

УДК 541.64:537.3

© 1991 г. В. В. Кочервинский, В. Г. Соколов, В. М. Зубков

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГИСТЕРЕЗИСА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ

Исследованы характеристики сегнетоэлектрического гистерезиса в ПВДФ и его сополимерах, обладающих различной текстурой. Переход от изотропных пленок к одноосно вытянутым облегчает процессы переориентации доменов. Введение в ПВДФ 6 мол.% ТФЭ снижает коэффициентные поля. Температурно-полевые зависимости характеристик гистерезиса обнаруживают проявление эффектов «памяти».

ПВДФ и его сополимеры привлекают внимание как материалы для нового класса преобразователей энергии, имеющих определенные преимущества перед традиционными. Механизм пьезо- и пироотклика в указанных материалах до конца не ясен по причине сложности и многообразия структурных особенностей в гибкоцепных кристаллизующихся полимерах. В этой связи стоит задача оптимизации структуры ПВДФ и его сополимеров для обеспечения высоких и стабильных значений пьезо- и пирокоэффициентов. В настоящей работе исследовано влияние особенностей текстуры в пленках ПВДФ и его сополимера с ТФЭ на величину остаточной поляризации, являющейся одним из главных параметров, определяющих величину пьезо- и пирокоэффициентов.

Исследовали гомополимер ВДФ, который охарактеризован ранее [1, 2], и сополимер ВДФ – ТФЭ при содержании ТФЭ 6 мол.% [3] и с определенной долей дефектов «голова к голове» [3, 4].

Изотропные пленки ПВДФ и ВДФ – ТФЭ готовили кристаллизацией из растворов соответственно в ацетоне и ДМФА. Экструдированные пленки характеризовали кратностью вытяжки $\lambda=1,5$. Одноосную вытяжку осуществляли при $T_b=80-100^\circ$ до $\lambda=3-4$. Толщина пленок 10–30 мкм.

Исследование поляризации в переменном поле и снятие характеристик диэлектрического гистерезиса проводили при комнатных условиях с применением схемы Сойера – Тауэра при частоте поля 50 Гц. Диэлектрические характеристики на частоте 1 кГц при низких полях измеряли мостовым методом. Материалом электродов служил напыленный алюминий или проводящая паста на основе серебра. Величину ДЛП ΔP измеряли компенсационным методом.

К настоящему моменту известно, что ПВДФ и его сополимеры являются сегнетоэлектриками, в связи с чем требуются систематические исследования в них, в частности, характеристик диэлектрического гистерезиса. Важность таких исследований подчеркивается тем фактом, что величина остаточной поляризации P_r , получаемая из кривых гистерезиса, определяет величины пьезо- и пирокоэффициентов, податливостей и коэффициента электромеханической связи [5]. Исследования зарубежных авторов часто разнятся по полученным результатам. Отечественные пленки исследуются крайне редко и, как правило, на структурно неохарактеризованных образцах.

Изучены гистерезисные характеристики пленок ПВДФ, охарактеризованных в работах [1, 2] и находящихся в изотропном, предварительно ориентированном (после экструдера) и вытянутом состояниях. Последний тип пленки характеризовался сосуществованием α - и β -форм кристалла с долей последней 0,44 [2]. Некоторые характеристики исследованных пленок представлены ниже, где первая величина относится к изотропной, вторая –

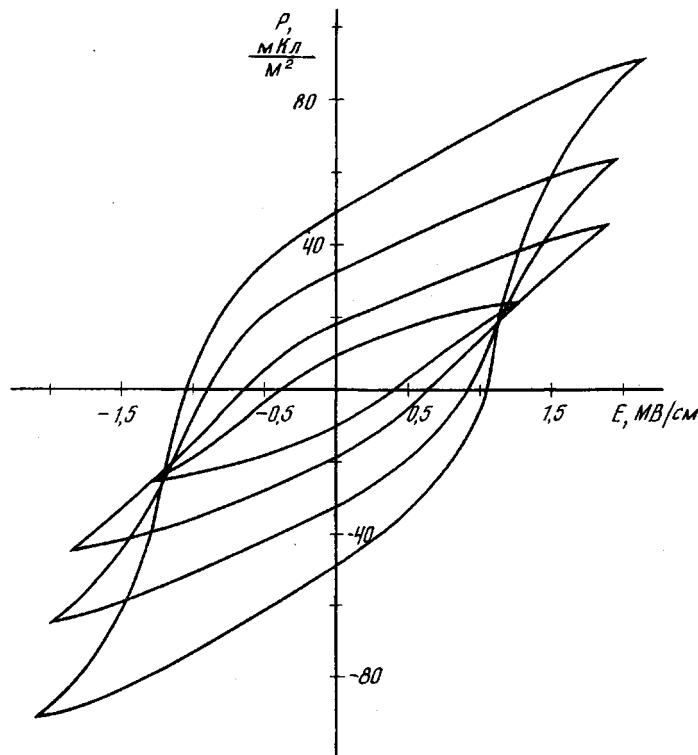


Рис. 1. Кривые диэлектрического гистерезиса ориентированной пленки ПВДФ при различных амплитудных полях переменного поля; 20°. Режим снижения E_{\max} от максимального

к экструдированной и третья — к вытянутой пленкам.

Тип пленки	ПВДФ	ВДФ — ТФЭ
ϵ_{33} (1 кГц, 20°)	5,6/9,5/11,2	8,8/10,3/11,6
$\Delta n \cdot 10^{-3}$	- / 15,2/33,4	- / 9,1/33,9

На рис. 1 представлены зависимости $P - E$ для ориентированной пленки, полученные при различных амплитудных значениях напряженности поля. Видно, что даже при полях, близких к пробивным, насыщения поляризации не наблюдается, а значения P_r и коэрцитивных полей E_k заметно зависят от величины амплитудного поля E_{\max} . Полученные кривые и отмеченные закономерности качественно согласуются с данными работ [6, 7]. На рис. 2 представлены кривые зависимости P_r от величины E_{\max} пленок ПВДФ различной текстуры. Наряду с ориентированной пленкой (кривые 3, 3') исследованы изотропная (кривая 1) и экструдированная (кривая 2) пленки. В области достаточно высоких полей, когда начинает формироваться устойчивая петля, можно видеть закономерное снижение P_r в направлении кривых 3 → 2 → 1 при одинаковых значениях E_{\max} . Причина такого поведения может заключаться в разном вкладе в P_r полярной β -фазы.

Действительно, как показано в работе [2], доля β -фазы в пленке 1 составляет 14%, в то время как в ориентированной — 44%. Несоответствие отмечается для экструдированной пленки, где доля β -фазы примерно та же, но значение P_r заметно ниже. Кроме того, есть корреляция между величиной Δn , характеризующей среднюю ориентацию, и значением P_r .

Было обнаружено явление «памяти» поляризуемого полимера. Оно иллюстрируется кривыми 3 и 3' (рис. 2) и кривыми 1 и 2 (рис. 3) и заключается в том, что величины остаточной поляризации и коэрцитивного поля E_k , измеренные в режиме первого цикла повышения E_{\max} , всегда оказываются ниже, чем полученные в режиме снижения E_{\max} после сформирования петли.

Вопрос, связанный с влиянием текстуры на характеристики гистерезиса,

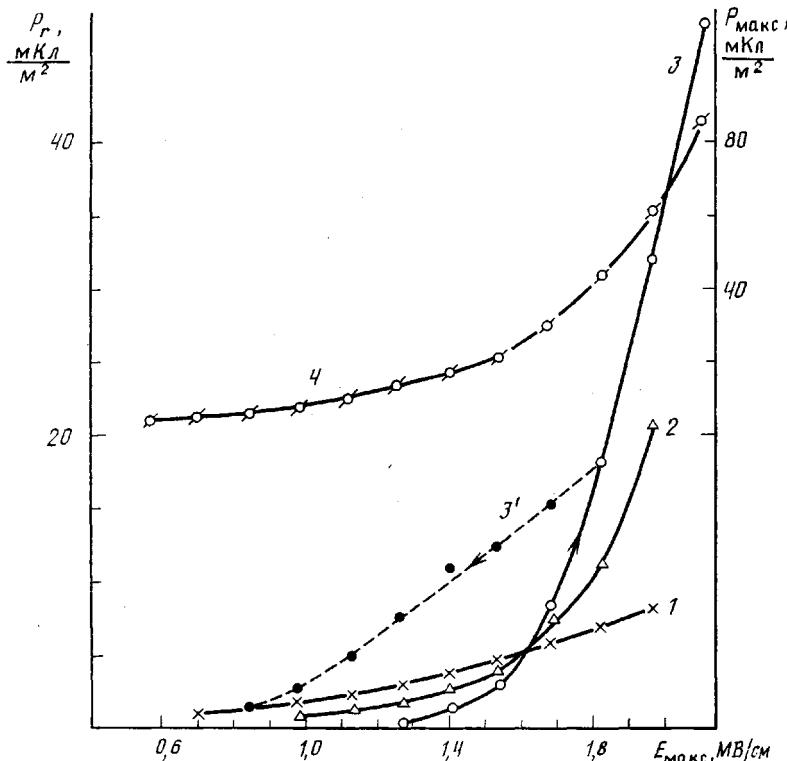


Рис. 2. Зависимости остаточной (1–3, 3') и максимальной (4) поляризации пленок ПВДФ от амплитудного значения поля в режимах подъема (1–4) и снижения поля (3')

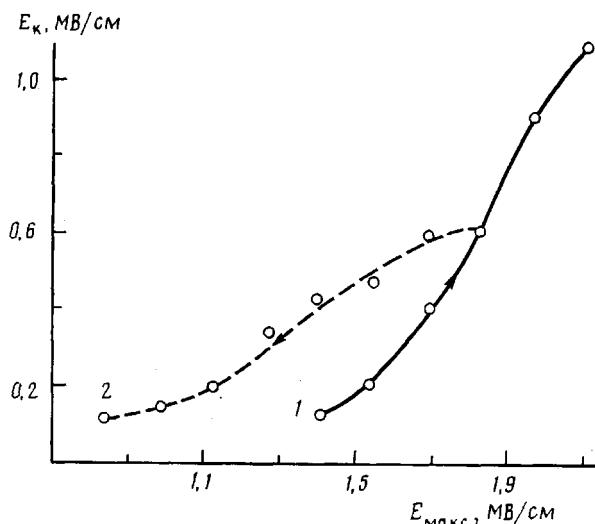


Рис. 3. Зависимости коэрцитивных полей в ориентированной пленке ПВДФ от амплитудного значения напряженности в режиме подъема (1) и снижения поля (2)

са, далее удобно проследить на примере сополимера ВДФ – ТФЭ состава 94 : 6. Ранее было показано [3, 8–10], что кристаллизация ВДФ – ТФЭ из раствора в ДМФА и из расплава при умеренных давлениях осуществляется в β -фазе. Одноосная вытяжка при различных температурах [9] не меняет фазовое состояние указанного сополимера. Поэтому влияние текстурирования на характеристики гистерезиса можно проследить в чистом виде, т. е. не осложненное полиморфными превращениями. На рис. 4, а показаны зависимости P , от E_{\max} для пленок ВДФ – ТФЭ трех типов с раз-

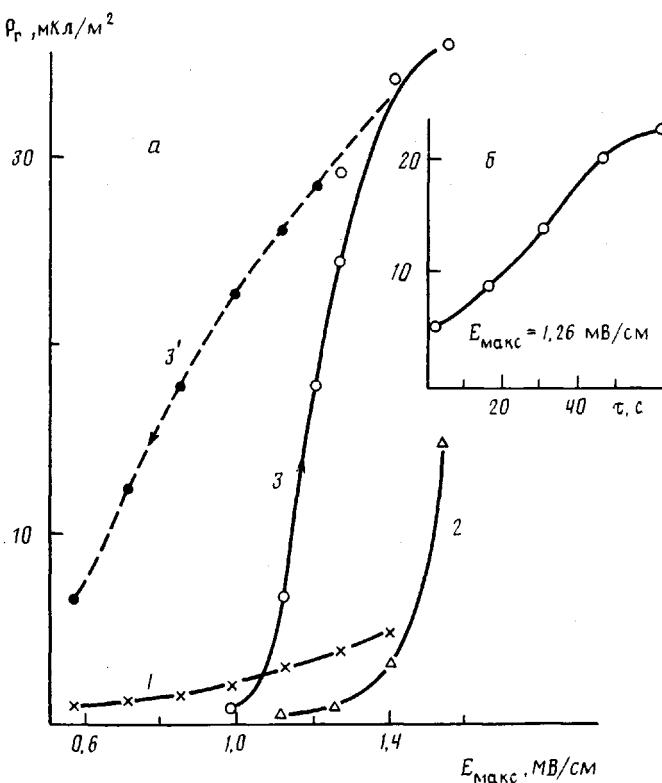


Рис. 4. Зависимости остаточной поляризации (а) в изотропной (1), экструдированной (2) и ориентированной (3, 3') пленках ВДФ – ТФЭ от амплитудного значения напряженности в режиме подъема (1–3) и снижения поля (3'), а также P_r от времени для ориентированной пленки ВДФ – ТФЭ (б)

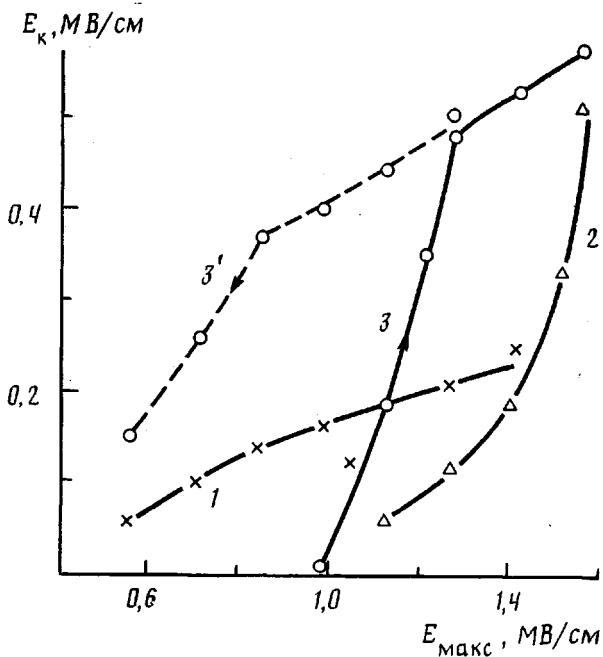


Рис. 5. Зависимости коэрцитивных полей в изотропной (1), экструдированной (2) и ориентированной (3, 3') пленках ВДФ – ТФЭ от амплитудного значения напряженности в режиме подъема (1–3) и снижения поля (3')

ной степенью текстурированности, охарактеризованной выше величиной Δp . Видно, что, как и в гомополимере, повышение средней ориентации пленки приводит при высоких полях к более высоким значениям P_r . На этих образцах (как и на гомополимере) в режиме повышения амплитудной напряженности при полях в области коэрцитивных формирование петли протекает за времена, исчисляемые десятками секунд. Кинетика такого процесса представлена на рис. 4, б. Столь высокие времена установления равновесия скорее следует связывать с инъекцией свободных носителей в объем пленки и формированием в ней пространственных зарядов.

Как следует из рис. 5, характер текстуры оказывается и на коэрцитивных полях пленок ВДФ – ТФЭ. Сравнение с данными рис. 3 показывает, что введение в цепь 6 мол. % сомономера ТФЭ, играющего роль специфических дефектов, снижает при прочих равных условиях величины E_k . Как и в гомополимере, в пленках ВДФ – ТФЭ отмечены проявления при поляризации эффекта «памяти» (рис. 4, 5), которые приводят к существенному различию гистерезисных картин, полученных в режиме подъема и снижения поля (рис. 6, а). Проявлением эффектов «памяти» можно, по-видимому, объяснить вид температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' изотропной пленки ВДФ – ТФЭ (рис. 6, б), кристаллизованной из раствора в ДМФА. Наблюдаемый максимум ϵ' следует связывать с переходом порядок – беспорядок, подробно описанным в сополимерах ВДФ с трифтогорэтиленом [11–13]. Как и в сополимере ВДФ – трифтогорэтилен, наблюдаем сильный температурный гистерезис, характерный для фазовых переходов первого рода и связываемый с проявлением дефектов [12]. Наблюдаемый нами максимум приходится на область выше $T_{\text{пл}}$ ВДФ – ТФЭ, что качественно согласуется с экстраполяционными данными работы [14] для исследованного нами состава ВДФ – ТФЭ. Более высокие значения ϵ' в максимуме в сравнении, например, с сополимером ВДФ – трифтогорэтилен [11–13], могут быть связаны с дополнительным ростом ϵ' за счет процесса плавления [15].

В обоих видах исследованных пленок формирование остаточной поляризации протекает в области предпробивных полей. Можно думать, что теплота, выделяемая в объеме за счет потерь диэлектрического гистерезиса, может быть одним из факторов, способствующих возникновению электрического пробоя.

На основе представленных данных по пленкам гомополимера и ВДФ – ТФЭ можно сделать вывод о том, что наличие полярной β -фазы не является достаточным условием для возникновения высоких значений P_r , при полях ниже пробойных. Вид текстуры, формирующейся при одноосной вытяжке, может существенно изменить характер процессов переориентации доменов. Так как поле прикладывалось в направлении нормали к плоскости пленки, интересно выяснить влияние формирования текстуры при вытяжке на величину податливости в этом же направлении. Известно, что симметрия текстурированных пленок в обобщенном законе Гука оставляет отличными от нуля только девять коэффициентов, и матрица для податливостей имеет следующий вид при осах 1 и 3 соответственно в направлениях вытяжки и нормали к плоскости пленки [16, 17]:

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{pmatrix},$$

где S_{11} , S_{22} , S_{33} – податливости при растяжении, а S_{44} , S_{55} и S_{66} – податливости при сдвиге. Для нас интересно изменение при текстурировании податливости S_{33} , так как поле направлено именно в направлении 3. Нам известна только одна работа [18] для ПВДФ, из которой следует, что при вытяжке S_{33} повышается на 20%. Наши предварительные данные по исследо-

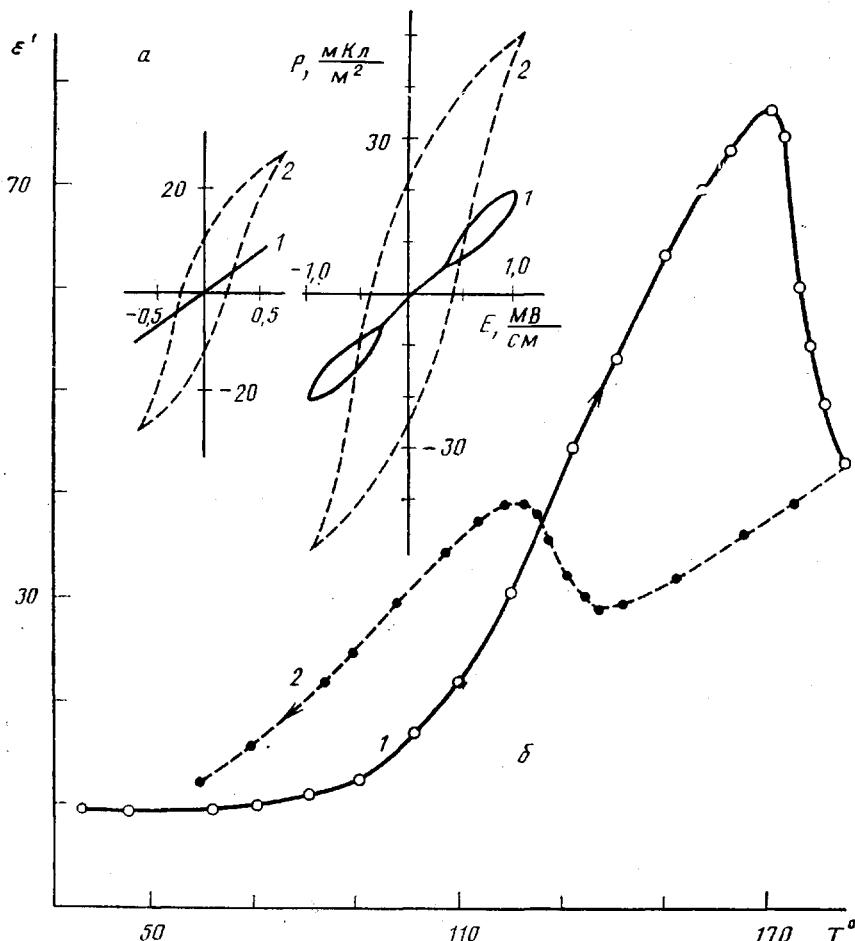


Рис. 6. Проявление эффектов «памяти» при поляризации ориентированных пленок ВДФ – ТФЭ в режиме подъема (1) и снижения поля (2) (а). Показаны также температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1 кГц) изотропной пленки ВДФ – ТФЭ, закристаллизованной из раствора в ДМФА (б) в режиме нагревания (1) и охлаждения (2) со скоростью 1,5 К/мин

ванию скорости распространения ультразвука, генерируемого коротким лазерным импульсом, указывают на снижение скорости v_{33} при переходе от изотропной пленки ВДФ – ТФЭ к одноосно вытянутой, что также соответствует росту S_{33} . Следует также отметить, что текстурирование приводит к «аномальным» изменениям также и скоростей v_{11} и v_{22} [2]. Матрица компонент тензора диэлектрической проницаемости для наших пленок имеет вид

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

Измеренные в слабых полях значения ϵ_{33} могут дать определенный ответ на причину отмеченного повышения S_{33} при вытяжке исследуемых пленок. В соответствии с принятыми представлениями и с данными, например, работы [1], величина ϵ_{33} , измеренная при комнатной температуре на частоте 1 кГц, пропорциональна доле неупорядоченной фазы, где тепловое движение реализуется в виде микроброуновского движения с малыми (≤ 1 мкс) средними временами релаксации. Закономерное повышение ϵ_{33} для обеих пленок при переходе от изотропного состояния к текстурированному свидетельствует о том, что перестройка ламеллярной структуры при

вытяжке сопровождается определенной «разрыхленностью» структуры в направлении нормали к плоскости пленки, что может служить одной из причин отмеченного изменения S_{33} и описанных нами закономерностей диэлектрического гистерезиса. Учитывая линейную зависимость пьезоконстант d_{31} от величины P , [5], справедливость полученных выводов подтверждается независимыми данными [9, 19, 20] о том, что пьезомодули в изотропных пленках всегда в несколько раз ниже, чем в вытянутых.

Из рис. 1 и 2 видно, что величина максимальной поляризации P в ориентированной пленке ПВДФ в поле 2,1 МВ/см имеет величину 90 мКл/м². Если принять равенство P_{\max} и спонтанной P_s поляризации, то приведенная цифра в предположении вклада в P_s только от кристаллитов соответствует степени кристалличности пленки x как минимум 70%, если исходить из теоретического значения P_s для β -фазы, равного 130 мКл/м². Это значение x на 20% выше тех, что обычно сообщаются для пленок гомополимера. Отсутствие насыщения на гистерезисных кривых (рис. 1) даже при полях вблизи пробивных и приведенные доводы в отношении степени кристалличности заставляют считать, что вклад в поляризацию в области гистерезиса осуществляется и за счет аморфных областей. Это позволяет объяснить наблюдавшую форму кривых $P - E$ и заставляет считать, что микроструктура неупорядоченной фазы может существенно сказываться на формировании доменной структуры. Косвенным доказательством высказанного соображения служит отмеченное нами ранее влияние плотности упаковки межламellarных прослоек на пьезоконстанты d_{31} [9].

Авторы благодарят Л. Я. Мадорскую и Н. Н. Логинову за любезное предоставление образцов пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочервинский В. В., Данилюк Т. Е., Мадорская Л. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 26. № 3. С. 619.
2. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Мадорская Л. Я., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2590.
3. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Ромадин В. Ф., Мурашева Е. М., Овчинников Ю. К., Трофимов Н. А., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1969.
4. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Ромадин В. Ф., Островский Б. И., Кузнецова С. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2311.
5. Furukawa T. // IEEE. Trans. Elec. Insul. 1989. V. 24. № 3. P. 375.
6. Broadhurst M. G., Davis G. T. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. № 1-4. P. 177.
7. Fukada E., Furukawa T. // Ultrasonics. 1981. № 1. P. 31.
8. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Ромадин В. Ф., Соколов В. Г., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1916.
9. Кочервинский В. В., Ромадин В. Ф., Глухов В. А., Соколов В. Г., Саудахметов М. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1382.
10. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Овчинников Ю. К., Трофимов Н. А., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1829.
11. Koizumi N., Murata Y., Tsunashima H. // IEEE. Trans. Elec. Insul. 1986. V. 21. № 3. P. 543.
12. Latour M., Almairae R., Moreira R. L. // IEEE. Trans. Elec. Insul. 1989. V. 24. № 3. P. 443.
13. Miyashita S. // J. Appl. Phys. Japan. 1989. V. 28. № 5. P. 823.
14. Lovering A. J., Davis D. D., Cais R. E., Kometani J. M. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. P. 1491.
15. Porter C. H., Boyd R. H. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 5. P. 589.
16. Akindayini O. O., Nix E. L., Ward I. M. // J. Phys. E. Sci. Instrum. 1986. V. 19. № 11. P. 911.
17. Choy C. L., Leung W. P., Ong E. L., Wang Y. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1988. V. 26. № 8. P. 1569.
18. Berg E. M., Sun D. C., Magill J. H. // Polymer Engng Sci. 1989. V. 29. № 11. P. 715.
19. Кочервинский В. В., Лущейкин Г. А., Бойтешонок Л. И., Ромадин В. Ф., Соколов В. Г. // Пласт. массы. 1988. № 6. С. 20.
20. Kuenstler W., von Berlepsch H., Wedel A., Danz R., Geiss D. // 6th Intern. Symp. Electrets. N. Y., 1988. P. 384.

V. V. Kochervinskii, V. G. Sokolov, V. M. Zubkov

EFFECT OF THE MOLECULAR STRUCTURE ON CHARACTERISTICS
OF ELECTRICAL HYSTERESIS OF POLYVINYLDENE FLUORIDE
AND ITS COPOLYMERS

S u m m a r y

Characteristics of ferroelectrical hysteresis in PVDF and its copolymers having various texture have been studied. The transition from isotropic films to uniaxially stretched ones relieves the domains reorientation processes. Introducing of 6 mol% of TFE into PVDF decreases the coercitive fields. The temperature-field dependences of hysteresis characteristics demonstrate the «memory» effects.