

В. Ф. СТЕПАНОВ, С. Э. ВАЙСБЕРГ

ФОТОРАДИАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В ПОЛЗУЧЕСТИ И ДОЛГОВЕЧНОСТИ НАГРУЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 26 VI 1972)

В работах (¹⁻⁴) предложено объяснение явления резкого увеличения скорости ползучести и снижения долговечности нагруженных полимеров в поле облучения жесткой ионизирующей радиацией. Это объяснение основано на предположении о разрыве напряженных химических связей нагруженного полимера при их взаимодействии со свободными зарядами, образующимися в полимере при взаимодействии ионизирующей радиации. Для объяснения закономерностей радиационной ползучести и электропроводности полимеров использована зонная энергетическая модель твердого тела с экспоненциально убывающим количеством ловушек с ростом их энергетической глубины (⁵). Исходя из предложенного объяснения, можно было ожидать увеличения скорости радиационной ползучести при воздействии видимым светом на облучаемые (или облученные) жесткой радиацией полимеры, который в обычных условиях не приводит к возрастанию ползучести или электропроводности полимеров. Это увеличение скорости радиационной ползучести должно быть обусловлено фотовыбросом электронов из заполненных ловушек, это приводит к увеличению количества свободных электронов, вызывающих разрывы напряженных химических связей.

Такие эффекты, подтверждающие предложенный механизм радиационной ползучести полимеров, обнаружены нами экспериментально. В качестве ионизирующей радиации использовались ускоренные электроны с энергией

~1 мэв. Полимерные образцы использовались в виде волокон и пленок толщиной 0,02–0,1 мм. Методика нагружения, термостатирования и измерения скорости ползучести оставалась прежней (^{1,4}). Источником видимого света служила лампа ДРШ-1000 с фильтром из обычного силикатного стекла, отсекающего у.ф. часть спектра. Верхняя энергетическая граница световых квантов за фильтром составляла 3,8 эв. Суммарная интенсивность такого светового облучения образцов составляла 2,8 Вт/см² и не приводила к увеличению ползучести нагруженных полимеров.

Обнаруженные эффекты неаддитивного воздействия света и ионизирующей радиации иллюстрируются на примере неориентированного поли-

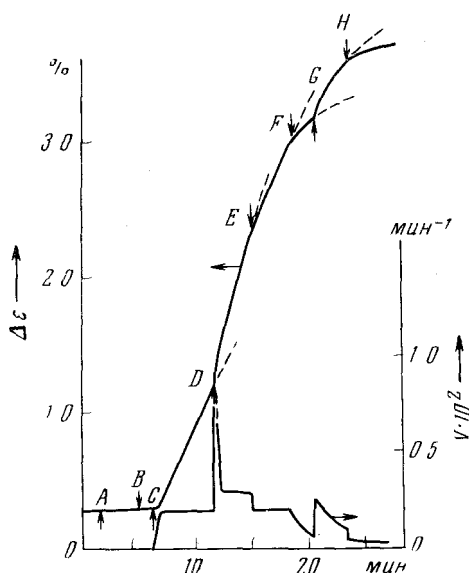


Рис. 1. Влияние последовательного и одновременного действия видимого света и электронного облучения на прирост деформации ($\Delta\epsilon$) и скорость ползучести (V) поликарбоната (σ 3,5 кг/мм², $j = 0,06$ Мрад/сек, 25°С). Стрелки: при A и B, D и E, G и H — выключение и включение света соответственно; при C и F — выключение и включение электронного пучка

карбоната (ПК) на рис. 1 и на примере ориентированного капрона на рис. 2. На рис. 1 представлена зависимость прироста деформации $\Delta \epsilon$ и скорости ползучести V от времени t для нагруженного ПК при воздействии светового и электронного облучения порознь и совместно. Образец был заранее нагружен до напряжения $\sigma = 3,5$ кг/мм². После прохождения релаксационных процессов установилась практически стационарная деформация с нулевой скоростью ползучести в данном масштабе измерений. Как видно из рис. 1, световое излучение само по себе не приводит к росту

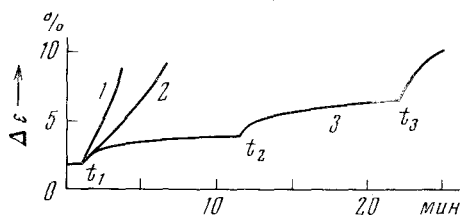


Рис. 2. Прирост деформации ($\Delta \epsilon$) ориентированного капрона вплоть до разрыва образцов при световом и электронном (1), только электронном (2), постоянном световом и периодическом электронном (3) облучениях. Величина t_1 — начало облучения, для 3 электронное облучение включалось на 20 сек. в моменты t_1, t_2, t_3 ($\sigma = 60$ кг/мм², $j = 0,5$ Мрад/сек, $T = 25^\circ \text{C}$)

ползучести (участок AB). Это свидетельствует также об отсутствии нагрева образца светом, который привел бы к увеличению упругой деформации. Однако воздействие света совместно с электронами (участок DE) или непосредственно после их действия (участок GH) приводит к резкому ускорению радиационной ползучести — к фоторадиационному эффекту. Этот эффект, по-видимому, связан с фотовыбросом в зону проводимости электронов, запасенных в ловушках в облучаемом или облученном ионизирующим радиацией материале, что соответствует ранее предложенному (1-4) механизму радиационной ползучести.

Влияние совместного и последовательного облучения светом и электронами на долговечность нагруженных полимеров демонстрируется данными рис. 2. Здесь представлена зависимость прироста деформации $\Delta \epsilon$ от времени t вплоть до момента разрыва образцов капрона при напряжении $\sigma = 60$ кг/мм². Как видно, долговечность материала при совместном облучении светом и электронами (рис. 2, 1) снизилась примерно в 2 раза по сравнению со случаем только электронного облучения (рис. 2, 2). В случае же периодического облучения электронами и непрерывного облучения светом (рис. 2, 3) образец порвался за время электронного облучения в 1 мин., что в 5 раз меньше дозы, необходимой для разрыва при отсутствии светового облучения.

Описанные эффекты наблюдались нами на следующих полимерах: лавсане, капроне, поликарбонате, поливинилхлориде, триацетатцеллюлозе, эпоксидной смоле Э-41, полиимиде ПМ-1, полиэтилене. Эффект полностью отсутствовал в случае полиметилметакрилата, тефлона, полистирола, полипропилена, резины на основе натурального каучука. Это различие в поведении полимеров может быть связано с различием в характере проводимости — электронной или дырочной, так как захваченные ловушками дырки, по-видимому, не освобождаются светом из-за отсутствия соответствующих уровней возбуждения у полимерных молекул; в случае же электронного носителя такой уровень относится к самой ловушке с электроном. Кстати, для ряда исследованных полимеров известно, что для лавсана идентифицирована электронная природа носителя, а для полистирола — дырочная (6).

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
16 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Степанов, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Физ.-хим. мех. матер., № 3, 306 (1969). ² С. Э. Вайсберг, В. П. Сичкарь и др., Высокомолек. соед., A11, 2577 (1969). ³ С. Э. Вайсберг, В. Ф. Степанов и др., Высокомолек. соед., A14, 899 (1972). ⁴ В. Ф. Степанов, Кандидатская диссертация, М., 1971. ⁵ A. Rose, RCA Rev., 12, 368 (1951). ⁶ E. H. Martin, J. Hirsch, Solid State Commun., 7, № 2, 279 (1969).