

© 1991 г. В. П. Сичкарь, Е. Н. Табалин

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА

Исследовали влияние среды, температуры, дозы и мощности дозы предварительного γ -облучения ^{60}Co на структуру и электропроводность ПЭНП. Радиационная и пострадиационная электропроводности в исследованном материале носят в основном обратимый характер, т. е. уменьшаются (вплоть до исходного значения) с течением времени после прекращения облучения и в результате отжига при повышенных температурах. Отмечено существенное влияние среды, температуры, дозы и мощности дозы γ -облучения на радиационную и пострадиационную электропроводности. Наблюдающиеся в результате облучения изменения электропроводности исходного необлученного ПЭНП в основном обусловлены генерированными излучением зарядами (электронами, дырками), захваченными на ловушки различной глубины и природы. В ПЭНП, предварительно облученном на воздухе дозами $\approx 0,01$ МГр, такими ловушками, по-видимому, являются генерированные излучением структурные дефекты, возникающие в процессе окислительной деструкции ПЭНП под облучением в месте разрывов макромолекул и содержащие концевые полярные кислородсодержащие группы типа $-\text{C}-\text{H}$, $-\text{C}-\text{O}$.



Известно [1], что при воздействии ионизирующего излучения в полимерных материалах появляются долгоживущие и короткоживущие, нейтральные и заряженные продукты радиолиза, инициирующие радиационно-химические превращения, в результате чего изменяется физико-химическая структура полимеров и соответственно их физико-механические, электрофизические, оптические и другие свойства. Условия облучения (доза и мощность поглощенной дозы, среда и температура облучения) могут играть при этом весьма существенную роль, поскольку направленность и скорость радиационно-химических превращений зависят от условий, в которых происходит облучение материала. Подобного рода исследования представляют несомненный интерес как с научной, так и практической точек зрения, ибо расширяют и уточняют, с одной стороны, наши представления о механизме процессов, лежащих в основе радиационных изменений макросвойств, а с другой стороны, позволяют более обоснованно подходить к вопросу о возможности замены реальных и жестких условий эксплуатации материалов (а также изделий на их основе) на условия, менее жесткие, которые обычно реализуются при радиационных испытаниях.

Исследовали влияние среды, температуры, дозы и мощности дозы предварительного облучения на радиационную (в процессе воздействия) и пострадиационную (после воздействия излучения) электропроводность ПЭНП.

В качестве источников ионизирующего излучения использовали изотопные установки с радиоактивным кобальтом ^{60}Co [2]. Облучение проводили в вакууме ($\sim 0,1$ Па) при 293 К и на воздухе при 293 и 363 К. Пострадиационную электропроводность измеряли в соответствии с ГОСТ 9.706-81 (погрешность измерений не превышала $\pm 30\%$); радиационную электропроводность σ_p — по ОСТ 25.645.323 (погрешность измерений не превышала $\pm 20\%$). Дозиметрию ионизирующего излучения проводили Си — Fe-сульфатным методом. Погрешность дозиметрии не превышала $\pm 10\%$. Исследуемый материал был в виде технической пленки толщиной ~ 100 мкм.

Пострадиационное удельное объемное электрическое сопротивление ρ_d (величина, обратно пропорциональная электропроводности) существенно

**Относительные значения удельного объемного сопротивления ρ_D — ПЭНП
после предварительного облучения при 293 К и разных значениях дозы D
и мощности дозы \dot{D} излучения на воздухе и в вакууме**

Доза $D \cdot 10^{-2}$, МГр	Значения ρ_D * при $\dot{D} \cdot 10^{-2}$ Гр/с			
	0,08	1,4	8,5	100
0,1	0,5	—	—	0,4
	0,4	—	—	0,2
0,3	0,4	—	—	0,2
	0,2	—	—	0,1
0,9	0,5	0,6	—	0,2
	0,07	0,05	0,08	0,08 (0,81 **)
3,0	0,3	0,3	0,2	0,2
	0,005	0,004	0,03	0,04 (0,35 **)
10	—	0,0005	0,004	0,007 (0,08 **)
	—	0,2	0,2	0,2
28	—	0,0002	0,002	0,004
	—	—	0,3	0,2
100	—	—	0,0001	0,005
	—	—	—	0,1
337	—	—	—	0,00001

* Значения ρ_D нормированы на значения ρ_0 исходного необлученного ПЭНП.

** Облучение на воздухе при 363 К.

Примечание. В числителе — значение ρ_D при облучении [в вакууме, в знаменателе — на воздухе].

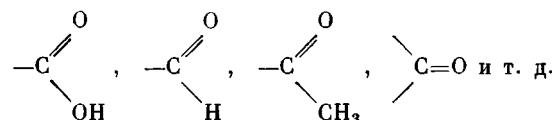
ниже значения ρ_0 , характерного для необлученного образца. Это изменение величины носит в основном обратимый характер, так как исчезает частично или полностью при увеличении времени выдержки (варьировалось от 1 до 60 сут), температуры (333 и 363 К) и длительности (2 и 4 ч) отжига образцов после прекращения облучения. Например, при поглощенной дозе $D=0,01$ МГр изменение ρ_0 исчезает почти полностью после отжига при 363 К в течение 2 ч; при $D=0,1$ МГр аналогичный отжиг повышает значения ρ_D , но они остаются еще существенно ниже исходного значения ρ_0 . Однако увеличение температуры отжига до 393 К уже повышает ρ_D до исходного значения ρ_0 . В таблице приведены относительные значения удельного объемного сопротивления ρ_D , после облучения при разной величине мощности поглощенной дозы \dot{D} и дозы D на воздухе и в вакууме. При разных значениях D , равных 0,009, 0,03 и 0,1 МГр, варьировали температуру облучения.

Из таблицы видно, что с повышением температуры облучения $T_{обл}$ до 363 К значения ρ_D увеличиваются, особенно сильно при $D \leq 0,03$ МГр. При $D=0,1$ МГр и $T_{обл}=363$ К величина ρ_D значительно выше уровня, который отвечает $T_{обл}=293$ К, но она все еще во много раз ниже исходного значения ρ_0 . Однако, если облученный образец подвергнуть отжигу при 393 К в течение 2 ч и потом измерить ρ , то оказывается что $\rho_D \approx \rho_0$. Известно [3], что обратимое изменение ρ_D ($\sigma = 1/\rho_D$) обусловлено заряженными продуктами радиолиза, генерированными излучением и захваченными на центры прилипания — ловушки, где они могут находиться достаточно длительное время (месяцы). Освобождаясь из ловушек под действием тепловых флуктуаций и света, эти заряды вызывают те обратимые изменения ρ_D , которые наблюдаются в эксперименте. Если бы природа ловушек не была связана с радиационно-химическими превращениями в ПЭНП, то зависимость ρ_D от \dot{D} (при одном и том же значении D) отсутствовала бы, а зависимость от D (при одном и том же значении \dot{D})

насыщалась бы при малых значениях D ($\sim 0,01$ МГр) [3]. Из таблицы следует, что при облучении в вакууме зависимость от D и \dot{D} либо вообще отсутствует, либо выражена очень слабо (например, зависимость ρ_D от D при малых значениях \dot{D}). Однако при облучении на воздухе она четко проявляется при $D \geq 0,03$ МГр. При $D \leq 0,01$ МГр зависимость ρ_D от \dot{D} и D выражена слабо. Более того, при $D \leq 0,003$ МГр не наблюдается существенных различий между значениями ρ_D (для образцов, облученных на воздухе и в вакууме при одинаковых значениях \dot{D} и D), в то время как при $D \geq 0,01$ МГр такие различия весьма значительны: образцы, облученные на воздухе, имеют более низкие (в ≥ 10 раз) значения ρ_D , чем образцы, облученные в вакууме. Таким образом, в результате облучения на воздухе в ПЭНП создаются новые ловушки, способные длительное время удерживать заряды при 293 К. При повышении $T_{обл}$ до ≥ 363 К время жизни зарядов на них уменьшается и заметно снижается концентрация захваченных зарядов, что приводит соответственно к более высоким значениям ρ_D , измеренным при 293 К после облучения.

Возрастание концентрации ловушек в процессе предварительного облучения на воздухе отражается и на значениях радиационной электропроводности σ_p , измеренной при 293 К. Например, для образцов, предварительно облученных на воздухе дозой $\sim 0,03$ МГр, значения σ_p при $\dot{D} = 1$ Гр/с ниже в ~ 4 раза, а коэффициент Δ , характеризующий зависимость σ_p от D (в интервале 0,1–2,5 Гр/с), ниже в $\sim 1,16$ раза по сравнению со значениями σ_p , полученными в тех же условиях, но после облучения в вакууме. Такое изменение значений σ_p и коэффициента Δ свидетельствует [3] о существенном возрастании концентрации ловушек и изменении их распределения по энергетической глубине в образцах, облученных на воздухе.

Известно, что после предварительного облучения на воздухе при 293 К в ПЭНП генерированные излучением аллильные и полиениильные радикалы [4] быстро окисляются. Возникающие при этом пероксидные радикалы при 293 К термически неустойчивы и быстро гибнут, образуя различного рода кислородсодержащие группы



Дипольные моменты этих функциональных групп молекул (полученные в растворах бензола) по литературным данным лежат в интервале от нескольких до 9 Д. Максимум оптического поглощения этих групп ($\lambda \approx 1720$ см $^{-1}$) имеет сложную структуру и представляет по-существу суперпозицию из нескольких пиков в полосе оптического поглощения 1685–1785 см $^{-1}$ [5]. Было установлено, что оптическое поглощение при $\lambda \approx 1720$ см $^{-1}$ в образцах ПЭНП, облученных на воздухе дозой 0,1 МГр при 293 К действительно возрастает в >15 раз при уменьшении \dot{D} от ~ 1 до 0,014 Гр/с. При увеличении $T_{обл}$ до 363 К оптическое поглощение ($\lambda \approx 1720$ см $^{-1}$) образцов, облученных при $\dot{D} \approx 1$ Гр/с, $D \approx 0,1$ МГр, также увеличивается в ~ 10 раз.

На рис. 1 показаны изменения пострадиационной электропроводности σ_D ($T_{обл} = 293$ К) в зависимости от изменений оптического поглощения в максимуме при $\lambda \approx 1720$ см $^{-1}$. Наблюдаемый характер зависимости свидетельствует о том, что вновь созданные при облучении ловушки зарядов связаны с кислородсодержащими группами, причем сами ловушки расположены в приповерхностных слоях кристаллитов. Именно поэтому термический отжиг облученных образцов при 363 К (когда размораживается кинетическая подвижность макромолекул или их участков в дефектных приповерхностных слоях кристаллитов) опустошает эти ловушки от захваченных зарядов почти полностью (при $D \approx 0,01$ МГр). Наличие же

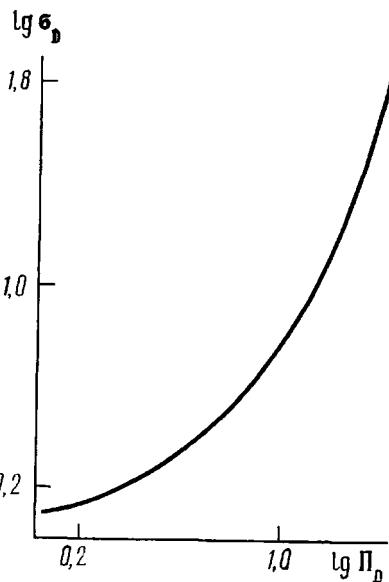


Рис. 1. Зависимость изменений пострадиационной электропроводности σ_D (отн. ед.) ПЭНП от изменений плотности оптического поглощения Π_D (отн. ед.) облученных образцов на длине волны $\lambda \approx 1720 \text{ см}^{-1}$. Измерения проводили на воздухе при 293 К

Рис. 2. Изменение пострадиационного сопротивления ρ_D (1, 2), относительного удлинения при разрыве ε_p (3) и выхода гель-фракции c (4) с ростом мощности дозы γ -излучения ^{60}Co , $D=0,03$ (1) и $0,1 \text{ МГр}$ (2–4). Предварительное облучение на воздухе при 293 К. Значения ρ_D , ε_p , c – в относительных единицах

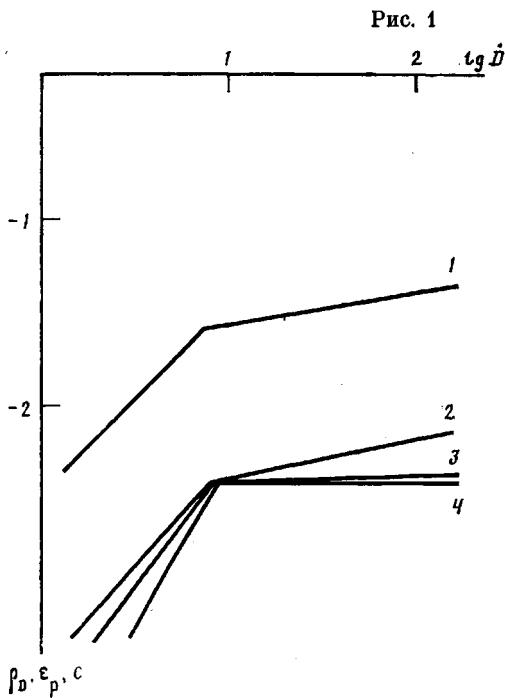


Рис. 2

хорошей корреляции между относительными пострадиационными изменениями с ростом D и D прочности (удлинения) при разрыве, выхода гель-фракции и пострадиационной электропроводности (рис. 2) свидетельствует о том, что заряды локализованы преимущественно вблизи концевых (и наиболее полярных) кислородсодержащих групп $\left(-\text{C}(=\text{O})-\text{H}, -\text{C}(=\text{O})-\text{H} \right)$, возникающих при разложении (с последующим разрывом макромолекул) гидроперекисных групп $-\text{COOH}$ [6, 7].

Таким образом, заряды при $T_{об} = 293$ К (на воздухе) локализованы главным образом в ПЭНП на радиационных дефектах, генерированных излучением, для которых характерно наличие избыточного свободного объема в некоторой локальной области материала (вследствие разрыва макромолекулы и появления инородной кислородсодержащей группы), повышенных локальной поляризуемости (вследствие появления сильно полярной группы) и кинетической подвижности участков макромолекул (из-за наличия избыточного свободного объема).

Исходя из данных работы [8], следует принять, что мы имели дело с гомогенноокислительными пленками ПЭНП при всех использованных значениях D . В образцах, облученных в вакууме при $0,003 \leq D \leq 0,03$ МГр, подобные дефекты структуры также возникают из-за наличия в образце растворенного O_2 , но их выход и концентрация при одних и тех же значениях D и d существенно ниже, чем в образцах, облученных на воздухе. Зависимость концентрации от дозы излучения в этом случае выходит на насыщение при значениях $D \leq 0,03$ МГр (когда растворенный O_2 в основном уже израсходован в реакциях окисления) и, по-видимому, сама концентрация радиационных дефектов сравнима по величине с концентрацией тех дефектов структуры, которые имелись в ПЭНП до облучения. Поэтому влияние D и d на ρ_d после облучения в вакууме или отсутствует, или слабо выражено. При $D \leq 0,003$ МГр в образцах, облученных на воздухе, зависимость ρ_d от D и d также слабо выражена, и значения ρ_d близки к тем, которые имеют место после облучения в вакууме, по той же причине (концентрация растворенного O_2 выше концентрации генерированных излучением аллильных и полиенильных радикалов). По нашим данным, концентрация радикалов в ПЭНП, облученном при 293 К дозой $\sim 0,003$ МГр, близка к $2 \cdot 10^{16}$ см⁻³, а концентрация растворенного O_2 в > 10 раз выше. Концентрация карбонильных групп в ПЭНП, облученном на воздухе при 293 К дозой 0,01 МГр, близка к $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

В заключение авторы выражают благодарность Л. А. Знаменской и Н. Х. Файзи за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник. Радиационная стойкость органических материалов / Под ред. Милинчука В. К., Туцикова В. И. М. 1986. 268 с.
2. Пикаев А. К. // Современная радиационная химия. Основные положения, экспериментальная техника и методы. М., 1985. С. 106.
3. Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнев А. Н. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. Л., 1982. 270 с.
4. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. 263 с.
5. Liohdo J. P. // J. Polymer Sci. 1960. V. 17. № 130. P. 139.
6. Gilleh K. T., Glouch R. L. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 10. P. 2683.
7. Далинкевич А. А., Кирюшкин С. Г., Шемаров Ф. В., Шляпников Ю. А. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 3. С. 219.
8. Быков Е. В., Быстрицкая Е. В., Карпухин О. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1347.

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

Поступила в редакцию
10.09.90