УДК 541(15+64):537.226

ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ ДОЗЫ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 1993 г. В. К. Матвеев, Н. А. Смирнова, В. К. Милинчук

Филиал Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова
249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 20.07.92 г.

Исследовано влияние мощности дозы D в диапазоне 10^{-3} - 1 Гр/с предварительного γ-облучения при варьировании величины поглощенной дозы и среды облучения (воздух, вакуум) на диэлектрические свойства ПЭНП и ПТФЭ. Диэлектрические потери (tg δ) γ-облученного на воздухе ПЭНП возрастают с уменьшением мощности дозы пропорционально величине $D^{-0.5}$ и обусловлены протеканием радиационно-индуцированного цепного окисления. Характер зависимости tg δ от мощности дозы облученного на воздухе ПТФЭ определяется конкуренцией процессов рекомбинации первичных радикалов и их окислением.

Исследование влияния мощности поглощенной дозы ионизирующих излучений D на радиационные изменения диэлектрических свойств полимерных материалов представляет интерес для выяснения механизма радиационно-химических процессов, протекающих в полимерных системах, а также для обоснования правомерности проведения ускоренных испытаний материалов и прогнозирования изменения их свойств при имитации условий эксплуатации. Однако систематические исследования радиационно-индуцированных изменений диэлектрических свойств полимеров в зависимости от мощности дозы, особенно в диапазоне ниже 1 Гр/с, практически не проводились. В настоящей работе исследовано влияние малых мощностей дозы (≤1 Гр/с) на диэлектрические свойства ПЭНП и ПТФЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника γ-излучения использовали изотопную установку с радиоактивным кобальтом (общая активность 3×10^5 Кюри). Необходимые величины мощностей доз в интервале значений от 10^{-3} до 1 Гр/с достигали применением защитных экранов, ослабляющих интенсивность γ-излучения, и изменением местоположения образцов в рабочей камере облучательной установки. Дозиметрию проводили ферро-сульфатным методом с погрешностью не более 10%. Образцы материалов облучали до поглощенных доз 1 - 300 кГр при 293 K как на воздухе, так и в вакууме (~10^{-4} Па), после чего их перед измерением хранили на воздухе.

Использовали технические пленки ПЭНП и ПТФЭ толщиной 150 и 45 мкм соответственно, что давало возможность при облучении в исследованном интервале D получить образцы, равномерно окисленные по толщине. Содержание кристаллической фазы, определенной методом рентгеноструктурного анализа, составляло 50% для ПЭНП и 74% для ПТФЭ.

Тангенс угла диэлектрических потерь tg δ и диэлектрическую проницаемость ε' исходных и облученных материалов измеряли в интервале температур 293 - 520 K и диапазоне частот 0.2 - 10 кГц в соответствии с ГОСТ 22372-77. Погрешность измерения tg δ 15%, ε' 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Величина tg δ ПЭНП, облученного на воздухе до доз, меньших 10 кГр, в интервале 293 - 393 K незначительно отличается от исходных значений. Для доз, больших 10 кГр, при значениях D в интервале 0.01 - 1 Гр/с температурные зависимости tg δ характеризуются наличием максимума вблизи температуры плавления полимера (рис. 1). С повышением частоты приложенного электрического поля максимум не изменяет своего положения, а после отжига образца при 360 - 380 K исчезает. Его абсолютная величина обратно пропорциональна величине D и частоте и возрастает с увеличением дозы облучения (вплоть до 300 кГр). Изменения же ε' при различных значениях D не превышают 10%.

В ПЭНП, облученном на воздухе при 293 K, как известно [1], аллильные и полиенильные радикалы, генерированные излучением, окисляются. Возникающие при этом пероксидные радикалы термически неустойчивы и быстро гибнут, образуя кислородсодержащие группы различного строения, основным элементом которых является карбонильная группа. Установлено [2, 3], что за появление максимума tg δ в облученном на

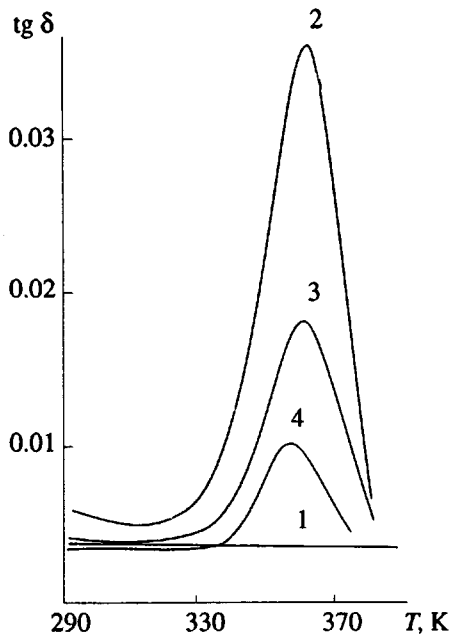

Рис. 1. *Зависимость tg δ (частота 1 кГц) от температуры ПЭНП, необлученного (1) и облученного на воздухе дозой 100 кГр при мощности дозы 0.01 (2); 0.1 (3) и 1 Гр/с (4).*

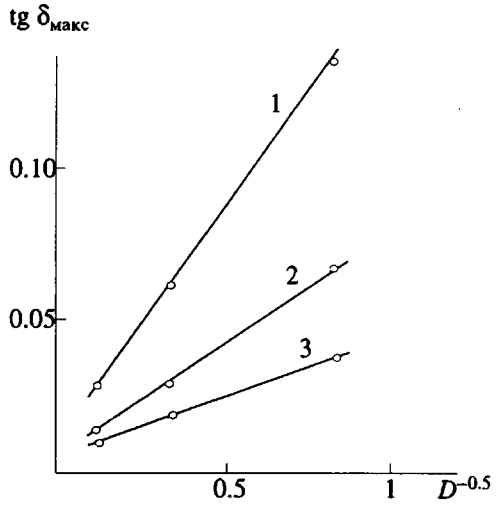

Рис. 2. *Зависимость максимального значения тангенса угла диэлектрических потерь tg $\delta_{макс}$ ПЭНП, облученного на воздухе дозой 100 кГр, от величины мощности дозы в степени – 0.5 для частот 0.2 (1); 0.5 (2) и 1 кГц (3).*

воздухе ПЭ ответственны кислородсодержащие группы, образующиеся в дефектных местах кристаллической фазы полимера. Значение tg $\delta_{макс}$ находится в прямой зависимости от концентрации карбонильных групп. Для исследуемого ПЭНП обнаружено увеличение концентрации карбонильных групп с 0.21 до 4.0 (доза 100 кГр) при уменьшении D от 1 до 0.01 Гр/с, что коррелирует с изменением tg $\delta_{макс}$ (рис. 1, кривые 2 - 4). При мощностях доз, меньших 10 Гр/с, концентрация карбонильных групп пропорциональна величине $D^{-0.5}$ [4]. Соответственно зависимости tg $\delta_{макс}$–$D^{-0.5}$ в изучаемом диапазоне частот представляют собой прямые линии, наклон которых уменьшается с ростом частоты электрического поля (рис. 2). Такая корреляция подтверждает, что диэлектрические потери в облученном ПЭ обусловлены карбонильными группами. С понижением дозы облучения концентрация карбонильных групп уменьшается [1]. Существенно малые ее значения для доз <10 кГр (например, 0.042 для дозы 3 кГр при D = 0.1 Гр/с) не дают ощутимого вклада в значения tg $\delta_{макс}$.

Неожиданным фактом является отсутствие значимых изменений tg δ ПЭНП, облученного в вакууме и хранимого на воздухе перед измерением, тогда как ранее [3] при тех же условиях наблюдали появление максимума tg δ. Это несоответствие может быть обусловлено различиями в физико-химической структуре исследованных ПЭ. Не исключена и возможность наличия технологических примесей, ингибирующих процесс пострадиационного окисления.

Таким образом, существенные пострадиационные изменения tg δ в зависимости от мощности дозы наблюдаются только для ПЭНП, облученного на воздухе.

Увеличение tg δ облученного ПТФЭ, как известно [2], обусловлено образованием пероксидных радикалов двух типов, различающихся своей подвижностью – концевого и срединного. Проявление одного или нескольких максимумов tg δ в зависимости от температуры связывают с изменением дефектности материала и с преимущественным образованием того или иного типа пероксидного радикала.

В исследуемом ПТФЭ, облученном дозами менее 10 кГр как на воздухе, так и в вакууме, в интервале 293 - 383 K наблюдается лишь незначительное повышение фона диэлектрических потерь по отношению к исходным значениям tg δ = $= 5 \times 10^{-4}$. Изменение характера зависимости tg δ не только от температуры, но и от D наблюдается при дозах, больших 10 кГр. В ПТФЭ, облученном на воздухе дозой 100 кГр, в интервале 293 - 430 K появляются два максимума tg δ, абсолютные величины которых тем больше, чем меньше мощность дозы (рис. 3, кривые 1 - 3). Характерно, что при D = 0.01 Гр/с происходит более интенсивный рост tg δ, а также расширение спектра времен релаксации диполей. После отжига образца при 423 K максимумы вырождаются.

Для меньшей дозы облучения (30 кГр) tg δ ПТФЭ значительно ниже, особенно в основной области релаксации (320 - 390 K). Второй максимум при температурах более 390 K так же, как и при дозе 100 кГр, выше для меньших значений D (рис. 3, кривые 4, 5). При этом температура появ-

ления максимума ниже в случае облучения образцов при меньшей мощности дозы.

После облучения ПТФЭ в вакууме дозой 30 кГр (0.01 и 0.1 Гр/с) характер зависимости tg δ от температуры такой же, как и при облучении на воздухе (рис. 4, кривые 4, 5). Существенные отличия в поведении ПТФЭ наблюдаются для дозы 100 кГр (рис. 4, кривые 1 - 3). Максимум в интервале 320 - 390 K выражен нечетко, а при D = 1 Гр/с вообще не проявляется. Значительное же увеличение tg δ наблюдается при 420 - 490 K. Однако четкой закономерности в зависимости tg δ от D для ПТФЭ, облученного в вакууме, не установлено. На абсолютное значение ε' и характер ее зависимости от температуры мощность дозы практически не влияет.

Ответственными за появление максимума tg δ в основной области релаксации (320 - 390 K) в облученном ПТФЭ считают [5, 6] концевые пероксидные радикалы, образующиеся в паракристаллической фазе и в дефектных местах кристаллической фазы полимера в результате разрыва макромолекулы, а во второй области (>390 K) – срединные, образующиеся в результате отрыва атома фтора и отличающиеся меньшей молекулярной подвижностью.

При облучении на воздухе образующиеся фторалкильные радикалы сразу превращаются в пероксидные. Известно [1], что пероксидные радикалы являются эффективными акцепторами энергии и исчезают под действием излучения, приводя к разрыву макромолекул и их частичной диссоциации с образованием газообразных продуктов радиолиза и появлением дополнительных дефектов структуры в виде микрополостей в месте разрыва цепей. В процессе дальнейшего облучения радикалы с большей эффективностью образуются в области структурного дефекта из-за уменьшения вероятности их рекомбинации в клетке. Эти радикалы снова окисляются, т.е. происходит своеобразный цепной процесс разрастания дефекта структуры и локализации на нем пероксидных радикалов. Характерно, что под действием излучения вблизи дефекта с большей вероятностью разрываются связи C–C. На это указывает увеличение концентрации концевых радикалов с увеличением дозы облучения. Соответственно абсолютная величина максимума tg δ в основной области релаксации выше для большей дозы облучения (рис. 3).

При уменьшении D концентрация пероксидных радикалов изменяется пропорционально величине $D^{-0.29}$. Однако неоднозначность изменения tg δ при различных мощностях дозы облучения (уширение максимума и его значительный рост при D = 0.01 Гр/с, доза 100 кГр) свидетельствуют о том, что наблюдаемые изменения tg δ зависят не только от концентрации пероксидных радикалов. По-видимому, при уменьшении мощности дозы, т.е. при более длительном контакте облучаемого ПТФЭ с атмосферным кислородом, происходит не только увеличение объема дефектов, но и изменение их структур с образованием различных полярных продуктов радиолиза, имеющих неодинаковую подвижность. Все это может быть причиной как резкого роста tg $\delta_{макс}$, так и расширения спектра времен релаксации диполей. Рост окислительной деструкции с уменьшением D приводит и к повышению второго максимума tg δ и его сдвигу в область низких температур.

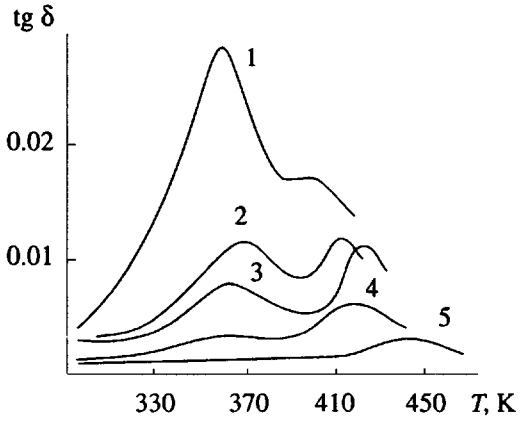

Рис. 3. *Зависимость tg δ (частота 1 кГц) от температуры ПТФЭ, облученного на воздухе дозами 100 (1 - 3) и 30 кГр (4, 5) при мощности дозы 0.01 (1, 4); 0.1 (2, 5) и 1 Гр/с (3).*

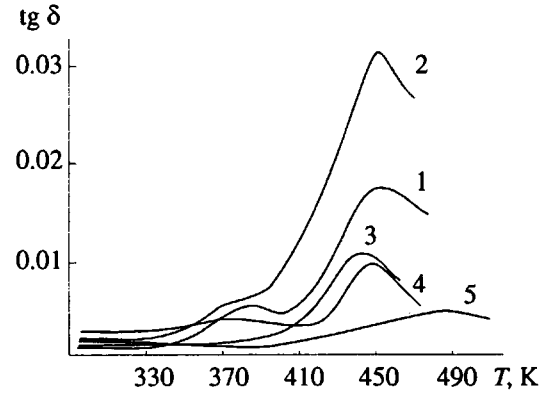

Рис. 4. *Зависимость tg δ (частота 1 кГц) от температуры ПТФЭ, облученного в вакууме дозами 100 (1 - 3) и 30 кГр (4, 5) при мощности дозы 0.01 (1, 4); 0.1 (2, 5) и 1 Гр/с (3). Измерения проведены спустя 6 (1, 3) и 10 месяцев после облучения (2).*

В случае облучения в вакууме существенного увеличения концентрации дефектов структуры полимера по сравнению с дефектностью, присущей исходному материалу, не происходит. Некоторая часть пероксидных радикалов образуется из-за присутствия растворенного в образце кислорода, а после прекращения облучения – путем диффузии атмосферного кислорода в дефектные

места полимера, где преимущественно локализованы свободные радикалы. При этом по данным ЭПР при облучении в вакууме срединных пероксидных радикалов образуется больше, чем концевых, но их общая концентрация существенно ниже, чем при облучении в воздушной среде [1]. Поэтому у облученного в вакууме ПТФЭ изменения tg δ в основной области релаксации (320 - 390 K) менее существенны, чем при повышенных температурах (420 - 500 K).

Тенденция пероксидных радикалов к росту их концентрации с уменьшением значения D имеет место и в случае облучения ПТФЭ в вакууме и последующего измерения на воздухе, однако она выражена значительно слабее ($\sim D^{-13}$), чем при облучении на воздухе. На величину концентрации пероксидных радикалов, а следовательно, и на изменения tg δ, оказывают существенное влияние и такие факторы, как глубина и продолжительность вакуумирования образцов перед облучением, а также время их выдержки на воздухе после облучения. Поэтому трудно установить однозначную закономерность в зависимости tg δ от D.

Интересно, что спустя 4 года после облучения ПТФЭ в вакууме (доза 100 кГр, D = 0.1 и 0.01 Гр/с) абсолютная величина максимума выросла в 2 - 3 раза, отвечающая ему температура повысилась на 15 - 20 K, а спектр времен релаксации сузился. Эти изменения, вероятно, обусловлены процессом медленной кристаллизации облученного полимера. Аналогичная картина, но с меньшими эффектами, наблюдается и для второго максимума tg δ ПТФЭ, облученного на воздухе. В основной же области релаксации максимум исчезает, что может быть вызвано гибелью со временем концевых пероксидных радикалов.

Авторы выражают благодарность Э.Р. Клиншпонту за участие в обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Милинчук В.К., Клиншпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я.* Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
2. *Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П.* Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. Л.: Наука, 1982.
3. *Матвеев В.К., Сурнин В.А., Вайсберг С.Э.* // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 1. С. 40.
4. *Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Шемаров Ф.В., Шляпников Ю.А.* // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 3. С. 219.
5. *Матвеев В.К., Клиншпонт Э.Р., Сурнин В.А., Кирюхин В.П., Милинчук В.К.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 648.
6. *Матвеев В.К., Смирнова Н.А., Милинчук В.К.* // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 5. С. 427.

The Effect of the Dose Rate of Ionizing Radiation on the Dielectric Properties of Polyethylene and Polytetrafluoroethylene

V. K. Matveev, N. A. Smirnova, and V. K. Milinchuk

Division of Karpov Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences Obninsk, Kaluzhskaya Oblast', 249020 Russia

Abstract – The effect of the dose rate of γ-irradiation on the dielectric properties of LDPE and PTFE was studied. Measurements were taken for dose rates $D = 10^{-3}$ - 1 Gy/s, and different irradiation conditions (air and vacum). The dielectric losses (tan δ) of LDPE γ-irradiated in air increase with a decrease in the dose rate prortional to $D^{-0.5}$ because of radiation-induced oxidation reaction. For air irradiated PTFE, the dependence tan δ on the dose rate is determined by competition between the processes of recombination of primary radicals and their oxidation.