

Я. М. ПАУШКИН, Г. М. ПАНЧЕНКОВ, В. Г. ЧЕРНЫХ, А. Ф. ЛУНИН,
Д. А. КАУШАНСКИЙ, В. А. ДМИТРИЕВ, В. Б. МАРКОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ
НА ПОЛИМЕРЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ В ПРОЦЕССЕ
ОБЛУЧЕНИЯ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 9 X 1969)

Влияние ионизирующих излучений на полимеры с двойными сопряженными связями, обладающие полупроводниковыми свойствами, изучено еще недостаточно. В работах (1) исследовалось действие ионизирующих излучений на величину электропроводности полимеров с сопряженными связями по результатам измерений до и после облучения. Поведение образца непосредственно в процессе облучения не исследовалось.

В данной работе изучалось изменение некоторых электрофизических свойств, в частности изменение сопротивления органических полупроводников непосредственно в процессе облучения.

Полимеры структуры I — VI: I. Полиацетонитрил $\left[\begin{array}{c} -C=N- \\ | \\ CH_3 \end{array} \right]_n$;
II. Парацианоген $\left[\begin{array}{c} -C=N- \\ | \\ C=N- \end{array} \right]_n$; III. Полифенилцианамид $\left[\begin{array}{c} -C=N- \\ | \\ NHC_6H_5 \end{array} \right]_{3n}$;
IV. Полидиацетил $\left[\begin{array}{c} -C=CH- \\ | \\ -C=CH- \end{array} \right]_n$; V. Полибутилцианамид $\left[\begin{array}{c} -C=N- \\ | \\ NHC_4H_9 \end{array} \right]_{3n}$;
VI. Полибутилцианат $\left[\begin{array}{c} -C=N- \\ | \\ OC_4H_9 \end{array} \right]_{3n}$ получение которых описано в ра-

ботах (3, 4), прессовались в таблетки диаметром 5 мм и толщиной от 1,5 до 2,5 мм под давлением 9000 кг/см² и температуре 150—200° С.

К таблеткам с двух сторон приклеивались токопроводящей эмалью (тип АК-562) платиновые выводы диаметром 25—50 м, а затем на эти поверхности напылялось золото слоем толщиной 3—7 м в установке для вакуумного распыления металлов типа «Тесла». Приготовленные таким образом образцы запаивались в ампулы из свинцового стекла марки С-87-1 (сопротивление 2 · 10¹¹ ом). Держатели и наружные выводы изготовлены из платинита. Перед запайкой ампулы с образцами прогревались и откачивались до 10⁻⁴ мм. рт. ст. Диаметр ампулы 9 мм (рис. 1).



Рис. 1. Внешний вид образца, подготовленного для измерений

Предварительно были исследованы контрольные ампулы без образцов полимеров. Было показано, что сопротивление ампулы с воздухом при погружении в камеру уменьшилось на 3 порядка (с 2 · 10¹¹ до 8 · 10⁸ ом), а сопротивление вакуумированных ампул не изменилось. Исследуемые образцы имели сопротивление в интервале от 10⁶ до 10⁹ ом. В местах непо-

средственного контакта подводящих проводов ампула заливалась парафином, чтобы исключить шунтирующее действие ионизированного воздуха между наружными выводами.

Облучение производилось γ -лучами ^{60}Co на самозащитной γ -установке для радиационно-химических и микробиологических исследований МРХ- γ 100 (4, 5).

Мощность дозы 1,2—1,3 Мрад/час. Равномерность облучения образцов $\pm 5\%$. Температура в рабочей камере 65—70°, в момент измерений включалось охлаждение и в камере поддерживалась температура до $18 \pm 2^\circ$. Длина подводящих коммуникаций 1—1,5 м, позволяет легко экранировать провода и таким образом сводить наводки к минимуму. Исследования проводилось на 2, 3 ампулах одновременно в широком интервале доз от 0 до 10^9 рад.

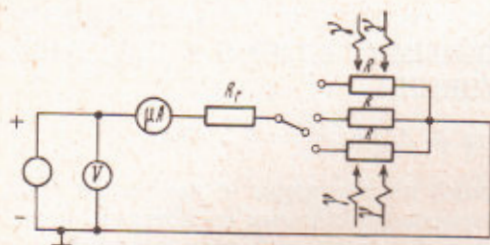


Рис. 2. Схема для снятия вольт-амперных характеристик

Измерения в процессе облучения проводились с интервалом 20—24 час. Сопротивление образцов рассчитывалось по вольтамперным характеристикам (например, рис. 3), которые снимались по схеме, указанной на рис. 2. Питание схемы осуществлялось от универсального источника питания типа УИП-1, напряжение измерялось ламповым вольтметром типа ВК-7-3, ток измерялся гальванометром типа М-95.

При облучении полимеров могут протекать два процесса: увеличение молекулярного веса (например, за счет сшивки полимерных цепей), и де-

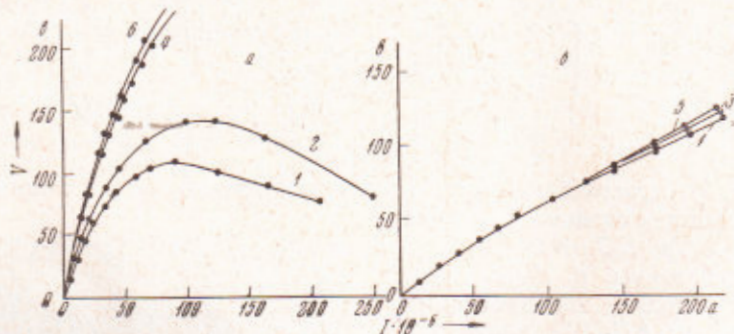


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики для полибутилцианамида (а) и для полибутилцианата (б), полученных при 500° С. 1—0, 2— $1,2 \cdot 10^8$ рад, 3— $1,5 \cdot 10^8$, 4— $1,55 \cdot 10^8$, 5— $3 \cdot 10^8$, 6— $4,5 \cdot 10^8$

струкция, приводящая к уменьшению среднего молекулярного веса или нарушению надмолекулярной структуры. Во многих полимерах оба процесса идут одновременно, и отнесение полимера к той или иной группе зависит от того, какой из них доминирует (6, 7).

Результаты показали, что у низкомолекулярных образцов с температурой получения 450—500° для структуры I, II, IV, VI сопротивление не зависит от дозы облучения до доз $5 \cdot 10^9$ рад. На рис. 4 (кривые 1, 3) показано изменение сопротивления полимеров для полиацетонитрила, полученного при температуре 450 и 500° в интервале доз от 0 до 10^9 рад. Кривая 2 характеризует изменение сопротивления образца полибутилцианата.

По-видимому, такая устойчивость к действию ионизирующих излучений говорит о повышенной прочности химических связей, вызванной высокой степенью полисопряжения.

Однако не все низкоомные полимеры устойчивы к действию гамма-излучений. Например, действие ионизирующих излучений на образцы структуры V сказывалось на росте сопротивления образцов менее интенсивно в интервале доз 0—110 Мрад, а в интервале доз 110—140 Мрад наблюдался резкий скачок в росте сопротивлений (рис. 4, 4). Рост сопротивления в данном случае можно объяснить деструкцией, в частности обрывом боковых групп по наименее прочной связи С—NH.

Несколько иная картина наблюдается у высокоомных образцов (температура получения 350°). Например, структура VI (рис. 4, 5). В этом случае, очевидно, действие ионизирующих излучений в интервале доз от 0 до 170—200 Мрад приводит к дальнейшей полимеризации и сшивкам полимера, что сказывается на уменьшении сопротивления⁽⁸⁾, а доза более 200 Мрад, вызывает деструкцию полимера и в первую очередь деструкцию боковых цепей, что подтверждается данными микроанализа и и.-к. спектров. При этом возникают изменения необратимы.

Таким образом, воздействие потоков γ -радиации в пределах до $5 \cdot 10^9$ рад на полимеры структуры I, II, IV и VI не приводит к изменению их физико-химических и электрофизических свойств, что позволяет использовать их в качестве элементов схем радиоэлектроники, работающих в условиях ионизирующих излучений.

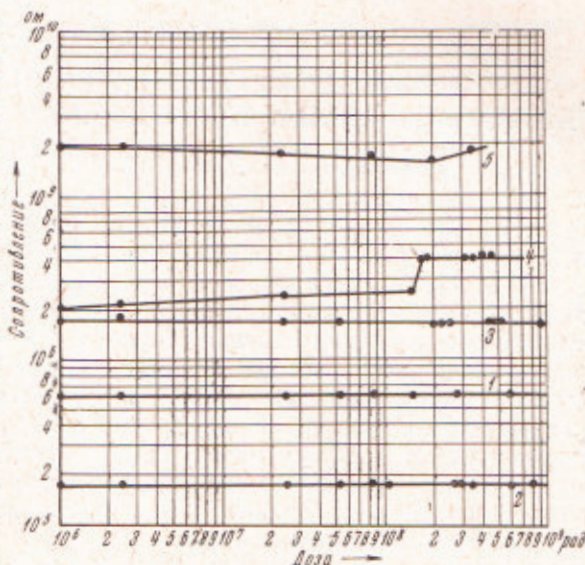


Рис. 4. Зависимость сопротивления образцов от дозы облучения. 1 — полиацетонитрил, полученный при 500°, 2 — полибутилцианат, 500°. 3 — полиацетонитрил, 450°, 4 — полибутилцианамид, 500°, 5 — полибутилцианат, 350°

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности им. И. М. Губкина
Москва

Поступило
9 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Н. Селезнева, А. Ф. Луни и др., Сборн. статей Полупроводниковые полимеры с сопряженными связями, М., 1966, стр. 155. ² В. А. Каргин, В. А. Зубов, А. Б. Зезин, ДАН, 139, 605 (1961). ³ Я. М. Паушкин, А. Ф. Луни, В. Р. Мкртычан, ДАН, 183, № 3, 146 (1968). ⁴ Д. А. Каушанский, Атомная энергия, 23, в. 5 (1967). ⁵ Д. А. Каушанский, Г. М. Панченков, Тез. докл. на XX юбилейн. конфер. по использованию изотопов и ядерных излучений в народном хозяйстве, 7—12 октября 1968 г., стр. 63. ⁶ Ф. Бовей, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, ИЛ, 1959. ⁷ Т. С. Никитина, Е. В. Журавская, А. С. Кузминский, Действие ионизирующих излучений на полимеры, М., 1959. ⁸ Органические полупроводники под ред. А. В. Топичева, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 261.