

УДК 541.64:537.3

ИОННО-ПАРНЫЙ МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ¹

© 2000 г. С. А. Хатипов, Ю. Р. Жутаева, Н. А. Смирнова, 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 20.07.99 г.

Принята в печать 14.09.99 г.

На основе изучения временных, полевых и температурных зависимостей изотермической деполяризации в облученном ПТФЭ сделан вывод об образовании в объеме полимера стабильных электрон-дырочных пар. Сопоставление данных, полученных на постоянном и переменном токе при варьировании условий облучения (механическое сжатие, воздух, вакуум), указывает на корреляцию изучаемых поляризационных эффектов с концентрацией и соотношением концевых и срединных пероксидных макрорадикалов, образующихся при облучении ПТФЭ в присутствии кислорода. Предложен механизм образования стабильных ионных пар, заключающийся в захвате электрона макрорадикалом с образованием стабильного аниона и в последующем захвате противоиона (дырки) в сферу кулоновского взаимодействия.

В ПТФЭ, предварительно подвергнутом воздействию ионизирующего излучения, наблюдается целая гамма поляризационных явлений, регистрируемых методами диэлектрической релаксации, термостимулированной и изотермической поляризации и деполяризации [1–6]. Такие поляризационные эффекты устойчивы во времени и сохраняются в течение нескольких лет. Надежно установленным фактом является их связь с процессами радиационно-химического окисления [1–6]: интенсивные максимумы диэлектрических потерь, пики термостимулированной поляризации и аномальное увеличение тока изотермической поляризации наблюдаются после облучения ПТФЭ в присутствии кислорода. Облучение в условиях хорошего вакуума (при остаточном давлении не выше 10^{-2} Па) без последующей разгерметизации образца не приводит к возникновению подобных эффектов. Вместе с тем величина наведенной в ПТФЭ поляризации на несколько порядков превышает таковую в предположении максимально возможной концентрации полярных продуктов радиолиза [1, 3, 5, 6]. Этот факт не позволяет интерпретировать поляризационные эффекты в

рамках простого дипольного механизма. Представления об ионно-парном механизме, развитые для описания поляризационных токов при непрерывном и импульсном облучении органических стекол и полупроводников [7–9], не привлекали для интерпретации указанных выше эффектов, что было обусловлено общепризнанной точкой зрения о малых временах жизни генерируемых излучением электрон-дырочных пар. Подтверждением этого является, в частности, отсутствие наведенной остаточной поляризации в большинстве полимеров после их облучения в вакууме при комнатной температуре.

В настоящей работе на основе изучения временных, полевых, температурных и барических зависимостей поляризационных токов в облученном в присутствии кислорода ПТФЭ сделан вывод о возможности интерпретации экспериментальных данных в рамках ионно-парного механизма.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали ПТФЭ марки Ф4-ИО толщиной 100 мкм (степень кристалличности 75%, средний размер кристаллитов 280 Å). Облучение проводили γ -квантами на источнике излучения ^{60}Co (мо-

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

нность дозы 3.0 Гр/с) при атмосферном давлении и в вакууме при остаточном давлении 1 и 0.01 Па.

Для изучения влияния высоких давлений на радиационно-индукционную поляризацию облученные образцы диаметром 2 см помещали в цилиндрическую полость металлической ячейки между двумя керамическими цилиндрами-пуансонами. Сжатие образца осуществляли с использованием гидравлического пресса. С помощью манометра фиксировали давление, развиваемое прессом на пуансоны. Давление на образец рассчитывали с учетом соотношения площадей рабочей поверхности пресса и образца. Специальные накидные гайки, навинчиваемые на корпус ячейки, фиксировали положение цилиндров-пуансонов и внешнее давление, прилагаемое к исследуемому образцу. Положение цилиндров-пуансонов и соответствующее ему усилие сжатия до начала облучения и после его прекращения контролировали.

Металлические электроды (измерительный, высоковольтный и охранное кольцо) наносили на образцы после облучения путем термического распыления серебра в вакууме. Электрофизические характеристики определяли по стандартным методикам с использованием измерительных ячеек с малой паразитной емкостью, электрометрических усилителей (ВК2-16, В7-30), мостовых измерителей емкости и потерь (МЛЕ-1, Е8-4), термокамеры ТК-500, программатора БП-78, двухкоординатных самописцев (ПДА-1, Н-307), блоков питания (БВ-2-2, Б5-50).

Для измерений изотермической деполяризации на облученный образец при фиксированной температуре подавали внешнее электрическое поле (время, температуру и напряженность для поляризации варьировали) и далее регистрировали временную зависимость деполяризационного тока, возникающего в цепи после выключения напряжения в момент времени $t=0$. Методика получения диэлектрических спектров описана ранее [5]. Все эксперименты проводили, как правило, в течение 1–7 дней после облучения образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермическая деполяризация облученного ПТФЭ

На рис. 1 представлены временные зависимости тока изотермической деполяризации облученного на воздухе ПТФЭ $J(t)$ (кривые 1–4). (Ток изотермической деполяризации исходных необлученных образцов пренебрежимо мал и здесь не приведен.) Рассмотрим эти зависимости с точки зрения ориентационной дипольной поляризации.

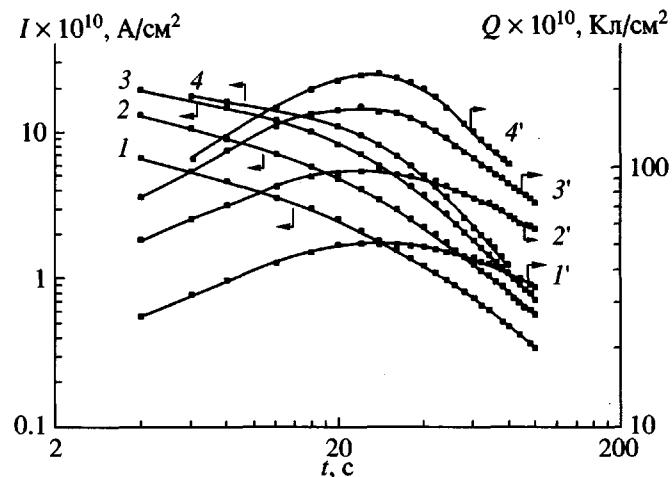


Рис. 1. Временные зависимости тока изотермической деполяризации $J(t)$ (1–4) и функции $Q(t) = J(t)t$ облученного ПТФЭ. $E \times 10^{-6} = 1$ (1, 1'), 2 (2, 2'), 3 (3, 3') и 6 В/м (4, 4'). Время поляризации 300 с, $T = 293$ К. Мощность дозы 2.2 Гр/с, поглощенная доза 50 кГр, $T = 298$ К, среда облучения воздух. Толщина пленки 100 мкм.

В этом случае основные соотношения для определения параметров поляризации имеют вид [10, 11]

$$J(t) = (d/dt)P(t) = (P_0/\tau)\exp(-t/\tau) \quad (1)$$

$$P_0 = \int_0^{\infty} J(t)dt = \Delta\epsilon\epsilon_0 E \quad (2)$$

$$\mu^2 = \frac{3\epsilon_0 k T \Delta\epsilon}{N_0}, \quad (3)$$

где P_0 – величина поляризации, τ – время релаксации диполей, $\Delta\epsilon$ – диэлектрический инкремент, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, μ – дипольный момент, N_0 – концентрация диполей, k – постоянная Больцмана.

Удобной для анализа функцией является произведение текущего значения поляризационного тока на время

$$Q(t) = J(t)t = P_0(t/\tau)\exp(-t/\tau) \quad (4)$$

Эта функция имеет максимум $Q_m = P_0/2.718$, который достигается при $t = \tau$, т.е. значение $Q(t)$ в максимуме с точностью до константы совпадает с величиной полной поляризации P_0 , а время достижения максимума соответствует наиболее вероятному времени релаксации диполей. (Фурье-анализ кри-

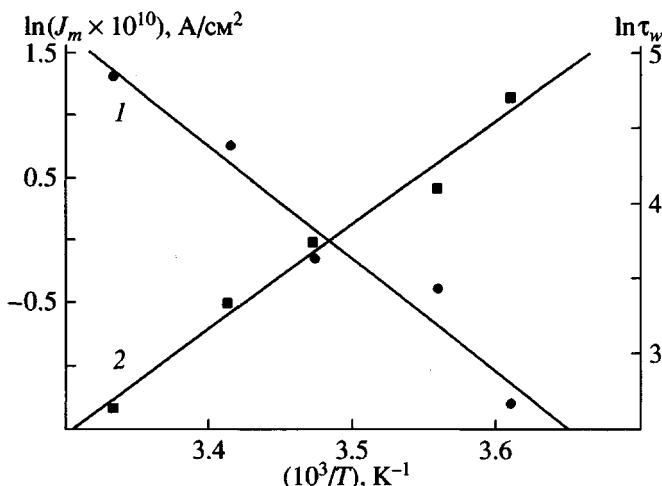


Рис. 2. Аррениусовские зависимости тока деполяризации $J_m = Q_m / \tau_w$ (1) и времени релаксации τ_w (2) при $E = 10^6$ В/м в облученном ПТФЭ.

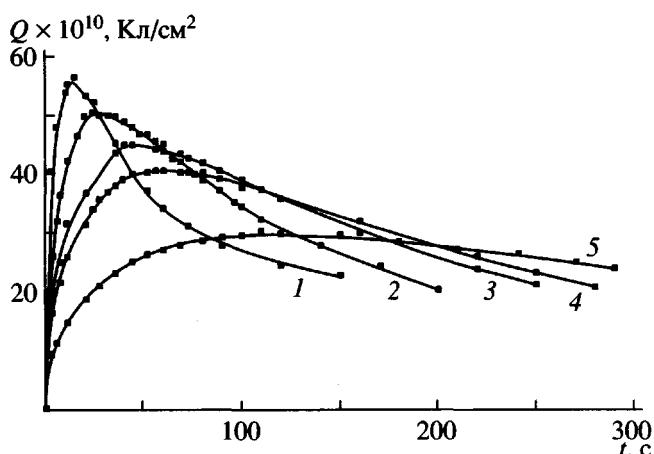


Рис. 3. Временные зависимости $Q(t)$ в облученном ПТФЭ при $T = 300$ (1), 293 (2), 288 (3), 281 (4) и 277 K (5). $E = 10^6$ В/м.

вых изотермической деполяризации облученного ПТФЭ проведен нами ранее в работе [5].)

При наличии распределения времен релаксации диполей имеем

$$J(t) = (d/dt)P(t) = P_0[-d\Phi(t)/dt] \quad (5)$$

Здесь $\Phi(t)$ – релаксационная функция. Для интерпретации экспериментальных данных по диэлектрической и механической релаксации в полимерах, спектроскопии корреляции фотонов и т.д. используют эмпирическую релаксационную функцию Коула–Вильямса–Батса [12–14]

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau_w)^\beta],$$

где параметр $0 < \beta < 1$ характеризует распределение времен молекулярной релаксации. Тогда из уравнения (5) получаем

$$J(t) = P_0(\beta/\tau_w)(t/\tau_w)^{-1+\beta} \exp[-(t/\tau_w)^\beta] \quad (6)$$

$$Q(t) = J(t)t = P_0\beta(t/\tau_w)^\beta \exp[-(t/\tau_w)^\beta] \quad (7)$$

Максимум $Q(t)$ достигается при $t = \tau_w$ и равен

$$Q_m = P_0\beta/2.718 \quad (8)$$

Экспериментальные кривые показывают (рис. 1), что временные зависимости $J(t)$ и $Q(t)$ действительно соответствуют ожидаемым в случае дипольной поляризации. Функция $Q(t)$ имеет максимум, положение которого в данном интервале не зависит от напряженности электрического поля. Токи деполяризации аппроксимируются степенными зависимостями $t^{-1+\beta}$ при $t < \tau_w$ и $t^{-1-\beta}$ при $t > \tau_w$ (τ_w – время достижения максимума функции $Q(t)$), что согласуется с уравнением (6).

Из условия независимости величины полной поляризации P_0 от температуры (разумеется, в области кинетической расторможенности дипольной подвижности) следует ожидать строго антибаттый характер температурной зависимости τ_w и величины тока при $t = \tau_w$ ($J_m = Q_m/\tau_w = P_0\beta/2.718\tau_w$). Действительно, энергии активации, определенные из аррениусовых зависимостей J_m и τ_w в области линейности вольтамперной характеристики, отличаются мало и составляют 0.75 ± 0.05 и 0.65 ± 0.05 эВ соответственно (рис. 2). Различие энергий активации можно объяснить некоторым уменьшением параметра β при понижении температуры, на что указывает уширение максимума функции $Q(t)$ и уменьшение Q_m по величине (рис. 3).

Отмеченные выше закономерности временных и температурных зависимостей $J(t)$ и $Q(t)$ в облученном ПТФЭ согласуются с формализмом дипольной поляризации. В то же время анализ полевых зависимостей и количественные оценки параметров поляризации показывают, что ее природа не может быть связана с обычными диполями (например, полярными молекулярными группами, полярными продуктами радиолиза, полярными дефектами структуры).

На рис. 4 представлены полевые зависимости Q_m и τ_w при различных температурах в относительных координатах. Для дипольной поляризации, как правило, выполняется неравенство $\mu E \ll kT$, что обуславливает ее линейную зависимость от напряженности электрического поля [10]. Однако из рис. 4 (кривые 1'-5') следует, что линейный участок полевой зависимости Q_m наблюдается

только при $E < 5 \times 10^6$ В/м и пониженной температуре $T = 277$ К, чему соответствует плато на кривой 5'. В остальных же случаях вольтамперная характеристика нелинейна и имеет показатель степени меньше единицы (рис. 4, кривые 1'-4'). Кроме того, в полях $E > 4 \times 10^6$ В/м τ_w значительно увеличивается, что вообще не характерно для дипольной поляризации (рис. 4, кривые 2-4).

В рамках дипольного формализма можно оценить диэлектрический инкремент поляризации. Из выражений (2) и (8) находим

$$\Delta\epsilon = 2.718 Q_m / \beta \epsilon_0 E \quad (9)$$

Подставляя в последнее соотношение экспериментальные значения Q_m и β при $E = 10^6$ В/м и комнатной температуре, получаем $\Delta\epsilon \approx 30$. Это значение более чем на порядок выше такового даже для дипольно-сегментальной поляризации в полярных полимерах [11]. Аналогичный результат получен при других температурах и значениях поляризующего поля. Кроме того, при максимально возможном радиационном выходе полярных продуктов 10/100 эВ их концентрация при поглощенной дозе 50 кГр не превысит 10^{26} м⁻³. Тогда, согласно формуле (3), имеем: $\mu \approx 10^{-28}$ Кл м. Полученное значение дипольного момента на 2 порядка выше обычных.

На рис. 5 показаны временные зависимости функции $Q(t)$, измеренные на одном и том же образце после его различной предварительной "обработки". Кривая 1 соответствует обычному режиму деполяризации: образец выдерживали во внешнем поляризующем поле в течение 5 мин и регистрировали ток разрядки после выключения напряжения. Кривая 2 получена в том же режиме зарядки-разрядки, как и кривая 1, но после предварительной зарядки-разрядки образца в сильном поле (более 10^7 В/м) в течение 1 ч. Кривая 3, в отличие от кривой 2, получена после хранения образца, подвергнутого воздействию сильного поля, в течение нескольких суток. Из рис. 5 видно, что выдержка образца в сильном поле приводит к существенному уменьшению поляризационного тока, тогда как последующее хранение практически полностью восстанавливает его исходную поляризацию. Эти данные позволяют сделать вывод о природе наблюдаемой поляризации.

Действительно, эффект обратимости поляризационных токов (уменьшение Q_m после выдержки образца в сильном поле и последующее его восстановление после длительного хранения) свидетельствует об образовании в объеме полимера полярных продуктов, способных к диссоциации в электрическом поле и последующему восстановлению в

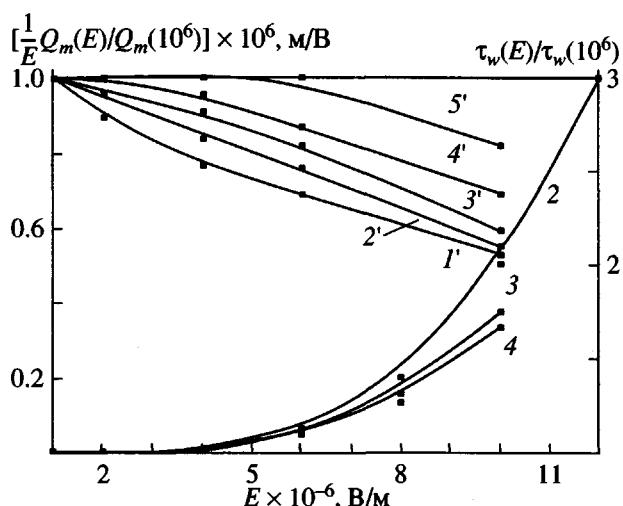


Рис. 4. Полевые зависимости наиболее вероятного времени релаксации заряда τ_w (2-4) и максимума функции $Q(t)$ (1'-5') в облученном ПТФЭ при $T = 300$ (1'), 293 (2, 2'), 298 (3, 3'), 281 (4, 4') и 277 К (5').

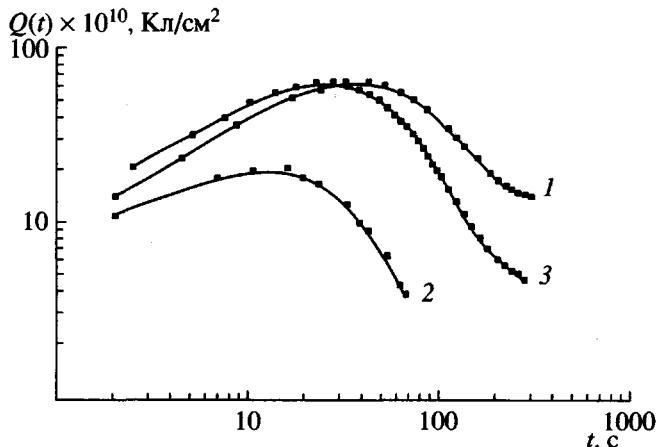


Рис. 5. Временные зависимости $Q(t)$ в облученном ПТФЭ при $E = 10^6$ В/м и $T = 293$ К. 1 – исходный облученный образец, 2 – тот же образец после выдержки в сильном электрическом поле, 3 – после выдержки образца в сильном поле и хранения в течение 7 суток.

нулевом поле. Принимая во внимание аномальную величину параметров их поляризации, можно сделать вывод о том, что такими полярными продуктами являются электрон-дырочные пары, связанные кулоновским взаимодействием. Эти пары способны к диссоциации во внешнем поле, а их дипольный момент значительно выше, чем для обычных диполей за счет большого радиуса разделения ионов, ограниченного радиусом Онзагера (280 Å для ПТФЭ). Экспериментальные данные

показывают, что времена жизни ионных пар, ответственных за наблюданную поляризацию, должны иметь астрономические значения. Величина поляризации уменьшается в ~4 раза за 1 год. При экспоненциальном законе "выживания" пар характерное время их рекомбинации составит $\sim 2 \times 10^7$ с.

Прежде, чем перейти к вопросу о возможном механизме образования долгоживущих ионных пар, покажем, что термостимулированная поляризация в облученном на воздухе ПТФЭ в переменном и постоянном полях и изотермическая поляризация, рассмотренная выше, имеют одну природу.

Нетрудно показать, что поляризационный процесс, наблюдаемый в изотермических условиях при комнатной температуре в постоянном электрическом поле (рис. 1), протекает в переменном поле при повышенных температурах. Действительно, поскольку

$$1/\tau_w = (1/\tau_0) \exp(-U/kT_1)$$

$$\nu = (1/\tau_0) \exp(-U/kT_2),$$

при $T_1 = 293$ К, $\tau_w = 24$ с, $U = 0.75$ эВ, $\nu = 100$ Гц значение $T_2 \approx 390$ К близко к экспериментально наблюдаемому для максимума диэлектрических потерь облученного ПТФЭ [1–5]. Данному максимуму соответствует следующее значение проводимости:

$$\sigma_\omega = \epsilon'' \epsilon_0 \omega = \operatorname{tg} \delta \epsilon' \epsilon_0 \omega \approx 0.2 \times 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1},$$

где σ_ω – проводимость на переменном токе, ω – циклическая частота (численное значение получено с использованием результатов работы [5]). Это значение близко к экстраполированному по данным изотермической деполяризации $\sigma = J_m/E \approx 0.5 \times 10^{-8}$ Ом $^{-1}$ м $^{-1}$ (рис. 2). Совпадение величин проводимости в пределах порядка является вполне удовлетворительным, так как диэлектрические потери в области повышенных температур снижены в силу эффектов отжига [1, 5, 6], тогда как экстраполированные значения проводимости на постоянном токе получены без учета рекомбинации полярных продуктов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что спектры диэлектрической релаксации в переменном поле, как и изотермические токи в постоянном поле, характеризуют один и тот же процесс.

Измерения изотермической и термостимулированной поляризации в постоянном поле в обычных режимах (при временах регистрации тока от 1 с и более) соответствуют инфразвуковой частоте наблюдения. В связи с этим появление максимумов в спектрах термостимулированной поляризации вбли-

зи 400 К [5, 6] связано с дополнительной поляризацией, имеющей при комнатной температуре времена релаксации много больше времени наблюдения. Возникновение такой поляризации может быть обусловлено "размораживанием" крупномасштабной молекулярной подвижности. Наличие подобного релаксационного перехода в этой области температур в ПТФЭ известно и зарегистрировано другими методами [15].

Механизм образования стабилизованных электрон-дырочных пар

Приведенный выше анализ не позволяет непрямую связать индуцируемую поляризацию с полярными продуктами окисления. Однако факт наличия такой корреляции не случаен.

Известно [16], что при облучении ПТФЭ в вакууме при комнатной температуре основными продуктами радиолиза являются концевые (в местах разрыва связи C–C) и срединные (в местах разрыва связи C–F) фторалкильные радикалы, соотношение выхода которых составляет $\sim 1 : 10$. В присутствии кислорода образуются концевые и срединные пероксидные макрорадикалы с большими временами жизни и соотношением выхода $1 : 1$ [16]. Сопоставление данных ЭПР и диэлектрической релаксации до и после фото- и термической обработки облученного ПТФЭ позволило сделать вывод о связи низкотемпературного пика с более подвижными концевыми, а высокотемпературного – с менее подвижными срединными пероксидными макрорадикалами [1, 3]. Более того, множественность пиков диэлектрических потерь, возникающую в зависимости от поглощенной дозы или предыстории образца, объясняли различием в локальном окружении пероксидных макрорадикалов в аморфной и паракристаллической областях [3, 4].

Характер зависимости диэлектрических потерь от величины механического сжатия образца подтверждает корреляцию поляризационного эффекта с концевыми и срединными пероксидными макрорадикалами. На рис. 6 показаны диэлектрические спектры ПТФЭ, облученного в невакуумируемой ячейке при различных давлениях. Максимум диэлектрических потерь в исследованном интервале давлений уменьшается в ~ 2 раза. При этом наибольшие изменения наблюдаются в низкотемпературной части спектра. При давлении 100 МПа четко выделяются два компонента потерь (рис. 6, кривая 5).

Механизм влияния механического сжатия на радиационно-химические процессы связан с уменьшением вероятности разделения радикальных пар, образующихся при разрыве связей С–С. Доля флюктуационного свободного объема, необходимого для образования концевых пероксидных макрорадикалов, выше чем для срединных. В соответствии с этим доля срединных пероксидных макрорадикалов в ПТФЭ с повышением давления увеличивается [16].

Из рис. 6 видно, что действительно вид диэлектрических спектров изменяется так, как если бы низкотемпературные и высокотемпературные максимумы были связаны соответственно с концевыми и срединными пероксидными макрорадикалами.

На рис. 7 приведены временные зависимости функции $Q(t)$ для образцов ПТФЭ, облученных при остаточном давлении 1 Па (кривая 1), в условиях ограниченного доступа кислорода (образец находится между поршнями в невакуумируемой ячейке) (кривая 2) и в свободном состоянии на воздухе при атмосферном давлении (кривая 3). Видно, что наибольшая величина наведенной остаточной поляризации достигается в условиях свободного доступа кислорода. После облучения ПТФЭ при остаточном давлении 0.01 Па поляризационные токи малы.

Проведенный анализ показывает, что наиболее вероятной схемой образования долгоживущей электрон-дырочной пары является захват электрона концевым или срединным пероксидным макрорадикалом с образованием стабильного аниона и с последующим захватом дырки в сферу его кулоновского взаимодействия.

Известно [16, 17], что радикалы обладают повышенным сродством к электрону. Так, сродство к электрону метильного (CH_3), гидроксильного (HO) и перекисного (HO_2) радикалов составляют соответственно 1.08, 2.65 и 3 эВ [17]. Следует ожидать, что электронное сродство пероксидного макрорадикала в ПТФЭ выше, чем перекисного, ввиду взаимодействия неспаренного спина с валентными электронами соседней связи С–С и электроотрицательными атомами фтора [16]. Таким образом, возможность образования электрон-дырочной пары с участием пероксидного макрорадикала не вызывает сомнений. Однако механизм кинетической заторможенности процесса рекомбинации пар остается неясным. Значительному уменьшению константы скорости рекомбинации могут способствовать как большая величина энергетического барьера для “последнего” рекомбинационного прыжка, так и малое сечение захвата

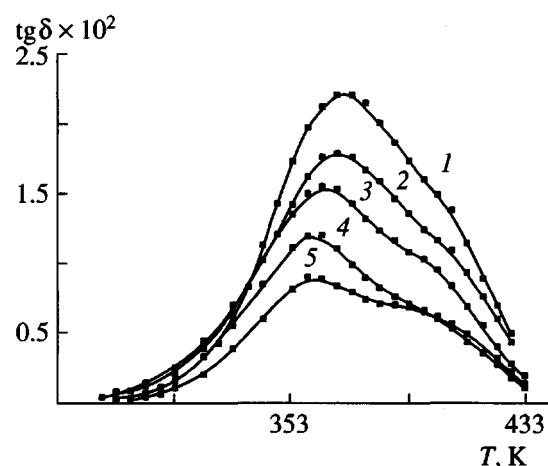


Рис. 6. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ПТФЭ, облученного в невакуумируемой ячейке при давлении $P = 0.1$ (1), 24 (2), 36 (3), 48 (4) и 96 МПа (5). Доза облучения 50 кГр, частота и амплитуда напряженностя электрического поля 10^3 Гц и 3×10^5 В/м.

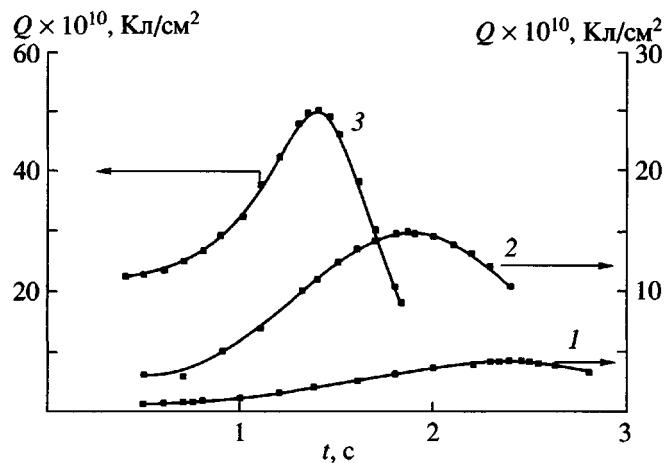


Рис. 7. Временные зависимости заряда деполяризации после облучения ПТФЭ при остаточном давлении 1 Па (1), в условиях ограниченного доступа кислорода (2) и на воздухе при атмосферном давлении (3). $E = 10^6$ В/м, $T = 293$ К.

анионом дырки. Последнее возможно при больших величинах длины “элементарного” прыжка.

Можно было бы предположить, что ионные пары образуются с участием низкомолекулярных полярных продуктов радиолиза. Выход этих продуктов также значительно увеличивается в присутствии кислорода. Низкая газопроницаемость ПТФЭ приводит к тому, что выделение продуктов радиолиза из образца наблюдается в течение продолжительного времени после облучения [15].

Однако сравнение поляризации образцов после длительного хранения и термического отжига согласуется с выводом о связи поляризации именно с пероксидными радикалами.

Согласно предлагаемой модели, поляризация ионных пар в электрическом поле в ПТФЭ определяется подвижностью дырок, тогда как перемещения локализованного электрона ограничены масштабом локальных молекулярных движений. Последнее находится в согласии с известными данными о значительно большей подвижности дырок, по сравнению с электронами, во фторсодержащих полимерах вообще и ПТФЭ в частности [18].

Объем активации подвижности дырок, определенный из барических зависимостей изотермической поляризации в облученном при атмосферном давлении ПТФЭ, составил $40 \text{ см}^3/\text{моль}$ и близок к типичным значениям для β -релаксации в полимерах [19]. Это позволило сделать вывод о том, что движение дырок в объеме полимера определяется их внутри- и межмолекулярным эстафетным транспортом с участием процессов молекулярной релаксации [19]. С учетом сказанного становится понятной полная аналогия кинетики поляризации пар в слабом поле с таковой для диполей: степенной закон спада тока поляризации с точкой перегиба при наиболее вероятном времени молекулярной релаксации, наличие максимума Q_m и его уширение с понижением температуры, подлиннейшая полевая зависимость при $\mu E \sim kT$, меньшие времена релаксации ионных пар вблизи концов цепей и т.д.

Кроме того, справедливость дипольного формализма в слабом поле свидетельствует о том, что основной вклад в поляризацию облученного ПТФЭ вносит ориентационная динамика пар, а не их поляризуемость. В работе [20] проведен численный анализ кинетики поляризации стабильных ионных пар в слабом поле в рамках дипольного формализма (без учета распределения пар по расстояниям). Определены физические параметры пар в ПТФЭ (концентрация, радиационно-химический выход, средний радиус разделения ионов, дипольный момент, подвижность дырок), значения которых не противоречат известным литературным данным.

Авторы выражают искреннюю признательность Э.Р. Клинишпонту за обсуждение результатов статьи, Л.Н. Меркуловой и А.Н. Гавреневой за участие в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982.
2. Матвеев В.К., Сурнин В.А., Вайсберг С.Э. // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 1. С. 40.
3. Матвеев В.К., Клинишпонт Э.Р., Сурнин В.А., Кириюхин В.П., Милинчук В.К. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 648.
4. Матвеев В.К., Смирнова Н.А., Милинчук В.К. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 5. С. 427.
5. Хатипов С.А., Ковалев В.Ю., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К., Тютнев А.П. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 3. С. 50.
6. Хатипов С.А., Коробов С.И., Матвеев В.К. // Сб. науч. тр. "Радиационная стойкость органических материалов в условиях космоса". М.: НИИТЭХим, 1990. С. 3.
7. Яковлев Б.С., Новиков Г.Ф. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 5. С. 402.
8. Архипов В.И., Никитенко В.Р., Руденко А.И. // Физика и техника полупроводников. 1987. Т. 21. № 6. С. 1125.
9. Arkhipov V.I., Popova J.A., Rudenko A.I. // Phil. Mag. B. 1983. V. 48. № 5. P. 401.
10. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 252.
11. Лущейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. С. 158.
12. Williams G. // IEEE Trans. on Electrical Ins. 1985. V. EI-20. № 5. P. 843.
13. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. С. 191.
14. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. С. 272.
15. Фторполимеры / Под ред. Л. Уолла. М.: Мир, 1975. С. 448.
16. Милинчук В.К., Клинишпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. С. 264.
17. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 216.
18. Электреты / Под ред. Сесслера Г. М.: Мир, 1983. С. 486.
19. Хатипов С.А., Сичкарь В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1612.
20. Хатипов С.А., Жутаева Ю.Р., Сичкарь В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 12. С. 2068.

Ion-Pair Mechanism of the Electric Polarization in Irradiated Poly(tetrafluoroethylene)

S. A. Khatipov, Yu. R. Zhutaeva, N. A. Smirnova, and V. P. Sichkar*

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

Abstract—Study of the isothermal depolarization in irradiated poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) as function of time, field strength, and temperature showed evidence of the formation of stable electron-hole pairs in the polymer bulk. Comparison of the results of ac and dc measurements on the polymer samples irradiated under various conditions (mechanical compression, exposure in air or vacuum) revealed correlation between the polarization effects and the concentration of terminal and middle peroxide macroradicals formed in the PTFE samples irradiated in the presence of oxygen. A mechanism of the stable ion pair formation is proposed, according to which the capture of electron by a macroradical with the formation of a stable anion is followed by the capture of a counterion (hole) within the Coulomb interaction sphere.