

УДК 541.64 : 539.2 : 547.321

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

**ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНОЙ ФАЗЫ
НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА
С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ**

Исследованы сегнетоэлектрические характеристики в одноосновных пленках сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом. Увеличение температуры вытяжки приводит при прочих равных условиях к снижению остаточной поляризации и коэрцитивного поля. Анализ структурных характеристик свидетельствует о важной роли в отмеченном явлении, с одной стороны, конформационного состава межкристаллических прослоек, а с другой — значений функций ориентации для цепей кристаллической и аморфной фаз. Электрофизические характеристики текстурированных пленок в существенной степени могут определяться структурой изотропных пленок.

ПВДФ и его сополимеры активно изучают многие исследователи по причине обнаружения у них высоких пьезо- и пироэлектрических свойств. Механизм отмеченных эффектов до конца не ясен по причине сложности структуры кристаллизующихся полимеров. Поэтому стоит задача увязывания тонких структурных деталей строения таких объектов с их электрофизическими характеристиками. Среди них надо отметить остаточную поляризацию P_r , которая наряду с другими факторами определяет величину пьезо- и пироэффициентов. Ранее [1, 2] показано, что создание в пленках ПВДФ и сополимеров ВДФ с ТФЭ текстуры облегчает процессы переполяризации и в условиях одинаковой напряженности поля приводит к более высоким значениям P_r . В настоящей работе исследовано влияние условий создания текстуры пленок на величину P_r . При этом показано, что величина температуры одноосной вытяжки может изменять величину P_r при прочих равных условиях. Одновременно показано, что и структура изотропной заготовки может сказываться на сегнетоэлектрических характеристиках текстурированных пленок.

Исследовали сополимеры ВДФ с ТФЭ состава 94 : 6, охарактеризованные ранее [3, 4]. Изотропные пленки, которые в дальнейшем текстурировали, готовили осаждением из раствора в смеси ДМФА — этилацетат (I) или кристаллизацией из расплава путем закалки от 200° (II). Структура изотропных пленок подробно охарактеризована в работе [3], а исследование процессов их одноосной вытяжки описано в работе [5]. Для обоих типов пленок геометрия при вытяжке оставалась постоянной. Сегнетоэлектрические характеристики пленок исследовали с помощью установки на основе схемы Сойера — Тауэра на частоте 50 Гц при комнатной температуре. Исследование надмолекулярной структуры осуществляли с помощью установки малоуглового рассеяния поляризованного света с фотографической регистрацией индикаторным методом.

Ранее было показано, что понижение температуры одноосной вытяжки T_v сопровождается, с одной стороны, структурными изменениями [5], а с другой — повышением величины пьезомодуля пленки d_{31} при одинаковых условиях поляризации [6]. Как было отмечено выше, величина пьезомодулей (в том числе и d_{31}) линейно зависит от P_r [7]. Поэтому была поставлена задача проследить, не сказываются ли условия одноосной вытяжки и на величине P_r . С этой целью в образцах с различной T_v , в том числе и

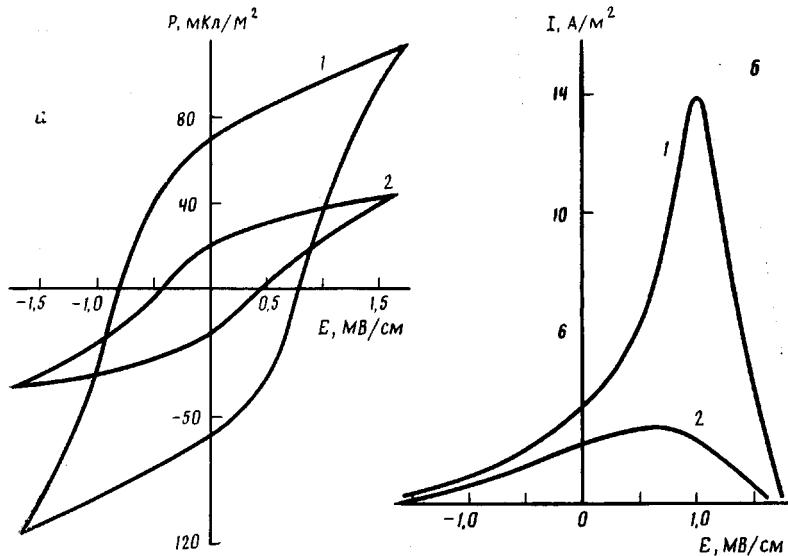


Рис. 1. Кривые гистерезиса поляризации (а) и тока (б) в пленках I сополимера ВДФ – ТФЭ, вытянутых до $\lambda=4$ при $T_b=60$ (1) и 140° (2)

из серии, описанной в работе [6], при комнатных температурах оценивали величины P_r из кривых диэлектрического гистерезиса.

На рис. 1 представлены кривые гистерезиса поляризации и тока в режиме сформировавшейся петли для пленок типа I при различных T_b . Видно, что для одного и того же амплитудного значения напряженности поля (1,68 МВ/см) значения максимальной поляризации P_s в пленке с $T_b=140^\circ$ в ~3 раза ниже, чем в пленках с $T_b=60^\circ$. Соответственно значения остаточной поляризации различаются даже более чем в 3 раза. Аналогично меняются и характеристики токового гистерезиса. Так как величины P_r и P_s обнаруживают полевую зависимость и эффекты памяти [2], на рис. 2 приведены зависимости этих величин от амплитудной напряженности электрического поля E_{\max} в режиме подъема E_{\max} и его снижения после формирования устойчивой петли. Видно, что в пленках с $T_b=60^\circ$ область нелинейного подъема P_s при достаточно высоких E_{\max} выражена более существенно, чем в пленках с $T_b=140^\circ$. Те же закономерности отмечены и для зависимостей P_r от E_{\max} .

Далее была поставлена задача проследить, проявляются ли отмеченные закономерности на пленках типа II, которые получены по другой технологии. На рис. 3 представлены кривые полевой зависимости P_r в вытянутых пленках II, полученных в режиме снижения E_{\max} после формирования петли. Видно, что и для данного типа пленок отмечена та же закономерность: рост T_b сопровождается заметным снижением P_r , при достаточно высоких значениях E_{\max} . Таким образом, для обоих типов пленок сополимера ВДФ–ТФЭ отмечена общая закономерность, которая для данного класса полимерных сегнетоэлектриков, скорее, имеет универсальный характер. На примере пленок типа II была также проверена воспроизведимость данного явления в пленках с более высокой кратностью вытяжки. На рис. 4 представлены зависимости P_r и P_s в одноосно-вытянутых до кратности $\lambda=6$ пленках типа II от величины T_b . Видно, что та же тенденция снижения P_r и P_s с ростом T_b характерна и для более высокой λ . Учитывая практически линейную зависимость между P_r и коэрцитивным полем E_k в данных материалах [1], можно заключить, что температура вытяжки будет сказываться и на величине E_k . Качественно это следует и из данных рис. 1.

Причины отмеченного надо искать, на наш взгляд, во влиянии температуры вытяжки на особенности формирования текстуры при вытяжке как рассматриваемых сополимеров, так и вообще кристаллизующихся

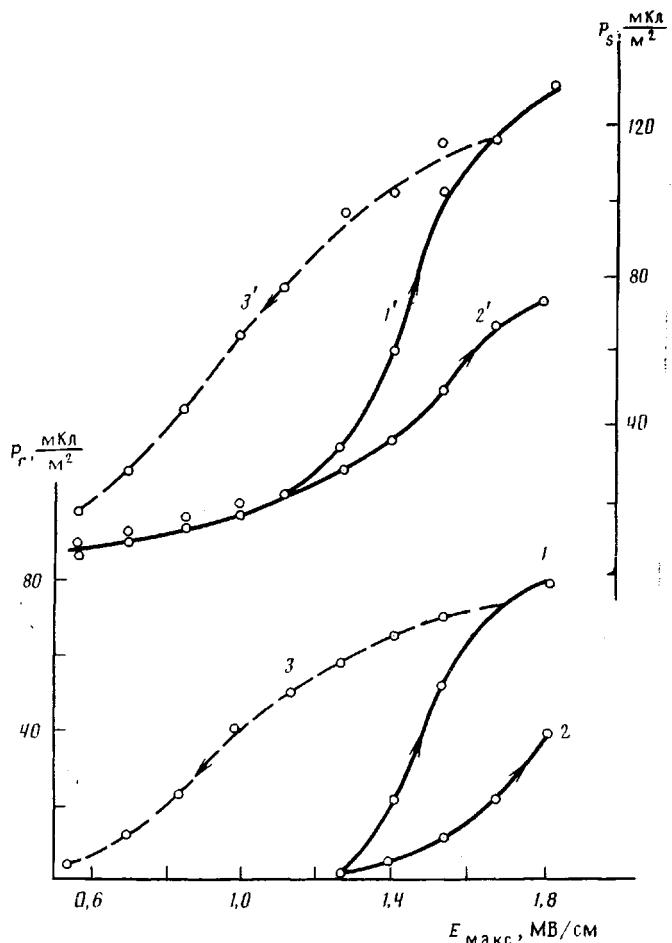


Рис. 2. Зависимости P_r (1–3) и P_s (1'–3') от амплитудной напряженности поля в пленках I сополимера ВДФ – ТФЭ, вытянутых при 60 (1, 3, 1', 3') и 140° (2, 2')

полимеров. Известно, что последние в самом грубом приближении могут моделироваться двухфазной системой, причем характеристики неупорядоченной фазы в случае рассматриваемых явлений могут играть существенную роль. Известно, что механическая податливость аморфной фазы на порядок выше, чем кристаллической. В этой связи наложение электрического поля приведет к разворачиванию в первую очередь полярных сегментов цепей неупорядоченной фазы. Ослабленное межмолекулярное взаимодействие в ней из-за отсутствия упорядоченности не приводит к эффектам возникновения остаточной поляризации при полях ниже козэрцитивных. Однако цепи аморфной фазы не являются обособленными от кристаллитов, которые играют главную роль в процессах формирования сегнетоэлектрического состояния.

Многочисленными экспериментами доказано существование различных морфологических элементов в аморфной фазе, петель, складок, проходных цепей, в том числе и в напряженном состоянии. Роль последних в процессах сегнетоэлектрического переключения может быть наиболее значимой, так как они, по-видимому, образуют некоторую фазу, промежуточную между собственно кристаллом и истинно неупорядоченными областями, где полностью отсутствует корреляция в распределении конформаций вдоль цепи. Участки сегментов соседних цепей, образующих области проходных цепей, примыкающих к кристаллу, должны характеризоваться конформацией последнего [8] и, более того, в случае полярных цепей иметь сходное с кристаллом и значение спонтанной поляризации. В слу-

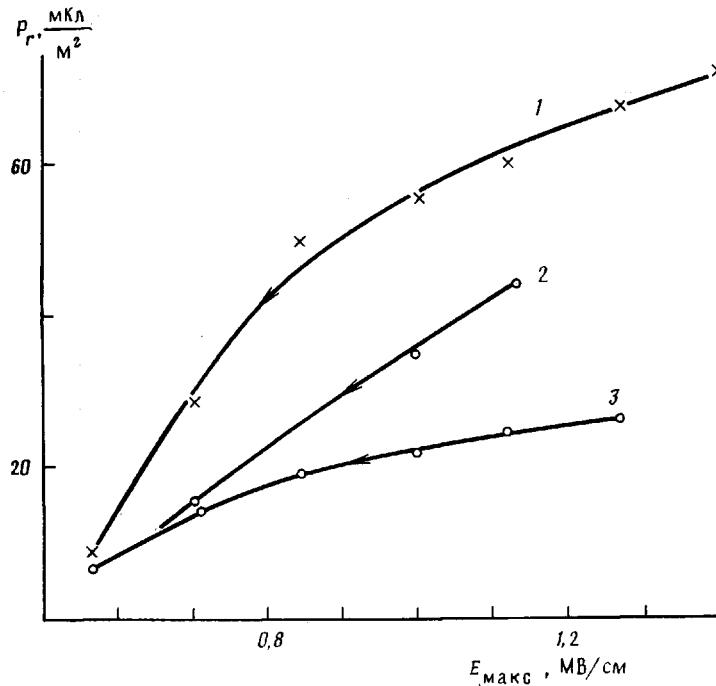


Рис. 3. Полевые зависимости P_r в пленках II, вытянутых до $\lambda=4$ при $T_b=80$ (1), 100 (2) и 140° (3)

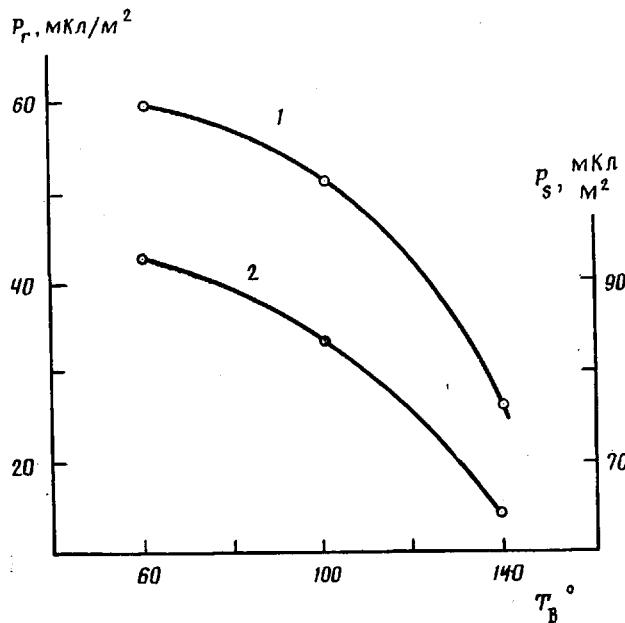


Рис. 4. Зависимости P_r (1) и P_s (2) в пленках сополимера ВДФ – ТФЭ типа II от температуры вытяжки ($\lambda=6$)

чае исследованного полимера, где кристаллизация протекает преимущественно в полярной β -фазе [3, 4, 9], проходные цепи должны характеризоваться конформацией плоского зигзага. Если же взаимная упаковка соседних проходных цепей будет по типу кристалла (с параллельным расположением дипольных моментов), то реакция таких образований на внешнее электрическое поле должна сводиться к кооперативным процессам вращения участков проходных цепей вокруг осей макромолекул, так как при этом обеспечивается снижение угла между векторами напряженности внешнего поля и дипольного момента сегмента цепи.

Таблица 1

Физические характеристики пленок типа I

T_b	R (см $^{-1}$) на частотах				L^* , Å	r_c , Å	n/N
	470	490	508	600			
60	17	1,8	3,4	3,0	78	88	—
80	15	1,7	3,3	2,9	84	120	0,102
100	14	1,6	3,1	3,1	98	189	0,082
120	7	1,2	2,3	2,6	113	221	0,049
140	6,7	0,8	2,1	1,4	102	189	0,049

* Большой период.

Отмеченные повороты проходных цепей, входящих в кристалл, будут инициировать такие же повороты и собственно в кристалле, что может сопровождаться образованием уже остаточной поляризации. Таким образом, именно области проходных цепей, подходящие к торцевым поверхностям кристалла, могут являться местами зарождения остаточной поляризации. Величины P_r и P_s в терминах такой модели должны зависеть не только от доли собственно кристаллов, но и от числа участков проходных цепей. Их доля повышается с переходом от изотропного состояния к ориентированному [10]. В этой связи становятся понятными отмеченные ранее данные [1, 2] по увеличению P_r , P_s и E_k при переходе от изотропных пленок с полярной β -фазой к одноосно-вытянутым. Если же учесть отмеченную выше зависимость между пьезомодулями и P_r [7], то отмеченные [6, 11–13] данные по более высоким значениям пьезоконстанты d_{31} в одноосно-вытянутых пленках по сравнению с изотропными также укладываются в излагаемую модель.

Теперь можно обратиться к экспериментальному обоснованию выдвигаемой гипотезы. Для этого обратимся к ранее опубликованным данным по пленке типа I [5, 6], часть из которых ради удобства рассмотрения представлена в табл. 1. В ней даны величины дихроичного отношения $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ (или D_{\perp}/D_{\parallel}), где D_{\parallel} и D_{\perp} – оптические плотности соответствующих полос поглощения при параллельном и перпендикулярном расположении относительно оси ориентации направления поляризации ИК-излучения. Анализировались характеристики двух полос (470 и 508 см $^{-1}$), связанных с кристаллической фазой и характеризующих конформацию TT [14, 15], а также полос 490 и 600 см $^{-1}$, характерных для аморфной фазы [14, 16].

Из таблицы следует, что увеличение T_b приводит к снижению R для обеих пар полос. Это означает, что в случае пленок с низкой T_b кристаллиты β -фазы характеризуются меньшим углом разориентации по отношению к направлению вытяжки. Качественно это было обнаружено и по характеристикам азимутального распределения интенсивности рефлексов 110, 200 и 001 на рентгенограммах. Взаимное положение проходных напряженных цепей в аморфной фазе, очевидно, надо оценивать по величинам R для полос 490 и 600 см $^{-1}$, которые, как видно, с ростом T_b также понижаются. Величина R для указанных полос прямо связана со среднеквадратичным углом разориентации $\cos^2 \theta_a$ цепей аморфной фазы по отношению к направлению вытяжки. Рост $\cos^2 \theta_a$ при понижении T_b следующий из наших данных, носит, по-видимому, универсальный характер для кристаллизующихся полимеров, так как подобный вывод получен и для ПЭ [17]. Если же соориентироваться на данные ДЛП [18] и величины модулей [19, 20], то сходные закономерности можно отметить и при вытяжке ПЭ и ПВДФ [20] и при прокатке ПП [19].

Таким образом, из представленных данных следует, что полимерные сегменты цепей аморфной фазы при вытяжке с низкими T_b имеют более высокую корреляцию по отношению к направлению ориентации. Тенденция к росту коэффициента поглощения полос 470 и 508 см $^{-1}$ с понижением

ем T_v [6] означает и повышение в них доли транс-изомеров, которые должны быть и в составе участков проходных цепей. Данные малоуглового рентгеновского рассеяния указывают на увеличение большого периода и сужения полуширины меридионального рефлекса [6] с ростом T_v , о чем можно судить по характеру изменения L и r_c , представленных в табл. 1. Закономерное повышение при этом интенсивности малоуглового рефлекса [6] с большей вероятностью связывается нами со снижением плотности упаковки в аморфных областях [21].

Таким образом, на основе изложенного аморфная фаза пленок, полученных при низких T_v , должна характеризоваться большим числом участков проходных цепей с конформацией плоского зигзага при их более плотной упаковке в поперечном сечении. На наш взгляд эти особенности строения аморфных областей могут объяснять отмеченные выше закономерные изменения сегнетоэлектрических характеристик пленок при поляризации в поле высокой напряженности. Если внешнее поле приложено по нормали к поверхности пленки, то величина проекции вектора поляризации на это направление от сегментов аморфной фазы будет пропорциональна составляющей дипольного момента сегмента на нормаль μ_n . Величина μ_n может быть прежде всего функцией изомерного состава рассматриваемого отрезка цепи. Действительно, поперечная составляющая дипольного момента цепи в конформации $TGTG^-$ составляет $4,03 \cdot 10^{-23}$ Кл·см [22]. В этой связи рост в цепях аморфной фазы доли транс-изомеров должен создавать более предпочтительную ситуацию. С другой стороны, даже при одном изомерном составе участка цепи его отклонение от направления вытяжки, лежащего в плоскости образующейся пленки, будет приводить к снижению величины μ_n .

Ранее было показано, что структура изотропной пленки может заметно сказываться как на кинетике процесса деформации [23, 24], так и на структуре уже вытянутых пленок [5, 24]. В свете изложенного выше интересно сравнить сегнетоэлектрические характеристики текстурированных при сходных условиях пленок I и II. На рис. 5 сопоставлены кривые полевой зависимости величин P_r и P_s , пленок I и II, вытянутых при сходных условиях. Отчетливо видно, что область возникновения нелинейности на кривых $P_r(E)$ и $P_s(E)$ в пленке I сдвинуты заметно в область более высоких полей. Более высокие в них в среднем пробойные поля позволяют получать, как видно, и более высокие значения P_r и P_s . Таким образом, налицо проявления явного влияния молекулярной структуры и морфологии исходных (изотропных) заготовок на сегнетоэлектрические характеристики текстурированных из них пленок. Как показано ранее [5], в пленках типа II обнаружено более высокое содержание конформеров $TGTG^-$ и даже существование слабого рефлекса 201 α -фазы [23].

Морфология таких пленок характеризуется наличием агрегатов стержней [24] (рис. 6, a) или дефектных маленьких сферолитов [23]. Условия кристаллизации в пленке I инициируют конформационные переходы типа $TGTG^- \rightarrow T_3GT_3G^-$, о чем судили по соотношению оптических плотностей полос 411 и 431 см⁻¹ [5]. Одновременно это сопровождается заметным повышением плотности и динамического модуля [5]. Размеры кристаллитов, посчитанные по рефлексу 110, 200 β -фазы в пленке I составляют 49 Å, а в пленке II — 74 Å [5]. Отсутствие явно выраженных сферолитных структур в пленке I приводит к существенно более высокой в ней прозрачности, что качественно согласуется с данными [25]: так, например, удельная мутность в пленке I на длине волны 500 нм составляет 2 см⁻¹, а в пленке II — 8 см⁻¹ [5].

Отмеченные особенности свойств пленок приводят к тому, что процессы одноосной вытяжки в сходных температурных условиях протекают в пленке I при более высоких напряжениях и, как следствие этого, интенсивность малоуглового рефлекса оказывается в ней ниже [5]. Более высокая плотность упаковки цепей в межламелярных промежутках текстурированных пленок I с одновременным обогащением их конформерами в виде плоского зигзага, а также более высокая корреляция цепей аморфной фазы [5], по-видимому, является главной причиной уменьшения ге-

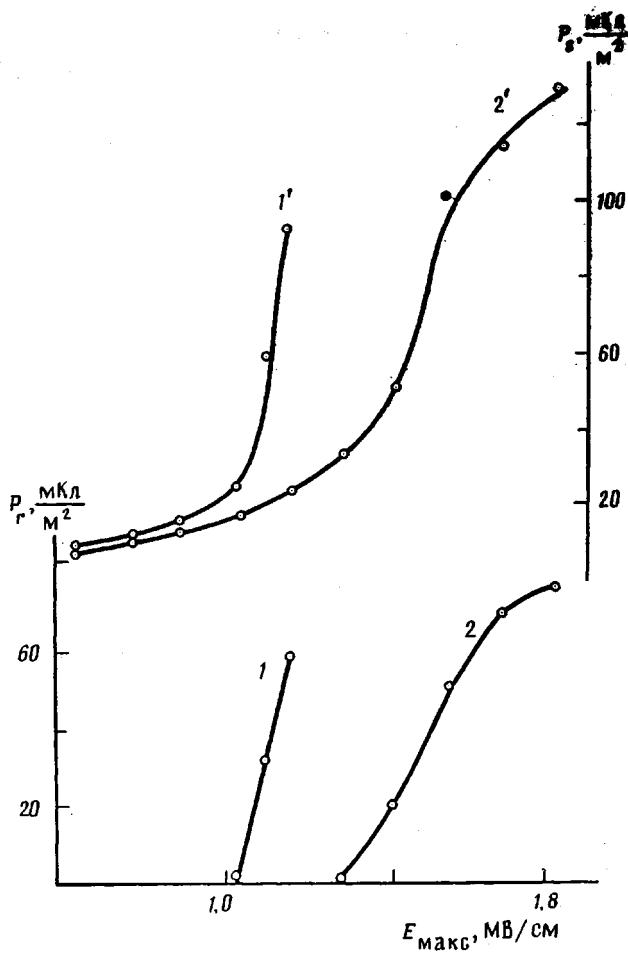


Рис. 5. Полевые зависимости величин P_r (1, 2) и P_s ($1'$, $2'$) для пленок I (2 , $2'$) и II (1 , $1'$), вытянутых при 60° до $\lambda=4$ (2 , $2'$) и 6 (1 , $1'$)

герогенности в них, обусловленной сосуществованием кристаллической и аморфной фаз. Следствием этого и могут быть отмеченные смещения области формирования петли гистерезиса в пленке I к более высоким полям. Характеристики пробойных явлений также могут быть чувствительными к отмеченным структурным особенностям.

Анализ полученных значений P_s , которые в некоторых образцах могут достигать значений вплоть до 140 мКл/м^2 (рис. 2), подтверждает ранее высказанное предположение [2] о том, что вклад в остаточную и спонтанную поляризацию обеспечивается диполями как кристаллической, так и аморфной фаз. Названная цифра для P_s оказывается сравнимой с называемым рядом исследователей теоретическим значением (130 мКл/м^2) решетки β -фазы. Полученные значения P_s говорят о том, что даже если учсть вклад диполей обеих фаз, то надо предположить их полную ориентацию по отношению к внешнему полю. Это противоречит рентгеноструктурным данным [25], откуда следует, что кристаллиты имеют весьма широкое распределение осей b по отношению к вектору E . В этой связи большее доверие вызывают называемые значения $P_s > 130 \text{ мКл/м}^2$.

Ранее [2] при обсуждении гистерезисных характеристик в изотропных и текстурированных ПВДФ было обращено внимание на более высокие характеристики в последних. Это связывалось с определенной разрыхленностью структуры в направлении нормали к поверхности пленки, что подтверждалось более высокими значениями компоненты диэлектрической проницаемости ϵ_{33} . В данной работе сделана попытка проверить выдвиннутое предположение на примере изотропных пленок с различной степенью кристалличности и морфологией. Вместе с пленками I и II представ-

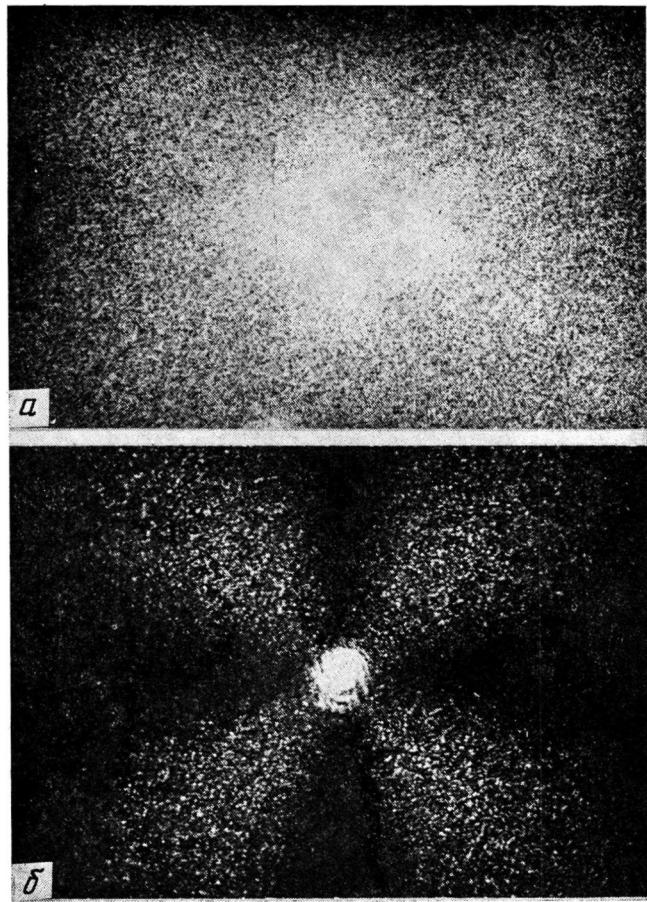


Рис. 6. H_v -дифрактограммы в видимом свете для пленки, полученной за-
калкой из расплава (а) и кристаллизацией из раствора в ДМФА (б)

лены данные по пленкам, кристаллизованным из чистого ДМФА (III). Морфологию характеризовали с помощью метода малоуглового рассеяния поляризованного света.

Из полученных результатов следует (рис. 6, а, б), что пленки II кристаллизуются с образованием надмолекулярных структур в форме оптически анизотропных стержней [23, 24]. Характерная четырехлепестковая фигура рассеяния для пленки III указывает на кристаллизацию в форме сферолитов со средним размером 2,6 мкм.

Приведенные в табл. 2 данные по плотности и диэлектрической про-
ниаемости ϵ' указывают на их корреляцию: более высокой плотности пленок и соответственно более высокой степени кристалличности соответствуют более низкие значения ϵ' . Значения P_r и P_s , полученные для поля 1,26 МВ/см, показывают, что их величины закономерно повышаются с увеличением доли аморфной фазы. Для закаленных образцов II, где над-

Таблица 2

Электрофизические параметры изотропных пленок различной
морфологии

Тип пленки	ρ , г/см ³	ϵ'	P_r , мКл/м ²	P_s , мКл/м ²
I	1,812	7,6	0,5	13
II	1,794	11,4	27	56
III	1,805	9,0	3,8	18

молекулярная структура является далеко не совершенной (по отношению к сферолитной), значение $P_r = 27 \text{ мКл/м}^2$ достаточно высоко. Симбатный рост при этом P_s заставляет лишний раз убедиться в важной роли процессов переориентации диполей в аморфной фазе для возникновения гистерезисных явлений в кристаллических областях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочервинский В. В., Соколов В. Г., Зубков В. М. // Тез. докл. I Всесоюзн. совещ. «Диэлектрические материалы в экстремальных условиях». Т. 1. Сузdalь, 1990. С. 257.
2. Кочервинский В. В., Соколов В. Г., Зубков В. М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 530.
3. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Ромадин В. Ф., Иурашева 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., Ромадин В. Ф., Соколов В. Г., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1916.
5. 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.
6. Кочервинский В. В., Ромадин В. Ф., Глухов В. А., Соколов В. Г., Саидахметов М. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1382.
7. Furukawa T. // IEEE Trans. Elec. Insul. 1989. V. 24. № 3. P. 375.
8. Kitamaru R., Horii F., Nakagawa H. // IUPAC 32nd Intern. Symp. Macromolec. Kyoto. 1988. P. 349.
9. Lando J. B., Doll W. W. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1968. V. 2. № 2. P. 205.
10. Peterlin A. J. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 10. P. 4099.
11. Кочервинский В. В., Лущекин Г. А., Войтешонок Л. И., Ромадин В. Ф., Соколов В. Г. // Пласт. массы. 1988. № 6. С. 20.
12. Kunstler W., von Berlepsch H., Wedel A., Danz R., Geib D. // 6th Intern. Symp. Electrets. Oxford. 1988. P. 384.
13. Von Berlepsch H., Kunstler W., Wedel A., Danz R., Geib D. // IEEE. Trans Elec. Insul. 1986. V. 21. № 3. P. 543.
14. Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro H. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 2. P. 158.
15. Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro H. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 6. P. 1757.
16. Oka Y., Koizumi M. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto. Univ. 1985. V. 63. № 3. P. 192.
17. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 288.
18. Hibi S., Maeda M., Kubota H. // Polymer. 1977. V. 18. № 8. P. 801.
19. Berg E. M., Sun D. C., Magill J. H. // Polymer Engng Sci. 1989. V. 29. № 11. P. 715.
20. Meinel G., Peterlin A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1971. V. 9. № 1. P. 67.
21. Супорта А. Г., Верховец А. П., Угевский Л. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 661.
22. Бродхерст М., Дэвис Г. Электреты/Под ред. Сеслер Г. М. М., 1983. С. 357.
23. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Ромадин В. Ф., Соколов В. Г., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1916.
24. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Островский Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 154.
25. Kupferberg L. C. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 5. P. 2316.

Филиал Института атомной энергии
им. И. В. Курчатова

Поступила в редакцию
28.06.90

V. V. Kochervinskii, V. G. Sokolov

INFLUENCE OF FEATURES OF THE AMORPHOUS PHASE ON THE FERROELECTRIC CHARACTERISTICS OF COPOLYMERS OF VINYLIDENE FLUORIDE WITH TETRAFLUOROETHYLENE

S u m m a r y

Ferroelectric characteristics of the uniaxially stretched films of copolymer of vinylidene fluoride with tetrafluoroethylene have been studied. An increase of the stretching temperature results for other equal conditions in decrease of the residual polarization and of the coercitive field. Analysis of structural characteristics points out the important role in this phenomenon both of the conformational composition of the intercrystallite layers and of the values of the orientation functions for chains of the crystalline and amorphous phases. Electrophysical characteristics of the textured films can depend essentially on the structure of isotropic films.