

В. Я. КАБАНОВ, А. Е. ЧАЛЫХ, Р. Э. АЛИЕВ,  
В. М. ЛУКЬЯНОВИЧ, академик Викт. И. СПИЦЫН

### ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЦЕНТРОВ В $\gamma$ -ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

В ряде работ установлено, что под действием ионизирующей радиации диэлектрики приобретают электростатический заряд (<sup>1-5</sup>). Электризация полимеров под действием  $\gamma$ -лучей может происходить за счет абсорбции заряженных частиц, эффекта Комптона и сегрегации свободных зарядов (<sup>3</sup>). На основании теоретических расчетов было показано, что диэлектрик может зарядиться под действием  $\gamma$ -лучей до потенциала в несколько сот вольт (<sup>6</sup>). Как правило, потенциал экспоненциально падает со временем. В диэлектриках с низкой диэлектрической постоянной (тефлон, полиэтилен) заряды могут сохраняться очень длительное время. Знак и величина заряда существенно зависят от условий облучения, типа материала, среды и т. д. Так, в работе (<sup>4</sup>) было показано, что при облучении тонких диэлектрических пленок ускоренными электронами возникает сначала положительный заряд, который постепенно мигрирует, и пленка заряжается отрицательно.

Как правило, с увеличением дозы облучения происходит насыщение и заряд достигает предельной величины равной  $1 \div 5 \cdot 10^{-9}$  кулон/см. Заряд, возникающий на поверхности облучаемых или радиоактивных тел, оказывает влияние на физико-химические процессы, протекающие на границе раздела фаз (<sup>7, 8</sup>).

Следует ожидать, что электрические заряды, возникающие на поверхности полимеров в процессе радиационной прививки, окажут влияние как на иницирование процесса прививки, так и на микроструктуру растущей цепи. В связи с этим представлялось интересным исследование заряжения полимеров в условиях, близких к протеканию радиационной привитой полимеризации, что и являлось целью настоящей работы.

Для выявления заряженных центров и изучения электрической топографии поверхности нами был использован метод декорирования поверхности электрически заряженными частицами (<sup>9-14</sup>) с последующим ее изучением с помощью просвечивающего электронного микроскопа. В качестве объекта исследования использовались пленки полиэтилена высокого давления толщиной 100—120 мк. Перед употреблением пленки тщательно отмывались смесью метилового спирта и бензола (1:1). После промывки следы растворителя тщательно удалялись в вакууме. По данным и.-к. спектроскопии пленки не содержали полярных кислородсодержащих групп. Декорирующими частицами служили водные дисперсии латексов из сополимеров бутилакрилата + метилметакрилата + диэтиламиноэтилметакрилата (положительно заряженные частицы, 40% сухого остатка) и этилакрилата + метилолметакриламида (отрицательно заряженные частицы, сухой остаток — 25,3%). Размер латексных частиц 1000—1200 Å.

Декорирование осуществлялось как погружением предварительно облученной в вакууме пленки в разбавленный раствор латекса (разбавление примерно в 100 раз), так и облучением пленки, находящейся непосредственно в растворе латекса. В последнем случае использовались небольшие дозы ( $10^{-3} - 10^{-4}$  Мрад), при которых не происходит коагуляции латекса

и практически не изменяются физико-механические свойства полимера. Следует отметить, что почти во всех предыдущих работах (1) зарядение твердых тел под действием радиации исследовалось в вакууме.

Облучение производилось на источнике  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы 30 рад/сек. Параллельно ставились контрольные опыты без облучения.

После выдерживания в латексе в течение  $\sim 0,5$  мин. по первой методике пленки полиэтилена тщательно промывались струей дистиллированной воды и высушивались при комнатной температуре. Морфология поверхности образцов исследовалась методом одноступенчатых угольно-платиновых реплик в электронном микроскопе УЭМВ-100А при прямом электронно-оптическом увеличении от 4000 до 24000 раз.

Следует отметить, что первоначально была предпринята попытка использовать для декорирования органозоли металлов — кадмия в ацетоне (отрицательные частицы) и цинка в бутаноле (положительные частицы). Однако ни при каких условиях опытов не наблюдалось прикрепления золь металлов к пленке. Отсутствие эффекта декорирования для этих систем объясняется, по-видимому, слишком большими размерами сольватной оболочки, небольшим зарядом золь и, следовательно, недостаточным электрическим взаимодействием частиц с активными центрами подложки.

На рис. 1 приведены электронномикроскопические фотографии реплик, полученных с поверхности облученной и необлученной пленки после декорирования. Во всех контрольных опытах не наблюдалось прикрепления латексных частиц к пленке. Обращает на себя внимание то, что при любых условиях облучения наблюдается отчетливо выраженное декорирование практически только положительно заряженными латексными частицами. Таким образом, в процессе облучения на поверхности пленки возникает только отрицательный заряд. Интересно отметить, что облучение на воздухе приводит к тем же результатам, что и в вакууме. Кислород практически не влияет на характер декорирования латексными частицами. Наличие отрицательного заряда на пленке при облучении  $\gamma$ -лучами отмечалось также в работах (3, 4).

Возникновение только отрицательного заряда на поверхности пленок, возможно, связано с захватом электронов радиационными поверхностными дефектами пленки. Известно, что свободные радикалы и изгибы молекулярных цепей в складчатой структуре полиэтилена обладают повышенным сродством к электронам. Возможно, что отрицательно заряжены только поверхностные слои пленок. Электроны, образующиеся в глубине пленки за счет эффекта Комптона, захватываются поверхностными слоями пленки.

Количество заряженных центров симбатно увеличивается с дозой облучения. Заряды на пленке распределены неравномерно. Это особенно проявляется при малых дозах (рис. 1). Неравномерность распределения заряженных центров, возможно, связана с особенностями структуры полиэтилена, наличием аморфных и кристаллических участков. Неоднородность может возникнуть за счет разного времени гибели активных центров в разных точках полиэтилена.

В связи с этим интересно отметить, что при декорировании путем прямого облучения пленки в растворе латекса (рис. 2), несмотря на очень малые дозы ( $10^{-3} - 10^{-4}$  Мрад), плотность латексных частиц на единице площади соизмерима с плотностью частиц, полученной по методу предоблучения (рис. 1). Это указывает на то, что после снятия пленки с источника значительная часть заряженных центров гибнет. Следовательно, для декорирования по методу предоблучения необходимы значительно более высокие дозы  $\gamma$ -облучения. Следует подчеркнуть, что указанная методика не позволяет определить величину заряда.

Таким образом, электрический заряд поверхности полиэтилена, наведенный  $\gamma$ -облучением, частично сохраняется даже при погружении пленки в сильно полярную среду ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Следовательно, можно предположить, что

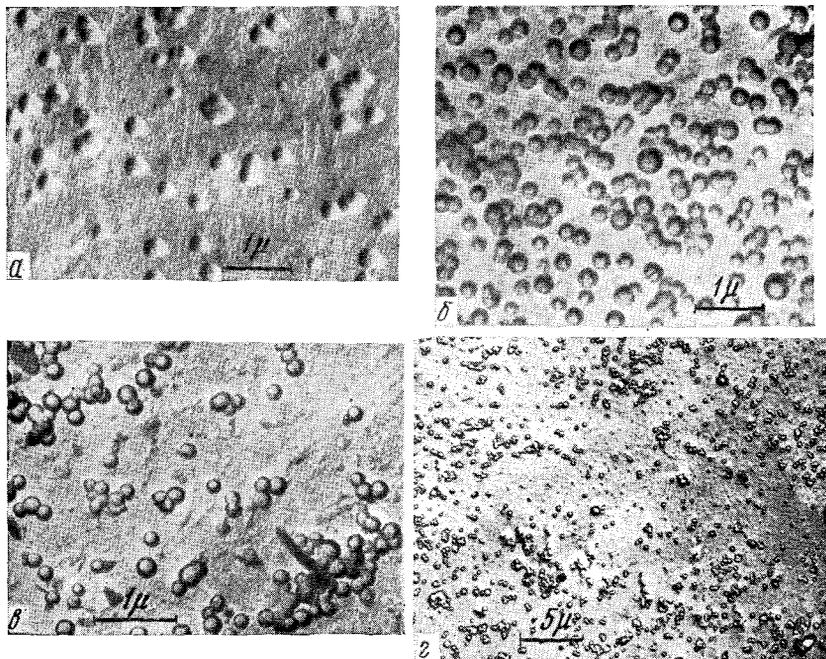


Рис. 1. Электронномикроскопические фотографии поверхности. Декорирование облученной пленки положительно заряженными частицами латекса. *a* — доза 2,1 Мрад, 24 000 $\times$ ; *б* — то же, 20 000 $\times$ ; *в* — доза 0,18 Мрад, 20 000 $\times$ ; *г* — то же, 4000 $\times$

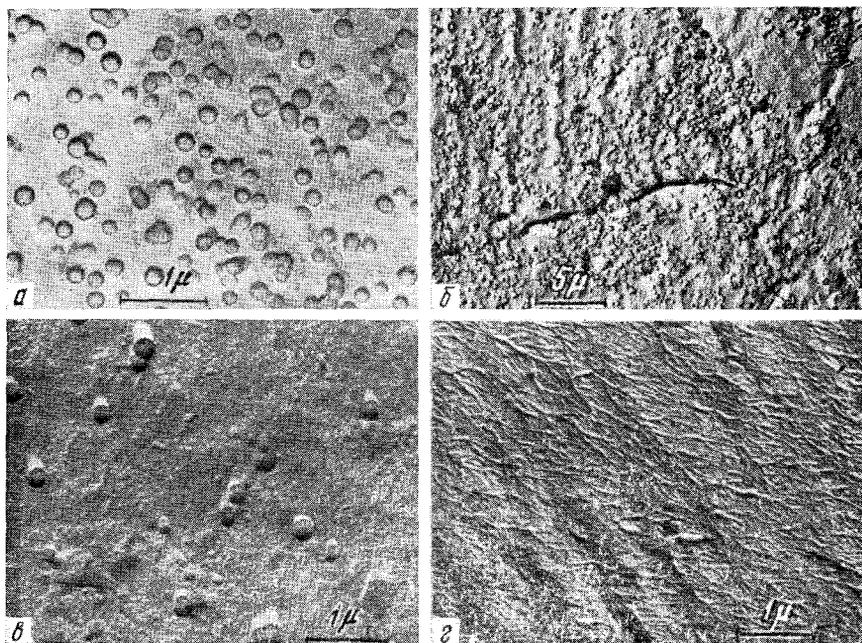


Рис. 2. Электронномикроскопические фотографии поверхности. Декорирование положительно заряженными частицами латекса путем облучения пленки, погруженной в раствор латексных частиц. *a* — доза 0,01 Мрад, 20 000 $\times$ ; *б* — то же, 4000 $\times$ ; *в* и *г* — декорирование отрицательно заряженными частицами, условия те же, что для *a* и *б*

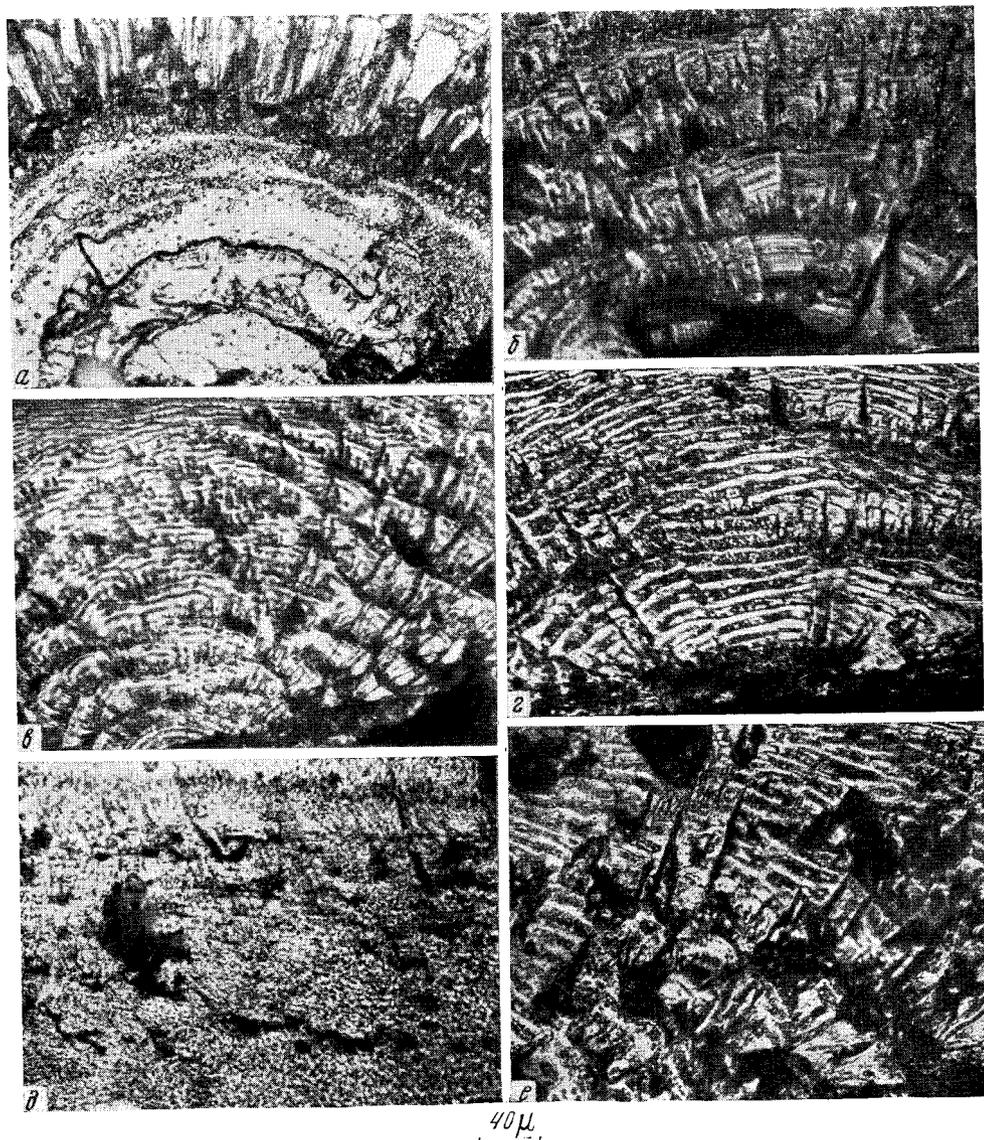


Рис. 1. Поверхности разрушения полученных при разных режимах охлаждения образцов поликарбонатов исходных (а, б), содержащих 6% (в, г) и 16% (д) дибутилсебацата, 5% СКД (е); а, в, д, е — скорость охлаждения 5° в 1 мин; б, г — закалка

между облучаемой пленкой и средой возникает двойной электрический слой, который может оказывать влияние на радиационную прививку, происходящую на границе раздела фаз.

Указанная методика позволяет не только фиксировать заряженные центры при небольших дозах облучения, но и изучить топографические особенности распределения заряженных центров, что имеет существенное значение для изучения механизма взаимодействия ионизирующего излучения с веществом.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
22 XII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Кноль, Б. Кэйзин, Электроннолучевые трубки с накоплением зарядов, 1955. <sup>2</sup> Junichiro Furuta, Eūchi Hiraoka, Shinichi Okamoto, J. Appl. Phys., 37, № 4, 1873 (1966). <sup>3</sup> M. G. Asch, M. C. Felix, M. R. Ongaro, Phys. status solidi, 17, № 1, 49 (1966). <sup>4</sup> G. M. Sessler, J. E. West, Polymer Letters, 7, 367 (1969). <sup>5</sup> A. Reiser, M. W. B. Lock, J. Knight, Trans. Farad. Soc., 65, № 560, 2168 (1969). <sup>6</sup> В. М. Левченко, Атомная энергия, 29, 53 (1970). <sup>7</sup> Викт. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Г. Н. Пирогова, ДАН, 143, 1152 (1962). <sup>8</sup> В. В. Громов, Викт. И. Спицын, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 19, 1 (1971). <sup>9</sup> Г. И. Дистлер, Ю. М. Герасимов, Н. М. Борисова, ДАН, 165, 329 (1965). <sup>10</sup> Г. И. Дистлер, И. Эмануилов, Ю. М. Герасимов, Высокомолек. соед., 12Б, 326 (1970). <sup>11</sup> В. В. Громов, В. И. Трофимов и др., ДАН, 178, 1307 (1968).