

УДК 541.64:539.199.537.31

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА КИНЕТИКУ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЕТИЛЕНА<sup>1</sup>

© 1998 г. С. А. Хатипов, В. П. Сичкарь

Государственный научный центр Российской Федерации

"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова".

Обнинский филиал

249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 03.12.97 г.

Принята в печать 21.05.98 г.

Изучена зависимость радиационно-индущированной электропроводности пленок ПТФЭ от величины механического сжатия образцов в процессе облучения гамма-квантами при мощности поглощенной дозы 2.2 Гр/с и комнатной температуре. Показано, что повышение давления приводит к значительному уменьшению электропроводности и увеличению времени достижения ее максимальных значений. Величины активационного объема для движения зарядов в процессе и после облучения ПТФЭ составляют соответственно 90 и 40 см<sup>3</sup>/моль. Сделан вывод о том, что перенос зарядов лимитируется крупномасштабными молекулярными движениями на уровне сегмента Куна. Обсуждается влияние радиационно-химических превращений на кинетику радиационной электропроводности ПТФЭ.

В последнее время получен ряд новых данных о кинетике радиационно-индущированной электропроводности (РЭ) полимеров, который не находит простого объяснения в рамках традиционно используемой квазизонной модели переноса с многократным захватом носителей в ловушках [1–3]. В работах [2, 3] сделан вывод о том, что обнаруженные особенности кинетики РЭ полимеров обусловлены влиянием молекулярных движений на транспорт зарядов. Наличие такого влияния приводит к сложной зависимости РЭ от вида спектра молекулярной релаксации и закономерностей его изменений за счет радиационно-химических превращений. В свою очередь это ограничивает применимость модели многократного захвата для описания кинетических зависимостей и тем более для нахождения значений констант и характеристики параметров РЭ.

В настоящей работе с целью выяснения роли свободного объема в транспорте зарядов и определения масштаба кинетических элементов, лимитирующих перенос зарядов, проведено изучение влияния высоких давлений на радиационную электропроводность ПТФЭ. Выбор материала обусловлен тем, что в ПТФЭ при непрерывном облучении наблюдаются ярко выраженные максимумы наведенного радиационного тока [1], а также большие токи стабилизованных зарядов после облучения [4].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали пленки ПТФЭ (марки Ф-4ИО) толщиной 100 мкм. Облучение образцов проводили гамма-квантами с энергией 1.25 МэВ. Мощность дозы излучения составляла 2.2 Гр/с.

При изучении влияния высоких давлений на РЭ образцы полимера имели форму дисков диаметром 20 мм с напыленными на обе стороны серебряными электродами диаметром 14 мм. Образцы помещали в цилиндрическую полость

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08796).

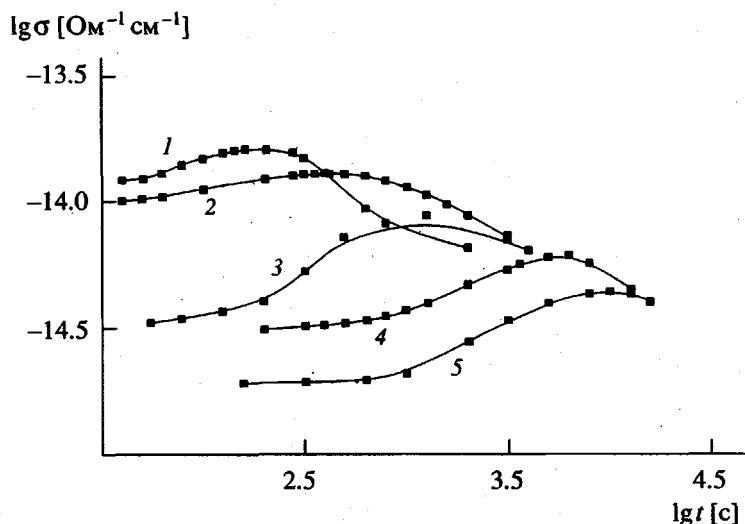


Рис. 1. Зависимости радиационной электропроводности ПТФЭ от продолжительности облучения при  $p = 0.1$  (1), 30 (2), 50 (3), 90 (4) и 125 МПа (5).  $D = 2.2$  Гр/с,  $T = 295$  К.

металлической ячейки между двумя керамическими цилиндрами-пуансонами, содержащими измерительный и высоковольтный электроды. Сжатие образца осуществляли путем помещения ячейки в гидравлический пресс. С помощью манометра фиксировали давление на пуансоны  $p$ , развиваемое прессом. Давление на образец рассчитывали с учетом соотношения площадей рабочей поверхности пресса и образца. Специальные накидные гайки, навинчиваемые на корпус ячейки, позволяли фиксировать положение цилиндров-пуансонов и соответственно внешнее давление, прилагаемое к исследуемому образцу. Положение цилиндров-пуансонов и соответствующее ему усилие сжатия до начала облучения и после его прекращения контролировали. При сжатии толщина образца изменялась в пределах 1%. После снятия давления она восстанавливалась, что указывает на обратимый упругий характер сжатия образца. Измерения радиационно-индукционного тока в процессе облучения образцов проводили по стандартным методикам. Для исключения шунтирующего действия ионизированного воздуха в объеме ячейки все тоководы имели диэлектрическую изоляцию от заземленных элементов конструкции. При этом сравнивали паразитные токи, возникающие при облучении измерительной ячейки на воздухе (при атмосферном давлении) и в вакууме при остаточном давлении  $10^{-3}$  мм. рт. ст. Отличие паразитных токов в указанных условиях облучения мало. Погрешность определения радиационного тока  $I_p$  не превышала 20%.

Влияние давления на перенос стабилизированных носителей заряда изучали методом изотермического спада тока. Регистрировали временные зависимости тока, возникающего в момент подачи на образец внешнего электрического напряжения, при различных давлениях. Исследовали образцы ПТФЭ после их облучения гамма-квантами (поглощенную дозу варьировали в интервале 1–5 Мрад) на воздухе при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кинетические кривые радиационной электропроводности ПТФЭ, полученные при различных давлениях. Кривые имеют максимумы, причем их положение и величина зависят от приложенного давления. Повышение давления приводит к снижению РЭ и увеличению времени достижения максимума.

Наличие существенных изменений кинетики РЭ при относительно невысоких давлениях – результат неожиданный с точки зрения прыжкового механизма движения зарядов. Роль активационного объема в последнем случае пренебрежимо мала, тогда как эффект сближения прыжковых центров при достаточно высоких давлениях должен был бы привести к увеличению проводимости. Экспериментальные результаты свидетельствуют об

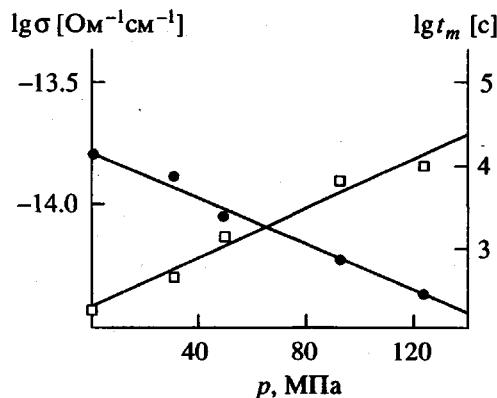


Рис. 2. Зависимости радиационной электропроводности ПТФЭ в максимуме  $\sigma_m$ , (1) и времени достижения максимума  $t_m$  (2) от давления.  $D = 2.2 \text{ Гр/с}, T = 295 \text{ К}$ .

обратном. Оставаясь в рамках концепции активационного объема, имеем

$$\sigma_m = \sigma_0 \exp[-(U + pV^*)/kT] \quad (1)$$

$$t_m = t_0 \exp[(U + pV^*)/kT], \quad (2)$$

где  $\sigma_m$  – радиационная проводимость,  $\sigma_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $U$  – энергия активации

,  $p$  – давление,  $V^*$  – активационный объем,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $t_m$  – время достижения максимума,  $t_0$  – предэкспоненциальный фактор. Правомерность последнего соотношения следует из активационного характера времени достижения максимума [1–3]. Аррениусовские зависимости  $\sigma_m$  и  $t_m$  в вакууме при отсутствии механического сжатия подобны и соответствуют близким значениям энергии активации  $U$ .

Величины активационного объема, определенные из наклона полулогарифмических зависимостей  $\sigma_m$  и  $t_m$  от давления, согласно уравнений (1), (2), составили соответственно  $30$  и  $90 \text{ см}^3/\text{моль}$  (рис. 2). Значения активационного объема по данным радиационной проводимости могут быть занижены в связи с тем, что суммарный радиационный ток имеет заметный вклад, обусловленный движением носителей заряда с энергией активации меньше  $0.01 \text{ эВ}$ . Наличие такого компонента проводимости следует из данных низкотемпературных измерений. В большом числе полимеров, в том числе ПТФЭ, в довольно широком интервале температур (как правило ниже температуры  $\beta$ -релаксации) наблюдается “плато” на аррениусовых зависимостях РЭ, вплоть до температуры жидкого азота [2, 3]. Кинетические кривые РЭ в данной области температур не имеют максимумов и характеризуются быстрым установлением

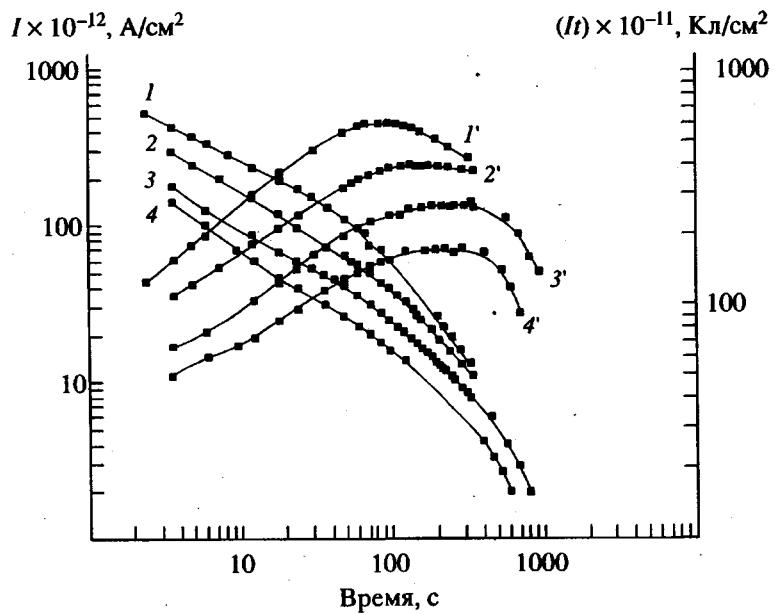


Рис. 3. Кривые изотермического спада тока ( $I$ – $4$ ) и функции  $Q(t) = I(t)t$  ( $I'$ – $4'$ ) при давлении в облученном ПТФЭ  $p = 24$  ( $1, 1'$ ),  $48$  ( $2, 2'$ ),  $72$  ( $3, 3'$ ) и  $96$  МПа ( $4, 4'$ ). Поглощенная доза  $50 \text{ кГр}$ ,  $E = 10^6 \text{ В/м}$ .

квазистационарных значений. Очевидно, что влияние давлений в интервале 0.1–100 МПа на этот компонент проводимости пренебрежимо мало, и его относительный вклад с увеличением давления растет. Активационный объем, определенный по смещению  $t_m$  от давления, является наиболее достоверной характеристикой активационного компонента проводимости. Значения  $V^*$  вблизи 100 см<sup>3</sup>/моль соответствуют как минимум β-релаксации в полимерах [5]. Таким образом, активационный транспорт генерируемых зарядов осуществляется за счет молекулярных движений, происходящих на уровне не меньше куновского сегмента.

Рассмотрим данные по влиянию давления на перенос стабилизированных после облучения зарядов в ПТФЭ. На рис. 3 представлены кривые изотермического спада тока (кривые 1–4) и функции<sup>2</sup>  $Q(t) = I(t)t$  (кривые 1'–4') при различном давлении. Влияние давления, как и в случае радиационно-индуцированных токов, оказалось значительным. Так, при давлении 200 МПа, практически не влияющем на мелкомасштабные (с объемом активации менее 10 см<sup>3</sup>/моль) процессы в ПТФЭ, переходные токи находятся за пределами чувствительности измерений. Из наклона полулогарифмических зависимостей времени достижения и величины максимума  $Q(t)$  от давления определен активационный объем для переноса стабилизированных зарядов, составляющий 40 см<sup>3</sup>/моль (рис. 4). Заметим, что в отличие от барических зависимостей РЭ разница активационных объемов, полученных из зависимостей  $Q_m$  и  $t_m$  от давления, не превышает погрешности измерений, т.е. оба параметра характеризуют один и тот же процесс – сегментальную релаксацию, лимитирующую перенос стабилизированных зарядов.

Интересно отметить, что объемы активации подвижности зарядов в процессе и после облучения заметно отличаются. Согласно работе [6], данное отличие можно объяснить разной природой регистрируемых токов. В процессе облучения радиационный ток вызван движением квазиводородных носителей, тогда как после облучения регистрируемый ток обусловлен поляризацией электрон-дырочных пар в суммарном (собственном и внешнем) электрическом поле. В последнем случае “электрически активные” относи-

<sup>2</sup> Максимум функции  $Q(t)$  с точностью до константы совпадает с величиной полного поляризационного заряда  $P_0$  [6].

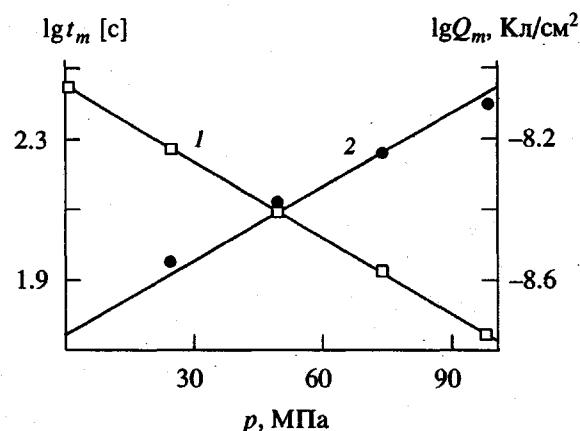


Рис. 4. Зависимости максимума  $Q(t)$  (1) и времени достижения максимума  $t_m$  (2) от давления в режиме изотермического спада тока в облученном ПТФЭ. Поглощенная доза 50 кГр,  $T = 295$  К.

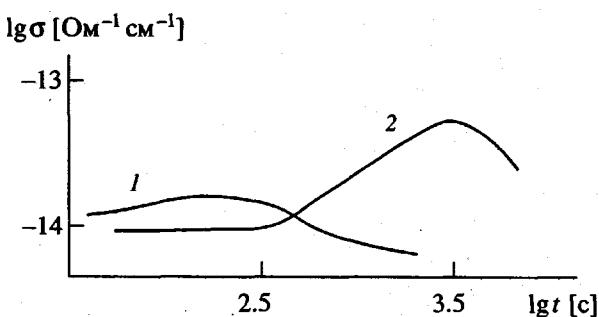


Рис. 5. Зависимость радиационной электропроводности ПТФЭ от продолжительности облучения. 1 – воздух (0.1 МПа), 2 – вакуум ( $10^{-3}$  Па).  $D = 2.2$  Гр/с,  $T = 295$  К.

тельные смещения зарядов ограничены радиусом Онзагера и соответственно определяются молекулярными движениями меньшего масштаба, по сравнению с масштабом, характерным для переноса зарядов непосредственно в процессе облучения [6].

Полученные результаты свидетельствуют о ключевой роли молекулярных движений в транспорте зарядов в ПТФЭ, что должно привести к сложной зависимости кинетики РЭ от величины поглощенной дозы и условий облучения. Известно, что ПТФЭ относится к числу деструктирующих полимеров [7]. Деструкция полимерных цепей сопровождается процессами докристаллизации.

Заметное увеличение кристалличности ПТФЭ наблюдается при довольно малых поглощенных дозах (0.1 кГр) [8]. Очевидно, что деструкция и изменение кристалличности полимера приводят к изменению спектра молекулярной релаксации.

Как видно из рис. 5, кинетика РЭ при атмосферном давлении в условиях доступа кислорода кардинально изменяется по сравнению с кинетикой в вакууме. Происходит значительное уменьшение и быстрый необратимый спад радиационного тока. В присутствии кислорода в ПТФЭ возрастает число разрывов цепи [9] и соответственно ускоряются процессы радиационного структурирования. В связи с этим необратимый спад проводимости наблюдается при существенно меньших временах облучения (рис. 5). В общем случае вид кинетических кривых определяется соотношением констант скорости передачи носителей посредством молекулярных движений, деструкции и кристаллизации. Известные данные по влиянию дозы предварительного облучения и термической модификации на радиационную электропроводность ПТФЭ [1, 10, 11] согласуются с этим выводом.

Таким образом, зависимость радиационной электропроводности ПТФЭ от продолжительности облучения не может описываться в рамках какой бы то ни было кинетической модели обмена носителями без учета динамических свойств полимерной матрицы и характера радиационно-химических превращений.

Анализ данных по влиянию поглощенной дозы и температуры на кинетику РЭ дает основание считать, что подобное утверждение справедливо для ряда других полимеров (например, ПП и ПЭ). Принципиальное отличие кинетики РЭ в таких полимерах как ПС, ПЭТФ и ПИ, по сравнению с ПТФЭ, ПП и ПЭ, связано, по всей видимости, с низкой интенсивностью сегментальных движений (температура стеклования указанных полимеров существенно выше комнатной), относительно более высокой радиационной стойкостью и соответственно малыми изменениями спектра релаксации в исследуемом интервале поглощенных доз.

В связи с этим выводы относительно особого механизма радиационной электропроводности ПЭ, ПТФЭ, ПП и др., сделанные в работах [12–14]

из анализа кинетики РЭ на основе модифицированной квазизонной модели, нельзя считать окончательными. Использование данной модели к описанию кинетики РЭ в полимерах оправдано в тех случаях, когда влияние молекулярной подвижности и дозы облучения (по крайней мере на стадии нарастания проводимости) пренебрежимо мало.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хатипов С.А., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 3. С. 39.
- Хатипов С.А., Едрисов А.Т., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 2. С. 118.
- Хатипов С.А., Едрисов А.Т., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1665.
- Хатипов С.А., Ковалев В.Ю., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К., Тютнев А.П. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 3. С. 50.
- Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 256.
- Хатипов С.А., Сичкарь В.П., Жутаева Ю.Р. // Высокомолек. соед. (в печати).
- Фторполимеры / Под ред. Уолла Л. М.: Мир, 1975. С. 448.
- Брикман Б.А., Рогова В.Н., Дударев В.Я., Нойфех А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 539.
- Радиационная стойкость органических материалов: Справочник. / Под ред. Милинчука В.К. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 171.
- Сичкарь В.П., Александрова О.С., Степанов В.Ф. // Пласт. массы. 1988. № 10. С. 30.
- Александрова О.С., Гордеев Ю.М., Сичкарь В.П., Чевычев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 934.
- Тютнев А.П., Архипов В.И., Никитенко В.Р., Садовничий Д.Н. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 3. С. 91.
- Тютнев А.П., Абрамов В.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Флоридов А.А. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 3. С. 109.
- Тютнев А.П., Карпчин А.И., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 1. С. 60.

**Effect of High Pressure  
on the Kinetics of Radiation-Induced Electric Conductivity  
in Poly(tetrafluoroethylene)**

**S. A. Khatipov and V. P. Sichkar\***

*Obninsk Division, Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,  
Obninsk, Kaluzhskaya oblast, 249020 Russia*

**Abstract**—Variation of the radiation-induced room-temperature electric conductivity in PTFE films depending on the extent of mechanical compression was studied on PTFE samples irradiated with gamma-quanta at a dose rate of 2.2 Gy/s. It was found that an increase in the pressure led to a considerable decrease in the conductivity and a delay in the time of attaining the maximum conductivity level. The activation volume for the charge mobility in PTFE samples during and after the irradiation are 90 and 40 cm<sup>3</sup>/mol. It is concluded that the charge transfer is determined by large-scale molecular motions on the level of the Kuhn segment. Effects of the radiation-chemical transformations on the radiation-induced conductivity kinetics in PTFE is discussed.