

УДК 541.64 +537.311.621.384.5

О РОЛИ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ И ПРИМЕСНЫХ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССЕ РАДИАЦИОННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРЕТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ**ДАШДАМИРОВ М.К., МАГЕРРАМОВ А.М., АЛИЕВ И.И.****Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана***Институт Химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН*

Получение новых полимерных электретов, создание на их основе более эффективных миниатюрных датчиков, конденсаторных микрофонов, телефонов и др. акустических преобразователей являются актуальной научно-технической задачей. В настоящее время различными фирмами предлагаются миниатюрные электретные микрофоны, ЕСМ весом 50г с чувствительностью 5,6 мВ/Па при частоте 1 кГц, МВС-550 весом 125 г [1,2]. В ряде случаев эти преобразователи работают в поле радиации или в других экстремальных условиях. В этой связи представляется важным изучение особенностей стабилизации структуры и процессов поляризации, деполяризации полимерных электретов [2-4] до и после воздействия радиации. Вместе с тем, на процессы поляризации и формирования электретных свойств полимеров существенно влияет надмолекулярная структура (НМС) [5] и наличие в полимере примесей (остатки катализаторов, инородные молекулы, такие как O₂, CO₂, NO и т.п. [6]. Эти же примеси, в том числе и структурные неоднородности, играя роль ловушек для стабилизации электретных зарядов в процессе получения радиоэлектретов, могут существенно повлиять как на процессы поляризации [6,7], так и на их стабильность в условиях воздействия различных внешних факторов. Можно ожидать, что учет этих факторов, а также природы и степени полярности макромолекул, процесс поляризации приведет к приобретению полимером стабильного электретного состояния.

Еще одной особенностью электризации полимеров при радиационном модифицировании могут быть пострадиационные эффекты, такие, как гибель и трансформация разных радикалов и возбужденных молекул, окисление, медленные рекомбинационные процессы (релаксация остаточной поляризации [6,7] и элементарные молекулярные процессы деструкции и сшивки и т.п.).

По-видимому, на формирование электретного состояния при радиационном модифицировании полимера повлияют кинетика и направленность этих молекулярных процессов с различными временами релаксации. Причем значения доз γ - и e^- облучения, приводящие к модифицированию структуры и электрофизических, электретных свойств, определяются природой и НМС полимера [5]. Например, дозовая зависимость удельной поверхностной плотности электретных зарядов σ (Д) для короноэлектретов из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) характеризуется кривой с максимумами при дозах $(3-5) \cdot 10^5$ Гр предварительного γ -облучения.

В отличие от ПЭВП, для короноэлектрета из плёнок полипропилена (ПП) эта доза составляет всего $(3-5) \cdot 10^5$ Гр. Эти изменения электретных свойств и повышения термостабильности электретных зарядов в этих полимерах при предварительном γ -облучении были связаны с радиационно-химическим структурированием (конкурирующими реакциями сшивки-деструкции), образованием

кислородосодержащей группы, аллильных и полиенильных, пероксидных радикалов и т.п. С позиций кинетических явлений эти процессы делятся на обратимые и необратимые и, согласно мнению авторов [13], роль квазистабильных радикалов в процессах стабилизации избыточных зарядов ощутима и она проявляется и при радиационно -диэлектрических эффектах (изменения в значениях ϵ и $\text{tg } \delta$) [9,13].

Однако данные о роли этих радикалов и адсорбированных газов в процессе электризации при радиационном модифицировании отсутствуют. На это указывают данные по радиационной электропроводности, радиолузу и фотолузу полимеров [1-5]. Вместе с тем, роль пострдиационных эффектов, а также растворенных газов, примесных радикалов в процессах формирования и стабилизации электретных свойств полимеров также остается открытым. Хотя по данным радиотермомлюминисцентных (РТЛ) и ЭПР исследований, растворенные в полимере газы существенно влияют на характер стабилизации избыточных зарядов, играя роль ловушек, наряду с ловушками структурного происхождения [6].

Целью настоящей работы является установление роли растворенных газов, примесных радикал-зондов и постэффектов в процессе приобретения электретных свойств в радиационно-модифицированных плёнках полиолефинов (ПЭ, ПП).

Экспериментальная часть

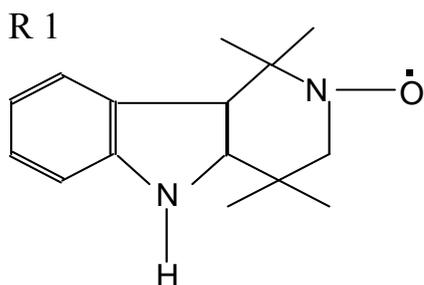
Плётки ПЭВП и ПП толщиной 60-70 мкм получали из их порошков путем горячего прессования при температурах на 60-70 градусов выше $T_{пл}$ и при давлении 150 атм с последующей закалкой расплава в смеси лёд-вода или же в режиме медленной кристаллизации со скоростью 2 град/ мин. Электретное состояние в плёнках создавалось путем воздействия на них коронного разряда по методике [3,5] при значениях коронирующего напряжения 8 кВ при оптимальном времени действия 5 мин. Значения электретной разности потенциалов $U_э$ определены индуцированным методом [3], поверхностная плотность электретных зарядов $\sigma_э = \epsilon \epsilon_0 U_э/h$, где ϵ – диэлектрическая проницаемость образца, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, h – толщина электретной плётки. Токи термостимулированной деполяризации (ТСД) электрета снимали с помощью электрометра У5-11 в режиме короткого замыкания при скорости нагрева образца 4 град/мин.

Облучение на воздухе плёнок до и после электретирования осуществляли γ – лучами Co^{60} до доз $1-10^5$ Гр на установке РХ- γ -25. Для выявления роли растворённых газов часть образцов облучались в вакуумированных до 10^{-2} атм в ампулах при 293 К или при 77 К. После облучения в образцах образовались парамагнитные центры, концентрации которых определялись в спектрометре “Radiopan” X диапазона с частотой модуляции 100 кГц.

Для выяснения роли примесных радикалов, или же индуцированных γ -излучением парамагнитных центров, в процессе электретирования в плётки ПП вводились различные радикал – зонды с разным молекулярным весом и дипольным моментом. Радикал – зонды вводили в плётки ПП из раствора гексана. Структура и характеристики вводимых радикалов приведены [18] в таблице 1.

Таблица 1. Структура и характерные параметры вводимых в ПП радикалов.

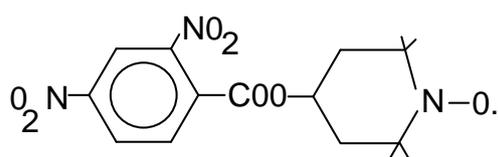
Название радикалов	Молекулярный объем, Å^3	Молекулярная масса, моль	Дипольный момент, Д
R 1	257	261	3,08
R 2	314	366	3,60
R 3	150	169	3,14



2,2,4,4-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydro- γ - carbolan-3-oxil

M= 243 g/mol

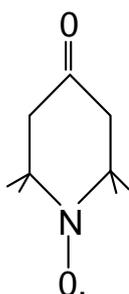
R 2



M=366g/mol

4-(2,4-dinitrobenzoxyl)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil

R 3



Tempon (1-nitroza-2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidin)

M=184 g/mol

Плѐнки ПП в течение 2 суток находились в растворителе с радикал-зондом при температуре 300 К, затем при температуре 330 К термостатировали, а растворитель откачивали при 10^{-2} атм. Концентрация радикалов в полимерах составляла $\sim 10^{18}$ спин/моль.

Время вакуумирования t образцов от растворѐнных в полимере газов O_2 , N_2 , CO_2 и т.п. определялись из расчета $t = h^2/4D$, где D – коэффициент диффузии воздуха в полимере $\sim 10^{-3}$ м²/с [6].

Результаты и их обсуждение

Изменение эффективных значений поверхностной плотности σ_{Σ} электретных зарядов плёнок ПЭВП и ПП после их предварительного γ -облучения показаны на рис.1.

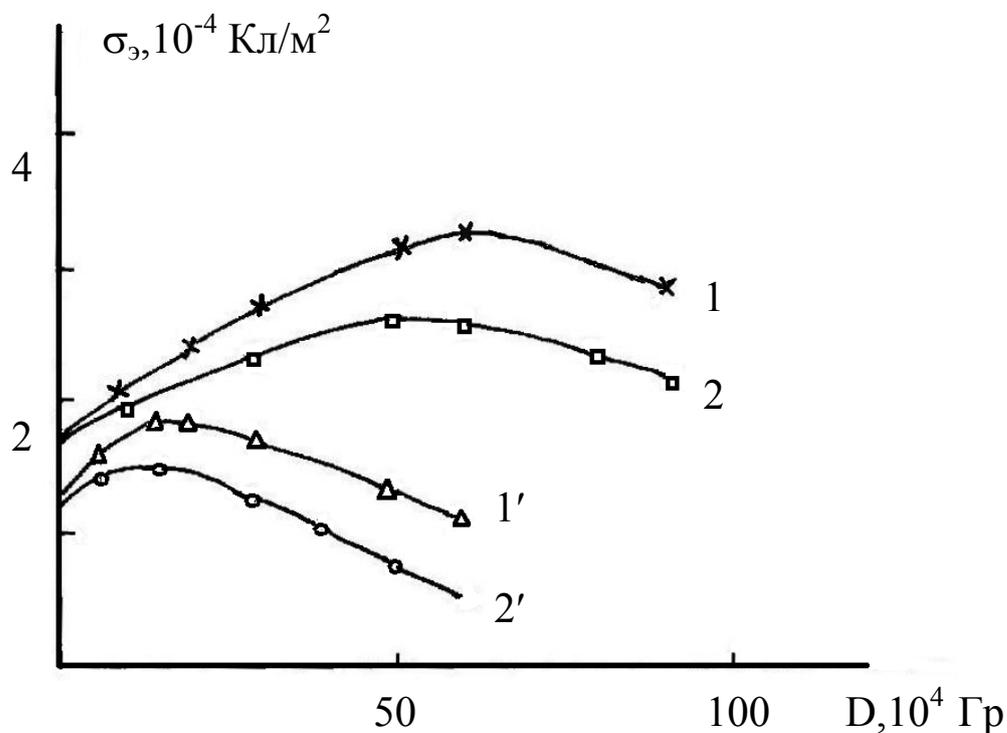


Рис.1. Зависимости стабилизированных значений σ_{Σ} (после $t_{\text{хр}}=10$ суток) короноэлектретов от дозы предварительного облучения плёнок ПЭВП (1,2) и ПП (1',2') на воздухе (1и 1') и в вакууме (2 и 2').

Из этих данных можно выделить две основных особенности радиационного модифицирования электретных свойств полиолефинов.

Во-первых, дозные зависимости $\sigma_{\Sigma}=\sigma_{\Sigma}(D)$ характеризуются максимумами при дозах облучения $(5-10) \cdot 10^4$ Гр и $(5-6) \cdot 10^5$ Гр для плёнок ПП и ПЭВП соответственно.

Во-вторых, значения σ_{Σ} у электретов, облученных на воздухе, выше (кривые 1 и 1'), чем у образцов, предварительно облученных в вакууме (кривые 2 и 2'). Эти результаты показывают, что присутствие растворённых газов или же воздушной среды и их участие в процессе реакций радиационного сшивания, деструкций и в других пострадиационных процессах приводят к улучшению электретных свойств полиолефинов. Как видно из рис.1, оптимальные значения доз, приводящих к повышению величины σ , зависят от природы полимера и условий их кристаллизации, т.е. от НМС. Для исключения роли сферолитизации нами были использованы мелкосферолитные или же бессферолитные (закалённые) плёнки ПЭВП и ПП.

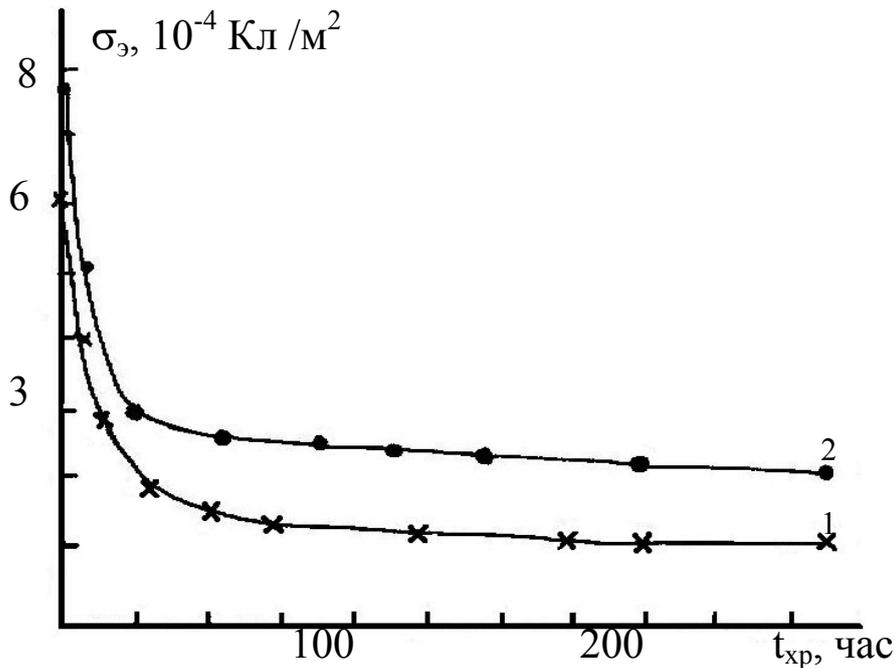


Рис.2. Зависимости значений поверхностной плотности электретных зарядов от времени хранения $t_{хр}$ коронозэлектретов из ПЭВП, предварительно облучённых при дозе $5 \cdot 10^5$ Гр на воздухе (2) и в вакууме (1).

На рис.2 приведены зависимости $\sigma_{э}$ от времени хранения $t_{хр}$ коронозэлектрета из закалённых плёнок ПЭВП, предварительно облученных при оптимальных дозах γ – излучения, т.е. при $5 \cdot 10^5$ Гр. Видно, что облучение на воздухе приводит к повышению как начальных значений $\sigma_{э}$, так и их значений после хранения при 300 К в течение $t_{хр}$ более 10 суток. Эти данные показывают, что на электретные свойства ПЭ и ПП при радиационном модифицировании существенно влияют примесные молекулы, окислительные процессы, изменение зарядового состояния полимера.

Различие формы кривых ТСД (рис.3) для образцов ПП с разными радикалами дает основание предполагать, что тип заряженных парамагнитных центров в полимерах может являться определяющим в механизме стабилизации и релаксации электретных зарядов. Таким образом, открываются новые возможности улучшения электретных свойств полиолефинов путём введения в них нитроксильных радикал-зондов.

На рис.4 приведены спектры ЭПР электретных образцов ПП с различными радикал-зондами до (кривые 1-3) и после поляризации ($1^1 - 3^1$).

Видно, что с добавкой радикал-зондов в поляризованные плёнки наблюдается уширение линий ЭПР, что свидетельствует об определённой роли парамагнитных центров при формировании их электретных свойств. Приведённые на рис.4 данные показывают, что парамагнитные центры (их природа в разных полимерах может быть различной) могут быть существенными при формировании электроактивных свойств полимеров.

Следует также отметить, что при радиационном модифицировании принимают активное участие и процессы радикалообразования (преимущественно пероксидного происхождения [8,14]).

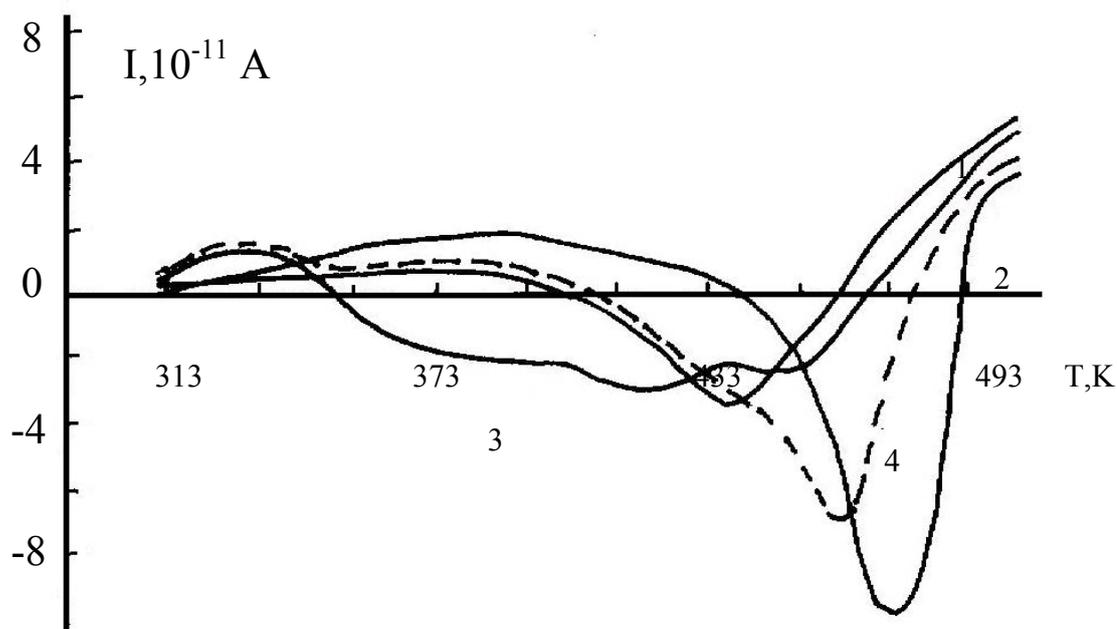


Рис.3.Токи ТСД короноэлектретов из плёнок ПП(1) и ПП с радикал зондом ;
 2- (R3)- 1-нитроза- 2,2,6,6 -тетраметил -4-оксопиперидин,
 3-(R2)-4-(2,4-динитробензолокси)-2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин;
 4-(R1)-2,2,4,4-тетраметил -1,2,3,4- тетрагидро – γ – карбонил – 3-оксил;

По данным [8], полимеры, в которых протекают преимущественно окислительные процессы с образованием устойчивых пероксидных радикалов при γ - облучении обладают большей склонностью к электризации.

Это связано с тем, что радикалы типа $ROO\cdot$ обладают большим сродством с электроном (1,2 эВ) [6], и они могут сыграть роли ловушек для стабилизации электретных зарядов. Действительно, при радиоллизе полиолефинов образуются стабильные пероксидные радикалы [14,15] и они могут принимать участие в процессах электрического упрочнения и изменения диэлектрических свойств [9] ПЭ и ПП, могут существенно повлиять на кинетику радиационного окисления [7,10] и деструкций этих полимеров [14-17].

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что зарядовое состояние может играть существенную роль при радиационном модифицировании полимеров.

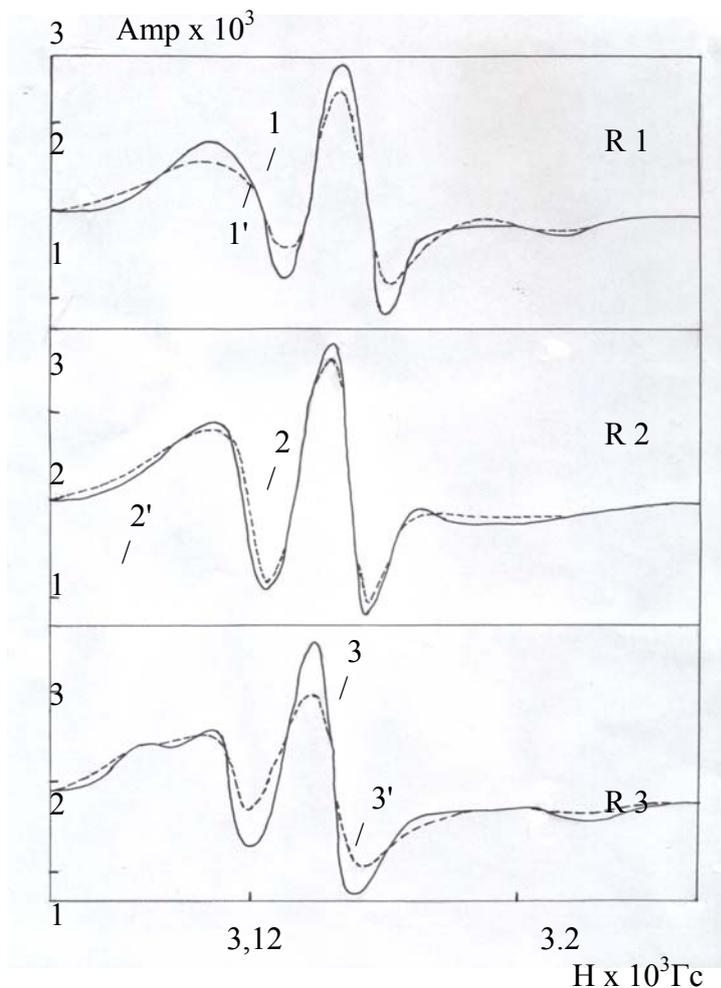


Рис.4. Спектры ЭПР образцов ПП с различными радикал-зондами до (кривые 1- 3) и после поляризации (кривые 1'-3').

1. N. Pshcelko, D. Kozodeev, V. Zakrzhevsky. Analysis of electret sub-miniature microphones // 11th Intern. Symposium on Electrets, Melbourne, 2002,(ISE-11), p.797-800.

2. Sessler G.M., Yang G.M. Proceedings of 3th Intern. Conf. on Electric Charge in Solid Insulators. Paris : SFV, 1998. p.38.

3. Г.А. Луцкий. Полимерные электреты. М. Химия. 1984, 184 с.

4. А.А. Ходяков., В.В. Громов. Влияние примесных радикалов на электризацию полимеров. // Журнал физической химии, 2002, т.76. № 3.с.524.

5. А.М. Магеррамов. Структурное, электро- и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Автореферат дисс. докт. физ.мат.наук. Баку. Инст. Радиационных Проблем НАНА., 2003, 48 с.

6. И.В. Кулешов, В.Г. Никольский. Радиотермолюминесценция полимеров. М. «Химия» 1991, 128с.

7. А.Г. Розно., А.В. Романов., Н.Л. Сухов и др. Влияние радиационного окисления на кинетику электризации полипропилена при облучении электронами. // Химия высоких энергий. 1992. т.26 № 6 . с.488-492.

8. А.А. Ходяков., В.В. Громов. Закономерности электризации полипропилена. // Датчики и системы, 2004, № 3, с.41-43.

9. А.М. Магеррамов., М.К. Даидамиров. О структурных аспектах радиационного модифицирования диэлектрических свойств полиолефинов. // Химия высоких энергий, 2005. т.39, № 3, с.176-182.

10. В.Г. Никольский., В.В. Филиппов., С.Г. Кирюшкин., Ю.А. Шляпников. Исследование ингибированного окисления полимеров методом

радиотермолюминесценции. // Высокомолекул. соед. 1981, т. 23А, №12, с.

11. *Я.И. Лаврентович*. Радиационные электреты и электретные микрофильтры на основе полимеров. / Материалы II Всесоюзной конф. «Теор. и прикл. радиац. химия», Обнинск, 1990, НИИТИХИМ, с.154.

12. *М.А.Вагиров, М.К.Дашдамиров, А.М.Махрарамов*. Influence of Polarization on Dielectric properties of Polymers and Piezo-composites with the nonequilibrium structure. 1st Intern. Conf. on Techn. and Phys.Problems in Power Eng. TPE-2002, Baku 2002, p.407-410.

13. *А.П. Тютнев., В.С.Саенко., Е.Д. Пожидаев., Н.С.Костюков*. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М. Наука, 2005,-453 с.

14. *Т.А.Ювчева., Г.А. Мекисhev., Е.А. Gencheva*. Investigation on surface potential decay in PP corona electrets. /General Conf. of the Balkan Physical Union. 2003, BPU-5, Vrfacka Banja, Serbia and Montenegro, Spog-129, Section 6, p. 847-850.

15. *Н.М. Эмануель, А.Л. Бучаченко*. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизация полимеров. М. Наука.1988,-368с.

16. *А.Г. Сирота*. Радиационно- химические превращения аморфно-кристаллических полимеров. // Композиционные полимерные материалы. 1987, вып. 35, Киев, с.26-30.

17. *А.М. Вассерман., А.Л. Коварский*. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. Под ред. А.Л. Бучаченко. М. Наука,1986, 242с.

18. *А.Л. Бучаченко., А.М. Вассерман*. Стабильные радикалы. М. Химия.1978. стр. 408.

POLİMERLƏRİN ELEKTRET XASSƏLƏRİNİN RADİASİON MODİFİKASİYASI PROSESİNDƏ HƏLL OLMUŞ QAZLARIN VƏ RADİKAL QARIŞIQLARIN ROLU

DAŞDƏMİROV M.K., MƏHƏRRƏMOV A.M., ƏLİYEV İ.İ.

İşdə məqsəd polimer polietilen (PE) və polipropilen (PP) təbəqələrinin radiasion modifikasiya prosesində elektred xassələri kəsb edilməsində həll olmuş qazların və radikal qarışıqların rolunu müəyyənləşdirmək olmuşdur. Təcrübələr göstərmişdir ki, həll olmuş qazların iştirakı polioleyilərin elektred xassələrinin yaxşılaşmasına gətirir.

Alınmış nəticələr onu deməyə əsas verir ki, polimerlərin radiasyon modifikasiyası prosesində yüklənmə halı həlledici rol oynaya bilər.

ABOUT THE ROLE OF DISSOLVED GASES AND IMPURITY RADICALS DURING THE RADIATIVE MODIFYING OF ELECTRET PROPERTIES OF POLYMERS

DASHDAMIROV M.K., MAHERRAMOV A., ALIEV I.I.

The role of the dissolved gases, impurity radicals and post effects are investigated during the purchase of electret's properties in radioactive-modified films of polyolefins (PE, PP).

Experiments have shown that presence of the dissolved gases during the radioactive stitching reactions, destruction and in other post radiating processes results to improvement of electret's properties of polyolefins. The impurity molecules, oxidizing processes, change of charge condition of polymer are essentially influences on the electret's properties of PE and PP at radioactive modifying. The resulted data testify that the charge condition can play an essential role at radioactive modifying of polymers.