

УДК 541.64:537.8:536.7

© 1991 г. В. В. Кочервинский

**ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА ТЕКСТУРЫ И ФАЗОВОГО
СОСТАВА ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА
НА ИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Обнаружена корреляция между долей полярной β -фазы и величинами остаточной и максимальной поляризации в ориентированных пленках ПВДФ. В области малых кратностей вытяжки отмечено аномальное снижение ориентации цепей в аморфной фазе, которое находит отражение в сегнетоэлектрических характеристиках. Вытяжка пленок при низких температурах при прочих равных условиях приводит к увеличению сегнетоэлектрических характеристик. Причины сводятся как к интенсификации полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода, так и к докристаллизации частиц цепей аморфной фазы в полярной β -фазе.

ПВДФ привлекает внимание большого числа исследователей поскольку имеет высокие пьезо- и пироэлектрические характеристики. Их оптимизация требует понимания механизма пьезо- и пироотклика в таких системах. Эта задача в определенной степени упирается в прогресс в области структурообразования не только в ПВДФ, но и вообще в гибкоцепных кристаллизующихся полимерах. Важность проводимых исследований приобретает новое звучание в свете обнаружения в данном классе соединений сегнетоэлектрического. Это обстоятельство, с одной стороны, может помочь в детализации молекулярных механизмов отмеченного пьезо- и пироэффекта, а с другой стороны, может открывать новые области применения данных материалов. К их числу можно отнести возможность использования таких материалов в конденсаторах с высокой удельной энергоемкостью. Предпосылкой для этого служат достаточно высокие пробивные поля и кооперативный механизм развития поляризации, обеспечивающий высокие значения электрической индукции. В настоящей работе исследовано влияние полиморфного состояния пленок ПВДФ, а также характера текстуры в них на величины остаточной P_r и максимальной P_s поляризации, получаемых из петель гистерезиса. Первая характеристика является одной из определяющих для величины пьезо- и пироконстант, так как последние линейно зависят от P_r , [1]. Величина же P_s определяет меру запасаемой в конденсаторе энергии.

Исследования проводили на пленке гомополимера, полученного эмульсионным способом [2, 3]. Одноосную вытяжку пленок осуществляли изотермически на разрывной машине со скоростью 10 мм/мин. Величину ДЛП измеряли компенсационным методом. ИК-спектры в поляризованном свете снимали на спектрометре ИКС-29 при использовании поляризаторов типа ИПП-12. Для получения гистерезисных петель использовали известную схему Сойера – Тауэра, работающую на синусоидальном напряжении частотой 50 Гц. Электродами служила паста на основе серебра. Для съемок в поляризованном свете оптическую плотность полосы D оценивали в виде $D = (D_{\parallel} + 2D_{\perp})/3$, где D_{\parallel} и D_{\perp} – оптические плотности полос в случае параллельного и перпендикулярного расположения вектора поляризации по отношению к оси вытяжки.

На рис. 1 представлены ИК-спектры в поляризованном излучении исходной экструдированной пленки и одноосно-вытянутых при различных температурах вытяжки T_v до кратности $\lambda=3$. Как видно, все пленки характеризуются наличием смеси α - и β -фаз, которые соответственно характеризуются конформациями $TGTG^-$ и плоского зигзага. Доля тех и дру-

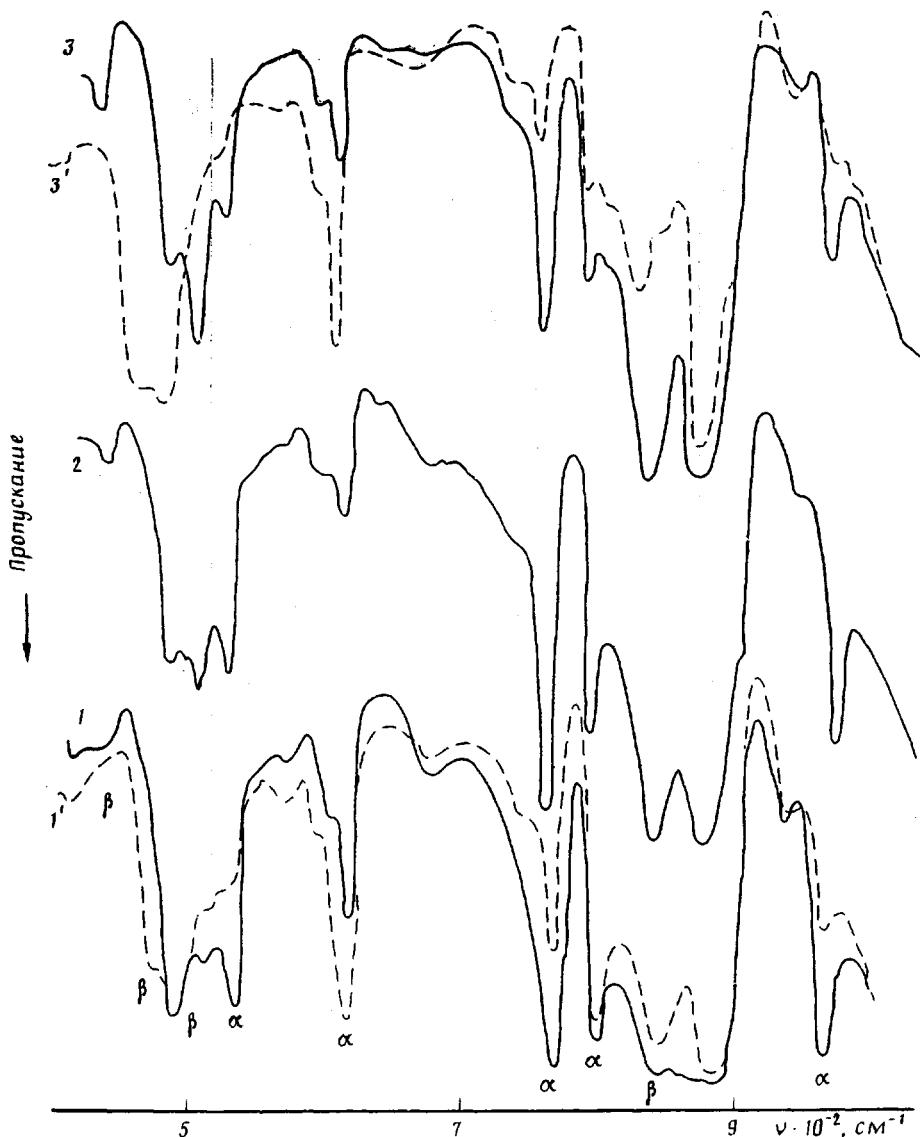


Рис. 1. ИК-спектры исходной экструдированной пленки ПВДФ (1, 1') и после одноосной вытяжки с $\lambda=3$ при $T_b=103$ (2) и 64° (3, 3'); 1-3 – вектор E перпендикулярен оси вытяжки; 1', 3' – вектор E параллелен оси вытяжки

тих можно характеризовать коэффициентом поглощения D/d (d – толщина пленки), а степень их ориентации – величиной дихроичного отношения $R=D_{\perp}/D_{\parallel}$ или D_{\perp}/D_{\parallel} . В соответствии с принятым отнесением [4, 5] для конформаций $TGTG^+$ анализировали полосы 530, 612, 765, 795 и 975 см^{-1} , а для плоского зигзага – 442, 470, 510 и 840 см^{-1} . Долю β -фазы $F(\beta)$ характеризовали из приведенных данных по соотношению оптических плотностей полос 510 и 530 см^{-1} по формуле [6]

$$F(\beta) = \frac{D_{510}}{0,81D_{530} + D_{510}} \quad (1)$$

Зависимость $F(\beta)$ от λ для $T_b=73^\circ$ представлена на рис. 2. При указанных условиях доля β -фазы растет практически линейно с увеличением λ , если принять, что исходная пленка характеризуется $\lambda=1$, что качественно согласуется с более ранними данными [7–9]. Рост ДЛП Δn , характеризующего среднюю ориентацию при $\lambda=3$, еще не достигает обычно наблюдаемого предела, что соответствует более ранним данным для

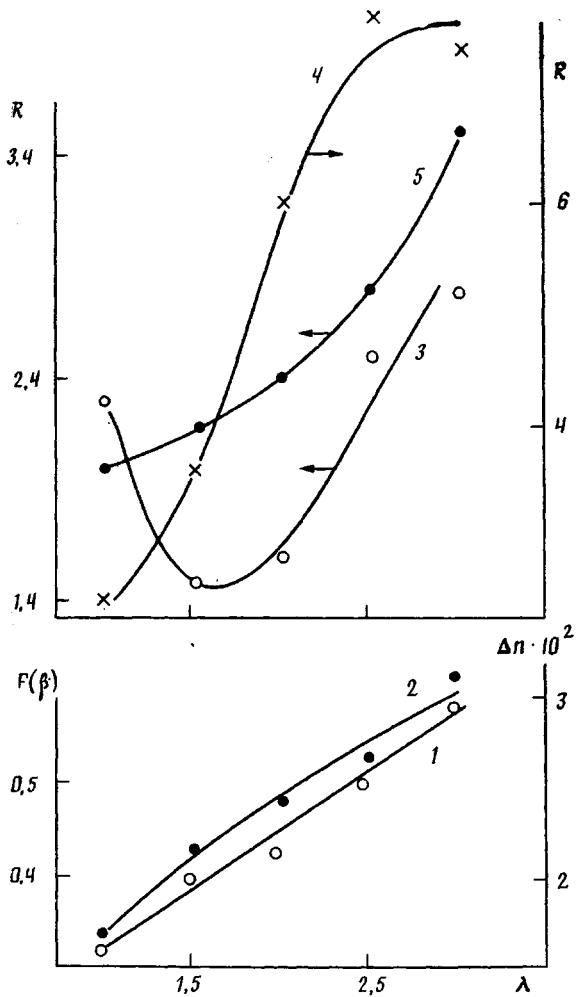


Рис. 2. Зависимость доли β -фазы (1), ДЛП (2) и дихроизма полос 600 (3), 510 (4) и 765 см^{-1} (5) от кратности вытяжки

ПВДФ [10]. Согласно им, в описанном методе твердофазной соэкструзии при $\lambda=3$ имеет место более полная ориентация, так как значения Δn у них заметно выше. Более высокие кратности вытяжки в нашем случае получить не удается, чему может препятствовать структурные и морфологические особенности экструзионной заготовки.

Далее на образцах этой серии сравнивали сегнетоэлектрические характеристики. Учитывая, что величины P_r и P_s зависят от амплитудных значений напряженности E поля [11–13], сравнение этих величин для разных образцов проводили сопоставлением для них кривых P_r и P_s в функции E . Такие кривые и представлены на рис. 3. Видно, что для $\lambda=1,5$ значения P_s лишь немного выше, а P_r вообще совпадают с таковыми значениями для исходной (экструдированной) пленки. Однако из рис. 2 видно, что переход $\lambda=1$ к $\lambda=1,5$ сопровождается заметным ростом доли β -фазы, а также ее ориентации по отношению к оси вытяжки, о чём можно судить по повышению дихроизма полосы 510 см^{-1} . Кристаллы остающейся α -фазы также при этом ориентируются, поскольку повышается дихроизм полосы 765 см^{-1} , характерной для конформации $TGTG^-$. Эти обстоятельства должны обеспечивать более высокие значения P_r по причине того, что β -фазы характеризуются полярной ячейкой, а ориентация до $\lambda=1,5$ приближает систему ближе к текстуре идеального монокристалла.

Наблюдаемое «противоречие» заставляет обратиться к анализу осо-

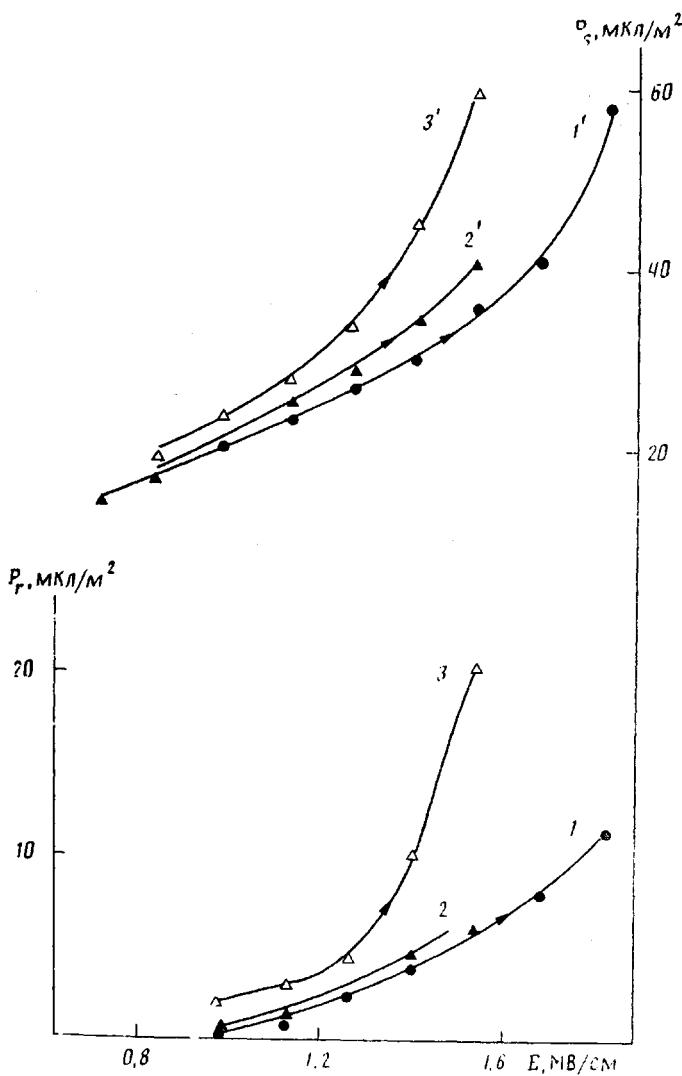


Рис. 3. Зависимости P_r (1–3) и σ_s (1'–3') от E для исходной пленки ПВДФ (1, 1') и односторонне-вытянутой до $\lambda=1,5$ (2, 2') и 2,5 (3, 3'); $T_b=73^\circ$

бенностей при указанных λ ориентации цепей в неупорядоченной фазе, так как ранее отмечена [12, 13] особая роль участков аморфной фазы в возникновении сегнетоэлектричества в частично кристаллических полимерах. Идеология сводилась к тому, что ориентация в электрическом поле должна начинаться с аморфных областей, где податливость на порядок выше, чем в кристалле. Проходные участки цепей аморфной фазы могут инициировать процесс переориентации в кристалле, который в конечном итоге и будет определять значения P_r и давать вклад в значения P_s . Более ранние данные [3] показали существование при упругом нагружении экструдированных пленок аномального снижения продольной скорости звука, которое можно связать с протеканием переходных процессов при формировании фибрillлярной морфологии. Из данных рис. 2 следует, что в них задействованы цепи аморфной фазы. Действительно, кривая 3 указывает на снижение при малых λ дихроизма полосы 600 см^{-1} , чувствительной к неупорядоченной фазе [4, 5]. Таким образом, пленки ПВДФ при $\lambda=1,5$ характеризуются ухудшением ориентации цепей аморфной фазы. В терминах развивающегося подхода [13] отмеченное должно снижать общую реакцию системы на внешнее поле. Поэтому фактор, связываемый с нарастанием доли β -фазы, может компенсироваться указанным обстоя-

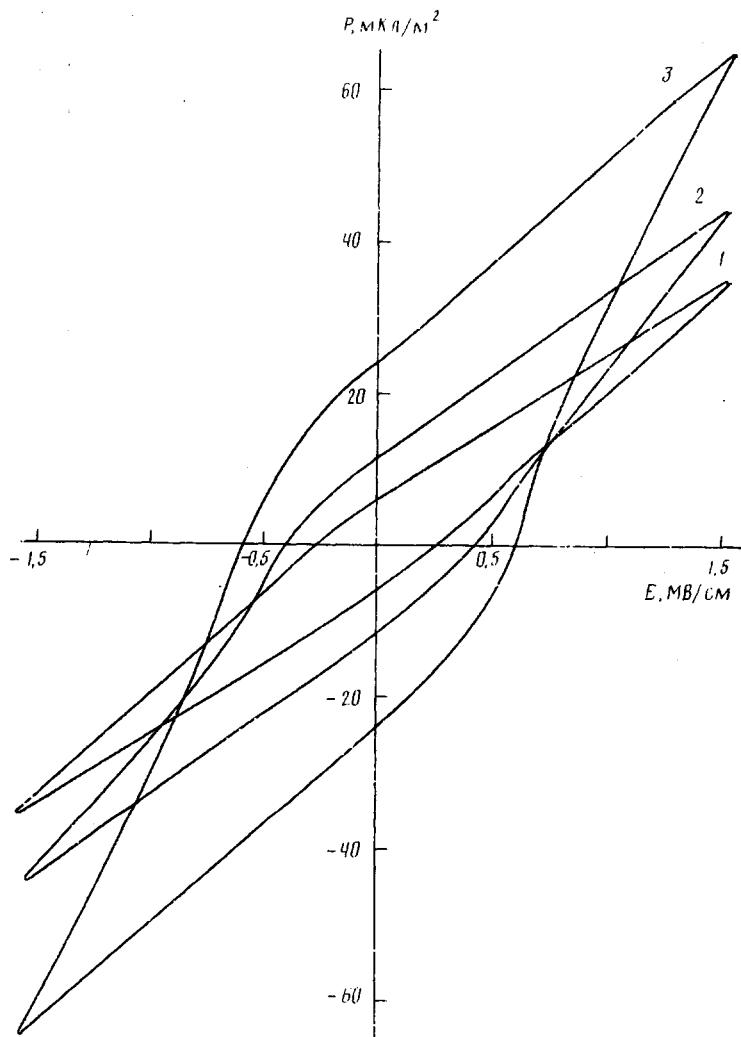


Рис. 4. Кривые диэлектрического гистерезиса исходной (1) и одноосноры вытянутых до $\lambda=3$ пленок ПВДФ при $T_b=103$ (2) и 73° (3)

тельством. В пользу такого вывода свидетельствуют кривые 3 и 3' (рис. 3), полученные для пленок с $\lambda=2,5$, где, как видно из рис. 2, наблюдается рост дихроизма полосы 600 см^{-1} . Совместно с увеличением $F(\beta)$ и дихроизма полос 510 и 765 см^{-1} именно это обуславливает более высокие значения P_r и P_s в таких пленках.

Далее мы проследили влияние температуры вытяжки на тех же пленках, за счет чего также возможно изменение фазового состояния ПВДФ [7–9, 14]. На рис. 4 приведены кривые диэлектрического гистерезиса для исходной и двух пленок, полученных из первой путем одноосной вытяжки до $\lambda=3$ при разных температурах вытяжки. Видно, что при одинаковых E снижение T_b заметно увеличивает как P_r , так и P_s . Учитывая зависимость этих величин от E , на рис. 5 представлены их полевые зависимости. Видно, что снижение T_b приводит к более высоким значениям P_r и P_s во всей области электрических полей.

На рис. 6 представлены кривые, которые помогают понять причины отмеченного. Видно, что доля β -фазы, рассчитанная по формуле (1), сильно нарастает с понижением T_b , причем зависимость оказывается заметно нелинейной. Детали механизма отмечаемого твердофазного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения можно видеть из кривых 3–7 (рис. 6). Так, понижение T_b (при $\lambda=\text{const}$) сопровождается снижением и дихроизма полос, характеризующих конформацию $TGTG^-$ (полосы 612 и 975 см^{-1}). Это обстоя-

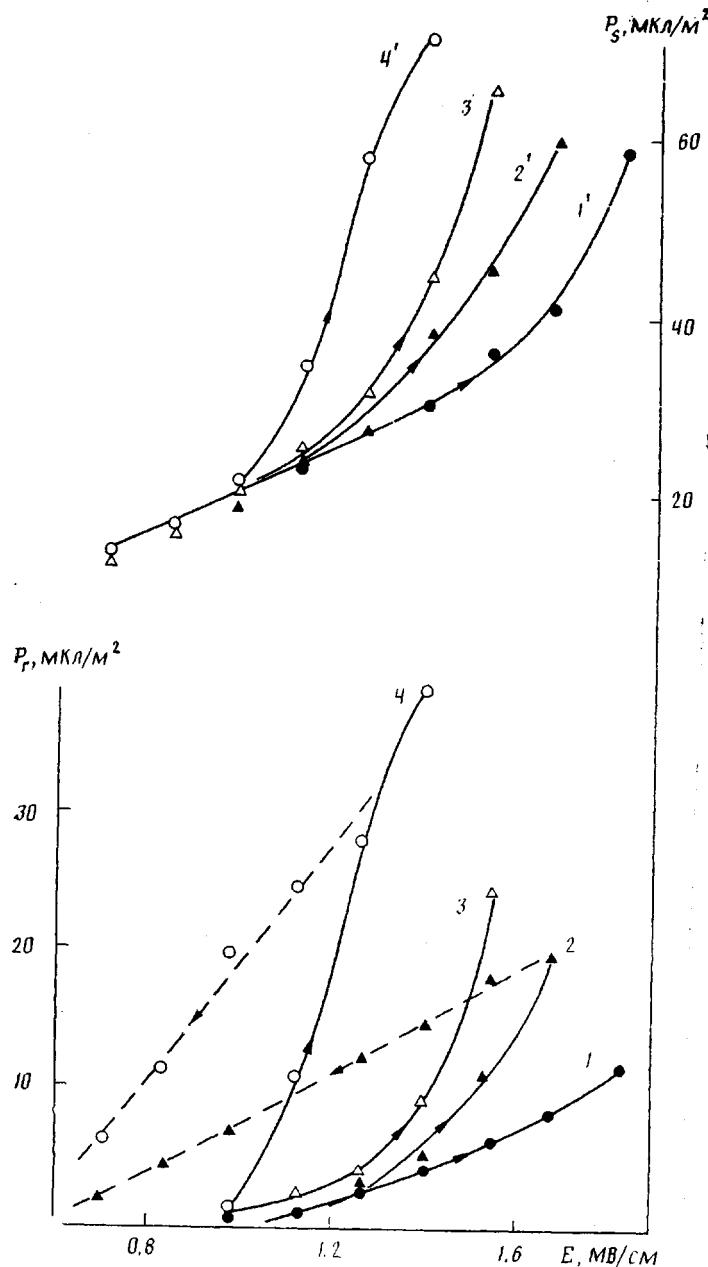


Рис. 5. Зависимости P_r (1-4) и P_s ($1'-4'$) от E для исходной (1, $1'$) и односторонне-вытянутых (2-4, $2'-4'$) до кратности вытяжки до $\lambda=3$ при $T_b=103$ (2, $2'$), 73 (3, $3'$) и 64° (4, $4'$)

тельство наряду с отмеченным при этом ростом $F(\beta)$ означает, что полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \beta$ происходит прежде всего в кристаллах α -фазы, соориентированных осью с вдоль направления вытяжки. Переход таких кристаллов (с конформацией $TGTG^-$) в β -форму сопровождается снижением дихроизма отмеченных полос, так как в исходном состоянии преимущественная ориентация кристаллов α -фазы описывается некоторой функцией распределения. Кривые 3-5 на рис. 6 могут дать определенное толкование отмеченного нелинейного возрастания $F(\beta)$ с понижением T_b . Снижение дихроизма полосы 740 cm^{-1} с уменьшением температуры вытяжки по аналогии с предыдущим означает ухудшение ориентации цепей в неупорядоченной фазе. Ход кривых 4, 5 поясняет, вследствие

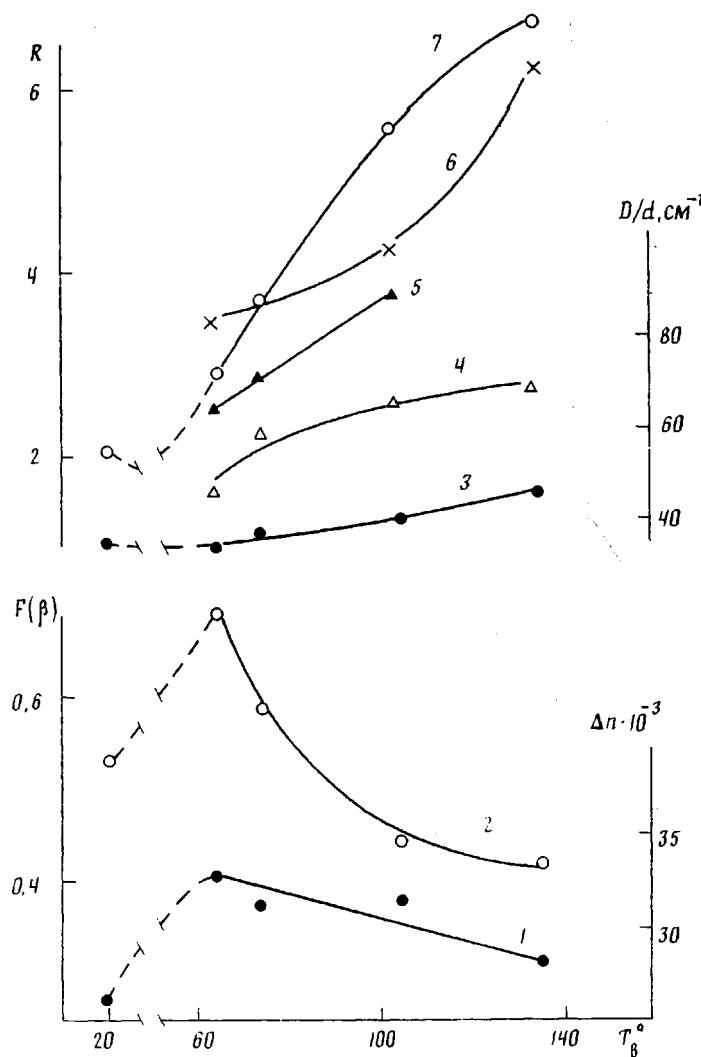


Рис. 6. Зависимости от температуры вытяжки ДЛП (1), доли β -фазы (2), дихроизма полос 740 (3), 612 (6), 765 cm^{-1} (7) и коэффициента поглощения полос 740 (4) и 600 cm^{-1} (5) при $\lambda=3$ (1-4, 6, 7) и 2,5 (5)

чего это может происходить. Полосы 600 и 740 cm^{-1} чувствительны к присутствию неупорядоченной фазы. Поэтому снижение коэффициента поглощения для них при уменьшении T_β отражает, по-видимому, процесс докристаллизации в аморфной фазе, протекающий при таких температурах вытяжки. Поэтому нелинейное повышение $F(\beta)$ при низких T_β можно отнести к добавочному увеличению полярной β -фазы еще и за счет кристаллизации части цепей в неупорядоченной фазе.

Такое предположение может объяснять также ход зависимости Δn от T_β (кривая 1), которая имеет тенденцию к росту при снижении последней. Если принять, что собственные значения ДЛП β -фазы и аморфной фазы составляют соответственно 0,0483 и 0,0409 [15], то отмеченный процесс докристаллизации должен создавать предпосылку для роста Δn . Природа отмеченных при низкотемпературной вытяжке эффектов кроется, на наш взгляд, в том, что она протекает при заметно более высоких механических напряжениях. Действительно, и ПВДФ [9, 16, 17], и для сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом [18] рост T_β сопровождается снижением как напряжения вынужденной эластичности (в области формирования шейки), так и ее значения в области плато деформации. Более высокие напряжения при деформации в условиях низких T_β в области образования шейки, где происходит собственно полиморф-

ный $\alpha \rightarrow \beta$ -переход [16], интенсифицируют такой процесс. Процесс докристаллизации аморфных участков должен происходить на более поздних стадиях вытяжки, где функция ориентации цепей аморфной фазы достигает достаточно высоких значений, так как наряду с механическими напряжениями этот фактор заметно интенсифицирует рассмотренные процессы [19].

Отдельно можно обсуждать роль аморфных прослоек в вытянутых при различных T_g пленках в отношении их реакции на внешнее поле высокой напряженности. Для ПВДФ [7] и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом состава 94:6 [18, 20] показано, что снижение T_g приводит, с одной стороны, к понижению величины большого периода, а с другой — к уширению малоуглового меридианального рефлекса при одновременном снижении интенсивности в его максимуме. Размер кристаллитов при этом и вдоль оси вытяжки [7] и в поперечном направлении [21] снижается. Оценки, полученные в работе [7], показывают, что размеры некристаллических областей вдоль оси вытяжки при снижении T_g оказываются ниже. Отмеченное при этом более высокое содержание доли транс-изомеров [18, 20] заставляет относить факт снижения интенсивности малоуглового рефлекса при уменьшении T_g повышению плотности упаковки цепей в неоднорядочных областях. Таким образом, в макроскопическом смысле образцы пленок с низкой T_g должны характеризоваться более совершенной текстурой монокристалла, как по части флуктуаций конформационного состава по объему, так и по части флуктуаций в ориентации отдельных цепей. На наш взгляд, это обстоятельство обеспечивает более высокие значения P_s в образцах с низкой T_g (рис. 4, 5).

Интересно оценить возможность проведения одноосной вытяжки еще при более низких температурах, нежели 64° , как это было у нас, поскольку это должно бы обеспечить еще более полное твердофазное превращение $\alpha \rightarrow \beta$. О таких низкотемпературных исследованиях имеется несколько сообщений [7, 21], однако основательных заключений не получено. Была предпринята попытка исследования спектроскопическим методом пленок, вытянутых при 20° до $\lambda=2,5-3$. Наиболее существенный полученный вывод сводится к тому, что при этом не были обнаружены более высокие значения $F(\beta)$. Более того, оно оказалось ниже, чем при $T_g=64^\circ$, причем аналогично изменяется ДЛП (рис. 6). Одновременно отмечена повышенная опалесценция получаемых пленок, что косвенно указывает на образование микропористой структуры, отмечаемой ранее и для сополимера состава 94:6 [22]. Наличие пор наряду с другими факторами может объяснять и заниженные значения Δn по причине вклада эффектов ДЛП-формы [23]. Возникновение пор при низкотемпературной деформации является, по-видимому, процессом, обеспечивающим локальную релаксацию напряжения, вследствие чего они могут оказаться недостаточными для протекания полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Большая полуширина рефлексов β -фазы для пленок, вытянутых при 20° [7, 21], а также возникновение диффузного размывания для меридианального рефлекса 001 [24] указывает на повышенную вероятность возникновения в кристаллах конформационных дефектов типа кинк-связей [24], что должно дополнительно ухудшать характеристики гистерезиса. Возможность исключения процесса возникновения микропористой структуры при низкотемпературной вытяжке упирается, на наш взгляд, в регулирование конформационной микроструктуры и морфологии исходных (в данном случае экструзионных) заготовок. В пользу такого вывода служат наши данные по деформации сополимеров различной морфологии, где могут образовываться пленки как с порами, так и без них [25].

Выражаем признательность Н. И. Логиновой и Л. Я. Мадорской за любезное представление образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa T. // IEEE Trans. Elec. Insul. 1989. V. 24. № 3. P. 375.
2. Кочервинский В. В., Данилюк Т. Е., Мадорская Л. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 619.
3. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Мадорская Л. Я., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2590.
4. Кобаяски M., Tashiro K., Tadokoro H. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 2. P. 158.
5. Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro H. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 6. P. 1757.
6. Osaki S., Kotaka T. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. № 1-4. P. 3.
7. Космынин Б. П., Гальперин Е. Л., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 6. С. 1254.
8. Kofer U., Hirtle R., Ruscher Ch. // Acta Polymerica. 1983. В. 34. № 6. S. 352.
9. Humpreys J., Ward I. M., Nix E. L., McGrath J. C. // J. Appl. Polymer Sci. 1985. V. 30. P. 4069.
10. Shimada T., Zachariades A. E., Mead W. T., Porter R. S. // J. Cryst. Growth. 1980. V. 48. № 2. P. 334.
11. Broadhurst M. G., Davis G. T. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. № 1-4. P. 177.
12. Кочервинский В. В., Соколов В. Г., Зубков В. М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 530.
13. Кочервинский В. В., Соколов В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8.
14. Hsu T. C., Geil P. H. // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. № 4. P. 1219.
15. Yamada K., Oie M., Takayanagi M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 7. P. 1063.
16. Matsushige K., Nagata K., Imada S. // Polymer. 1980. V. 21. № 12. P. 1391.
17. Nix E. L., Holt L., McGrath J. C. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. № 14. P. 103.
18. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Ромадин В. Ф., Островский Б. И., Кузнецов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2311.
19. Gupta R. K., Auyeung K. F. // Polymer Engng Sci. 1989. V. 29. № 16. P. 1147.
20. Кочервинский В. В., Ромадин В. Ф., Глухов В. А., Соколов В. Г., Сайдахметов М. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1382.
21. Mizuno T., Nakamura K., Murayama N., Okuda K. // Polymer. 1985. V. 26. № 6. P. 853.
22. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 282.
23. Samuels R. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 4. P. 535.
24. Takahashi Y., Tadokoro H., Odajima A. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1318.
25. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Островский Б. М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 154.

Филиал Института атомной энергии
им. И. В. Курчатова

Поступила в редакцию
27.11.90

V. V. Kochervinskii

EFFECT OF THE TEXTURE CHARACTER AND PHASE COMPOSITION OF POLYVINYLDENE FLUORIDE FILMS ON THEIR FERROELECTRICAL CHARACTERISTICS

Summary

The correlation between the fraction of polar β -phase and values of residual and maximal polarization in oriented PVDF films has been revealed. In the region of small degrees of stretching the anomalous decrease of chains orientation in the amorphous phase is observed affecting the ferroelectrical characteristics. Stretching of films at low temperatures in other same conditions results in increase of ferroelectrical characteristics. The reasons of this effect are related both with intensification of the polymorphic $\alpha \rightarrow \beta$ -transition and additional crystallization of some chains of the amorphous phase in the polar β -phase.