

γ -辐照聚酯薄膜的热释电研究

周漪琴 吴汉卿 章吉祥

(中国科学技术大学)

摘要: 用 ^{60}Co 源- γ 射线辐照双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜, 研究了其室温以上热释电(TSC)各电流峰的变化。在剂量率为 $10\sim 850$ 拉德/秒, 总剂量为兆拉德范围内, 空间电荷峰值随辐照剂量的增加都经历了一个极值, 最终又趋于同一值。实验表明, 可能同时存在电离辐射激励新生载流子和氧扩散淬灭电子型载流子两个过程。

关键词: 热释电, 被冻结的偶极热松弛, 空间电荷, 陷阱, 极化, 初始载流子浓度。

引言

热释电是研究高聚物偶极热松弛运动以及载流子陷阱现象的有效手段^[1~2]。测定并研究经受 γ -辐照高聚物的热释电电流谱能提供我们辐照效应及陷阱本质等重要信息。

可能由于实验条件的限制, 有关辐照高聚物的热释电研究报道至今只涉及 PMMA^[3]、PVDF^[4] 等个别品种。文章在各自局限的实验结果基础上得出了诸如空间电荷峰随辐照剂量线性增加或减少等不同的结论。

本文以国产双拉 PET 薄膜为对象, 研究了经 ^{60}Co 源- γ 射线辐照以后的热释电流谱图变化规律, 考察了它与结构, 载流子浓度以及氧扩散等因素的关系。

实验

双轴拉伸 PET 薄膜的厚度为 $89\ \mu\text{m}$, 由常州绝缘材料厂提供。

采用 ^{60}Co 源- γ 射线在大气气氛中按四个剂量率($\dot{D}$)进行辐照, 每个剂量率组分别照射至少六个总剂量(D)。(见表 1)

表 1 ^{60}Co - γ 源辐照条件
Table 1 The irradiation conditions by ^{60}Co γ -rays

$\dot{D}(\text{rad/sec})$	$D(\text{Mrad})$									
10	1.0	3.0	5.0	7.5	9.0	11.0				
21	1.0	3.0	5.0	7.0	9.0	16.5				
69	1.0	3.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.5	12.0	15.0
850	1.0	4.0	6.0	8.0	11.0	13.0				

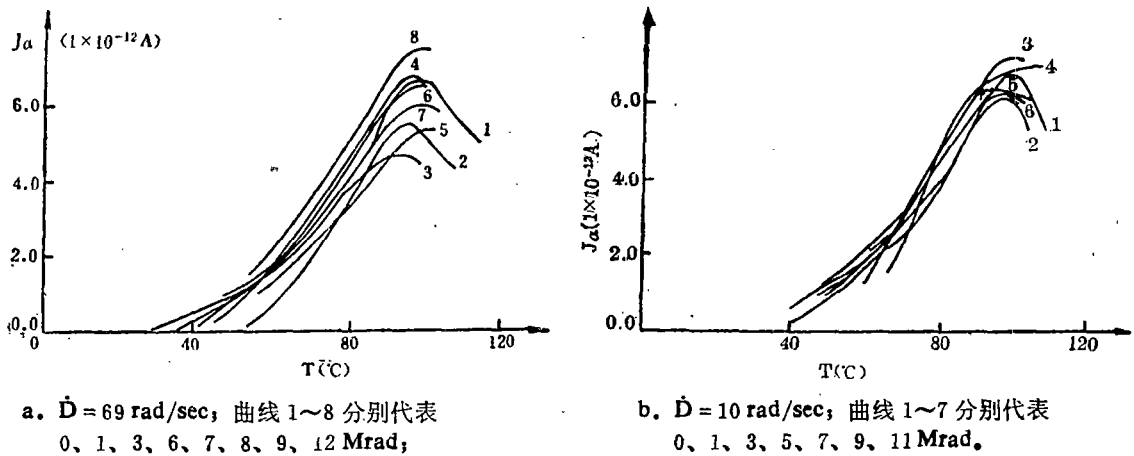


图 1 α 电流峰随辐照剂量的变化
Fig.1 The relation of max magnitude of α peaks to the doses

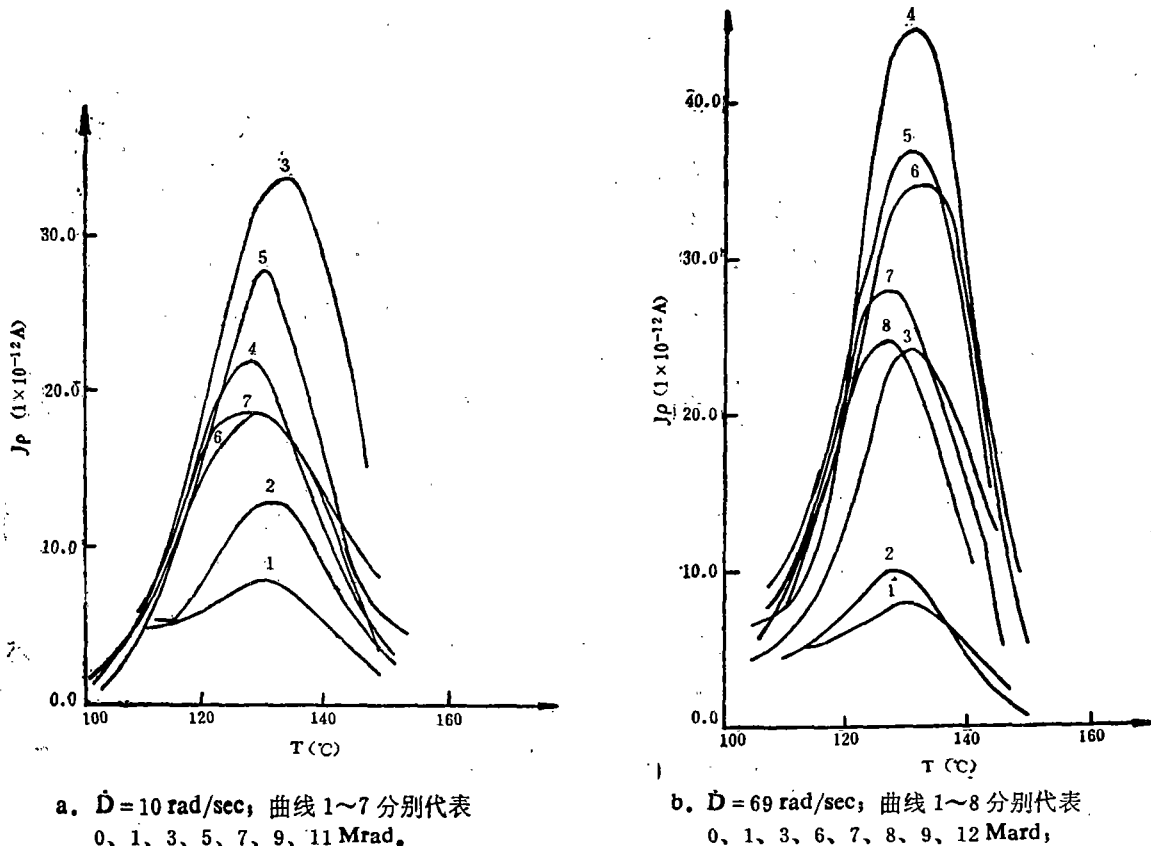


图 2 ρ 峰随辐照剂量的变化
Fig.2 The relation of max magnitude of ρ peaks to the doses

供热释电测定的试样在辐照前的表面处理步骤与工作[4]中的相同。热释电测量系用日本东洋精机公司生产的热电分析仪, 电流测量感度为 10^{-12} A 。

本工作所采用的极化条件均为: 极化温度 $T_P = 148^\circ \text{C}$; 极化场强 $E_P = 56 \text{ kv/cm}$; 极化时间 $t_P = 20 \text{ min}$; 升温速率 $\beta = 2^\circ \text{C/min}$ 。

结晶度测定系用密度梯度管,其重液和轻液分别是四氯甲烷和二甲苯。测量在 25℃ 进行。

数均分子量测定系用粘度法,溶剂是四氯甲烷和苯酚的混合液(重量 1:1)。实验在 25℃ 水浴中进行。

红外谱图在 Perkin Elmer-577 型红外分光光度仪上测定。用溴化钾粉末压片制样。

结果与讨论

双拉 PET 在室温以上的热释电流谱图呈现两个电流峰:第一个出现在 102℃,是被冻结的 α -

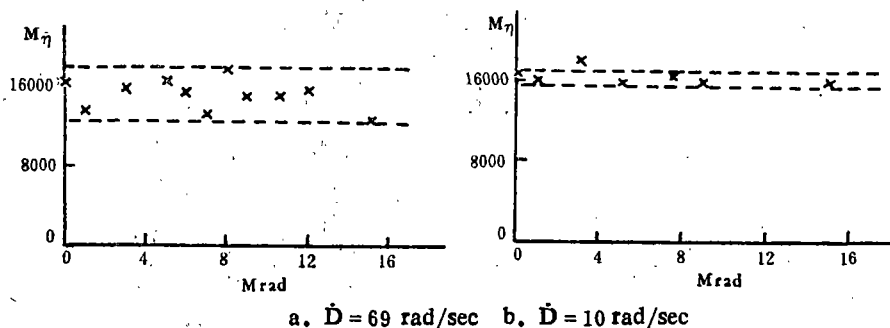


图 3 α 电流峰峰值及分子量随剂量的变化

Fig.3 The relation of max magnitude of α peaks and molecular weights to the doses

偶极热松弛的贡献(简称 α 峰);第二个峰(ρ 峰)在极化温度附近,可归因于空间电荷的运动^[1]。

在不同剂量率条件下,经 ^{60}Co - γ 射线辐照后的双拉 PET 的偶极热松弛峰及空间电荷峰分别列于图 1 和图 2 中,图 1, 2 中电流曲线是在 10 及 69 rad/sec 两个剂量率下测得的,其余剂量率(21, 850 rad/sec)下的所得曲线形状及趋势与其类同,在此不重复列图。图 1 表明, α 峰的峰位基本不变,其峰值随总剂量的变化极小。尤其当剂量率较小时, α 峰基本没有变化。 α 峰既是代表高聚物主链链段运动,那末,结晶度的任何变化、分子链的交联或裂介均应在 α 峰峰位、峰高上有所反映。图 1 所示结果至少表明,在本实验所涉及的剂量范围内, PET 样品结构无显著变化,对 TSC 的 α 峰作贡献的被冻结的偶极密度及总电荷量基本不变。此时,材料具有较高的耐辐照性能。

但是从图 1 仍可看到 α 峰峰值随剂量变化的某些起伏。 PMMA 样品也有类似现象^[2]。该文作者把这种 α 峰的起伏归至于空间电荷峰

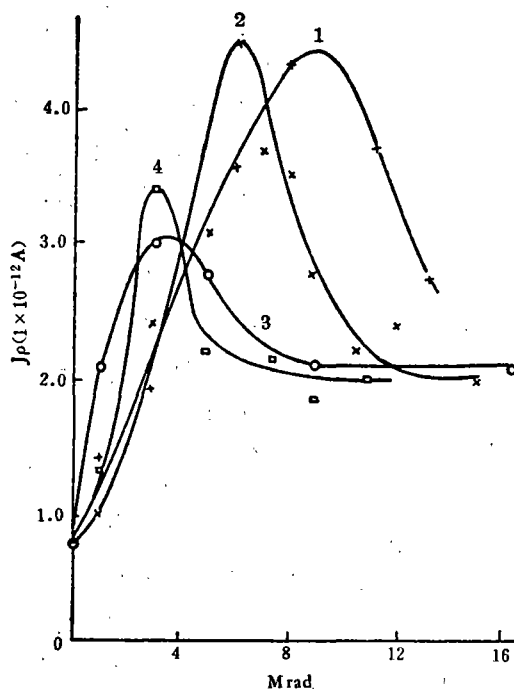
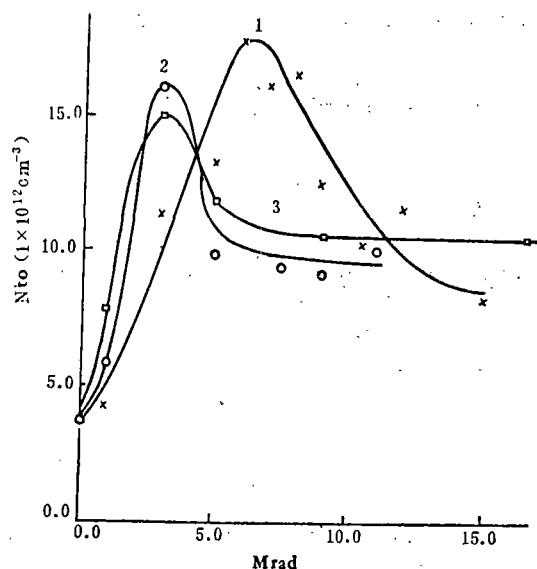


图 4 不同剂量率条件下, ρ 峰电流值随剂量的变化规律。

Fig.4 The relation of max magnitude of ρ peaks to the doses at different dose rates.



D: 1(x) 69 rad/s 2(o) 21 rad/s 3(□) 10 rad/s

图 5 n_{t0} 随剂量的变化

Fig.5 The relation of initial density of charge carriers to the doses.

2) 随剂量率的增加, 出现极值的总剂量移向高剂量区。

3) 辐照剂量率愈低, 电流曲线的下降部分(Ⅱ)愈陡。电流平衡值所对应的剂量就较低。

4) 四组曲线最终都趋于同一电流值范围, 与剂量率无关。

作者计算了辐照样品中载流子的密度。根据 J. G. Simmons^[5] 理论, 通过对 ρ 峰积分(A), 按下式即可求得体系内载流子的密度 n_{t0} 。

$$A = \frac{1}{2} q L \beta n_{t0}$$

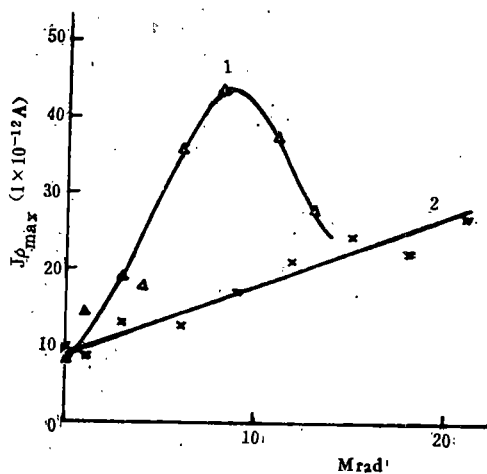
式中 q 是载流子荷电量; L 是试样厚度; β 是升温速度。以计算所得的 n_{t0} 对总剂量作用, 即得图 5。图中曲线表明, 经 ^{60}Co 源 γ -射线辐照后, 载流子密度的变化规律与 ρ 峰峰值的变化一致。

当在干燥的大气气氛中进行辐照时, 一方面电离辐射使样品内载流子浓度增加, 同时也存在氧分子经电离并扩散进入体系的可能。既然氧作为杂质成分扩散进入体系内, 也有可能使得电导增加, 但它是典型的电子受体, 后一过程终究使体系内电子型载流子浓度下降。作者在过去的工作中^[1]曾用不同电极材料验证出, 双拉 PET 中载流子的主要类型恰好是电子型。图 4 中 I、II、III 三个阶段即可看作上述两种过程并存、竞争、最终达到平衡的结果。显然, 氧的扩散需时间, 而试样距 ^{60}Co 源中心愈远, 为达到同样扩散程度所必须的时间也

的影响。本文对辐照前后的 PET 样品体系进行了红外光谱、结晶度及分子量的测定。结果表明, 在不同剂量率下, 经不同总剂量辐照的试样, 其红外谱图基本上无变化; 结晶度也始终保持在未辐照时的水平 ($50.8\% \pm 0.5\%$)。数均分子量随剂量率及总剂量变化有所起伏 ($>1\%$), 且与 TSC 谱图中的 α 峰起伏类同, 起伏幅度也随剂量率的降低而减小(见图 3)。以上结果至少说明, TSC 谱图中 α 峰峰值的微小变化并非空间电荷峰对它的贡献。

与 α 峰不同, ^{60}Co 射线 γ 源的辐照对样品的 TSC 谱图中空间电荷峰有显著影响(见图 2)。以图 2 中各组 ρ 峰峰值对辐照剂量作图, 我们得到图 4。由图 4 可看到十分有趣的规律:

1) 尽管剂量率不同, 随总剂量的增加, ρ 峰峰值均呈现同一变化趋势, 先是随剂量线性增加(I 阶段), 当达到某一剂量时, 电流值也经历一个极限区, 进一步增大剂量反使电流值下降(II); 最终又趋于恒定(III)。



1(Δ) 常压下 2(x) $(2.0 \pm 0.5) \times 10^{-4}$ torr
D ~ 850 rad/sec.

图 6 PET 在常压(1)与在 10^{-4} torr 真空度(2)下辐照效应的比较

Fig.6 The comparing irradiation effect of PET at atmosphere pressure (1) with one at 10^{-4} torr vacuum (2)

愈长。故此,随着剂量率的增加,对应平衡电流值的总剂量就愈高。我们分别比较大气氛和 10^{-4} torr 真空下的辐照 PET,考察在两种情况下空间电荷峰峰值随剂量下降的部分,结果列于图6中。

尽管并没有在超高真空度下辐照,不能完全排除氧的扩散作用,但作者仍观察到在真空条件下电流极值随剂量变化几乎线性上升的预期结果。作者认为,改变辐照时周围气体气氛,依据该气体是电子的受体或给体以及空间电流峰随辐照剂量的变化规律,即可确定高聚物中载流子主要品种的类型。

结 论

1) 电离辐射是鉴别高聚物热释电图谱中被冻结的偶极热松弛电流和空间电流峰的又一种手段。前者取决于高聚物分子链结构和聚集态结构经辐照后变化的程度。认为它完全不受辐照剂量影响,或是即使有所变化也只是与空间电荷混杂的结果等提法是不恰当的。经受某剂量辐照后,高聚物的 α 峰变化若是甚微,那么可以说,它在该剂量条件下有效好的耐辐照性。

2) 空间电荷峰随剂量率的变化主要取决于电离辐照引起的载流子密度增加及氧分子电离扩散等过程间的平衡。

3) 在大气气氛中辐照 PET 薄膜,通过分析其空间电荷峰峰值随剂量的变化规律,进一步证实了该体系内载流子的主要类型是电子型。改变辐照时气氛,考察其热释电随剂量条件的变化,可望对高聚物体系内的载流子类型作出判别。

参 考 文 献

- [1] Zhou Yiqin and Cao Miaoyong, Preprints, *Japan-China Bilateral Symposium on Polymer Science and Technology*, 207, 1981, Ed. by The Society of Polymer Science, Japan and Academia Sinica, China.
- [2] 周漪琴, 王晓明, 中国科学技术大学学报 №. 1, 14(1984).
- [3] Vanderschueren and Linkens, *J. Polym. Sci. Polymer Physics Edition*, vol. 16, 223 (1978).
- [4] A. Callens, L. Eersels and R. DeBatist, *J. of Mater. Sci.* 1361(1977).
- [5] J. G. Simmons and G. W. Taylor, *Physical Review*, 13, 5(1972) №. 4

TSC STUDIES OF POLYESTER FILMS IRRADIATED BY γ -RAYS

Zhou Yiqin Wu Hancheng Chang Jixiang

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China)

Abstract Thermally Stimulated Current (TSC) spectra above room temperature from polyethylene terephthalate irradiated by ^{60}Co γ -rays have been investigated. TSC peak values related to the space charge are all through over maximum and finally are reduced to the same current range, independent on the dose rates in the dose range of megarad. There are, probably, two processes during irradiation: one produces new charge carriers, while the other reduces electrons by oxygen diffusion into the polymer specimens.

KEY WORDS Thermally Stimulated Current; Thermo-relaxation of frozen-in dipoles; Space charge; Trapping; Poling; Initial density of charge carriers.