

© 1991 г. В. К. Матвеев, Н. А. Смирнова, Л. Г. Кочкина,
Н. Н. Логинова, В. К. Миличук

РАДИАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВО ФТОРКИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ

Исследованы обратимые и необратимые радиационные изменения диэлектрических свойств фторкислородсодержащих полимеров. Тангенс угла диэлектрических потерь у облученных полимеров, за исключением сополимера тетрафторэтилена с перфторметилвиниловым эфиrom изменяется незначительно. Предполагается, что обратимые радиационные изменения обусловлены захваченными зарядами и зависят как от физической, так и от химической структуры полимера.

Настоящая работа посвящена исследованию диэлектрических свойств фторкислородсодержащих полимеров как после, так и в процессе воздействия на них ионизирующего излучения.

Объекты исследования ТФЭ – МЭ и ТФЭ – ППЭ – сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) с перфторметилвиниловым эфиrom (МЭ, 20–24 мол.%) и с перфторпропилвиниловым эфиrom (ППЭ, 2–3 мол.%), а также термополимер ТФЭ с гексафтпропиленом (ГФП) и МЭ – ТФЭ – ГФП – МЭ (8–12 мол.% ГФП, 12–20 мол.% МЭ) и ТФЭ – ГФП – МЭ-Б (5–9 мол.% ГФП, 11–15 мол.% МЭ) [1–3].

Предварительное облучение образцов проводили на воздухе при 293 К на γ -источнике ^{60}Co с энергией 1,25 МэВ. Для измерений в процессе облучения в вакууме ($\sim 10^{-3}$ Па) использовали электронный ускоритель ЭЛУ-8-1 с энергией ~ 9 МэВ. Тангенс угла диэлектрических потерь $\tg \delta$ и диэлектрическую проницаемость ϵ' как исходных, так и облученных полимеров измеряли в интервале 185–470 К в диапазоне частот 0,2–15 кГц. Погрешность измерения $\tg \delta$ 15%, ϵ' 5%.

Температурные зависимости $\tg \delta$ исходных полимеров характеризуются невысоким уровнем диэлектрических потерь ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$) и двумя областями диэлектрической релаксации (рис. 1). Первая из них, в интервале 195–250 К, с широким спектром времен релаксации диполей и небольшим значением $\tg \delta_{\max}$ может быть отнесена к дипольно-групповому процессу, обусловленному локальным тепловым движением кислородсодержащих групп. Вторая, в интервале 333–413 К, не имеет четко выраженных релаксационных свойств. Значения ϵ' плавно поникаются с ростом температуры.

У облученных на воздухе дозой 0,1 МГр термополимеров ТФЭ – ГФП – МЭ и ТФЭ – ГФП – МЭ-Б в отличие от ПТФЭ [4] диэлектрические свойства изменяются незначительно: наблюдается небольшое увеличение $\tg \delta$ при 195–250 К, и вырождение второй области релаксации (рис. 1). Существенно изменяется как фон потерь, так и характер температурной зависимости у облученного сополимера ТФЭ – МЭ. В интервале 213–253 К проявляется релаксационный максимум $\tg \delta$, а при более высоких температурах два максимума, не изменяющих своего положения при увеличении частоты электрического поля (рис. 1). Природа наблюдаемых максимумов пока не выяснена. Возможно, их проявление обусловлено образованием пероксидных радикалов, термическая стабильность которых выше, чем у таких же радикалов в терполимерах ТФЭ – ГФП – МЭ и ТФЭ – ГФП – МЭ-Б.

Обратимые радиационные изменения $\tg \delta$ исследуемых полимеров, существующие только в момент воздействия ионизирующего излучения и исчезающие спустя некоторое время после его прекращения, представлены на рис. 2. Зависимости $\tg \delta$ от времени облучения характеризуются быстрым нарастанием $\tg \delta$ с последующим незначительным уменьшением

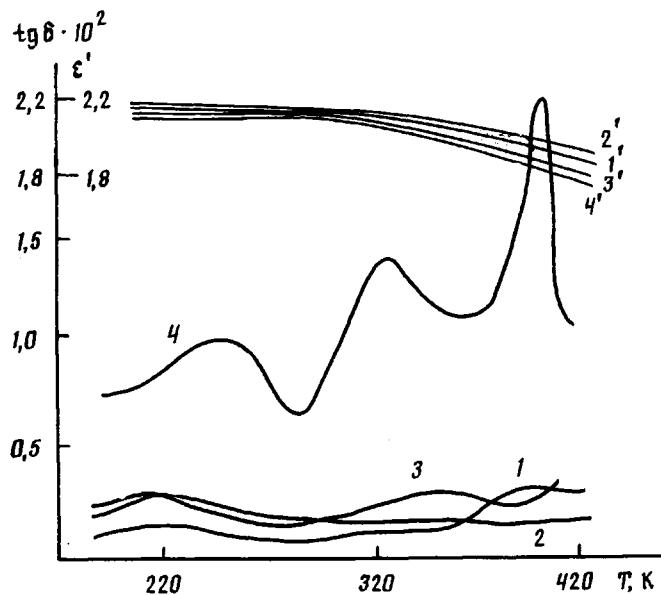


Рис. 1. Зависимость $\text{tg } \delta$ (1–4) и ϵ' (1'–4') от температуры на частоте 1,5 кГц для исходных (1, 1', 3, 3') и облученных (2, 2', 4, 4') на воздухе дозой 0,1 МГр для терполимера ТФЭ – ГПФ – МЭ (1, 1', 2, 2') и сополимера ТФЭ – МЭ (3, 3', 4, 4')

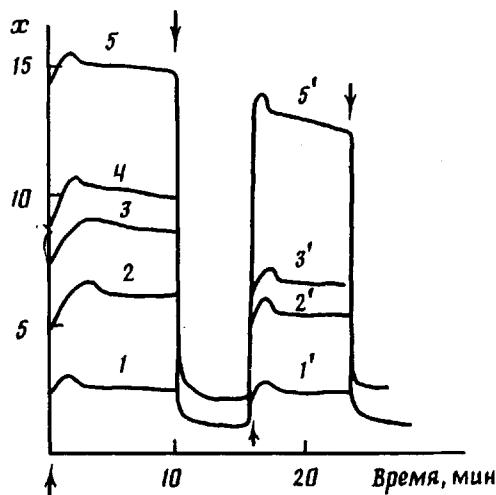


Рис. 2. Зависимость относительного изменения $\text{tg } \delta$ на частоте 1 кГц от времени облучения при 293 К для ТФЭ – ПЭ (1, 1'), ТФЭ – МЭ (2, 2'), ТФЭ – ГПФ – МЭ (3, 3'), ТФЭ – ГПФ – МЭ-Б (4) и при 213 К для ТФЭ – ГПФ – МЭ-Б (5, 5'). Стрелка вверх – источник включен, вниз – источник выключен

и запределиванием, а также мгновенным его спадом после прекращения облучения. Подобие характера относительного изменения $\text{tg } \delta$ в процессе облучения свидетельствует об одинаковом механизме процессов, происходящих в этих полимерах.

Различие в характере нарастания и спада $\text{tg } \delta$, а также в его меньшем увеличении по сравнению с ПТФЭ [4] служит основанием для предположения о существовании иной причины и другого дополнительного механизма обратимых изменений $\text{tg } \delta$ во фторкислородсодержащих полимерах. В ПТФЭ превалирующим механизмом является дипольная поляризация [4]. В качестве диполей выступают термически нестабильные пе-

роксидные радикалы, образующиеся в дефектах паракристаллической фазы. При введении в ПТФЭ звеньев с боковыми заместителями, содержащими кислород, или звеньев ГФП, а также при предварительном облучении ПТФЭ в вакууме [4], по-видимому, исчезают дефекты или изменяется их структура. В этом случае обратимое изменение $\tan \delta$ может обуславливаться преобладающим влиянием других продуктов радиолиза, например захваченных зарядов. Механизм будет зависеть от типа и структуры зарядов (электронов, ионов, свободных зарядов, связанных пар) и характера их подвижности. Поскольку реактивная составляющая (диэлектрическая проницаемость) практически не изменяется ($\sim 1,5\%$), увеличение диэлектрических потерь, по-видимому, вызывается в основном радиационной проводимостью.

В пользу преобладающего влияния зарядового механизма на обратимые изменения $\tan \delta$ у исследованных полимеров могут служить следующие аргументы: характер изменения $\tan \delta$ от времени облучения аналогичен характеру накопления захваченных зарядов для полимеров и увеличение обратимого изменения $\tan \delta$ при понижении температуры облучения (рис. 2, кривая 5). Однако эти аргументы, а также отсутствие существенного понижения $\tan \delta$ при повторном облучении (рис. 2, кривые 1'-3') и его увеличения при выпуске атмосферного кислорода в измерительную ячейку после предварительного облучения в вакууме, как в ПТФЭ [4], свидетельствуют не в пользу предположения о том, что за обратимые изменения $\tan \delta$ ответственны пероксидные радикалы и другие полярные продукты радиолиза, образование которых зависит от растворенного в полимере кислорода и требует длительного времени для установления стационарного равновесия.

Относительное изменение $\tan \delta$ для исследованных фторкислородсодержащих полимеров неодинаково (рис. 2). Сополимер ТФЭ – ППЭ, содержащий минимальное количество ППЭ, т. е. наименее всего отличающийся от ПТФЭ по химическому составу, характеризуется наименьшим изменением $\tan \delta$. Увеличение содержания кислородсодержащих звеньев в ТФЭ – МЭ сопровождается более интенсивным изменением $\tan \delta$ (рис. 2, кривые 1 и 2). При близком химическом составе терполимеров ТФЭ – ГФП – МЭ и ТФЭ – ГФП – МЭ-Б наблюдаемое отличие относительного изменения $\tan \delta$ связано, вероятнее всего, с различием в степени кристалличности образцов, полученных различными способами [3]. При этом может иметь место изменение микроблочности полимерной цепи.

Таким образом, обратимые изменения $\tan \delta$ фторкислородсодержащих полимеров связаны, по-видимому, с различиями как их физической, так и химической структуры. По радиационной стойкости исследованные полимеры можно расположить в следующий ряд: ТФЭ – ППЭ > ТФЭ – МЭ > ТФЭ – ГФП – МЭ > ТФЭ – ГФП – МЭ-Б > ПТФЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 3159609 США. 1964.
2. Пат. 3528954 США. 1970.
3. Пат. 3642742 США. 1972.
4. Матвеев В. К., Милинчук В. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1221.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
24.09.90