

УДК 541(15+64)

© 1990 г. К. А. Верховская, В. В. Кочервинский

РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛИМЕРНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Исследовано влияние γ -излучения на сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства ПВДФ и сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (80:20). При облучении дозой 0,3 МГр остаточная поляризация в ПВДФ увеличивается в 1,5–2 раза, а в сополимере уменьшается. Сегнетоэлектрический фазовый переход в пленках сополимера, облученных γ -лучами, сдвигается в область низких температур. С помощью ИК-спектроскопии установлена связь между структурой и сегнетоэлектрическими свойствами полимеров при их облучении.

Цель настоящей работы — изучение влияния γ -излучения на сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства фторсодержащих полимеров. Интерес к такому исследованию связан с возможностью модифицирования структуры сегнетоэлектрических полимеров и установления связи молекулярной и надмолекулярной структуры полимеров с их электрофизическими свойствами. Влияние γ -излучения на структуру ПВДФ исследовали ранее на образцах в виде порошка, таблеток, гранул при дозах облучения >1 МГр [1, 2]. В работе [3] отмечалось, что γ -облучение дозой 0,4 МГр повышает стабильность пьезосвойств пленки ПВДФ при температурах >370 К. Однако пьезо- и сегнетоэлектрические свойства полимерных материалов на основе винилиденфторида в связи с изменением их структуры под действием проникающего излучения изучены недостаточно полно [3, 4].

В работе исследовали пленки трех типов: 1) одноосно-ориентированные пленки ПВДФ толщиной $d=14$ мкм фирмы «Bamberg»; 2) дуосно-ориентированные пленки ПВДФ толщиной 9 мкм фирмы «Аточем»; 3) пленки сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ВДФ — ТФЭ), содержащего 80% ВДФ толщиной 20–30 мкм. Пленки третьего типа получали из 17%-ного раствора в ацетоне и затем отжигали в течение 1 ч при 390 К. Облучение пленок проводили γ -лучами ^{60}Co при мощности дозы 0,01 МГр/ч при комнатной температуре. При облучении образцы разогревались до 313 К.

Остаточная поляризация P_r и коэрцитивное поле E_c сегнетоэлектрических полимерных образцов определяли по петле диэлектрического гистерезиса, наблюдаемой на осциллографе с применением схемы Сойера и Тауера при 50 Гц. Диэлектрические измерения проводили на частоте 1 кГц с помощью моста Е7-8. При снятии температурных зависимостей диэлектрической проницаемости на образце, помещенном в криостат, температуру поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$ в интервале от 293 до 433 К.

ИК-спектры поглощения в одноосно-ориентированной пленке снимали на спектрометре ИКС-29 с поляризаторами ИПП-12. ИК-спектры для изотропной пленки сополимера ВДФ — ТФЭ и дуосно-ориентированной пленки ПВДФ регистрировали на спектрометре «Perkin — Elmer» (модель 983) без поляризаторов. Падающее излучение частично поляризовано, поэтому все дуосно-ориентированные пленки, для которых некоторые полосы поглощения имели слабый дихроизм, вырезали идентично по отношению к входной щели спектрометра.

Влияние γ -излучения на петли диэлектрического гистерезиса в ПВДФ и ВДФ—ТФЭ. Установлена сильная чувствительность поляризации пленок ПВДФ к дозам γ -облучения $\sim 10^3$ Гр. На рис. 1 приведены петли диэлектрического гистерезиса для образца пленки второго типа до и после облучения. Для необлученного образца остаточная поляризация P_r и коэрци-

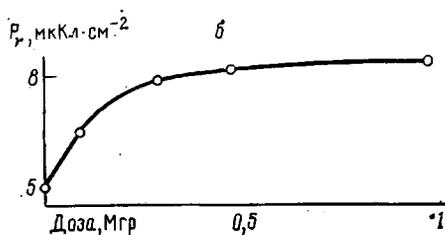
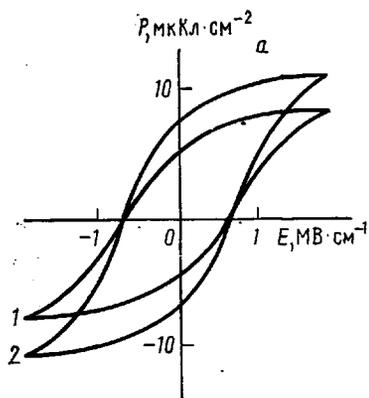


Рис. 1. Влияние γ -облучения для образца ПВДФ второго типа на петли диэлектрического гистерезиса (а) и зависимость P_r от дозы облучения (б). 1 – необлученный образец, 2 – образец после облучения дозой 0,3 МГр

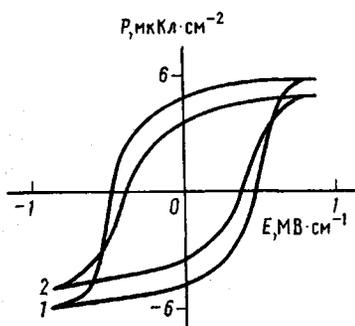


Рис. 2

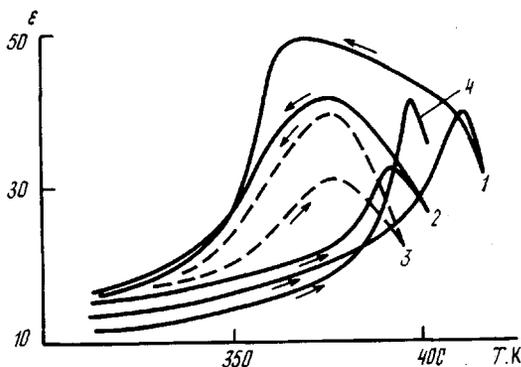


Рис. 3

Рис. 2. Влияние γ -облучения на петли диэлектрического гистерезиса сополимера ВДФ – ТФЭ: 1 – необлученный образец, 2 – образец после облучения дозой 0,3 МГр

Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости до (1) и после γ -облучения сополимера ВДФ – ТФЭ дозами 0,5 (2) и 0,7 МГр (3); 4 – образец после отжига при 390 К в течение 2 ч

тивное поле E_c составляли $P_r \approx 5$ мкКл·см⁻¹, $E_c \approx 0,7$ МВ·см⁻¹. С ростом дозы до 0,5 МГр остаточная поляризация меняется от 5 до 8 мкКл·см⁻², достигая насыщения (рис. 1, б). Одновременно наблюдали уменьшение диэлектрической проницаемости ϵ на 10 и 20% для доз 0,3 МГр и 1 МГр соответственно. Для образцов пленки ПВДФ первого типа было обнаружено увеличение остаточной поляризации в 1,5–2 раза при γ -облучении дозой 0,3 МГр, как и в случае пленок второго типа. Последующий отжиг образцов ПВДФ при 390 К в течение 2 ч приводил к заметному уменьшению P_r вплоть до первоначальных значений. Для исследуемых пленок сополимера ВДФ – ТФЭ $E_c = 0,5$ МВ·см⁻¹ и $P_r \approx 5$ мкКл·см⁻². Из рис. 2 видно, что после облучения этих пленок дозой 0,3 МГр остаточная поляризация и коэрцитивное поле уменьшаются. Следует подчеркнуть, что этот эффект противоположен результату, полученному для гомополимера.

Влияние γ -излучения на фазовый переход в сополимере ВДФ – ТФЭ. Как известно, температура сегнетоэлектрического фазового перехода зависит от содержания ВДФ в сополимере ВДФ – ТФЭ [5]. Рис. 3 (кривая 1) иллюстрирует температурную зависимость диэлектрической проницаемости ϵ в пленках сополимера с 80% ВДФ. При нагревании фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую происходит при 405 К, а при охлаждении при 360 К. Ход зависимости $\epsilon(T)$ характерен для размытого фазового перехода, который для сегнетоэлектрических полимеров обусловлен флуктуациями упорядоченности кристаллической

Спектральные характеристики исходной и облученной дуосно-ориентированной пленки ПВДФ

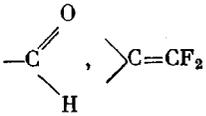
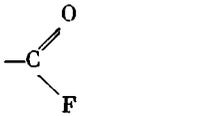
ν , см ⁻¹	Конформация, фрагмент	D/d (см ⁻¹) для пленок:					
		исходной	исходной и затем отожженной	облученных дозами, МГр			
				0,1	0,3	0,5	0,5+отжиг
410	TGTG ⁻	81	88	75	70	72	73
442	TT	215	193	219	—	228	209
470	G	383	321	394	405	413	311
490	G (аморфная фаза)	301	261	263	244	221	153
510	TT	120	161	—	132	130	144
532	TGTG ⁻	44	40	26	—	26	28
600	Аморфная фаза	57	61	50	43	43	32
765	TGTG ⁻	248	165	177	162	130	107
840	$T_m \geq 3$	737	888	740	750	762	771
1280	$T_m \geq 4$	450	677	462	500	505	—
1685	—	9	3	7	4	9	30
1720	—CH=CF ₂	19	3	17	—	34	45
1730	—	20	8	20	18	40	51
1750		13	20	13	22	24	52
1760							
1855		18	21	29	29	30	9
2040	—	—	—	—	—	—	31

Таблица 2

Спектральные характеристики исходной и облученной односно-вытянутой пленки ПВДФ

ν , см ⁻¹	Конформация, фрагмент	D/d (см ⁻¹) для пленок, облученных дозами, МГр			
		0	0,1	0,3	0,5
470	T	169	196	208	248
490	G (аморфная фаза)	331	308	305	300
740	Аморфная фаза	52	41	37	36
765	TGTG ⁻	195	185	165	162
975	TGTG ⁻	86	67	57	—

фазы. (Имеет место распределение температур фазового перехода для микродоменов в зависимости от их размера [4].) Так как фазовый переход размыт, температуру перехода определяли не по максимальным значениям ϵ , а по точкам перегиба кривой $\epsilon(T)$ [6]. Как видно из рис. 3, сегнетоэлектрический фазовый переход в пленках, облученных γ -лучами, сдвигается в область низких температур. При дозах 0,5 и 0,7 МГр температура фазового перехода понижается на 17 и 33°, а температурный гистерезис уменьшается от 45 до 23 и 2° соответственно. Последующий отжиг образцов при 390 К в течение 2 ч приводит к залечиванию дефектов и частичному восстановлению образцов. Фазовый переход несколько сдвигается обратно в сторону высоких температур (рис. 3, кривая 4). Аналогичные результаты получены ранее для сополимеров ВДФ/ТФЭ с другим содержанием ВДФ [4, 6].

ИК-спектры поглощения. На рис. 4 представлены спектры ИК-поглощения для исходной и облученной дуосно-ориентированной пленки ПВДФ второго типа. Отчетливо видно изменение интенсивности ряда полос после облучения. В табл. 1 представлены данные по влиянию дозы облучения

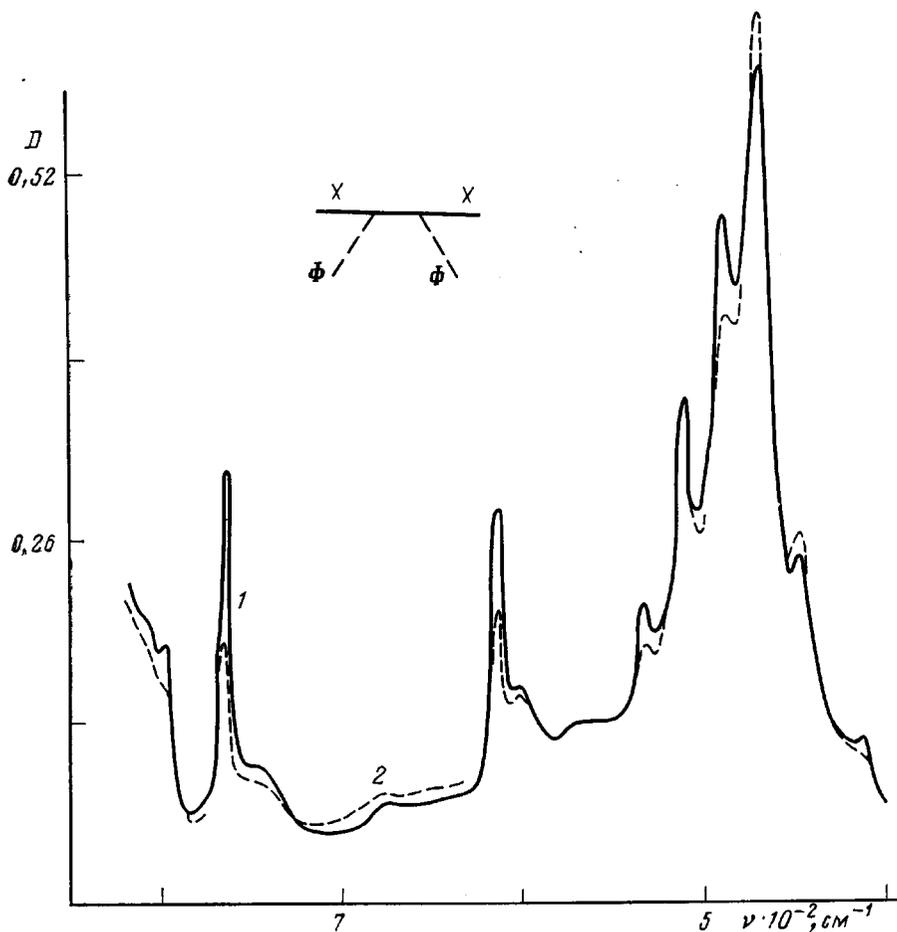


Рис. 4. ИК-спектры необлученной (1) и облученной дозой 0,5 МГр (2) двусно-ориентированной пленки ПВДФ

на оптическую плотность D . Концентрация конформеров $TGTG^-$ с ростом дозы облучения снижается, а конформеров TT (полосы 442 и 510 см^{-1}) — повышается. Увеличивается также и концентрация групп с длинными последовательностями в *транс*-форме (840, 1280 см^{-1}). Таким образом, облучение γ -квантами до доз 0,5 МГр вызывает в макромолекулах конформационные превращения $TGTG^- \rightarrow TT$. Последние обладают большим значением поперечной составляющей дипольного момента, и это качественно согласуется с повышением P , при облучении. ИК-спектры поглощения исследовали также для односно-вытянутой пленки ПВДФ первого типа (табл. 2). Для нее доля β -фазы, оцененная по соотношению оптических плотностей полос 510 и 530 см^{-1} , составляла 0,86. При съемке в поляризованном свете $D = \frac{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}{3}$, где D_{\parallel} и D_{\perp} — оптические плотности полос

при векторе световой волны E , параллельном или перпендикулярном направлению вытяжки. Из табл. 2 видно, что аналогично предыдущей пленке облучение также вызывает увеличение концентрации *транс*-изомеров и снижение *гос*-изомеров.

Механизм отмеченных конформационных превращений может быть следующим. Для облученного ПВДФ вероятны процессы миграции радикального центра или заряда по цепи и их локализации на дефекте [7, 8]. Если γ -квант поглощается в кристалле β -фазы, то миграция радикального центра по кристаллу с цепями в конформации плоского зигзага может заканчиваться на дефекте в виде участка цепи в конформации $TGTG^-$.

Таблица 3

Спектральные характеристики исходной и облученной (0,5 МГр) изотропных пленок сополимеров ВДФ – ТФЭ

ν , см ⁻¹	Конформация, фрагмент	D/d , см ⁻¹	
		исходная пленка	облученная пленка
475	T	293	227
508	TT	241	126
842	$T_m \geq 4$	600	200
1285	$T_m \geq 3$	409	70
1720	$-\text{CH}=\text{CF}_2$	9	28
1730	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \end{array}$	12	42
1765	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}, \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{CF}_2 \end{array}$	12	42
1885	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{F} \end{array}$	2	11

В этом случае энергия радикального состояния может идти на перевод дефектного конформера в нормальный, что экспериментально и обнаружено.

Если число конформационных дефектов кристаллов β -фазы невелико, то миграция радикального центра (заряда) может заканчиваться на поверхности кристалла. Из-за анизотропии свойств полимерных кристаллов это будут скорее всего торцевые поверхности, где дефекты могут быть в виде складок, петель, концевых цепей и т. д. Локализация радикалов на таких дефектах может приводить к реакциям сшивания и кристаллизации аморфной фазы у поверхности кристалла [9]. Из данных табл. 1 и 2 видно, что такие процессы докристаллизации имеют место. Действительно, увеличение дозы сопровождается снижением D/d для полос аморфной фазы 600 и 740 см⁻¹, что соответствует увеличению при этом степени кристалличности. Снижение ширины рефлексов (110) и (200) на дифрактограммах при облучении порошков ПВДФ [1] указывает на то, что рост степени кристалличности осуществляется путем увеличения размера кристаллита. Полученные данные согласуются также с результатами работы [10] по увеличению степени кристалличности в ПВДФ при облучении его электронами дозами до 0,5 МГр.

Данные табл. 3 показывают, что в сополимере ВДФ/ТФЭ в отличие от гомополимеров при облучении дозой 0,5 МГр наблюдается снижение доли *транс*-конформеров. Таким образом, и в данном случае обнаруживается корреляция между долей участков цепей в конформации плоского зигзага и величиной остаточной поляризации. Выявленное различие в поведении гомополимеров и сополимеров может быть связано с тем, что сополимер исследовали в изотропном состоянии, в то время как оба гомополимера находились в ориентированном состоянии. Процессы миграции радикального центра в тех и других могут протекать по-разному [11, 12]. Другая причина может заключаться в более высокой концентрации в сополимере дефектов химической природы, на которых может локализоваться энергия мигрирующего радикального состояния.

В табл. 1, 3 приведены сведения о накоплении в пленках ПВДФ и ВДФ – ТФЭ функциональных групп, возникающих при облучении в результате реакции дегидрофторирования [4]. Следует обратить внимание на появление групп с двойными связями, так как они могут играть в процессах переключения поляризации особую роль. Известно, что насыщенные связи С–С образованы σ -электронами и имеют невысокий барьер внутреннего вращения. Появление в цепях при облучении двойных связей С=С затрудняет процессы внутреннего вращения при переключении, по-

сколькx вращение вокруг связей С=С сильно затруднено по сравнению с одинарной связью С—С. Насыщение P_r в ПВДФ при дозах 0,5 МГр, показанное на рис. 1, б, по-видимому, обусловлено накоплением двойных связей. Из табл. 1 видно, что их доля наиболее сильно растет при дозах 0,3—0,5 МГр.

Выше было отмечено, что отжиг облученных пленок ПВДФ приводит к снижению P_r . Анализ ИК-спектров показывает, что обратных переходов $TT-TGTG^-$ при отжиге не обнаруживается. Отжиг пленки, облученной дозой до 0,5 МГр, сопровождается заметным повышением поглощения полос двойных связей и возникновением даже новой полосы 2040 см^{-1} (табл. 1). Таким образом, снижение P_r облученных пленок ПВДФ после отжига надо относить к накоплению групп со связями С=С, существенно затрудняющих процессы переключения.

Процессы накопления связей С=С при облучении в сополимере ВДФ/ТФЭ протекают более интенсивно, чем в ПВДФ. Из табл. 1 и 3 видно, что для дозы 0,5 МГр коэффициент поглощения полосы 1760 см^{-1} , характерной для фрагмента $>C=CF_2$, в случае сополимера почти в 2 раза выше, чем в случае гомополимера. Таким образом, двойные связи могут быть ответственны за снижение P_r и температуры фазового перехода при облучении в ВДФ/ТФЭ. Это согласуется с данными работы [4], в которой указывается, что двойные связи и сшивки в аморфной фазе могут играть существенную роль в понижении температуры фазового перехода сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Космынин Б. П., Гальперин Е. Л. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1603.
2. Темников А. Н., Федотов В. Д., Логунов В. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 80.
3. Wang T. T. // *Ferroelectrics*. 1982. V. 41. № 1/4. P. 213.
4. Odajima A., Takase Y., Ishibashi T., Yuasa K. // *J. Appl. Phys. Japan*. 1985. V. 24. Suppl. 24-2. P. 881.
5. Lovinger A. J., Furukawa T., Davis G. T., Broadhurst M. G. // *Polymer*. 1984. V. 24. P. 1225.
6. Daudin B., Dubus M., Legrand J. F. // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62. № 3. P. 994.
7. Ильичева Э. Ф., Словохотова Н. А., Ахмедлиани И. Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 209.
8. Парtridge P. // *Радиационная химия макромолекул*/Под ред. Доул М. М., 1978. С. 26.
9. Пасальский Б. К., Сачук Д. А., Гайченко Л. Н., Лавренкоич Я. И. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 2. С. 107.
10. Rae K. D., Bhatija S. K., Gilbert B. A. // *J. Polymer Sci. B*. 1987. V. 25. № 4. P. 717.
11. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Леонтьев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 695.
12. Кочервинский В. В., Ромадин В. Ф., Глухов В. А., Леонтьев В. П., Князев В. К. // *Электрон. обраб. материалов*. 1984. № 6. С. 39.

Институт кристаллографии
АН СССР

Поступила в редакцию
22.06.89

К. А. Verkhovskaya, V. V. Kochervinskii

RADIATIONAL EFFECTS IN POLYMER FLUORINE-CONTAINING FERROELECTRICS

Summary

Effect of γ -irradiation of ferroelectrical and dielectrical properties of PVDF and copolymer of vinylidene fluoride with trifluoroethylene has been studied. After 0.3 MGr irradiation the residual polarization in PVDF is 1.5-2 fold increased, while in copolymer it is decreased. The ferroelectrical phase transition in copolymer films irradiated with γ -beams is displaced into the low temperatures region. The relation between the structure and ferroelectrical properties of polymers under irradiation is shown using IR-spectroscopy data.