

УДК 541(15+64):532.9

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ЕГО СОПОЛИМЕРА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ ПРИ γ -ОБЛУЧЕНИИ

© 1996 г. В. В. Кочервинский*, Н. Н. Кузьмин**, А. Н. Задорин**

*Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
142092 Троицк, Московская обл.

**Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 19.12.95 г.

Методом рентгеноструктурного анализа исследована структура поливинилиденфторида и его сополимера с тетрафторэтиленом, модифицированных различными дозами γ -излучения на воздухе. Облучение изотропных образцов ПВДФ, содержащих кристаллическую α -модификацию, сопровождается перераспределением интенсивности ряда меж- и внутримолекулярных рефлексов. Это связывается с частичным переходом фазы в ее полярную α -модификацию под действием локальных электрических полей под воздействием пространственных зарядов, генерируемых в полимерной матрице γ -квантами. Для изотропных образцов сополимера, в которых существуют паразелектрическая и сегнетоэлектрическая фазы в неравновесном состоянии, облучение приводит к радиационно-индукционному переходу по типу паразелектрик–сегнетоэлектрик. Для одноосно-вытянутых образцов сополимера с изотропной и анизотропной (мезоморфной) компонентой паразелектрической фазы облучение может приводить к увеличению продольного размера сегнетоэлектрических кристаллов.

Пьезо- и пироэлектрические свойства, а также сегнетоэлектрические характеристики ПВДФ и его сополимеров определяются особенностями их структуры [1–3]. ПВДФ и его сополимеры могут образовывать как минимум четыре полиморфные кристаллографические модификации: α –(II), α_p –(IV), β –(I) и γ –(III) [1, 2]. Конформация цепи для первых двух фаз – $TGTG'$, β -модификация имеет конформацию цепи в виде плоского зигзага, а γ -фаза характеризуется конформацией T_3GT_3G' . Известно, что структура ПВДФ может быть модифицирована с помощью γ -облучения. Например, согласно данным ИК-спектрометрии, при небольших дозах радиации в одноосно-вытянутых пленках ПВДФ происходят конформационные превращения, сопровождающиеся увеличением остаточной поляризации P , [4, 5], которая в свою очередь определяет все пьезо- и пирамон-эффективы [6]. Обнаружено также, что облучение в вакууме одноосно-вытянутых пленок ПВДФ приводит к заметному ингибированию высокотемпературной релаксации напряжения [7] и полиморфных превращений [8]. Степень кристалличности и доля сегнетоэлектрической β -фазы при вытяжке облученного ПВДФ оказывается выше, чем в необлученном образце [8].

Цель настоящей работы – оценить структурные изменения ПВДФ и его сополимеров при γ -облучении с помощью РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы образцы гомополимера ВДФ марки Ф2Э и сополимера с тетрафторэтиленом (ТФЭ) состава 94 : 6, где доля дефектов по типу “голова к голове” составляет ~4.5 мол. % [9]. Образцы сополимера типа I получали кристаллизацией из расплава при давлении 200 атм, а типа II – путем переплавления образцов I с последующей неизотермической кристаллизацией при атмосферном давлении и высокой скорости охлаждения. Одноосно-вытянутые образцы типа II ориентировали в машине “Instron” при скорости вытяжки 10 мм/мин и температуре 100°C до кратности $\lambda = 4$. Все полимеры облучали на воздухе до доз 1; 10 или 48 Мрад при комнатной температуре.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре “Rigaku Dmax-RC” (CuK_α , Ni-фильтр, съемка на просвет).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма исходного гомополимера, полученная при комнатной температуре (рис. 1), содержит рефлексы, соответствующие α -фазе ПВДФ [10]. После облучения полимера положение и форма рефлексов те же, что и для исходного образца (рис. 1), однако соотношение интенсивностей ряда рефлексов изменяется (табл. 1). Это означает, что при γ -облучении возможен частичный переход неполярной α -фазы гомополимера в полярную модификацию α_p , так как для

последней характерно погасание рефлексов 100, 120, 121 и 210 и рост интенсивностей рефлексов 110, 130 и 200 [10]. Отмеченный переход наблюдается в поле коронного разряда [11] под действием зарядов на поверхности электрета, поэтому механизм такого перехода при облучении может быть связан с появлением дополнительного числа носителей за счет прохождения через пленку γ -квантов [12]. Цепи неупорядоченной фазы ПВДФ при температуре облучения совершают микроброуновские движения (температура стеклования -40°C), поэтому генерируемые в них носители должны интенсивно перемещаться по областям указанной фазы и захватываться на глубоких ловушках. О последнем можно судить по обратимому восстановлению проводимости в ПВДФ после прекращения облучения [13]. Эти ловушки могут располагаться на поверхностях ламелей, где доминирующую роль играют являющиеся дефектами складчатые области [14]. Локализация большого числа носителей в области межфазных границ α -кристаллитов должна приводить к появлению в этих местах высоких локальных электрических полей, которые могут вызывать отмеченные выше полиморфные превращения $\alpha \rightarrow \alpha_p$ на уровне отдельных кристаллитов. Остающиеся на ловушках носители стабилизируют новую модификацию, предотвращая обратные переходы под действием тепловых флуктуаций.

Сополимер ВДФ с небольшим содержанием ТФЭ под небольшим давлением кристаллизуется из расплава сразу в сегнетоэлектрическую β -фазу [15]. Рефлексы, наблюдаемые на дифрактограмме изотропного сополимера (рис. 2), действительно соответствуют β -фазе. Межплоскостное расстояние для основного рефлекса 200, 110 ($2\theta = 20.39^{\circ}$), как и в работе [15], оказывается больше, чем для β -фазы гомополимера; это соответствует некоторому разрыхлению решетки в направлении a элементарной ячейки. Кроме того, на дифрактограмме наблюдается уширенный пик с максимумом $2\theta = 18^{\circ}$, положение которого приходится на рефлексы 100, 020 и 110 неполярной α -фазы (рис. 1). Последнее по аналогии со сходным явлением в сополимере ВДФ с трифтогорэтиленом [6] мы связали с присутствием в образце нашего сополимера помимо сегнетоэлектрической, еще и паразелектрической (неполярной) фазы. Сопоставление характеристик рефлексов последней в сополимерах ВДФ-ТФЭ и в ВДФ-трифтогорэтилен указывает на существование определенных различий. Например, в нашем случае среднее межплоскостное расстояние, соответствующее данному рефлексу, меньше на 0.8 \AA , что можно связать с меньшим содержанием сомономера ТФЭ. Кроме того, полуширина этого рефлекса для нашего сополимера в несколько раз выше, чем для сополимера ВДФ-трифтогорэтилен, что может быть вызвано меньшими размерами (большой де-

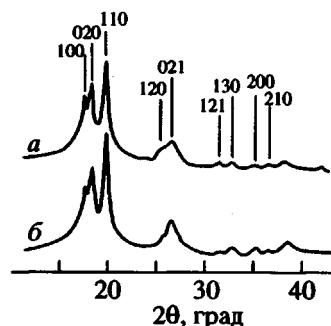


Рис. 1. Дифрактограммы исходного (а) и облученного дозой 1 Мрад (б) образца ПВДФ.

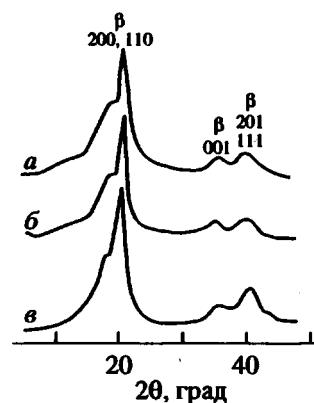


Рис. 2. Дифрактограммы исходного (а) и облученного дозами 1 (б) и 10 Мрад (в) изотропных образцов типа I сополимера ВДФ-ТФЭ.

фектностью) доменов паразелектрической фазы исследуемого сополимера.

Еще одно отличие заключается в том, что в сополимере ВДФ-трифтогорэтилен отмеченный рефлекс появляется при повышенных температурах (вблизи температуры Кюри), в то время как в нашем случае существование сегнетоэлектрической и паразелектрической фаз обнаруживается уже при комнатной температуре, т.е. достаточно далеко от точки Кюри, которая приходится примерно на область плавления полимера [17]. Указанные различия могут быть следствием разницы

Таблица 1. Соотношения интенсивностей основных рефлексов образцов ПВДФ

Образцы	Соотношения интенсивности			
	I_{110}/I_{100}	I_{021}/I_{120}	I_{130}/I_{121}	I_{200}/I_{210}
Исходный	1.6	1.4	1.4	0.9
Облученный (1 Мрад)	2.0	2.6	2.0	1.6

Таблица 2. Характеристики изотропных и одноосновытянных образцов сополимера ВДФ-ТФЭ после облучения

Доза облучения, Мрад	X, %	$\Delta(2\theta)_{110}^{\beta}$, угл. мин	X, %	$\frac{I_{110}^{\beta}}{I_{110}^{\alpha}}$	$\Delta(2\theta)_{110}^{\beta}$, угл. мин	$\Delta(2\theta)_{001}^{\beta}$, угл. мин	$\frac{I_{001}^{\beta}}{I_{\text{ам}}}$
	образец I		образец II				
	изотропный	изотропный	ориентированный				
0	13	55	26	—	50	70	2.8
1	14	50	26	0.25	—	—	—
10	23	50	35	0.29	50	50	18.5
48	20	50	36	0.89	—	—	—

как в доле сомономера, так и термической предыстории сравниваемых сополимеров.

Области паразелектрической фазы, имеющие в нашем случае малые размеры и высокую дефектность, должны быть более подвержены радиационно-индукционным структурным изменениям в отличие от областей сегнетоэлектрической фазы. Действительно, уже при дозе 1 Мрад происходит уменьшение интенсивности рефлекса с максимумом $2\theta \approx 18^\circ$ при одновременном сужении полуширины и увеличении интенсивности рефлекса 110, 200 β -фазы (рис. 2, табл. 2). При более высокой дозе облучения наблюдается еще значительное уменьшение интенсивности малогоуглового диффузного гало, связываемого неупорядоченной фазой (рис. 2). Одновременно можно видеть и некоторое повышение интенсивности внутримолекулярных рефлексов сегнетоэлектрической фазы 001 и 201, 111. Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что облучение способствует заметному повышению степени кристалличности¹. Это совпадает с выводами ряда работ о возрастании кристалличности при облучении, как вообще кристаллизующихся полимеров [18–20], так и ПВДФ в частности [21–23].

Возможность большого числа полиморфных модификаций ПВДФ наряду с низкими скоростями протекания релаксационных процессов благоприятствует возникновению в исследуемых системах метастабильных состояний. Такое неравновесное состояние, на наш взгляд, реализуется в образцах типа II. Их дифрактограммы отличаются от дифрактограмм образцов типа I присутствием рефлексов 020 и 110 α -фазы наряду с внутримолекулярными рефлексами сегнетоэлектрической β -фазы (рис. 3). Рефлекс 200, 110 β -фазы

перекрывается с рефлексом 110 α -фазы. Наблюданное фазовое состояние является метастабильным, так как уже при 50–70°C происходит твердофазное превращение по типу $\alpha \rightarrow (\alpha_p) \rightarrow \beta$ [24]. Отмеченная метастабильность может быть причиной существенных структурных изменений при облучении. Действительно, как видно из рис. 4, уже при дозе 1 Мрад несколько повышается полуширина рефлекса 020 α -фазы и появляется плечо у рефлекса 110, свидетельствующее о выделении рефлекса 200, 110 сегнетоэлектрической β -фазы. Эта тенденция усиливается при дозе облучения 10 Мрад, а при дозе 48 Мрад наблюдается даже инверсия в соотношении интенсивностей рефлексов 110 α -фазы и 200, 110 β -фазы. Кроме того, уменьшается интенсивность рефлексов 021 и 002 α -фазы при одновременном увеличении интенсивности рефлексов 001 и 201, 111 β -фазы.

Механизм радиационно-индуктируемых структурных превращений в сегнетоэлектрическом сополимере ВДФ-ТФЭ должен, по-видимому, учитывать существование сегнетоэлектрической и паразелектрической фаз в условиях облучения. Последняя может быть образована дефектами типа кинк-связей (в конформации $TGTG'$), которые имеют тенденцию к агрегированию [25]. Такие области могут играть роль дефектов для основного сегнетоэлектрического кристалла и быть местом локализации энергии γ -квантов или генерируемых ими носителей. Последние, вызывая конформационные изменения [4–5] в кинк-связях, способны инициировать превращения по типу паразелектрик–сегнетоэлектрик. Такой механизм может носить эпитаксиальный характер, если дефектные области расположены по границам с сегнетоэлектрическими кристаллами.

В дополнение к гипотезе о механизме наблюдаемых структурных изменений следует добавить, что для образцов типа II не наблюдается рефлекс 100 α -фазы в явном виде (рис. 1а и 3). Как уже отмечалось [10], для него характерно погаса-

¹ Более низкие абсолютные значения степени кристалличности в исследованных образцах по сравнению с сообщаемыми в литературе связаны с тем, что уширенный рефлекс паразелектрической фазы мы относим к рассеянию от неупорядоченной фазы.

ние в случае полярной модификации α_p . В этой связи можно утверждать, что природа обсуждаемой метастабильности фазового состояния в образцах типа II может заключаться и в частичном присутствии среди неполярных кристаллов α -фазы полярных кристаллов α_p -фазы. Роль последних при облучении может быть нетривиальной. Так, перестройка структуры в сторону обогащения сегнетоэлектрической β -фазой может зарождаться именно на участках α_p -модификации. Энергетически это оправдано, так как переход должен сопровождаться только локальными перестройками типа $TGTG^- \rightarrow TT$ и не требует кооперативных перестроек с изменением полярности элементарной ячейки.

Глубину протекающего при облучении перехода паразелектрик–сегнетоэлектрик в образце типа II, можно охарактеризовать соотношением интенсивности рефлексов 200, 110 β -фазы и 110 α -фазы. Оно с увеличением дозы облучения повышается и достигает максимума в интервале 10–48 Мрад (табл. 2).

Отдельный интерес представляет рассмотрение влияния облучения на структурные особенности в ориентированных образцах исследуемого сopolимера. На меридиональной дифрактограмме одноосно-вытянутых образцов типа II наблюдали только рефлекс 001 β -фазы (рис. 5). Анализ экваториальной дифрактограммы показывает, что происходит сдвиг уширенного рефлекса паразелектрической фазы к более высоким значениям угла, аналогично отмеченному ранее [24, 26]. Это дает основание говорить о двух составляющих паразелектрической фазы: изотропной и анизотропной (с промежуточной степенью упорядоченности, условно названной нами мезоморфной). Плотность упаковки в обеих заметно различна, так как средние межмолекулярные расстояния составляют 4.92 и 4.67 Å соответственно. Энергия γ -квантов локализуется в первую очередь в неупорядоченных и мезоморфных областях, вызывая в них химические и структурные изменения. Это подтверждается соотношениями интенсивностей рефлекса 001 и гало в меридиональном направлении (рис. 6). Увеличение такого отношения и сужение отмеченного рефлекса в образцах после облучения (табл. 2) свидетельствует о совершенствовании сегнетоэлектрических кристаллов. Рост продольного размера кристалла и его постоянство в поперечном направлении (табл. 2) может указывать на особую роль складчатых областей кристалла в формировании глубоких ловушек для возбужденных состояний [14].

Пониженная энергия взаимодействия в мезоморфных областях создает потенциальную возможность для перестройки в них структуры под действием и других внешних факторов. В частности, при наложении электрического поля можно

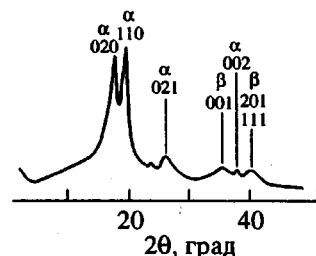


Рис. 3. Дифрактограмма исходного образца типа II сopolимера ВДФ-ТФЭ.

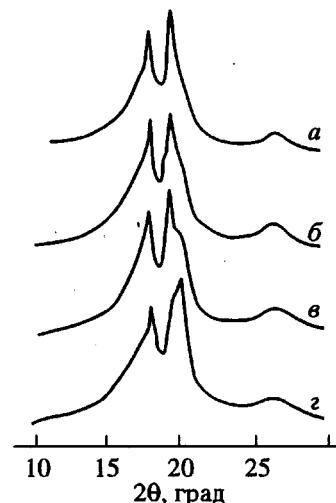


Рис. 4. Дифрактограммы образца типа II сopolимера ВДФ-ТФЭ необлученного (а) состава и после облучения дозами 1 (б), 10 (в) и 48 Мрад (г).

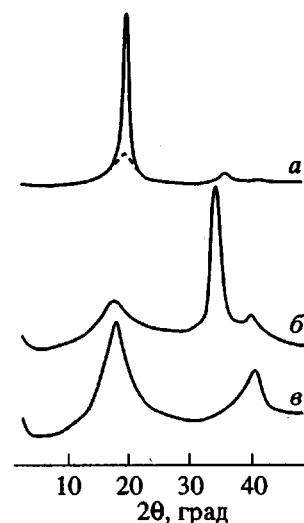


Рис. 5. Экваториальные (а), меридиональные (б) и снятые при наклоне образца под углом в 45° в плоскости, перпендикулярной первичному пучку (в), дифрактограммы необлученных одноосно-вытянутых образцов типа сopolимера ВДФ-ТФЭ.

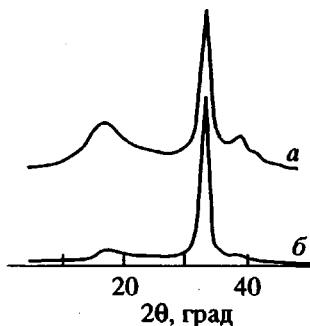


Рис. 6. Меридиональные дифрактограммы ориентированных образцов сополимера ВДФ-ТФЭ в исходном (а) и облученном дозой 10 Мрад (б) состояниях.

ожидать, что повороты диполей должны легче протекать в таких областях, нежели собственно в кристаллах α - или β -фазы, где межмолекулярные взаимодействия выше. В условиях, когда одна и та же цепь входит в мезоморфную область и в соседний с ней кристалл, перестроения под действием поля в мезоморфной области могут привести и к переориентации в основном кристалле.

В исследуемых полимерах, находящихся в поляризованном состоянии, внешнее механическое напряжение вызывает молекулярные перестройки главным образом в областях с менее совершенной упаковкой по причине их более высокой податливости. Это может приводить к появлению пьезоэффекта, механизм которого может включать и стадию обратимой кристаллизации мезоморфной фазы с достройкой в основной кристалл [1, 26]. В то же время вследствие более низкой энергии взаимодействия в мезоморфных областях попадание теплового импульса на полимерный электрет из ПВДФ должно в первую очередь приводить к разупорядочиванию именно в этих областях. Снижение при этом остаточной поляризации соответствует отрицательному значению пирокоэффициента, что экспериментально подтверждено для данного класса соединений [1].

В отличие от ПВДФ и сополимеров ВДФ-ТФЭ [4, 5, 23], в которых при облучении отмечены процессы совершенствования кристаллов β -фазы, облучение сополимеров ВДФ-трифтогорэтилен, наоборот, приводит к ухудшению отмеченного совершенства β -фазы [27–29]. Причин для такого различия может быть несколько. Во-первых, сомномер трифтогорэтилен химически более “несоразмерен” по отношению к ВДФ, нежели ТФЭ. Это, в частности, проявляется в существовании более высокой температуры стеклования политрифтогорэтилена, нежели ПТГФЭ и ПВДФ. Другой причиной отмеченного различия может быть неучет фактора термической предыстории исходных образцов. Как видно из рис. 1 и 4, не-

смотря на сходство кристаллографической структуры в исходных образцах ПВДФ и сополимера ВДФ-ТФЭ характер структурных изменений при одинаковых дозах облучения отличается различно. Следует еще раз подчеркнуть, что механизм отмеченных структурных превращений при облучении должен учитывать роль дополнительно образующихся пространственных зарядов. Если в исходном состоянии кристаллическая фаза содержит кристаллы неполярной (паразелектрической) и полярной фазы (сегнетоэлектрической), то генерируемые при прохождении через полимер γ -квантов добавочные носители могут локализоваться в его дефектных областях. Это приведет к формированию высоких локальных электрических полей, величина которых достаточна для протекания полиморфных превращений по типу $\alpha \rightarrow \alpha_p \rightarrow \beta$. В пользу такой гипотезы свидетельствует экспериментальный факт [30], согласно которому в случае кристаллизации ПВДФ из раствора в смеси неполярной (α) и полярной (γ) модификаций, увеличение концентрации носителей в растворе всегда приводит к повышению доли последней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kepler R.G., Andersen R.A. // Adv. Phys. 1992. V. 42. № 1. P. 1.
2. Nalwa H.S. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1991. V. 31. № 4. P. 341.
3. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 383.
4. Верховская К.А., Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1669.
5. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1978.
6. Furukawa T. // IEEE Trans. Elec. Insul. 1989. V. 24. № 3. P. 375.
7. Wang T.T. // Ferroelectrics. 1982. V. 41. № 1. P. 213.
8. Ziao Z.-d., Yang H., Lang M.-d., Chen X.-f. // Chem. Research Chinese Univ. 1994. V. 10. № 3. P. 197.
9. 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.
10. Latour M., Abo Dorra H., Galigné J.L. // J. Polymer. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 345.
11. Das-Gupta D.K., Doughty K.J. // Phys. D. Appl. Phys. 1978. V. 11. P. 2415.
12. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнин А.П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982. С. 272.
13. Матвеев В.К., Смирнова Н.А., Мадорская Л.Я., Логинова Н.Н., Милинчук В.К. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 34. № 6. С. 67.
14. Кочервинский В.В., Генин Я.В., Соколова И.М., Кузьмина Н.Н., Локшин Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 67.

15. Lando J.B., Doll W.W. // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1968. V. 2. № 2. P. 205.
16. Tashiro K., Takano K., Kobayashi M. // *Polymer*. 1984. V. 25. № 2. P. 195.
17. Кочервинский В.В., Соколов В.Г., Зубков В.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 530.
18. Bhateja S.K., Yarbough S.M., Andrews E.H. // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1990. V. 29. № 31. P. 1.
19. Hindle A.M., Hosemann R., Hinrichsen G., Springer H. // *J. Polym. Sci. B*. 1990. V. 28. P. 267.
20. Nishimoto S.I., Imui C.T. // *Radiat Phys. Chem.* 1992. V. 32. № 5. P. 413.
21. Pae A.D., Bhateja S.K., Gilbert B.A. // *J. Polym. Sci. B*. 1987. V. 25. № 4. P. 717.
22. Zhao Z., Chu J., Chen X. // *Radiat Phys. Chem.* 1994. V. 43. P. 523.
23. Petrolla R., Calcagno L., Foti G., Ciavala G. // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. P. 2966.
24. Кочервинский В.В., Кузьмин Н.Н. // Неорганич. матер. 1995. Т. 31. № 6. С. 859.
25. Takahashi T., Tadokoro H. // *Ferroelectrics*. 1984. V. 57. № 1–4. P. 523.
26. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Овчинников Ю.К., Трофимов Р.А., Локшин Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1829.
27. Odajima A., Takase Y., Ishibashi T., Yuasa K. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1985. V. 24. № 2. P. 881.
28. Lovinger A.J. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 5. P. 910.
29. Daudin B., Dubus M., Macchi F., Legrand J.F. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1988. V. 32. № 1–4. P. 177.
30. Grubb D.T., Chebe P., Choi K.W. // *Ferroelectrics*. 1984. V. 57. № 1–4. P. 12.

γ -Radiation Induced Structural Changes in PVDF and PVDF–TFE Copolymer

V. V. Kochervinskii*, N. N. Kuz'min, and A. N. Zadorin****

*Institute of Innovation and Thermonuclear Research, Troitsk, Moscow Oblast, 142092 Russia

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract—The structure of polyvinylidenefluoride (PVDF) and its copolymer with tetrafluoroethylene (TFE) exposed to various doses of γ -radiation in air was studied by X-ray diffraction analysis. The irradiation of isotropic PVDF samples containing crystalline α -modification is accompanied by redistribution of the diffraction intensity between some inter- and intramolecular reflections. This is related to a partial transformation of the α phase into its polar modification under the action of local fields of a space charge produced by γ -quanta in the polymer matrix. In the isotropic copolymer samples with coexisting nonequilibrium para- and ferroelectric phases, the irradiation leads to a radiation-induced transition of the paraelectric to ferroelectric type. In the uniaxially drawn copolymer samples containing both isotropic and anisotropic (mesomorphic) components of the paraelectric phase, the irradiation may result in increasing longitudinal dimensions of the ferroelectric crystallites.