

УДК 541(64+15) : 547.321 : 539.893

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ.
СТАБИЛИЗАЦИЯ И РЕАКЦИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ**

Астахов Е. Ю., Клишпонт Э. Р., Милинчук В. К.

Приведены результаты исследований методами ЭПР и РТЛ стабилизации и реакций заряженных частиц в подвергнутом γ -облучению ПТФЭ дозами до 160 кГр при давлениях 0,1 МПа — 2,0 ГПа и температуре 77 К. Давление существенно уменьшает радиационно-химический выход и предельную концентрацию стабилизированных зарядов. Предложена кинетическая модель для описания радиационного процесса накопления заряженных частиц при различных давлениях. Предполагается, что ловушками электронов в вакуумированном ПТФЭ при малых дозах являются дефекты структуры полимера.

Известно, что при облучении полимеров ионизирующими излучениями значительная часть поглощенной энергии уходит на процессы ионизации макромолекул. При нормальных условиях большая часть образовавшихся ионов рекомбинирует в геминальных парах, а при низкотемпературном радиоллизе значительная часть заряженных частиц может стабилизироваться в матрице вследствие их захвата ловушками различной природы. Выяснению условий стабилизации электронов и другим явлениям, связанным с процессом ионизации твердых полимеров, посвящено значительное количество работ [1, 2]. Однако до настоящего времени остаются невыясненными многие вопросы, в частности механизм низкотемпературных процессов, протекающих с участием заряженных частиц. Всестороннее сжатие полимеров позволяет существенно снизить молекулярную подвижность при неизменной температуре. Это дает основание полагать, что исследование влияния давления на закономерности образования, стабилизации и рекомбинации заряженных частиц даст возможность получить новую информацию о механизме радиационно-химических процессов с их участием. В настоящей работе методом РТЛ в сочетании с методом ЭПР исследовано влияние давления на низкотемпературный радиоллиз ПТФЭ.

Образцы ПТФЭ диаметром 4 мм и высотой 3 мм вакуумировали при 10^{-3} Па и 373 К в течение 3 сут для удаления летучих примесей и растворенного кислорода. Извлечение образцов из ампул после вакуумирования и помещение в каждую пресс-форму четырех образцов производили при 77 К [3]. Затем под давлением пресс-форму разогревали до комнатной температуры для создания условий гидростатичности в образце и снова охлаждали до 77 К. Разогрев под давлением свыше 0,1 ГПа не приводил к сколько-нибудь заметной диффузии газов, критерием чего служило отсутствие пероксидных макрорадикалов при разогреве образцов после облучения. Образцы облучали на γ -источнике ^{60}Co с мощностью дозы 3 Гр/с в интервале доз < 160 кГр. Кривые РТЛ снимали на установке РТЛ-3 при скорости нагревания 10 град/мин. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на радиоспектрометре РЭ-1306 с выводом цифровой информации на ЭВМ типа ДЗ-28. Обработка данных с помощью ЭВМ значительно облегчила операцию вычитания спектров и обеспечила точность относительных измерений концентрации парамагнитных центров не менее 5%.

Кривые РТЛ политетрафторэтилена, облученного при атмосферном давлении и 77 К, имеют два широких максимума (рис. 1). Низкотемпературный максимум слабо выражен при малых дозах, с ростом дозы он заметно проявлялся, смещаясь по температуре от 150 до 130 К. Сигнал РТЛ наблюдался также в интервале 200—400 К с максимумами при 205, 270, 298 К. Однако светосумма РТЛ при этих температурах существенно мень-

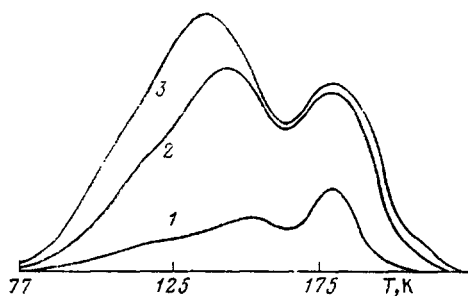


Рис. 1

Рис. 1. Кривые РТЛ полимера, γ -облученного при 77 К и нормальном давлении дозами 2 (1), 10 (2) и 160 кГр (3)

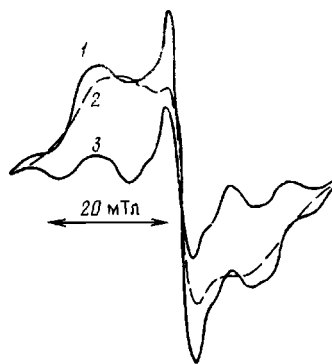


Рис. 2

Рис. 2. Спектры ЭПР γ -облученного ПТФЭ при 77 К: 1 – исходный спектр, 2 – спектр после облучения видимым светом с длиной волны более 400 нм, 3 – спектр, исчезнувший после отсвечивания

ше, чем в интервале 77—200 К, поэтому в дальнейшем речь будет идти только о низкотемпературной части кривой РТЛ.

Спектр ЭПР политетрафторэтилена, облученного дозами до 160 кГр (рис. 2, кривая 1), состоит из спектра фторалкильных радикалов (кривая 2) и спектра, исчезающего при облучении видимым светом с длиной волны более 400 нм (кривая 3). Так как при этом пропадала также РТЛ полимера, а концентрация исчезающих парамагнитных центров и светосумма РТЛ одинаково зависели от дозы облучения, спектр (кривая 3) на рис. 2 отнесен к заряженным частицам. Его можно интерпретировать как сумму синглета шириной 4 мТл, принадлежащего захваченным электронам, и спектра из пяти линий сверхтонкой структуры с расщеплением около 10,5 мТл, по-видимому, принадлежащего катион-радикалам. Предельная концентрация заряженных частиц около $1,8 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ достигается при дозах $>20 \text{ кГр}$.

В ПТФЭ, у которого отсутствуют полярные группы, ловушками электронов служат различные нарушения упаковки молекул — дефекты структуры, где локальные характеристики (например, локальная плотность) претерпевают максимальное отклонение от среднего значения. Флуктуации плотности локализованы в пространстве и рассматриваются относительно сплошной упругой однородной среды с заданными свойствами, соответствующей максимально плотной случайной упаковке системы, т. е. метастабильному состоянию аморфной системы при 0 К. Попадая в подобную ловушку, электроны поляризуют окружающие атомы и создают тем самым для себя «потенциальную яму». Логично предположить, что при таком описании структурных ловушек справедливо предложенное в работе [4] их экспоненциальное распределение по глубине (рис. 3, кривая 1)

$$N_E^0 = N_1 \exp\left(-\frac{E}{kT_1}\right), \quad (1)$$

где N_E^0 — число ловушек с энергией E , N_1 и T_1 — параметры, характерные для данного полимера. Глубина ловушки определяется ориентацией ближайших участков цепей макромолекул, которая зависит от внутримолекулярных и межмолекулярных движений полимера.

По данным измерений динамических и механических свойств, в ПТФЭ не наблюдали переходы до 160 К [5]. В области 160—205 К существуют два перехода релаксационного типа, один из которых связан с β -релаксацией (движение нескольких групп CF_2), а второй со стеклованием аморфных областей (α -переход). При разогреве облученного ПТФЭ в интервале

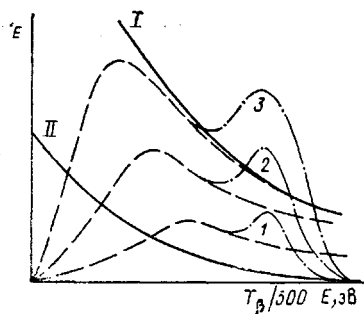


Рис. 3

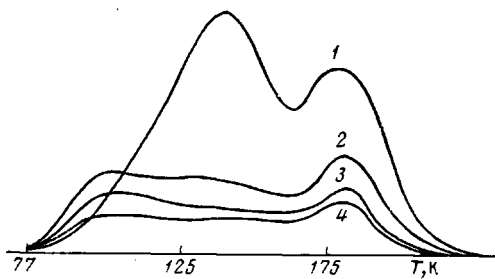


Рис. 4

Рис. 3. Теоретическое распределение количества структурных ловушек от их глубины, согласно формуле (1), ниже температуры β -перехода T_β (I) и выше T_β (II). 1-3 — кривые РТЛ при дозах облучения $D_1 < D_2 < D_3$, построенные на основании формулы (7)

Рис. 4. Кривые РТЛ полимера, γ -облученного дозой 10 кГр при 77 К и давлениях 10^{-4} (1); 0,5 (2); 1,0 (3) и 2,0 ГПа (4)

77—160 К электроны высвобождаются из ловушек без изменения конфигурации последних за счет роста частоты и амплитуды гуковских колебаний макромолекул (характерных для γ -релаксации), изменяющих частоту колебаний электрона в потенциальной яме ловушки. Это есть механизм термического выброса электрона, происходящий без разрушения ловушки; выброс электрона может быть также результатом туннелирования или неравновесного возбуждения, создаваемого ионизирующим излучением — надтепловыми электронами, экситонами или фотонами.

Начиная со 160 К, кроме гуковских колебаний в движении макромолекул появляются деформации, связанные с перестройкой структуры цепи. Энергия части ловушек будет изменяться за времена, характерные для процесса релаксации. Незатронутыми останутся те ловушки, которые меняют свою конфигурацию при более крупномасштабных движениях. На распределении ловушек это проявится через снижение концентрации всех ловушек данной энергии (рис. 3, кривая II).

Влияние дозы облучения на форму кривых РТЛ и концентрацию захваченных зарядов становится понятным на основании следующей модели. В процессе облучения с мощностью дозы D происходит ионизация полимера, при которой с некоторым выходом G_e образуются квазисвободные электроны. Для ПТФЭ при 77 К радиус Онзагера $r_e \approx 100$ нм, следовательно, при концентрациях стабилизированных зарядов $\geq 1/\pi r_e^3 \approx 10^{14}$ г $^{-1}$ электроны обязательно находятся в поле действия положительных ионов и говорить о существовании свободных электронов неправомерно. Квазисвободными можно считать электроны, ушедшие от «материнского» иона на расстояние, превышающее среднее расстояние между положительными ионами, и обладающие такой кинетической энергией, при которой время локализации электрона на ловушке сравнимо с временем релаксации ориентационной поляризации электронов структуры полимера.

При температуре облучения $T_0 = 77$ К именно квазисвободные электроны вносят основной вклад в радиационную проводимость ПТФЭ, которая быстро достигает квазистационарного значения $\sigma_r \sim N_e = A(G_e D)^\Delta$ [6],

где A — константа, $\Delta = \frac{T_1}{T_1 + T_0} \approx 1$, так как T_1 для ПТФЭ составляет

около 1000 К [7, с. 140]. Константа захвата электронов ловушками k_1 пропорциональна геометрическому радиусу сферы захвата r_1 ; при допущении параболической зависимости глубины ловушки E от r_1 $k_1 = k_1' \sqrt{E}$. Кинетика заполнения ловушек с энергией E имеет вид

$$\frac{dN_E}{dt} = k_1' \sqrt{E} (N_E^0 - N_E) N_e - k_2' \exp\left(-\frac{E}{kT_0}\right) N_E \quad (2)$$

Здесь k_2' — константа термического выброса электронов из ловушек, пропорциональная частоте колебаний ν элементов структуры, участвующих в процессе γ -релаксации

$$k_2' \sim \nu = \nu_1^0 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right), \quad (3)$$

где ν_1^0 , E_1 — характерная частота и энергия активации.

Решение уравнения (2) дает выражение

$$N_E = N_E^0 \frac{\varphi(E)}{\psi(E)} \{1 - \exp[-\psi(E)t]\}, \quad (4)$$

где $\varphi(E) = k_1' A (G_e D)^{\Delta} \sqrt{E}$, $\psi(E) = \varphi(E) + k_2' \exp\left(-\frac{E}{kT_0}\right)$.

Распределения электронов по ловушкам для разных доз, рассчитанные по уравнению (4) при условии $\frac{d\varphi}{dE} > 0$, показаны на рис. 3 штриховой линией. Суммарная концентрация стабилизированных зарядов, равная площадям под соответствующими кривыми, выражается

$$R_{\bar{z}} = 2 \int_{kT_0}^{\infty} N_E dE \quad (5)$$

Коэффициент 2 учитывает заряды обеих полярностей.

Интенсивность термолюминесценции I в момент времени t равна произведению скорости рекомбинации ионов при данной температуре T и постоянной люминесценции η (т. е. вероятности испускания фотона в результате акта рекомбинации)

$$I = -\eta \left(\frac{dR_{\bar{z}}}{dt} \right)_T \quad (6)$$

Для описания формы кривой РТЛ до 160 К в условиях повышения температуры с постоянной скоростью $T = ct$ допустим, что при достижении температуры T высвобождаются все ловушки с энергией $E \leq (T/500)$ эВ $\approx 23 kT$ (приближение Урбаха)

$$I = \eta c \left| \frac{dR_{\bar{z}}}{dT} \right| \approx \eta c \cdot 23k \left| \frac{dR_{\bar{z}}}{dE} \right| \approx 46\eta c k N_E \quad (7)$$

Видно, что до температуры структурного перехода кривая РТЛ будет иметь тот же характер, что и распределение захваченных электронов по ловушкам различной энергии. В результате β -перехода при 160 К распределение изменяется, что приводит к проявлению максимума люминесценции (рис. 3, штрихпунктирные кривые 1—3). Совпадение хода экспериментальных и теоретических кривых на рис. 1, 3 подтверждает правильность такого кинетического подхода к описанию формы кривых РТЛ и показывает, что низкотемпературный максимум обусловлен термическим выбросом электронов в результате тепловых колебаний макромолекул в стеклообразной матрице ПТФЭ. Вероятно, именно такова природа низкотемпературного максимума в ПЭ, исчезающего в процессе хранения образцов при 77 К и названного «ложным» в работе [8].

Увеличение давления вызывает аналогичные изменения молекулярной подвижности в полимере, что наблюдается и при понижении температуры. Это происходит вследствие возрастания межмолекулярного взаимодействия и уменьшения свободного объема, который для каждого релаксационного процесса имеет величину V_i^* , где i — символ α -, β -, γ -переходов. Если пренебречь влиянием давления на энергию активации, время релаксации возрастает только за счет энтропии активации при заданной температуре,

и соотношение (3) для частоты будет иметь вид

$$v_i = v_i^0 \exp\left(-\frac{E_i + pV_i^*}{kT}\right) \quad (3a)$$

Для рассматриваемого типа движения это равносильно уменьшению температуры до некоторой эффективной

$$T_i^* = T \frac{E_i}{E_i + pV_i^*} \quad (8)$$

В работе [3] было показано, что при высоком давлении свободные радикалы образуются в «клетке» с молекулой кислорода, и при температуре 273 К их окисление лимитируется только подвижностью небольшого сегмента макромолекул, т. е. осуществлением β -релаксации. Так как при $p > 1,2$ ГПа и при 273 К кислород не вступает в реакцию окисления радикалов, его можно считать давлением β -перехода полимера. Подставляя в формулу (8) обычные для ПТФЭ значения $E_\beta = 33-40$ кДж/моль, находим активационный объем $V_\beta^* \sim 15$ см³/моль = 0,025 нм³ и коэффициент снижения температуры β -перехода $(dT/dp)_\beta = -0,1$ град/МПа.

Следует сказать, что α -переход происходит при меньшем давлении, так как активационный объем процесса стеклования значительно больше, для полимеров величина $(dT/dp)_\alpha = -(0,15-0,5)$ град/МПа. Это означает, что при $p > 1,2$ ГПа и 273 К имеются структурно-кинетические условия для существования ловушек электронов. Однако после γ -облучения такие образцы не дают сигнала РТЛ, а в спектре ЭПР отсутствуют линии, характерные для заряженных частиц. Следовательно, идет рекомбинация зарядов либо путем термического выброса электронов, либо за счет миграции катион-радикала к месту стабилизации электрона. Если рекомбинация происходит по первому механизму, можно оценить глубину структурных ловушек. Согласно формуле Урбаха, она оказывается меньше $(T/500)$ эВ = 0,55 эВ. По данным работы [9] для предельных углеводородов процесс миграции катион-радикала обладает невысокой энергией активации $\approx 0,06$ эВ, поэтому отсутствие стабилизированных зарядов вряд ли можно объяснить ускорением их рекомбинации по такому механизму.

Облучение ПТФЭ в условиях всестороннего сжатия при 77 К приводит к изменению формы низкотемпературной части кривой РТЛ и уменьшению концентрации стабилизированных зарядов (рис. 4, 5). В соответствии с рассматриваемой моделью при высоком давлении уменьшается константа термического выброса электронов k_2' (формулы (3) и (3a)), повышая степень заполнения мелких ловушек. Положение β -максимума при этом не изменяется, следовательно, при разогреве до 160 К полностью происходит релаксация объема полимера. Действие давления приводит к уменьшению объема дефектов структуры. В связи с этим распределение ловушек по энергиям при давлении p можно представить в виде

$$N_E^0(p) = N_1 \exp\left(-\frac{E + pV_d^*}{kT_1}\right) = N_E^0 \exp\left(-\frac{pV_d^*}{kT_1}\right), \quad (1a)$$

где V_d^* — некоторый эффективный объем структурных дефектов. Выражения для предельной концентрации заряженных частиц и их радиационно-химического выхода от давления на основании формул (1), (3) — (5) примут вид

$$R_{\bar{e}}^{\text{пред}}(p) = 2 \int_{kT_0}^{\infty} \frac{\Phi(E)}{\Psi(E, p)} N_E^0(p) dE \quad (9)$$

$$G_{\bar{e}}(p) = \left(\frac{dR_{\bar{e}}}{dD}\right)_{D \rightarrow 0} = \frac{1}{D} \left(\frac{dR_{\bar{e}}}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = G_{\bar{e}}(0) \exp\left(-\frac{pV_d^*}{kT_1}\right) \quad (10)$$

На рис. 6 приведены экспериментальные зависимости величин $R_{\bar{e}}^{\text{пред}}$ и $G_{\bar{e}}$ от давления. При малых давлениях наблюдается слабая зависимость предельной концентрации заряженных частиц от давления, так как умень-

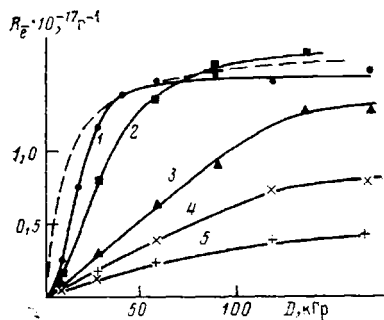


Рис. 5

Рис. 5. Концентрация заряженных частиц в ПТФЭ в зависимости от дозы γ -облучения при 77 К под давлением 10^{-4} (1); 0,25 (2); 0,5 (3); 1,0 (4) и 2,0 ГПа (5). Теоретическая зависимость при атмосферном давлении, показанная штрихами, построена на основании формулы (5)

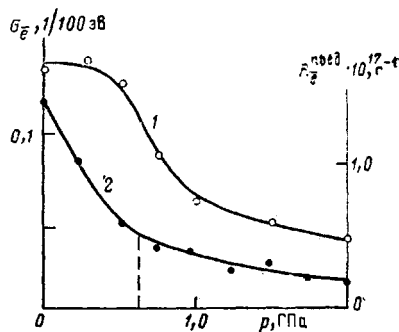


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость предельной концентрации заряженных частиц в ПТФЭ (1) и их радиационно-химического выхода (2) от давления при γ -облучении; 77 К

шение величины $N_E^0(p)$ в уравнении (9) компенсируется значением $\psi(E, p)$, снижающимся за счет константы k_2' . При более высоких давлениях вклад величины $N_E^0(p)$, видимо, становится определяющим, что выражается в уменьшении значения $R_E^{прод}$. Выход стабилизированных зарядов также снижается с ростом давления, причем зависимость $G_2(p)$ имеет излом при $p=0,6-0,7$ ГПа. Это, вероятно, связано с фазовым переходом в ПТФЭ при 0,7 ГПа [10], при котором спиральная конформация цепи полимера переходит в более плотную конформацию зигзага. Оценка на основании уравнения (1) величины $V_{д1}^*$ дает $V_{д1}^* \approx 0,02$ нм³ при $p < 0,7$ ГПа и $V_{д2}^* \approx 0,005$ нм³ при $p > 0,7$ ГПа. Полученные значения близки к величине активационного объема γ -релаксации, подтверждая обусловленность природы ловушек электронов молекулярно-кинетическим характером структуры полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радиационная химия макромолекул/Под ред. Доула Н. М., 1978. С. 176.
2. Тютнев А. П., Ванников А. В., Мингалев Г. С., Саенко В. С. Электрические явления при облучении полимеров. М., 1985. 176 с.
3. Астахов Е. Ю., Клишипонг Э. Р., Милинчук В. К. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 702.
4. Rose A. // RCA Rev. 1951. V. 12. № 3. P. 362.
5. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М., 1977. С. 180.
6. Yahagi K., Danpo A. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 4. P. 804.
7. Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнев А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М., 1982. 272 с.
8. Никольский В. Г., Сапожников Д. Н., Точин В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 1. С. 19.
9. Франкевич Е. Д. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 7. С. 1161.
10. Айбиндер С. Б., Тюнина Э. Л., Цируле К. И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М., 1981. С. 232.

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

Поступила в редакцию
9.VII.1987