

УДК 541.64:539.2:547.321

**МИКРОСТРУКТУРА И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗОТРОПНЫХ
ПЛЕНОК СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА
И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г.,
Ромадин В. Ф., Мурашева Е. М., Овчинников Ю. К.,
Трофимов Н. А., Локшин Б. В.

Рентгеновским, спектроскопическим и акустическим методами показано, что сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом (94:6 мол. %) образует сегнетоэлектрическую фазу, которая при комнатной температуре существует с участками паразелектрической фазы. Последняя образована цепями в конформации $t_1t_2g^-$ и $t_3gt_3g^-$. Отмечена важная роль при формировании сегнетоэлектрической фазы дефектов «голова к голове» и проводимости в кристаллизуемой системе.

ПВДФ и его сополимеры вызывают широкий интерес по причине их высоких пьезоэлектрических свойств. В последние годы показано [1–5], что эти системы обладают сегнетоэлектрическими свойствами. В связи с этим стоит задача детального исследования условий формирования сегнетоэлектрического состояния в таких системах. Ранее, например, указано на изменение характера кристаллизации в изотропном гомополимере (ПВДФ) в связи с различными способами его синтеза [6]. В настоящей работе подробно изучали промышленный сополимер винилиденфторида (ВДФ) с тетрафторэтиленом (ТФЭ), полученный суспензионным способом. Интересно было исследовать микроструктуру этого сополимера и ее влияние на кристаллизацию полимера в изотропном состоянии. Анализировали также упругие характеристики (акустическим методом) в связи с характером кристаллизации и конформационными характеристиками изотропных пленок.

Химическая структура и состав сополимеров ВДФ с ТФЭ были определены с помощью спектроскопии ЯМР ^{19}F . Спектры растворов сополимера в дейтероцетоне с концентрацией 2–3 вес.% снимали на частоте 235,2 МГц на спектрометре WM-250 фирмы «Bruker». Внутренним эталоном служил трихлорфторметан.

Рентгеновскую дифракцию в больших углах изучали на дифрактометре ДРОН-3 на $\text{Cu } K\alpha$ излучении с Ni-фильтром. Вертикальные, формирующая и анализирующая щели имели размеры $0,25 \times 0,25$ мм. Вертикальная расходимость ограничивалась узкими щелями Солера. Расчет размеров кристаллитов проводили по формуле Селякова – Шерера

$$L = \frac{k\lambda}{\cos \theta \sqrt{\beta_{\text{эк}}^2 - \beta_{\text{эт}}^2}}, \quad (1)$$

где $\beta_{\text{эк}}$ и $\beta_{\text{эт}}$ – полуширины анализируемой и эталонной линии. Этalonом служил уротропин.

Исследуемые пленки готовили в одном случае кристаллизацией из расплава (при 200° и давлении 200 атм) с варьированием режима изотермической кристаллизации; в другом случае пленки получали кристаллизацией из раствора в ДМФА или в смеси ДМФА и этилацетата (соотношение 26:74 по весу) при 50° . В этом случае после формирования пленок их сушили до постоянного веса при 80° под давлением 0,1 мм рт. ст.

Спектры в дальней ИК-области сняты на фурье-спектрометре IFS-113V с разрешением 2 см^{-1} . Скорость звука измеряли импульсным методом [7, 8] на частоте 200 кГц. Малоугловое рассеяние поляризованного света получено фоторегистрацией индикаторы H_v -рассеяния. Плотность пленок измеряли флоатационным методом.

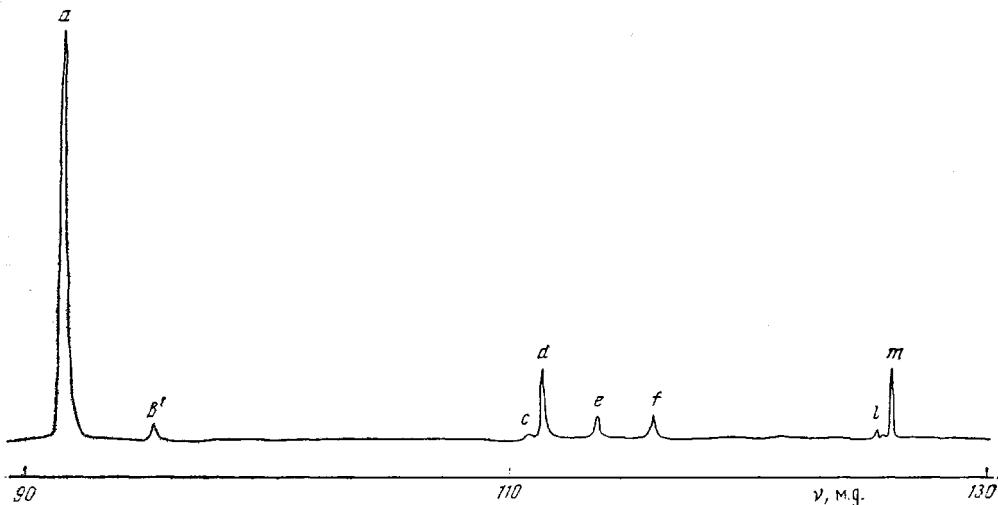


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{19}F сополимера ВДФ – ТФЭ

На рис. 1 приведен спектр ^{19}F сополимера ВДФ – ТФЭ. Подробное описание всех линий спектра сополимера, но с другим соотношением компонент приведено в работе [9]. Учитывая идентичность обозначений линий здесь и в работе [9], рассмотрим особенности спектра исследуемого сополимера. Самая интенсивная линия a с хим. сдвигом 91,5 м. д. указывает на большое содержание в сополимере звеньев ВДФ. Пик b' с хим. сдвигом 95,3 м. д., отсутствующий в работе [9], принадлежит CF_2 -группам ВДФ во фрагменте $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$. Он отмечается в гомополимере [10]. Отсутствие линий в области 121–123 м. д. свидетельствует о том, что в сополимере нет блоков ТФЭ. Отдельные звенья ТФЭ входят в основном в последовательность ВВТВВ, где В – звено ВДФ, а Т – звено ТФЭ (пик m). Линии k , соответствующей последовательности ТВТВТ в спектре нет, а пик l , соответствующий пентаде ТВТВВ, очень мал.

При определении содержания мономеров нужно обратить внимание на то, что в линии c , d и e вносят вклад как группы ВДФ, так и группы ТФЭ (табл. 3, работы [9] – фрагменты 3–8). Учесть вклад каждого мономера можно, только используя интегральные интенсивности других линий спектра. Так, из спектра гомополимера [10] видно, что линии с хим. сдвигами 113 и 116 м. д. равны по интенсивности, и поэтому вклад резонирующих групп ТФЭ в область линии e можно вычислить вычитанием интегральной интенсивности линии f из интегральной интенсивности линии e .

Звено ТФЭ состоит из двух CF_2 -групп, из которых одна резонирует в области 110–111 м.д. (пики c и d), а другая в области 125–126 м.д. (пики l и m). Следовательно, вклад группы ВДФ, резонирующих в области линий c и d , можно учесть также вычитанием интегральной интенсивности линий c и d и l и m . Тогда интегральная интенсивность одного атома фтора, принадлежащего звену ТФЭ, будет

$$\alpha = \frac{S_{l-m} + 1/2(S_e - S_f)}{2}, \quad (2)$$

где S – интегральная интенсивность линии или области спектра, о чём свидетельствует индекс. Интегральная интенсивность одного атома фтора, принадлежащего звену ВДФ, имеет вид

$$\beta = \frac{S_{a-d} + 2S_f - S_{l-m}}{2}$$

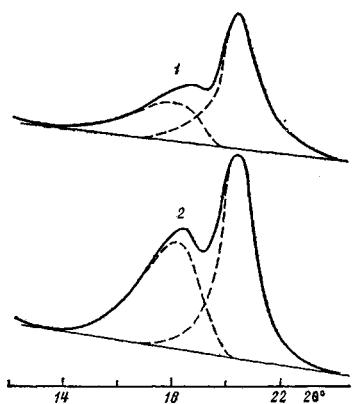


Рис. 2

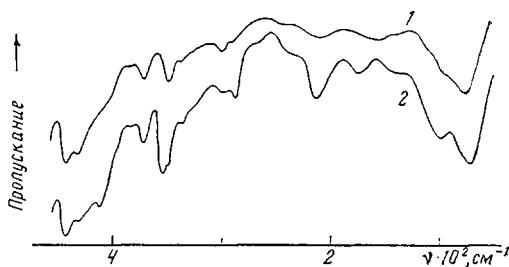


Рис. 3

Рис. 2. Дифрактограммы изотропных образцов сополимера, полученных кристаллизацией из раствора в смеси ДМФА – этилапетат (1) и из расплава (2)

Рис. 3. Фурье-спектры образцов сополимера в дальней ИК-области, полученных кристаллизацией из смеси ДМФА – этилапетат (1) и из расплава (2)

Содержание мономеров в сополимере составляет

$$[\text{ТФЭ}] = \alpha \frac{100}{\alpha + \beta} \text{ мол. \%} \quad (4)$$

$$[\text{ВДФ}] = \beta \frac{100}{\alpha + \beta} \text{ мол. \%} \quad (5)$$

Содержание «неправильных» присоединений N (в мол.%) было рассчитано с учетом данных [10]

$$N = \frac{S_f [\text{ВДФ}]}{\beta} \quad (6)$$

Были исследованы четыре партии сополимера с различными показателями текучести расплава: 2,3; 3,9; 5,4 и 7,3 г/10 мин. Закономерного изменения характеристик микроструктуры при этом не обнаружили. Доля ТФЭ изменялась в пределах 5,9–6,3 мол.%, количество N в предположении, что [ВДФ] принято за 100%, изменялось от 8,4 до 8,9 мол.%. В дальнейшем для приготовления пленок использовали сополимеры с показателем текучести расплава 2,3 и 7,3 г/10 мин, для которых доля N была одинаковой – 8,4%.

Для ПВДФ характерно наличие, как минимум, четырех полиморфных модификаций: α , β , γ и α_p . Первая с неполярной ячейкой возникает при кристаллизации из расплава в обычных условиях. Добавка даже небольших количеств ТФЭ способствует образованию полярной β -фазы [11].

На рис. 2 представлены дифрактограммы двух из исследуемых пленок, снятых при комнатной температуре. Вид указанных кривых в данной области углов рассеяния качественно совпадает с подобными дифрактограммами для сополимеров с более высоким содержанием ТФЭ и находящихся при более высоких температурах [2–5].

Размытый рефлекс в области $2\theta=18^\circ$, который получался графическим отделением от основного рефлекса, можно отнести двум перекрывающимся рефлексам α -фазы: 010 и 200 [11]. Межплоскостные расстояния и факторы рассеяния для них несколько отличаются [12]. Учитывая, что в эту область углов будет попадать и рассеяние от незакристаллизованной части полимера, выделяемый рефлекс будет характеризоваться некоторой асимметрией.

Рефлекс при $2\theta=20,3^\circ$ соответствует межплоскостному расстоянию $d=4,36 \text{ \AA}$ и связан с отражениями от плоскости 110, 200 β -фазы, хотя нельзя исключить вклад в него рефлекса 110 α -фазы [12]. В согласии с данными работы [11] упаковка макромолекул в кристалле β -фазы получается

Таблица 1

Характеристики образцов 1 и 2

Образец	C, м/с	$\rho, \text{г/см}^3$	E, ГПа	$L_{110}^\beta, \text{\AA}$	D/d, см ⁻¹ на частотах				$\frac{D_{411}}{D_{442}}$	c (%)	$\tau_{500}, \text{см}^{-1}$
					70	411	431	442			
1	1380	1,805	3,36	49	72	37	97	111	0,33	73	2
2	1260	1,803	2,87	57	54	48	47	60	0,80	49	14

менее плотной, чем в гомополимере, что, по-видимому, связано с разрыхляющим действием звеньев ТФЭ.

Приведенные ниже данные по ИК-спектрам свидетельствуют о возможности образования в данном сополимере и участков γ -фазы. Поэтому вклад в рефлекс при $2\theta=18^\circ$ может возникать и при отражении от плоскости 020 этой фазы.

Если принять, что возникающая γ -фаза, как и α -фаза, имеет неполярную форму [13, 14], то в соответствии с концепцией, развиваемой в работах [1–5], вид дифрактограмм свидетельствует о том, что при комнатной температуре в изотропных образцах часть макромолекул кристаллизуется в параполимерной фазе. Размер областей когерентного рассеяния для участков сегнетоэлектрической фазы рассчитывали по формуле (1) по полуширине рефлекса 110, 200 β -фазы, а для параполимерной фазы — по рефлексам 010, 200 и 020 α и γ -модификаций.

Для последней фазы размеры оказались очень малыми: 25–32 Å, что может быть обусловлено и уширением формы данного рефлекса за счет наложения перечисленных выше линий. Размеры областей сегнетоэлектрической фазы изменялись в разных образцах от 49 до 74 Å. Существование областей параполимерной фазы в изотропных пленках сополимера ВДФ — ТФЭ можно видеть и из данных дальней ИК-спектроскопии для области 50–500 см⁻¹ (рис. 3). Спектры тех же пленок, что и на рис. 2, весьма заметно отличаются. В пленке, закристаллизованной из расплава, где выше интенсивность рефлекса в области 18° (рис. 2), заметно увеличены и полосы, характеризующие конформацию, отличную от плоского зигзага.

Как отмечалось, в спектре дальней ИК-области [15] наряду с полосами, характеризующими конформацию плоского зигзага (70, 442 см⁻¹), отмечены полосы¹, характеризующие конформацию $tgtg^-$ (100, 214, 287, 411 см⁻¹) и конформацию $t_3tgt_3g^-$ (300, 431 см⁻¹). Некоторые характеристики, в том числе полученные из ИК-спектров, образцов 1 и 2 представлены в табл. 1.

Как видно, для образца 2, закристаллизованного из расплава, где интенсивность рефлекса при $2\theta=18^\circ$ выше, заметно снижаются концентрации конформеров tt и $t_3tgt_3g^-$ и повышается доля конформеров $tgtg^-$. Одновременно это сопровождается заметным увеличением мутности на длине волны 500 нм. Несмотря на больший размер кристаллитов β -фазы, упругие характеристики в образце 2 ниже. Более подробно полученные данные представлены на рис. 4, из которых видно, что по мере роста размера кристаллитов сегнетоэлектрической фазы L_{110}^β модуль упругости снижается (кривая 1). Одновременно с этим для кристаллитов большего размера отмечается и снижение соотношения интегральных интенсивностей сегнетоэлектрической и параполимерной фаз (кривая 3). Как следствие, величина модуля растет с увеличением доли цепей, находящихся в сегнетоэлектрическом состоянии (кривая 2).

Если считать параполимерическую фазу менее упорядоченной по сравнению с сегнетоэлектрической, то сделанный вывод согласуется с выводом работы [16], где показано, что величина модуля упругости меняется обратно пропорционально фактору паракристаллического беспорядка. Наши

¹ В средней области спектра на наличие конформеров $t_3tgt_3g^-$ указывает присутствие полос 605, 682, 771, 806 см⁻¹ [14].

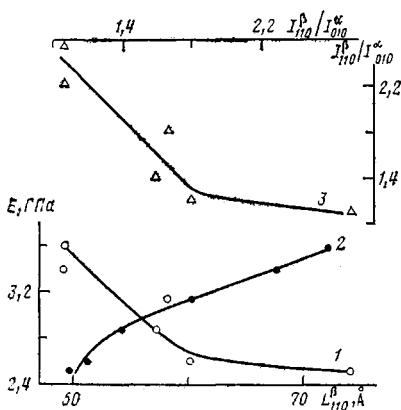


Рис. 4

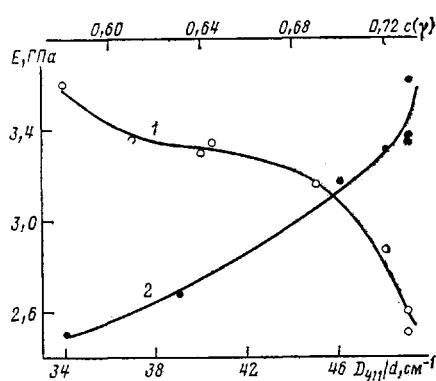


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости модуля упругости изотропных пленок сополимера ВДФ – ТФЭ от размера кристаллита сегнетоэлектрической фазы (1) и от соотношения интегральных интенсивностей сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз (2). Показано также изменение соотношения сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз в зависимости от размера кристаллита β -фазы (3)

Рис. 5. Зависимости модуля упругости изотропных пленок сополимера ВДФ – ТФЭ от концентрации конформера параэлектрической фазы (1) и от соотношения конформеров α - и β -фаз (2)

предыдущие данные [17], относящиеся к пленке ПТФЭ, где более высокие значения модуля наблюдали для пленок с более крупными кристаллитами и с более низкими значениями фактора паракристалличности, лишний раз доказывают, что определяющее влияние на значение модуля упругости оказывает не сам размер кристаллита, а его дефектность.

Для изотропных пленок в предположении двухфазной модели [18] модуль E выражается как

$$\frac{\rho}{E} = \frac{2}{3} x \frac{\rho_k}{E_{\perp}^k} + (1-x) \frac{2}{3} \frac{\rho_a}{E_{\perp}^a}, \quad (7)$$

где x – степень кристалличности; E_{\perp} – значение модуля, перпендикулярное к оси макромолекулы; индексы « k » и « a » относятся к кристаллической и аморфной фазам.

Наши данные показывают, что нет прямой корреляции между $\rho(x)$ и E . Поэтому измеряемые значения E зависят главным образом от модулей E_{\perp} кристалла и аморфной фазы. Нам представляется, что увеличение числа дефектных конформеров (для нашего сополимера это $tgtg^-$ и $t_3gt_3g^-$) должно снижать значения E_{\perp}^k и E_{\perp}^a . Рисунок 5, где показано, что значение модуля упругости снижается при увеличении числа конформеров $tgtg^-$, подтверждает это соображение. Долю γ -в их смеси с α -конформерами можно оценить, согласно работе [19], по формуле

$$c(\gamma) = \frac{D_{431}}{D_{431} + D_{411}},$$

где D_{431} и D_{411} – оптические плотности полос 431 и 411 см^{-1} . Анализ данных, полученных для различных изотропных пленок, показал, что варьирование условий кристаллизации может заметно менять соотношение дефектных конформеров. Более того, рис. 5 (кривая 2) показывает, что увеличение доли γ -конформеров приводит к увеличению модуля упругости пленок. Это может быть следствием более плотной упаковки участков цепи в конформации $t_3gt_3g^-$, нежели участков цепи в конформации $tgtg^-$ [20].

Следует остановиться и на морфологии получающихся пленок. На рис. 6 представлены H_v -дифрактограммы, получающиеся фоторегистрацией картин рассеяния лазерного пучка образцами между скрещенными поля-

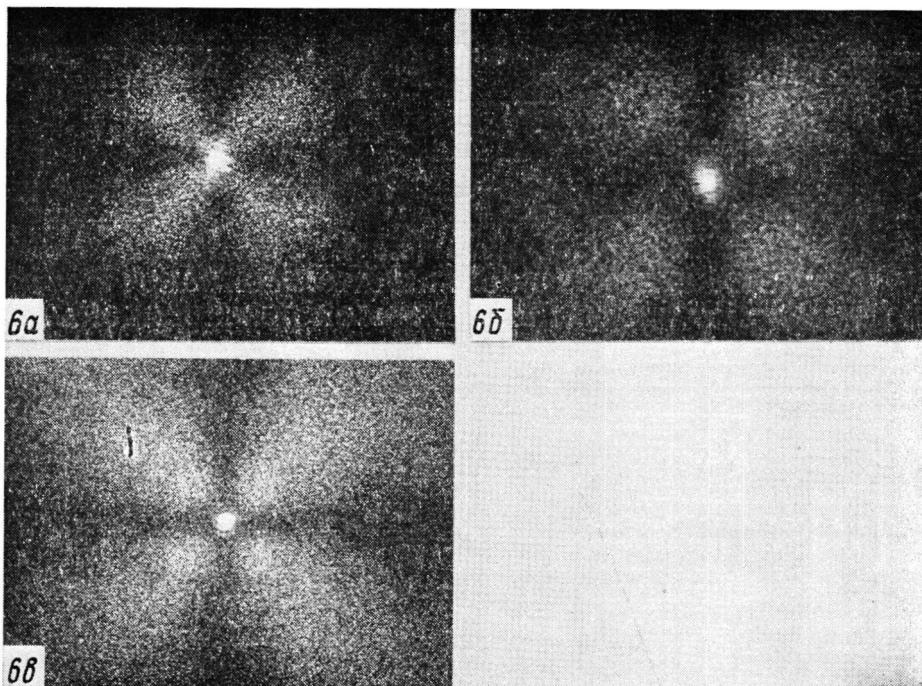


Рис. 6. H_v -дифрактограммы в видимом свете ($\lambda=632,8$ нм) образцов изотропных пленок, полученных кристаллизацией из расплава при 160° под давлением 200 атм в течение 5 (a) или 1 ч (b), а также неизотермической кристаллизацией от температуры расплава 200° при атмосферном давлении (c)

ризаторами. Все три образца, как видно, кристаллизуются с образованием сферолитов, причем в последнем случае (рис. 6, c) распределение по размерам сферолитов имеет бимодальный характер. Из данных ИК-спектроскопии обнаружили, что интенсивность рассеяния I_{H_v} в центре лепестка коррелирует с долей конформеров $tgtg^-$, которую определяли по оптической плотности полосы 214 см^{-1} . Соотношение оптических плотностей полос 287 и 300 см^{-1} , характеризующее смещение равновесия в конформационных переходах $t_3gt_3g^- \rightarrow tgtg^-$, также закономерно смещается при переходе от образца А к образцу В.

В этом же направлении закономерно увеличивается доля паразелектрической фазы (последняя колонка). Образцы А и Б кристаллизовались под давлением 200 атм при 160° соответственно 5 и 1 ч, в то время как образец В кристаллизовался неизотермически при атмосферном давлении. Поэтому можно говорить, что снижение давления, при котором кристаллизуется сополимер, способствует образованию конформеров $tgtg^-$, которые, агрегируясь, могут образовывать области микронных размеров (сферолиты). Увеличение времени изотермической кристаллизации под давлением (образец А), наоборот, сопровождается снижением числа $tgtg^-$ -конформеров за счет их частичного перехода в $t_3gt_3g^-$. Величина интенсивности в лепестке $I_{H_v}^M$ определяется главным образом оптической анизотропией сферолита [21]. Поэтому можно заключить, что увеличение

Таблица 2

Характеристики образцов А, Б, В

Образец	$I_{H_v}^M/d$	$D_{214}/d, \text{ см}^{-1}$	D_{287}/D_{300}	$I_{110}^\beta/I_{010}^\alpha$
А	76	6	0,9	1,8
Б	84	18	1,8	1,4
В	215	40	3,2	1,1

ние этой анизотропии связано с долей конформеров $tgtg^-$. Сходные эффекты отмечены и при кристаллизации гомополимера [6, 22] (табл. 2).

Таким образом, рассмотренные изотропные пленки сополимера ВДФ – ТФЭ, кристаллизуясь в различных условиях, могут существовать частично в сегнетоэлектрической, частично – в паразелектрической фазе. Последняя образована неполярными кристаллами α - и γ -модификации, причем их соотношение определяется условиями кристаллизации. Полученные данные в определенной степени противоречат выводам работ [2–5], где утверждается, что в указанных сополимерах сегнетоэлектрическое состояние образуется только при содержании звеньев [ТФЭ]>18%. Однако в указанных работах не акцентируется внимание на количестве N в блоках ВДФ, которые играют такую же роль в процессах кристаллизации, как и компонент ТФЭ [11]. Согласно полученных нами данных ЯМР-спектроскопии, количество этих нерегулярностей составляет ~ 9 мол.% и, естественно, за счет этого вероятность кристаллизации в полярной β -фазе повышается. Кроме того, исходный сополимер получен супензионной полимеризацией. Для него отмечается пониженное электросопротивление [23]. Согласно нашим данным, удельное сопротивление ρ для изотропной пленки составляет $2 \cdot 10^{12}$ Ом·м. Добавочные ионогенные примеси, согласно данным работы [24], могут также способствовать кристаллизации в полярной форме. Роль последнего фактора будет определяющей при кристаллизации из раствора в полярном растворителе. Все эти факторы способствуют формированию сегнетоэлектрического состояния в изотропных пленках сополимера ВДФ – ТФЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davis G. T., Furukawa T., Lovinger A. J., Bradhurst M. G. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 329.
2. Lovinger A. J., Johnson G. E., Bair H. E., Anderson E. W. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. № 9. P. 2412.
3. Lovinger A. J. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1529.
4. Lovinger A. J., Davis D. D., Cais R. E., Kometani J. M. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. P. 1491.
5. Cais R. E., Lovinger A. J., Davis D. D., Kometani J. M. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprint. 1986. V. 27. № 1. P. 302.
6. Кочергинский В. В., Данилюк Т. Е., Мадорская Л. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 619.
7. Зеленев Ю. В., Глухов В. А. Завод. лаб. 1981. № 9. С. 71.
8. Кочергинский В. В., Глухов В. А., Кузнецова С. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1530.
9. Мурашева Е. М., Шашков А. С., Донцов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 632.
10. Wilson C. W. // J. Polymer Sci. A. 1963. V. 1. № 4. P. 1305.
11. Lando J. B., Doll W. W. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1968. V. 2. № 2. P. 205.
12. Latour M., Dorra H. A., Galigine J. L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 345.
13. Lovinger A. J. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 1. P. 40.
14. Tashiro K., Takano K., Kobayashi M., Chatani Y., Tadokoro H. // Polymer Bull. 1983. V. 10. № 4. P. 464.
15. Кочергинский В. В., Глухов В. А., Ромадин В. Ф., Соколов В. Г., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9.
16. Barton R. // J. Macromolec. Sci. B. 1985. V. 24. № 1–4. P. 11.
17. Кочергинский В. В., Глухов В. А., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1825.
18. Samuels R. J. Structured Polymer Properties. N. Y. 1974. P. 251.
19. Serwet B., Broussoux D., Micheron F., Bisaro R., Ries S., Merenda P. // Rev. Techn. Thomson-CSF. 1980. V. 12. № 4. P. 761.
20. Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro H. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 6. P. 1757.
21. Stein R. S. // Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 289.
22. Prest W. M., Luca D. J. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 10. P. 4136.
23. Мадорская Л. Я., Логинова Н. И., Паншин Ю. Я., Лобанов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2144.
24. Grubb D. T., Cewe P., Choi K. W. // Ferroelectrics. 1984. V. 57. № 1–4. P. 121.

MICROSTRUCTURE AND CRYSTALLIZATION OF ISOTROPIC FILMS
OF COPOLYMER OF VINYLIDENE FLUORIDE
AND TETRAFLUOROETHYLENE

Kochervinskii V. V., Glukhov V. A., Sokolov V. G.,
Romadin V. F., Murasheva Ye. M., Ovchinnikov Yu. K.,
Trofimov N. A., Lokshin B. V.

S u m m a r y

The formation of the ferroelectric phase coexisting at room temperature with fragments of the paraelectric phase has been shown for vinylidene fluoride - tetrafluoroethylene (94:6 mol %) copolymer by X-ray, spectroscopic and acoustic methods. The paraelectric phase is formed by the chains in the $tgtg^-$ and $t_2gt_3g^-$ conformation. The important role of the head-to-head defects and of conductivity in the crystallizing system for formation of the ferroelectric phase is mentioned.