение во времени тока радиационной электропроводности (1), его активной (2) и реактивной составляющих (3);  $\varphi$  – угол сдвига фаз между напряжением и током радиационной электропроводности. Частота переменного тока  $10^3$  Гц, напряженность электрического поля  $2,5 \cdot 10^6$  В/м; А – момент включения облучения (длительность 3 мс). Мощность дозы  $1,4 \cdot 10^6$  Гр/с ( $\gamma_{pp} \approx 2\gamma_{pa}$ ,  $\gamma_{pa}/\gamma_{pp} = \omega\tau_p$ )

Если формально распространить развитый выше формализм на случай непрерывного облучения, то получим, что следует ожидать только положительных значений  $\epsilon_p''$ , а значит, и только увеличения

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon_t'' + \epsilon_p''}{\epsilon_t' + \epsilon_p'} \approx \frac{\epsilon_t'' + \epsilon_p''}{\epsilon_t'}$$

так как обычно  $\epsilon_p' \ll \epsilon_t'$  ( $\epsilon' = \epsilon_t' + \epsilon_p'$ ), где индекс т относится к темновой (исходной) проводимости полимера на частоте.

Для всех исследованных полимеров нами действительно обнаружено только увеличение  $\operatorname{tg} \delta$  на частоте  $f=10^3$  Гц, причем для ПЭ, ПОД и ПВА получено хорошее совпадение с данными по радиационной электропроводности, измеренными в постоянном электрическом поле.

Таким образом из приведенных результатов следует, что обратимое изменение относительной диэлектрической проницаемости химически однородных полимеров при импульсном воздействии с предельными параметрами

рами (доза за импульс  $\sim 10^4$  Гр) практически отсутствует ( $\leq 0,2\%$ ). Активная компонента проводимости полимеров на переменном токе изменяется в полном согласии с их РИЭ. Тангенс угла диэлектрических потерь сильно полярных полимеров не уменьшается, а несколько увеличивается при их непрерывном облучении интенсивными потоками ( $R_0 \geq 10$  Гр/с) ионизирующего излучения. В наполненных полимерах возможно значительное (до нескольких десятков процентов) увеличение относительной диэлектрической проницаемости за счет радиационной поляризации зерен более проводящего компонента (поляризация типа Максвелла — Вагнера).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зубов В. В., Зысин Ю. А., Тутуров Ю. Ф., Хохряков В. Ф. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2634.
2. Зубов В. В. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 596.
3. Зубов В. В. Химия высоких энергий, 1977, т. 11, № 6, с. 434.
4. Матвеев В. К., Сурнин В. А., Вайсберг С. Э. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 5, с. 1122.
5. Матвеев В. К., Сурнин В. А., Вайсберг С. Э. В кн.: Матер. Всес. совещ. «Влияние ионизирующего излучения на диэлектрические материалы, включая полимеры». Душанбе: Дониш, 1979, с. 122.
6. Матвеев В. К., Сурнин В. А. Влияние излучения на диэлектрические свойства полимеров. М.: НИИТЭХИМ, 1979.
7. Тютнев А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 96.
8. Саенко В. С., Сичкарь В. П., Тютнев А. П., Пожидаев Е. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1540.
9. Тютнев А. П., Сичкарь В. П., Шеленин А. В., Ванников А. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2337.
10. Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнев А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982, т. 271.
11. Тютнев А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 1, с. 168.
12. Тютнев А. П., Пономарев А. А., Сенина Н. И. В кн.: Действие радиации на изоляционные материалы. Ташкент: Фан, 1977, с. 37.
13. Пономарев А. А., Тютнев А. П., Костюков Н. С., Горбачев Ю. С. Электронная техника. Материалы, 1975, вып. 11, с. 81.
14. Тютнев А. П., Саенко В. С., Абрамов В. Н., Пожидаев Е. Д. Химия высоких энергий, 1983, т. 17, № 4, с. 314.

Московский институт  
электронного машиностроения  
Институт электрохимии АН СССР

Поступила в редакцию  
5.IX.1983

УДК 541.64:539.2

#### СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КАПРОНОВОГО ВОЛОКНА С ПОЛИТЁПРАФТОРЭТИЛЕНОМ

*Усланов Х. У., Валиев А., Асамов М. К.,  
Муратов А., Тягай Э. Д.*

Известно довольно много работ, посвященных изучению синтеза и свойств привитых сополимеров капронового волокна с некоторыми мономерами [1—6], а также их структурных особенностей [7—10].

Однако в литературе имеются лишь ограниченные данные о надмолекулярной структуре капронового волокна, которые были бы получены прямыми физическими методами исследования.

В настоящей работе приведены результаты структурных исследований капронового волокна и его привитых сополимеров с ПТФЭ методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и рентгенографии.