

УДК 541(64+127):537.3

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ИОННЫХ ПАР В ПОЛИМЕРАХ¹

© 1998 г. С. А. Хатипов, Ю. Р. Жутаева, 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 22.12.97 г.

Принята в печать 21.05.98 г.

Рассмотрены кинетические закономерности радиационно-индукционной электрической поляризации в полимерной матрице. Показана применимость ионно-парного механизма к объяснению ее временных и полевых зависимостей. Наилучшее согласие с экспериментальными данными получено в рамках модели ориентационной динамики стабилизированных ионных пар. На примере ПТФЭ определены физические параметры ионных пар (концентрация, радиационно-химический выход, средний радиус разделения ионов, дипольный момент, подвижность катионов).

Воздействие ионизирующего излучения на полимеры приводит к появлению целой гаммы поляризационных явлений, к числу которых относятся существенные изменения диэлектрической проницаемости и фактора потерь в процессе и после облучения [1–6], изотермическая и термостимулированная электрическая поляризация после облучения [7–9]. Наиболее сильные поляризационные эффекты обнаружены во фторсодержащих гомо- и сополимерах (например, ПТФЭ, ПВДФ, ПВФ, сополимерах тетрафторэтоксилена с гексафторпропиленом и тетрафторэтоксилена с этиленом) [1, 2, 6], а также неполярных углеводородах (например, ПЭ, ПП) [10].

Последние результаты [9] свидетельствуют о реализации в полимерах довольно необычного механизма радиационно-индукционной поляризации, заключающегося в образовании стабильных электрон-дырочных пар. Сопоставление и анализ температурных, временных, барических и полевых зависимостей изотермической и термостимулированной поляризации в ПТФЭ, а также корреляция поляризационных эффектов с характером радикальных процессов позволили сделать вывод о том, что возможным механизмом обра-

зования стабильных ионных пар является глубокий захват избыточного электрона макрорадикалом с последующим диффузионным сближением аниона и катиона на расстояния, меньшие радиуса Онзагера [9]. Кинетическая заторможенность процесса рекомбинации объясняется малой плотностью прыжковых центров и соответственно большой длиной единичного прыжка подвижных катионов, что, согласно работе [11], приводит к затрудненности "последнего" прыжка на изолированный рекомбинационный центр.

Цель настоящей работы – анализ применимости ионно-парной модели к объяснению радиационно-индукцируемых поляризационных эффектов в полимерах и определение физических параметров ионных пар на основе данных, полученных для ПТФЭ в работе [9].

ВРЕМЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ИОННЫХ ПАР

Для описания временных зависимостей изотермической поляризации ионных пар воспользуемся теорией ориентационной дипольной поляризации в диэлектриках [12]. Правомерность использования формализма дипольной поляризации следует из экспериментальных закономерностей, наблюдавшихся в облученном ПТФЭ в слабом поле [9]: симметрия и обратимость релаксационных

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

откликов в режимах поляризации и деполяризации, независимость характерного времени τ_w установления поляризации (деполяризации) от напряженности поля, степенной спад тока поляризации (деполяризации) с точкой перегиба при $t = \tau_w$, нелинейный характер вольт-амперной характеристики с показателем степени меньше единицы. Перечисленные закономерности наблюдались в ПТФЭ в интервале 273–300 К в полях ниже 5×10^6 В/м [9]. Измерения при более низких температурах были затруднены ввиду значительного уменьшения токов поляризации (деполяризации), тогда как в области более высоких температур и больших напряженностей электрического поля существенное влияние на исследуемые характеристики оказывала диссоциация ионных пар [9].

Физической причиной кинетического подобия токов ориентационной дипольной и ионно-парной поляризации является общий механизм дипольной и “зарядовой” подвижности, лимитируемой в обоих случаях молекулярными движениями. Определяющая роль молекулярных движений в транспорте генерируемых зарядов в ПТФЭ установлена ранее [13].

Временная зависимость тока ориентационной поляризации (деполяризации) $J(t)$ определяется уравнением

$$J(t) = (d/dt)P(t) = P_0[-d\Phi(t)/dt], \quad (1)$$

где P_0 – величина поляризации, $\Phi(t)$ – релаксационная функция. В простейшем случае одного времени релаксации τ

$$\Phi(t) = \exp(-t/\tau),$$

и ток деполяризации описывается экспоненциальной функцией

$$J(t) = \left(\frac{P_0}{\tau}\right)\exp(-t/\tau)$$

Характерной особенностью полимерных систем является наличие распределения (спектра) времен молекулярной релаксации, в связи с чем для интерпретации экспериментальных данных ис-

пользуется эмпирическая функция Коула–Вильямса–Батса [14]

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau_w)^\beta] = \int_0^\infty \exp(-t/\tau)K(\tau)d\tau \quad (2)$$

Здесь $K(\tau)$ – функция распределения времен релаксации; $0 < \beta < 1$ – параметр распределения времен релаксации; τ_w – характерное время, связанное со средним значением времени релаксации

$$\langle \tau \rangle = \int_0^\infty \tau K(\tau)d\tau = (\tau_w/\beta)\Gamma(1/\beta)$$

($\Gamma(1/\beta)$ – гамма-функция). Из уравнения (1) с учетом формулы (2) имеем

$$J(t) = P_0(\beta/\tau_w)(t/\tau_w)^{-1+\beta} \exp[-(t/\tau_w)^\beta] \quad (3)$$

При $t \ll \tau_w$

$$J(t) = P_0(\beta/\tau_w)(t/\tau_w)^{-1+\beta} \quad (4)$$

и $t \gg \tau_w$

$$J(t) \sim t^{-1-\beta} \quad (5)$$

По выражениям (4) и (5) сумма показателей степени зависимости тока от времени до и после точки перегиба при $t = \tau_w$ равна –2. Такое же поведение наблюдали для токов поляризации ионных пар [9].

Согласно уравнению (3), функция $Q(t)$

$$Q(t) = J(t)t = P_0\beta(t/\tau_w)^\beta \exp[-(t/\tau_w)^\beta] \quad (6)$$

имеет максимум при $t = \tau_w$, равный $Q_m = P_0\beta/2.72$.

На рис. 1 представлены экспериментальные (при $E = 10^6$ В/м, $T = 277$ и 293 К) и рассчитанные из соотношения (6) временные зависимости $Q(t)$ (при $\beta = 0.6$ и 0.8). Видно хорошее согласие указанных зависимостей. Понижение температуры, как и следовало ожидать, приводит к уширению релаксационного максимума и уменьшению параметра распределения времен релаксации β (подобное поведение обычно наблюдается в спектрах

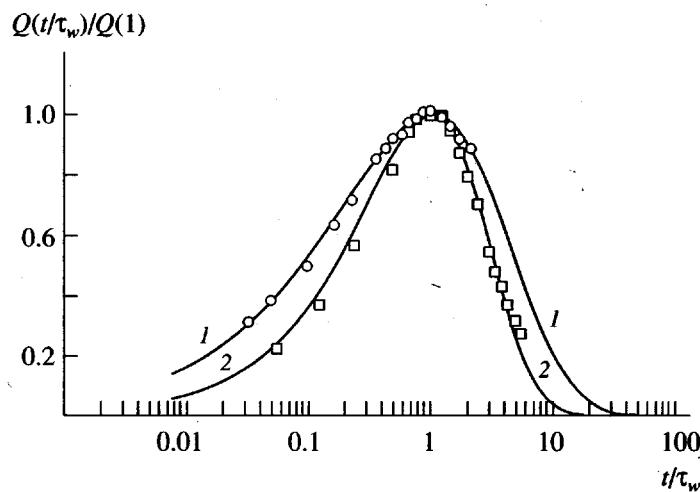


Рис. 1. Кинетика электрической поляризации стабилизированных ионных пар. $T = 277$ (1) и 293 К (2), $\beta = 0.6$. Точки – экспериментальные значения при $E = 10^6$ В/м, кривые – расчет по формуле (6).

молекулярной релаксации полимеров в области “размораживания” сегментальной подвижности [15]). Значения β близки к типичным значениям этого параметра для кооперативных сегментальных движений [14]. Величина активационного объема (40 см 3 /моль), определенная в работе [13] для движения стабилизированных дырок в ПТФЭ, согласуется с этими данными.

ПОЛЕВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ИОННЫХ ПАР

На основе анализа полевых зависимостей тока поляризации можно оценить дипольный момент

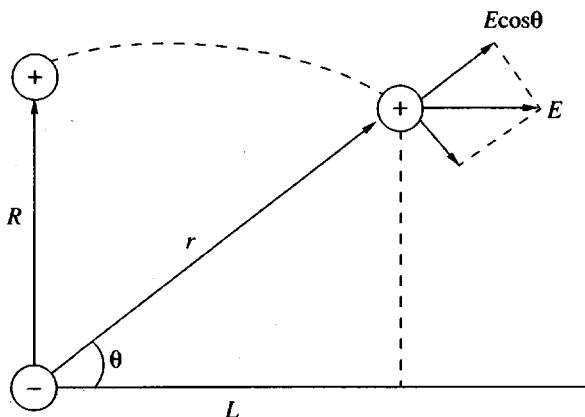


Рис. 2. Схема электрической поляризации стабилизированной ионной пары при наложении внешнего электрического поля E .

ионных пар и среднее расстояние между противоионами R (рис. 2).

Проекция дипольного момента на направление поля и величина поляризации равны

$$\mu_0 = \mu \cos \theta$$

$$P_0 = N\mu_0 = N\mu \overline{\cos \theta} \quad (7)$$

Здесь $\mu = eR$ – дипольный момент (e – заряд электрона), θ – угол между радиус-вектором диполя и направлением поля, N – концентрация диполей. Энергия диполя в поле и среднее значение $\overline{\cos \theta}$ в условиях теплового равновесия определяются соотношениями [12]

$$U = -E\mu \cos \theta$$

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_0^\pi \cos \theta \exp(-U/kT) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(-U/kT) \sin \theta d\theta} \quad (8)$$

($2\pi \sin \theta d\theta$ – элемент телесного угла между θ и $\theta + d\theta$).

Для диполей в области умеренных полей ($E < 10^7$ В/м) $\mu E \ll kT$. Тогда из выражения (8) следует, что

$$\overline{\cos \theta} \approx \mu E / 3kT$$

Величина поляризации при этом является линейной функцией поля

$$P_0 = N\mu^2 E / 3kT$$

В общем случае из формулы (8) следует, что

$$\overline{\cos \theta} = 1 / \operatorname{th}(\mu E / kT) - kT / \mu E \quad (9)$$

Численный анализ показывает, что полевая зависимость P_0 с учетом (9) имеет нелинейный характер с показателем степени меньше единицы; это согласуется с экспериментальными данными [9].

Можно было бы ожидать, что наложение внешнего электрического поля приводит к появлению дополнительной (наведенной) поляризации ионных пар за счет упругого смещения зарядов в направлении радиальной составляющей поля относительно их равновесного положения в отсутствие поля. В этом случае дипольный момент определяется как сумма начального и наведенного дипольных моментов (рис. 2)

$$m = \mu + \alpha E \cos \theta,$$

где $\alpha E = e(r - R)$, α – поляризуемость ионных пар ($\text{м}^2 \text{Кл}/\text{В}$). Численный анализ выражений (7) и (8) с учетом последнего соотношения показывает, что полевая зависимость поляризации имеет нелинейный характер с показателем степени больше единицы. Согласие с экспериментальными дан-

$[(1/E)Q(E)/Q(10^6)] \times 10^{-6}$, м/В

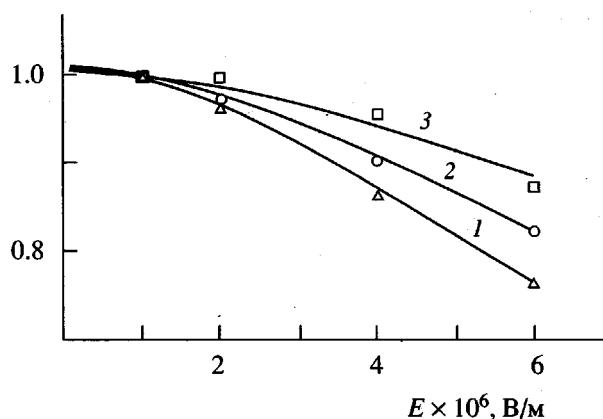


Рис. 3. Полевые зависимости функции $Q(t) = J(t)t$ в максимуме в относительных координатах. $T = 293$ (1), 288 (2) и 281 К (3); $R = 100$ (1), 80 (2) и 60 Å (3). Точки – экспериментальные значения, кривые – расчет.

ными достигается только при $\alpha E \cos \theta \ll \mu$. Таким образом, величина наведенной поляризации пре-небрежимо мала и основной вклад в величину P_0 обусловлен ориентационной динамикой ионных пар.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИОННЫХ ПАР В ОБЛУЧЕННОМ ПТФЭ

На рис. 3 представлены экспериментальные и рассчитанные, согласно соотношениям (7) и (8), полевые зависимости максимального заряда де-поляризации в облученном ПТФЭ. Наилучшее согласие с экспериментальными данными при 293, 288 и 281 К получено при $R = 100, 80$ и 60 Å соответственно.

Параметры электрической поляризации и характеристики стабилизированных ионных пар в облученном ПТФЭ при $E = 10^6$ В/м

$T, \text{К}$	$Q_m \times 10^{-6}$, $\text{Кл}/\text{м}^2$	$\tau_w, \text{с}$	β	$R, \text{Å}$	$m \times 10^{-27}$, Кл м	$\overline{\cos \theta}$	$L, \text{Å}$	$u^+ \times 10^{-16}$, $\text{м}^2/(\text{В с})$	$N \times 10^{24}, \text{м}^{-3}$
293	50	28	0.80	100	1.6	0.130	13	0.46	1.3
288	45	45	0.70	80	1.28	0.107	8.6	0.19	–
281	40	70	0.65	60	0.96	0.082	4.9	0.07	–

Используя найденные значения среднего расстояния R между противоионами (таблица), можно оценить концентрацию стабилизированных ионных пар и их радиационно-химический выход на 100 эВ поглощенной энергии. С учетом формул (6) и (7) имеем

$$N = 2.72Q_m/\beta\mu \cos\theta \approx 1.3 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$$

$$G = N/(0.01D\rho) \approx 0.1$$

(D – поглощенная доза (эВ/кг), ρ – плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$)). Полученные значения N и G близки к таким для пероксидных макрорадикалов [16], что согласуется с предложенным в работе [9] механизмом стабилизации ионных пар.

Представляет интерес оценка среднего значения дрейфового смещения катиона за время установления поляризации и его эффективной подвижности. Проекция среднего дрейфового смещения катиона на направление поля равна (рис. 2)

$$L = r \overline{\cos\theta}$$

В линейном приближении эффективная подвижность катиона составит

$$u^+ = L/\tau_w E$$

Значения L и u^+ при различных температурах приведены в таблице. Электрическая проводимость такого же количества свободных ионов при комнатной температуре равна

$$\sigma = eu^+N \approx 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$$

Последняя оценка показывает, что несмотря на относительно низкие значения подвижности катионов (таблица) ПТФЭ обладает очень высокой остаточной наведенной электропроводностью в условиях полной или частичной диссоциации ионных пар.

Таким образом, на примере ПТФЭ видно, что закономерности радиационно-индущированной электрической поляризации могут быть удовлетворительно объяснены в рамках модели ориентационной динамики стабилизированных ионных пар. Физические параметры модели имеют разумные

величины и не противоречат известным литературным данным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miles J.K., Nevell D.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. P. 493.
2. Матвеев В.К., Миланчук В.К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1221.
3. Тютнев А.П., Боев С.Г., Флоридов А.А. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 3. С. 232.
4. Хатипов С.А., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 3. С. 39.
5. Матвеев В.К., Клиншонт Э.Р., Сурнин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 648.
6. Khatipov S.A., Milinchuk V.K. // Proc. 6 Symp. on Materials in a Space Environment. ESTEC. Noordwijk, The Netherlands, 1994. P. 391.
7. Хатипов С.А., Коробов С.И., Матвеев В.К. // Сб. науч. тр. "Радиационная стойкость органических материалов в условиях космоса". М.: НИИТЭХим, 1990. С. 3.
8. Хатипов С.А., Ковалев В.Ю., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К., Тютнев А.П. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 3. С. 50.
9. Хатипов С.А., Сичкарь В.П., Жутаева Ю.Р. // Высокомолек. соед. А. 1998 (в печати).
10. Радиационная стойкость органических материалов: Справочник / Под ред. Милинчука В.К. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 171.
11. Архипов В.И., Тютнев А.П., Никитенко В.Р. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 3. С. 100.
12. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 252.
13. Хатипов С.А., Сичкарь В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1612.
14. Williams G. // IEEE Trans. on Electrical Ins. 1985. V. EI-20. № 5. P. 843.
15. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. С. 191.
16. Милинчук В.К., Клиншонт Э.Р., Пицежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. С. 264.

Electric Polarization Kinetics of Stabilized Electron Pairs in Polymers**S. A. Khatipov, Yu. R. Zhutaeva, and V. P. Sichkar****State Scientific Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry",
Obninsk Division, Obninsk, Kaluga oblast, 249020 Russia*

Abstract—The kinetic laws of the radiation-induced electric polarization in a polymer matrix were studied. The ionic pair mechanism is demonstrated to be applicable to explanation of the temporal and field behavior observed. The best agreement with the experiment is obtained in the framework of the model of orientational dynamics of stabilized electron pairs. The physical parameters of ionic pairs (concentration, radiation-induced yield, average radius of the ion separation, dipole moment, mobility of cations) are reported for PTFE.