

УДК 541(64+15):539.26

**РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ**

Матвеев В. К., Миличук В. К.

Изучены обратимые изменения диэлектрических свойств ПТФЭ при 170–530 К как после, так и непосредственно в поле электронного излучения. Выявлены продукты радиолиза при различных температурах, ответственные за увеличение диэлектрических потерь. За обратимые изменения диэлектрических свойств ПТФЭ ответственны не только различные продукты радиолиза (захваченные заряды, пероксидные макрорадикалы), но и дефекты физической структуры.

Известно, что тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и диэлектрическая проницаемость ϵ' ПТФЭ как в процессе, так и после облучения ионизирующим излучением резко возрастают [1–5]. Предполагается, что за эти изменения ответственны образующиеся при радиолизе пероксидные макрорадикалы. Облучение проводили, как правило, при комнатной температуре, а измерения диэлектрических характеристик — при этой же температуре и выше.

Для получения дополнительных данных о закономерностях протекания радиационно-химического процесса, установления природы продуктов радиолиза, обусловливающих изменения диэлектрических характеристик, представляется целесообразным расширить температурный диапазон исследований в область низких температур с варьированием условий проведения облучения, нагревания и контакта с кислородом.

В настоящей работе приведены данные об изменениях $\tan \delta$ и ϵ' как непосредственно в поле электронного излучения, так и после облучения в широком интервале температур 170–420 К.

Измерения выполнены при облучении в вакууме ($1,3 \cdot 10^{-4}$ Па) электронами с энергией 9 МэВ при мощности дозы 50 Гр/с. Исследовали пленку толщиной 100 мкм со степенью кристалличности ~70%. Электроды на образец наносили распылением серебра в вакууме. Диэлектрические характеристики в процессе облучения измеряли при помощи усовершенствованного прибора, работающего по принципу неуравновешенного моста [6], после облучения — на приборе типа МЛЕ-1. Погрешность измерений $\tan \delta$ составляла 15%, ϵ' менее 5%.

На рис. 1 представлены зависимости $\tan \delta$ от времени облучения (кривая 1) после прекращения облучения (кривая 2) при 173 К. Видно, что $\tan \delta$ за 1,5 мин достигает максимального значения, далее уменьшается и после прекращения облучения резко (за несколько секунд) спадает и не изменяется в течение длительного времени.

Такой же образец из той же пленки после вакуумирования подвергали облучению при той же мощности дозы при 300 К (рис. 2). Видно, что $\tan \delta$ сначала резко возрастает, затем достигает максимального значения и далее уменьшается (кривая 1). После прекращения облучения $\tan \delta$ продолжает уменьшаться (кривая 2). При почти полном возврате $\tan \delta$ к исходному значению в ячейку напускали воздух, после чего наблюдали возрастание $\tan \delta$, величина которого достигала максимума через 10 мин, а затем снижалась до некоторого постоянного значения (кривая 3).

Спустя сутки после хранения на воздухе при комнатной температуре на этом же образце измерена температурная зависимость $\tan \delta$ в диапазоне частот 200–15000 Гц (рис. 3). Видно, что $\tan \delta$ при 360 К имеет максимум, причем его абсолютная величина тем больше, чем ниже

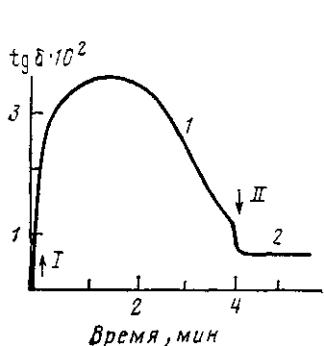


Рис. 1

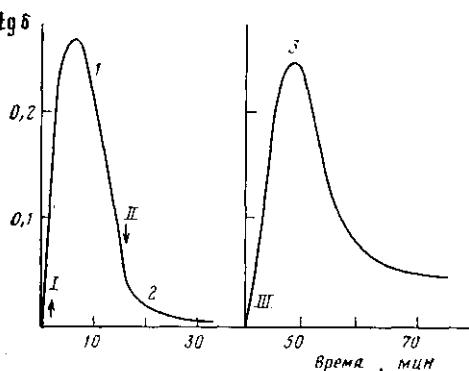


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg \delta$ ПТФЭ от времени облучения (1) и после прекращения облучения (2). Мощность дозы 50 Гр/с. Доза 4 кГр. Температура облучения 173 К. I и II — начало и прекращение облучения

Рис. 2. Зависимости $\tg \delta$ ПТФЭ от времени облучения (1), времени после прекращения облучения (2) и времени после напуска кислорода атмосферы (3). Мощность дозы 50 Гр/с. I — начало, II — прекращение облучения, III — напуск кислорода атмосферы. Температура 300 К. Доза 26 кГр

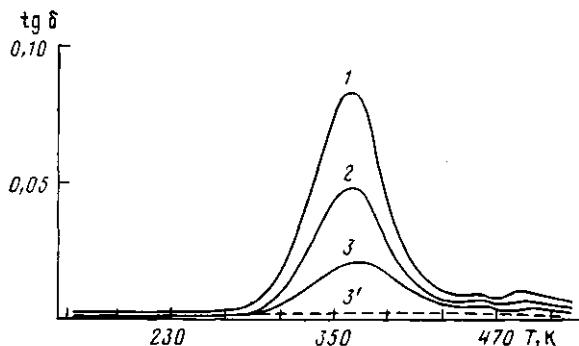


Рис. 3. Зависимость $\tg \delta$ от температуры для облученного ПТФЭ при частоте: 200 (1), 500 (2), 1500 Гц до (3) и после отжига при 530 К (3')

частота электрического поля. Кроме того, при более высоких температурах имеются еще по крайней мере два слабо выраженных максимума. Во всех экспериментах проводили измерения диэлектрической проницаемости. Ее изменения следовали за изменениями $\tg \delta$, т. е. возрастание было тем больше, чем ниже частота электрического поля. Максимальное увеличение на 150% зафиксировано на частоте 170 Гц и на 43% на частоте 10³ Гц при измерении обратимых изменений при 300 К.

Увеличение диэлектрических потерь в ПТФЭ после облучения при комнатной температуре (рис. 3) обусловлено образованием пероксидных макрорадикалов двух типов — концевых и срединных [3—5]. Об этом свидетельствуют следующие экспериментальные факты: увеличение $\tg \delta$ с поглощенной дозой сопровождается симбатным ростом концентрации пероксидных макрорадикалов, измеренной методом ЭПР; после облучения УФ-светом в полимере исчезают пероксидные макрорадикалы [7] и почти полностью возвращаются к исходной величине $\tg \delta$; исчезновение пероксидных макрорадикалов после отжига при 520 К приводит к почти полному восстановлению исходной величины $\tg \delta$ (рис. 3, кривая 3'). Таким образом, ответственны за диэлектрические потери у облученного в таких условиях ПТФЭ термически стабильные пероксидные макрорадикалы. Следует, однако, отметить, что их вклад в диэлектрические потери в температурном диапазоне 175—300 К при частотах 200, 500, 1500 Гц ничтожно мал (десятые процентов) (рис. 3), что обусловлено заторможенностью их движения в этой области температур. Поэтому можно сделать вывод о том, что за увеличение диэлектрических

потерь в процессе облучения при 173 (рис. 1) и 300 К (рис. 2) ответственны другие продукты радиолиза.

Из сравнения зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ от продолжительности облучения при 173 (рис. 1) и 300 К (рис. 2) видно, что максимальное значение $\operatorname{tg} \delta$ достигается при поглощенной дозе 4 кГр при 173 К против 26 кГр при 300 К. Восстановление $\operatorname{tg} \delta$ при 173 К происходит за секунды, при 300 К за 10–20 мин. Такие существенные различия кинетики нарастания $\operatorname{tg} \delta$ при облучении полимера и его возвращения к исходной величине после прекращения облучения дают основание для предположения о различии в природе продуктов радиолиза, ответственных за увеличение $\operatorname{tg} \delta$ при низкой и комнатной температурах.

Увеличение $\operatorname{tg} \delta$ при низкой температуре может быть обусловлено захваченными полимерной цепью зарядами. Диэлектрические потери (поляризационный ток) такого характера обнаружены в предельных углеводородах, облученных при низких температурах [8]. Показано [8], что предпочтительным механизмом возникновения поляризационного тока является релаксационная поляризация с активированным перемещением зарядов в ограниченных областях. В пользу этого механизма свидетельствует одинаковый характер зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и накопления зарядов от поглощенной дозы. Ответственными за обратимые изменения диэлектрических потерь при низких температурах могут выступать также низкомолекулярные заряженные примеси или низкомолекулярные сильно полярные свободные радикалы, которые должны обладать высокой подвижностью и поляризуемостью. Недавно в ПТФЭ, подвергнутом радиолизу при 77 К методом ЭПР, обнаружены низкомолекулярные фторпероксидные радикалы FO_2^{\cdot} , которые образуются в результате реакции атомарного фтора, возникающего при распаде связей C–F, с растворенным в полимере кислородом [9]. Радикалы FO_2^{\cdot} исчезают при нагревании до 150–200 К. В нашем эксперименте при 173 К кинетика изменения $\operatorname{tg} \delta$ от времени облучения при заданной мощности дозы может определяться соотношением констант процесса образования и гибели радикалов FO_2^{\cdot} . При этом обратимые изменения $\operatorname{tg} \delta$ связаны с ориентационной поляризацией этих радикалов.

Предполагаем, что продуктами радиолиза, ответственными за диэлектрические потери при 300 К (рис. 2), являются термически нестойкие пероксидные макрорадикалы, процесс образования и гибели которых можно представить следующим образом. В начальный момент облучения происходит преимущественное образование пероксидных макрорадикалов в результате окисления фторалкильных радикалов растворенным кислородом ($\operatorname{tg} \delta$ увеличивается и достигает максимального значения). При дальнейшем облучении после существенного исчерпания растворенного кислорода превалирует процесс разрушения пероксидных макрорадикалов, по-видимому, в результате их взаимодействия с продуктами радиолиза ($\operatorname{tg} \delta$ уменьшается) (рис. 2, кривая 1). После прекращения облучения образование пероксидных радикалов практически прекращается, и скорость восстановления $\operatorname{tg} \delta$ возрастает (кривая 2). При внешнем доступе кислорода картина повторяется (кривая 3). В этом случае увеличение $\operatorname{tg} \delta$ обусловлено пероксидными макрорадикалами, образующимися при окислении оставшихся в полимере фторалкильных радикалов. По мере существенного исчерпания последних происходит уменьшение $\operatorname{tg} \delta$, обусловленное превалирующей термической гибеллю пероксидных макрорадикалов, происходящей, по-видимому, как и в случае облучения, за счет их взаимодействия с продуктами радиолиза. В пользу этого предположения свидетельствует отсутствие спада $\operatorname{tg} \delta$ при более длительной откачке перед напуском кислорода в измерительную ячейку, т. е. при более эффективном удалении из образца продуктов радиолиза (рис. 4, кривая 5).

Из рис. 4 видно, что после длительного облучения в вакууме (кривая 1) дальнейшее изменение $\operatorname{tg} \delta$ по характеру и особенно по абсолютной величине при последующих возобновлениях и прекращениях облучения (кривые 2–9) резко отличается от первоначального изменения.

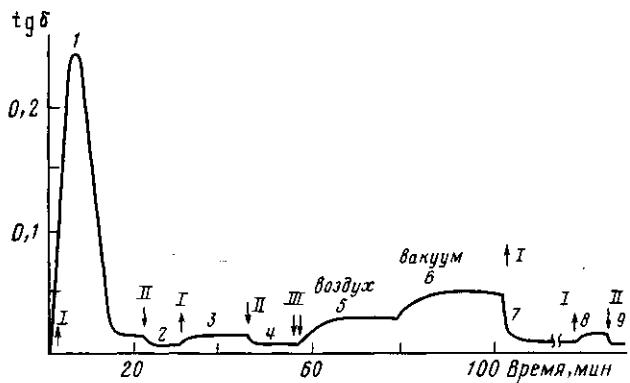


Рис. 4. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ ПТФЭ от времени облучения при 300 К. Обозначения те же, что и на рис. 2

Эти отличия заключаются в следующем: при последующих включениях без доступа кислорода $\operatorname{tg} \delta$ почти не увеличивается (кривая 3), при напуске кислорода происходит медленное увеличение $\operatorname{tg} \delta$ с достижением предела (кривая 5) (максимум четко не проявляется), при последующей откачке $\operatorname{tg} \delta$ продолжает нарастать (кривая 6) и, что самое главное, при возобновлении облучения (кривая 7) $\operatorname{tg} \delta$ резко уменьшается до значений, полученных при повторном облучении в вакууме (кривые 3, 4). При дальнейших возобновлениях и прекращениях облучения в отсутствие кислорода $\operatorname{tg} \delta$ изменяется незначительно (кривая 8, 9).

Вся совокупность экспериментальных результатов (рис. 2, 4) показывает, что непременное условие проявления обратимых радиационных изменений $\operatorname{tg} \delta$ при 300 К — не только наличие в ПТФЭ кислорода, но и каких-то дефектов структуры с определенной подвижностью ее элементов, в которых образуются пероксидные макрорадикалы. Из последнего опыта (рис. 4) можно сделать вывод о том, что дефекты, ответственные за обратимые изменения $\operatorname{tg} \delta$, в процессе длительного облучения в вакууме претерпевают существенные изменения или исчезают, что ведет к резкому уменьшению обратимых изменений $\operatorname{tg} \delta$ при дальнейшем облучении.

Показано, что при увеличении длительности первоначального облучения, при последующих облучениях $\operatorname{tg} \delta$ увеличивается все меньше и меньше, в том числе и при напуске атмосферного кислорода. Это свидетельствует об уменьшении концентрации дефектов или их более глубоком преобразовании с увеличением поглощенной дозы предварительного облучения. Исходя из того, что ПТФЭ после предварительного облучения ведет себя с точки зрения обратимых изменений, как и все другие полимеры, где отсутствует паракристаллическая фаза, можно предположить, что именно с этой фазой связаны обратимые изменения $\operatorname{tg} \delta$, измеряемые при 300 К и ниже. Это предположение подтверждено непосредственно на ПТФЭ с измененной физической структурой, полученной различными методами перекристаллизации ПТФЭ, где паракристаллическая фаза претерпевала существенные изменения или вовсе отсутствовала.

В заключение остановимся на двух интересных моментах последнего опыта (рис. 4). В процессе откачки (рис. 4, кривая 6) $\operatorname{tg} \delta$ продолжает увеличиваться, а при возобновлении облучения уменьшается (кривая 7). Такое изменение само по себе необычно и ранее не отмечалось. Увеличение $\operatorname{tg} \delta$ при откачке можно объяснить следующим образом. Около пероксидного макрорадикала в дефекте сосредотачивается растворенный кислород и экранирует пероксидный макрорадикал, изменяя его взаимодействие с окружением (изменяется g -фактор). Удаление кислорода увеличивает эффективный дипольный момент ($\mu_s^2 = g\mu_0^2$, где μ_0 — истинный дипольный момент пероксидного макрорадикала), и $\operatorname{tg} \delta$ увеличивается. Уменьшение же $\operatorname{tg} \delta$ при возобновлении облучения (кривая 7) может быть объяснено ранее указанной схемой образования — гибели пероксид-

ных макрорадикалов. Действительно, фторалкильных макрорадикалов при предварительном длительном облучении в вакууме в оставшихся дефектах имеется в избытке ($D \approx 300$ кГр). При напуске воздуха они превратятся в пероксидные макрорадикалы с различной термической стабильностью. Поэтому при дальнейшем возобновлении облучения в оставшихся дефектах, ответственных за обратимые изменения диэлектрических характеристик, будет протекать в основном реакция разрушения пероксидных макрорадикалов, приводящая к уменьшению $\tg \delta$.

Резкий спад $\tg \delta$ при возобновлении облучения при малой концентрации дефектов дает основание предполагать, что энергия излучения концентрируется в большей степени в дефектных местах структуры.

Таким образом, за обратимые радиационные изменения диэлектрических характеристик ответственны не только различные продукты радиолиза, но и определенные дефекты физической структуры, в которых различные продукты радиолиза имеют каждый свою подвижность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Miles Y. K., Hewell D. M. // J. Appl. Sci. 1965. V. 9. P. 483.
2. Harrison S. E., Zimkowiak E. A. // II Symp. Proteet. Radia Space. Cattlinburg; Washington, 1965. P. 131.
3. Матвеев В. К., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 1. С. 31.
4. Матвеев В. К., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л. // Пласт. массы. 1971. № 7. С. 34.
5. Матвеев В. К., Сурнин В. А., Вайсберг С. Э. // Химия высоких энергий. 1977. Т. 11. № 6. С. 429.
6. Ворожцов Б. И. // Приборы и техника эксперимента. 1959. № 4. С. 112.
7. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Шежецкий С. Я. // Микрорадикалы. М., 1980. С. 263.
8. Франкевич Е. Л., Яковлев Б. С. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 5. С. 1106.
9. Астахов Е. Ю., Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 702.

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

Поступила в редакцию
16.XII.1987

RADIATION-INDUCED CHANGES OF DIELECTRIC LOSS IN POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Matveev V. K., Milinchuk V. K.

Summary

The reversible changes of dielectric properties of PTFE in the 170-530 K range have been studied both after and immediately in the field of electronic radiation. For various temperatures the radiolysis products being responsible for increase of dielectric loss were determined. Not only such products (trapped charges, peroxide macroradicals), but also the physical structure defects were shown to be responsible for reversible changes of dielectric properties of PTFE.