

УДК 541.64:537.226.2

## ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

© 1999 г. Н. Д. Гаврилова\*, В. В. Кочервинский\*\*, И. А. Малышкина\*,  
А. М. Лотонов\*, Н. И. Кузнецова\*

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

\*\* Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований  
142092 Троицк Московской обл.

Поступила в редакцию 12.10.98 г.  
Принята в печать 10.03.99 г.

Методом диэлектрической спектроскопии исследовали релаксацию в области стеклования для ряда пленок ПВДФ с различной термомеханической предысторией. Для изотропных образцов обнаружено “аномальное” снижение времени релаксации микроброуновского движения в аморфной фазе при росте степени кристалличности. Это связывается с тем, что при формировании более толстых ламелей возникают нарушения плотности упаковки в неупорядоченных областях. Повышенный свободный объем приводит к снижению времени релаксации. Для текстурированных пленок отмечено, что при ориентации заметно повышается инкремент диэлектрического поглощения. Спектроскопическим методом показано, что это обусловлено протеканием при ориентации конформационных переходов по типу  $(GG) \longrightarrow (TT)_n$ , где последние изомеры характеризуются более высокой поперечной составляющей дипольного момента. Термодинамический анализ, основанный на температурной зависимости статической диэлектрической проницаемости, указывает на возможность формирования областей с коррелированным расположением полярных сегментов – квазидоменов. Предполагается, что взаимодействия носят дальнодействующий характер, а характер упаковки цепей в квазидоменах – по типу нематического.

### ВВЕДЕНИЕ

ПВДФ является удобным модельным объектом для исследования молекулярной динамики диэлектрическим методом. Повторяющееся звено макромолекулы имеет высокий дипольный момент, который локализован на главной цепи. Последнее означает, что диэлектрическим методом можно следить за характеристиками динамики собственно скелета цепи, что не всегда возможно для других полимеров. ПВДФ относится к классу кристаллизующихся полимеров, причем доля упорядоченных областей составляет ~0.4–0.5. В ПВДФ сильно выражен полиморфизм: кристаллы имеют как минимум четыре модификации:  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha_p$ . Первым трем соответствуют конформации соответственно  $TGTG^-$ ,  $T_3GT_3G^-$  и плоского зигзага [1].

Интерес к ПВДФ подогревается тем, что в нем обнаружено сегнетоэлектричество [2], кото-

рое сопровождается появлением сильного пьезо- и пироэлектричества [3]. Последние два явления представляют не только академический, но и прикладной интерес. Как следствие, на основе таких материалов разработан ряд сенсоров с интересными характеристиками [4, 5]. Анализ явлений сегнето- и пьезоэлектричества с позиций цепной природы конденсированного состояния [3] показывает, что роль неупорядоченной фазы ПВДФ не может сводиться к наличию инертной матрицы, как это часто считают. Напротив, микроструктура аморфных областей может существенно проявляться в особенностях отмеченных явлений [3]. Для ПВДФ характерна высокая гетерогенность молекулярной динамики в упорядоченной и неупорядоченной фазах. В последнем случае при комнатной температуре цепи осуществляют кооперативные движения с большими амплитудами. Это становится возможным благодаря низкой

температуру стеклования, которая составляет ~250 К [1].

В связи со сказанным исследование молекулярной динамики в неупорядоченных областях ПВДФ составляет предмет исследования. Акцент данной работы был смешен в сторону увязывания динамических характеристик со структурой ПВДФ, которую изменяли с помощью различных термомеханических условий приготовления пленок.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили изотропные и текстурированные пленки, полученные из продукта эмульсионного способа полимеризации марки Ф2Э. Содержание дефектов по типу "голова к голове" составляло, по данным ЯМР<sup>19</sup>F, 5 мол. %. Были исследованы две серии образцов: три изотропных и два текстурированных. Изотропные образцы готовили двумя способами. В одном случае они кристаллизовались из расплава под давлением (200 атм), а в другом – осаждением из раствора в ацетоне (образец 3). В первом случае использовали два режима кристаллизации. Образец 1 получали при неизотермическом режиме кристаллизации путем резкого охлаждения (погружением в водянную ванну) образца от 200°C до комнатной температуры. Режим формирования образца 2 включал две стадии: изотермическую (выдержка под давлением 200 атм при 150°C в течение 1 ч) и неизотермическую, когда образец охлаждали со скоростью 2 град/мин от 150 до 20°C.

Текстурированные образцы в одном случае (образец 4) использовали сразу после экструдирования (температура головки 280°C, кратность вытяжки  $\lambda = 1.5$ ), а во втором (образец 5) его дополнительно ориентировали путем одноосной вытяжки (вдоль оси экструзии) при температуре 103°C до  $\lambda = 3$ .

Образцы характеризовали спектроскопически, с использованием фурье-спектрометра "Bruker IFS-113V" [6]. Конформационное состояние макромолекул в исследованных образцах оценивали по оптической плотности  $D$  характерных полос для той или иной полиморфной модификации [1]. В частности, по соотношению полос 510 и 530 см<sup>-1</sup> долю  $\beta$ -фазы  $F(\beta)$  в текстурированных образцах (в ее смеси с  $\alpha$ -) оценивали по соотношению

$$F(\beta) = \frac{D_{510}}{0.81 D_{530} + D_{510}} \quad (1)$$

В случае смеси изомеров  $TGTG^-$  и  $T_3GT_3G^-$  долю последних  $c(\gamma)$  рассчитывали согласно формуле

$$c(\gamma) = \frac{D_{430}}{D_{409} + D_{430}} \quad (2)$$

Надмолекулярную структуру в образцах исследовали методом малоуглового рассеяния поляризованного света.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Образцы, использовавшиеся в экспериментах, представляли собой тонкие пленки толщиной ~20 мкм с напыленными электродами из Al.

Диэлектрические измерения осуществляли с использованием моста переменного тока Р551 в интервале 220–300 К и в интервале частот 20 Гц – 20 кГц. Амплитуда подаваемого напряжения составляла 0.4 В. Измерения проводили в изометрических условиях (температурная стабилизация не хуже 0.01°) при выдержке образца в течение ~40 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обсуждение можно начать с данных для изотропных образцов. На рис. 1 представлены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и фактора потерь  $\epsilon''$  для этих образцов. Прежде всего можно сопоставить кривые 1 и 2. Как видно, режим закалки дает кривую потерь суженным максимумом, смещенным к более высокой температуре. Из температурных зависимостей компонент комплексной диэлектрической проницаемости были построены диаграммы Коула–Коула (рис. 2) на комплексной плоскости. Экспериментальные точки достаточно хорошо укладываются на кривые в виде скошенной полуарки, т.е. они должны описываться эмпирической формулой Гаврильяка–Негами

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \Delta\epsilon [1 + (i\omega\tau_0)^{1-\lambda}]^{-\beta}, \quad (3)$$

где  $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ . Здесь  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  представляют статическую и высокочастотную диэлектрические проницаемости, а  $\lambda$ ,  $\beta$  и  $\tau_0$  характеризуют соответственно ширину спектра времен релаксации, его асимметрию и наивероятнейшее время релаксации. Полученные значения этих параметров приведены в таблице. На рис. 3 (кривые 1, 2)

показаны температурные зависимости  $\Delta\epsilon$  для образцов 1 и 2. Видно, что во всем выбранном интервале температур в закаленном образце величина  $\Delta\epsilon$  выше, чем в образце 2, полученном изотермической кристаллизацией. Для интерпретации этого эффекта можно воспользоваться выражением для  $\Delta\epsilon$  в виде [7]

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi N \mu_{\text{эфф}}^2 \xi}{3kT}, \quad (4)$$

где  $N$  – число повторяющихся единиц;  $\mu_{\text{эфф}}$  – эффективный дипольный момент, приходящийся на одно мономерное звено;  $\xi$  – фактор локального поля;  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

В соответствии с ним снижение  $\Delta\epsilon$  реально можно связать с изменением как числа диполей  $N$ , так и величины  $\mu_{\text{эфф}}$ . Для образца 2 можно ожидать (из общих соображений) более высокой степени кристалличности. Это означает снижение доли неупорядоченной фазы, что должно приводить к снижению  $N$ , а, в соответствии с выражением (4), и  $\Delta\epsilon$ . Далее, в образцах 1 и 2 может различаться и изомерный состав аморфной фазы, что должно сказаться и на величине  $\mu_{\text{эфф}}$  кинетического сегмента. О том, что такое изменение при переходе от образца 1 к образцу 2 действительно имеет место, можно видеть из рис. 4. Здесь представлены ИК-спектры обоих образцов в области фазо-чувствительных полос поглощения – 409 и 430 см<sup>-1</sup>. В соответствии с анализом, проведенным в работе [1], первая отвечает за конформации  $TGTG^-$ , а вторая – за  $T_3GT_3G^-$ . Как видно из рис. 4, в образце 1 полоса поглощения 430 см<sup>-1</sup> выявлена более заметно, чем в образце 2. Согласно представленным спектрам, значение  $c(\gamma)$ , посчитанное по формуле (2), составляет в образце 2 величину 0.21, а в образце 1 – 0.3.

Таким образом, режим кристаллизации для образца 2 скорее всего сопровождается достройкой в кристалл  $\alpha$ -фазы (с конформацией  $TGTG^-$  [1]) некоторой части цепей неупорядоченной фазы, находившихся в конформации  $T_3GT_3G^-$ . В результате должен снижаться  $\mu_{\text{эфф}}$ , так как поперечная составляющая дипольного момента, по крайней мере для конформеров  $T_3GT_3G^-$ , выше, чем та-ковая для  $TGTG^-$ . Сравнение данных таблицы по параметру  $\lambda$  в уравнении (4) показывает, что при переходе от образца 1 к образцу 2 параметр снижается

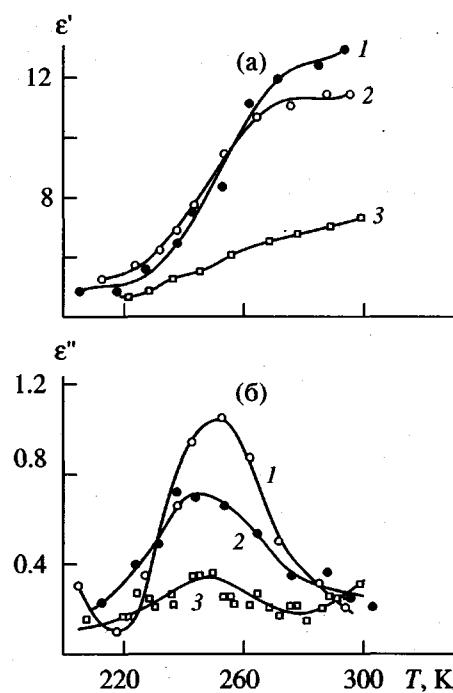


Рис. 1. Температурные зависимости действительной  $\epsilon'$  (а) и мнимой  $\epsilon''$  (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости для образцов 1, 2 и 3. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

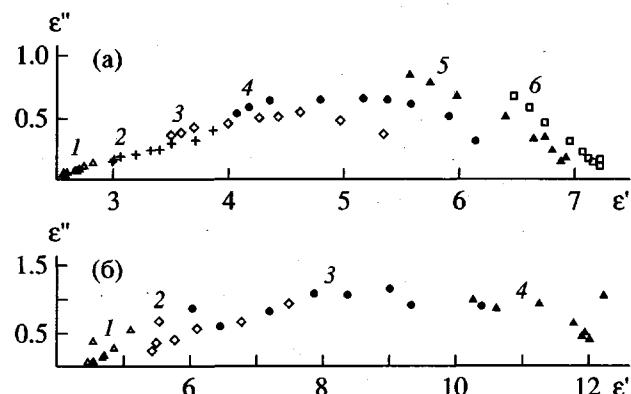


Рис. 2. Диаграммы Коула–Коула для образцов 4 (а) и 1 (б). а:  $T = 220$  (1), 232 (2), 244 (3), 252 (4), 266 (5) и 272 К (6); б:  $T = 199$  (1), 238 (2), 253 (3) и 272 К (4).

почти на порядок, что соответствует отмеченному на рис. 1 уширению релаксационной области в образце с более высокой степенью кристалличности. Подобное поведение часто наблюдается в кристаллизующихся полимерах [8].

Более непонятным в этом смысле можно отметить “аномальное” смещение в образце с большей степенью кристалличности максимума  $\epsilon''$  к

Значение дисперсионных параметров распределения Гаврильяка–Негами для образцов 1, 2, 4 и 5 ( $T = 252$  К)

Образец	$\epsilon_0$	$\lambda$	$\beta$	$\tau_0 \times 10^4$ , с
1	11.2	0.25	0.2	8.4
2	9.87	0.03	0.19	1.0
4	9.2	0.34	0.33	8.4
5	6.37	0.18	0.27	8.4

более низким температурам, так как обычно отмечается обратное [8]. Количественно такая аномалия проявляется в изменении в рассматриваемых образцах, например,  $\tau_0$  при 252 К. Как видно из таблицы, при переходе от образца 1 к образцу 2  $\tau_0$  уменьшается более чем в 8 раз. Наиболее реально эту "аномалию" можно связать с понижением плотности упаковки цепей для образца 2 в аморфной фазе. Известно, что  $\tau_0 \sim (1/f)$ , где  $f$  – величина избыточного свободного объема. Механизм высокотемпературной изотермической кристаллизации предполагает обычно процесс утолщения ламелей. Вследствие интенсивного микроброуновского движения в соседних неупорядоченных областях часть цепей из них (в конформации  $T_3GT_3G$ ) может входить в кристалл, оставляя после себя избыточный свободный объем.

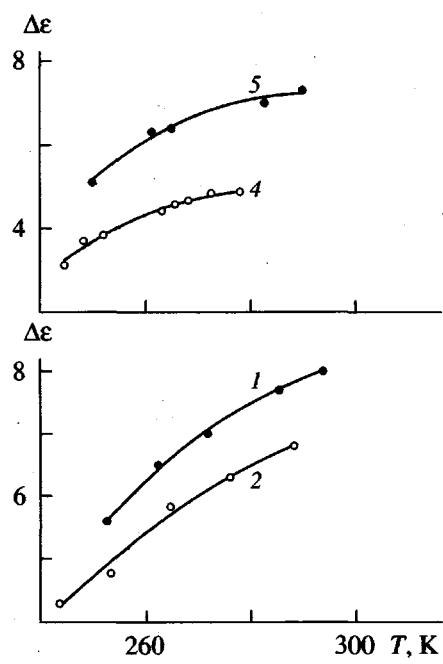


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрического инкремента  $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$  для образцов 1, 2, 4 и 5. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Высказанная гипотеза о появлении избыточного свободного объема в образце 2 подтверждается целым рядом данных. Картина рассеяния в параллельных поляризаторах ( $V_v$  – индикатор), которая чувствительна не только к флуктуациям ориентации, но и к флуктуациям плотности в образце 2, характеризуется добавочным изотропным рассеянием [9]. Это косвенно указывает на присутствие в объеме избыточного свободного объема.

Другой аргумент, подтверждающий данный вывод, основан на результатах измерения скорости ультразвука  $v_s$ : для образца 2 она составляет всего 800 м/с [6]. При высокой степени кристалличности это может объясняться только присутствием в объеме нарушений сплошности. Механизм деформации при вытяжке образцов 1 и 2 также сильно различается. По виду  $H_v$  – индикаторы в последнем образце после вытяжки можно судить о присутствии эллипсообразных микротрещин, расположенных длинной осью вдоль направления ориентации [6]. Причиной такой морфологии может быть как раз понижение плотности упаковки цепей аморфной фазы.

Другая задача исследования состояла в изучении различий молекулярной подвижности в изотропных образцах, получаемых кристаллизацией из расплава и осаждением из раствора. Как было

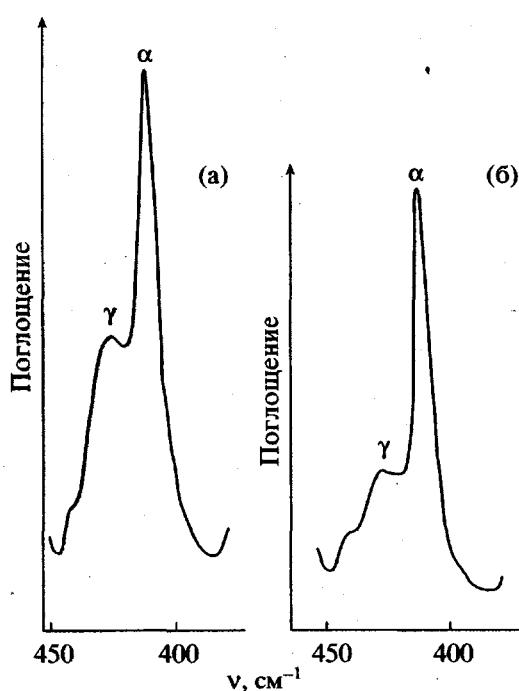


Рис. 4. ИК-спектры образцов 1 (а) и 2 (б) в области  $380-450$   $\text{cm}^{-1}$ .

отмечено, в качестве растворителя в последнем методе использовали ацетон, который имеет не очень высокое сродство к ПВДФ. Данные ИК-спектроскопии для этой пленки (рис. 5) показывают, что кристаллизация протекает главным образом в  $\alpha$ -фазе, поскольку четко выявлены наиболее характерные для нее полосы [1]. Здесь наряду с цепями в конформации  $TGTG^-$  наблюдается небольшое число последовательностей в конформации плоского зигзага (полосы 840 и 510  $\text{cm}^{-1}$ ) и в конформации  $T_3GT_3T^-$  (полоса 430  $\text{cm}^{-1}$ ). Цепи в этих конформациях скорее всего присутствуют в аморфной фазе, так как в длинноволновой области спектра имеется только полоса "кристалличности" 100  $\cdot \text{см}^{-1}$ , которая характерна для  $\alpha$ -модификации [1]. Как видно из рис. 1, релаксационное поведение этого образца в области стеклования кардинально отличается от двух описанных выше. Для образца 3 микроброуновская подвижность в аморфной фазе оказывается очень слабо выявленной, о чем можно судить по слабой дисперсии  $\epsilon'$  и малой величине максимума  $\epsilon''$ . Диаграммы Коула–Коула для данной пленки получить не удалось, но величину  $\Delta\epsilon$  можно в первом приближении оценить по площади под кривой  $\epsilon''(T)$ . Как видно, для образца 3 величина  $\Delta\epsilon$  оказывается заметно ниже, чем для образцов 1 и 2.

Причина этого, на наш взгляд, кроется в особенностях морфологии пленки 3. Как показывают данные малоуглового рассеяния поляризационного света, в таком случае кристаллы  $\alpha$ -фазы сферолитов не образуют.  $H_v$ -дифрактограмма вместо четырехлопастковой индикатрисы дает практически азимутально-независимое рассеяние. Отсутствие минимума рассеяния в направлении падающего луча свидетельствует о том, что для кристаллитов  $\alpha$ -фазы отсутствует корреляция их взаимного расположения. Не исключено, что здесь формируются кристаллы с вытянутыми цепями (КВЦ), в то время как в сферолитах содержащих образцах 2 и 1 – кристаллы со сложенными цепями. Некоторым доказательством присутствия КВЦ в образце 3 является значение его "акустического" модуля  $E_s$ . Согласно работе [6], в данной пленке получено наиболее высокое значение  $E_s \sim 5 \text{ ГПа}$ . Для образцов 1 и 2 со складчатыми кристаллами (где складка должна рассматриваться как некий протяженный дефект) величина этого модуля заметно ниже.

Причина столь необычной морфологии образца 3 может быть связана с невысоким сродством ацетона к полимеру. Из-за повышенной скорости зародышеобразования кристаллы не успевают вырасти до больших размеров. Большое количество маленьких ламеллярных кристаллов может приводить к особенностям микроструктуры и межла-

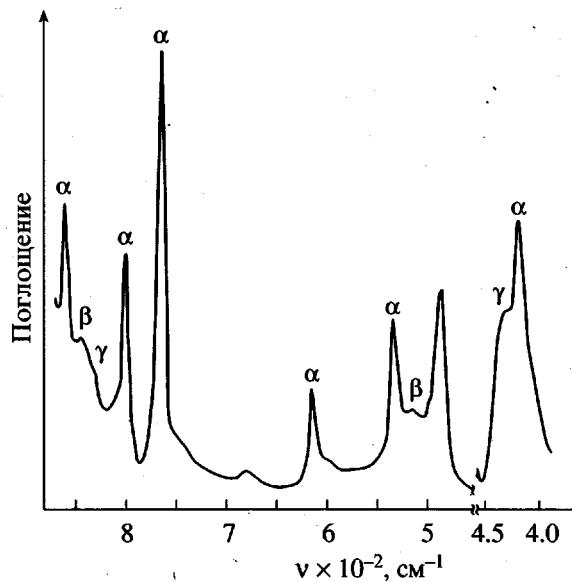


Рис. 5. ИК-спектр образца 3 ПВДФ, полученного кристаллизацией из раствора в ацетоне.

мелярных областей. Цепи, находящиеся в этих областях, с большой вероятностью оказываются в поле механических напряжений. Известно, что последние приводят к конформационным изменениям по типу  $TGTG^- \rightarrow T_3GT_3G^-$  и  $TGTG^- \rightarrow (TT)_n$  [1]. Подтверждение этому можно найти в данных ИК-спектроскопии. На рис. 5 видно присутствие полосы 510  $\text{cm}^{-1}$ , характерной для конформации плоского зигзага. Формальное использование соотношения (1) показывает, что значение  $F(\beta)$  в этом образце составляет 0.15. Доля изомеров  $T_3GT_3G^-$  в ее смеси с  $TGTG^-$ , рассчитанная по соотношению (2), достигает здесь наиболее высокого значения – 0.4. Таким образом, в неупорядоченных областях образца 3 может присутствовать повышенное число проходных напряженных цепей с конформацией  $T_3GT_3G^-$  и плоского зигзага. Последние должны иметь низкую конформационную энтропию и, как следствие, рассматриваемая релаксационная область будет слабо выражена, что и отмечено в эксперименте.

Другая задача, которая ставилась в данной работе, – проследить, сказывается ли текстурирование пленок на молекулярной подвижности в неупорядоченных областях. С этой целью сравнивали параметры релаксации в образцах 4 и 5, второй из образцов получали дополнительной ориентацией экструдированной пленки. Как видно из рис. 6, она заметно усиливает рассматриваемый процесс релаксации. Из диаграмм, построенных на комплексной плоскости (рис. 2б), рассчитали параметры релаксации, которые для 252 К представлены в

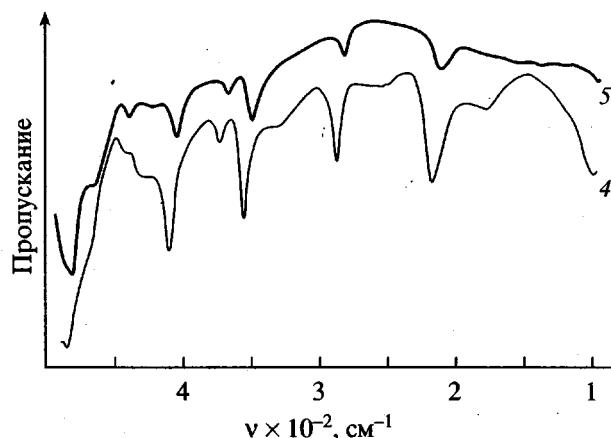


Рис. 6. ИК-спектры образцов 4 и 5, полученных экструзией и дополнительной ориентацией соответственно.

таблице. Видно, что дополнительная ориентация приводит к расширению спектра времен релаксации, так как значения  $\lambda$  для образца 5 почти в 2 раза ниже, в то время как значения  $\tau_0$  сопоставляемых образцов одинаково. Из рис. 3 следует, что эта тенденция сохраняется во всем температурном диапазоне, доступном для наблюдения. Анализ этого обстоятельства удобно провести с помощью соотношения (4). Известно, что если температура вытяжки не высока, то такой процесс сопровождается полиморфным превращением по типу  $\alpha \rightarrow \beta$  [1]. Анализ соотношений интенсивности полос поглощения  $510$  и  $530\text{ cm}^{-1}$  показывает, что указанный процесс имеет место и в нашем случае. Если в образце 4 величина  $F(\beta) = 0.32$ , то для образца 5 значение  $F(\beta) = 0.5$  [10]. Соотношение оптических плотностей  $D$  полос  $442$  и  $410\text{ cm}^{-1}$  в обеих пленках подтверждает такой вывод. Первая из них отвечает за конформацию плоского зигзага для цепей в кристаллах  $\beta$ -фазы [1], а вторая – за конформацию  $TGTG^-$ . Если в образце 4 ( $D_{442}/D_{410} = 0.12$ , то в образце 5 оно составляет 0.37.

Как видно из рис. 3, несмотря на то, что отмеченные изменения касаются кристаллической фазы, это заметно оказывается и на характеристиках динамики цепей в неупорядоченной фазе. Известно, что при ориентации пленок ПВДФ возможно повышение валовой степени кристалличности [1]. Снижение доли аморфной фазы равнозначно уменьшению значения  $N$  в формуле (4), что должно бы привести к снижению  $\Delta\varepsilon$  в противоположность факту, отмеченному в эксперименте. Таким образом, наблюдаемый рост  $\Delta\varepsilon$  при ориентации пленки ПВДФ следует связывать только с повышением  $\mu_{\text{эф}}$ , что может произойти за счет изменения изомерного состава цепей в не-

упорядоченных областях. Подтверждение этому можно видеть в данных ИК-спектров (рис. 6). Характерно соотношение интенсивности полос  $490$  и  $470\text{ cm}^{-1}$ , которые ответственны за *гош*- и *транс*-изомеры в аморфной фазе [1]. Если в экструдированной пленке полоса  $470\text{ cm}^{-1}$  проявляется только в виде низкочастотной асимметрии интенсивной полосы  $490\text{ cm}^{-1}$ , то после ориентации первая полоса становится более заметно выраженной, а интенсивность второй несколько снижается. Таким образом, при ориентации в аморфной фазе протекают изомерные переходы по типу  $GG \rightarrow TT$ . Если при ориентации цепи аморфной фазы имеют тенденцию располагаться в плоскости пленки, то для диэлектрической проницаемости в направлении ее нормали важна поперечная составляющая дипольного момента. Известно, что для конформации  $TGTG^-$  данная величина оказывается ниже, чем для плоского зигзага и этим объясняется отмеченный рост  $\Delta\varepsilon$  в образце 5. Резюмируя сказанное, можно заключить, что отмеченное повышение диэлектрического инкремента для аморфной фазы при дополнительной ориентации пленки ПВДФ следует связывать с изомерными перегруппировками, когда свернутые конформации ( $GG$ ) переходят в плоскую ( $TT$ ) форму.

Остановимся еще на одном моменте, касающемся общей проблемы микроструктуры аморфных областей. Как видно из рис. 3, повышение температуры приводит к росту  $\varepsilon_0$ , так как  $\varepsilon_\infty \approx \text{const}$ . Такое поведение не характерно для всех полимеров [8], поэтому требует дополнительного анализа. Можно воспользоваться общим термодинамическим соотношением для энтропии диэлектрика в электрическом поле с напряженностью  $E$  [7]

$$S = S_0 + \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T} \frac{E^2}{8\pi}, \quad (5)$$

где  $S_0$  – энтропия диэлектрика в отсутствие поля.

В нашем случае  $\varepsilon_0$  повышается с температурой, следовательно повышается энтропия диэлектрика в поле. Это может происходить только, если до наложения поля существовала определенная корреляция в расположении кинетических единиц, в данном случае, аморфной фазы. Следует подчеркнуть, что речь должна идти о дальнодействующих взаимодействиях, так как близкодействующие силы характеризуются снижением  $\varepsilon_0$  с температурой [7]. Таким образом, в аморфной фазе ПВДФ следует ожидать не беспорядочного расположение цепей, а существование областей с коррелированным расположением кинетических единиц. Можно думать, что такие области должны

наблюдаться в гибкоцепных полимерах (с низкой  $T_g$ ) без боковых заместителей, так как сходная зависимость  $\epsilon_0$  от температуры была обнаружена ранее и для кристаллизующихся поливиниленоксидов [11], температура стеклования которых еще ниже, чем в ПВДФ. Последний полимер сильно полярный, поэтому если сегменты образуют область с отличным от нуля дипольным моментом, то такая область может быть уподоблена сегнетоэлектрическому домену. Отличие его от обычного домена в кристалле заключается в меньшем кристаллографическом совершенстве. Это могут быть области, например, с нематическим порядком, который характерен для целого ряда жидкких кристаллов. Тем не менее такие квазидомены должны испытывать (как и в классических сегнетоэлектрических кристаллах) переход сегнетоэлектрик–параметрик. О существовании такого перехода можно судить, например, по диэлектрической аномалии (прохождению через максимум  $\epsilon'$ ) в данной области. Проведение измерений в ПВДФ в более широком частотном диапазоне показало, что действительно существует максимум  $\Delta\epsilon$  [12].

Возможность формирования в аморфной фазе ПВДФ областей с коррелированным расположением цепей и отличным от нуля дипольным моментом была также отмечена и для сополимеров ВДФ с гексафторметиленом [13].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
2. Kepler R.G., Anderson R.A. // Adv. Phys. 1992. V. 41. № 1. Р. 1.
3. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. (в печати).
4. The Application of Ferroelectric Polymers. / Ed. by Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M. Glasgow; London: Blackie, 1987.
5. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 383.
6. Кочервинский В.В., Глухов А.А., Соколов В.Г., Мадорская Л.Я., Локшин Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2590.
7. Флерих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
8. Ishida Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1969. V. 7. № 11. Р. 1835.
9. Кочервинский В.В., Данилюк Т.Е., Мадорская Л.Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 619.
10. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2106.
11. Кочервинский В.В., Роцупкин В.П., Голубкова Т.Е., Талыков В.А., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 10. С. 2341.
12. Nakagawa K., Ishida Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. № 8. Р. 1503.
13. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1636.

## Effect of Crystallinity on the Dielectric Behavior of Poly(vinylidene fluoride) in the Region of Glass Transition

N. D. Gavrilova\*, V. V. Kochervinskii\*\*, I. A. Malyshkina\*, A. M. Lotonov\*, and N. I. Kuznetsova\*

\* Department of Physics, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

\*\* Troitsk Institute for Innovation and Thermonuclear Research,  
Troitsk, Moscow oblast, 142092 Russia

**Abstract**—The relaxation of PVDF films with various thermomechanical prehistory was studied in the region of glass transition by the dielectric method. The relaxation time of the microscopic Brownian motion in the amorphous phase decreases abnormally with increasing degree of the polymer crystallinity. This effect is connected to discontinuities in the packing density within disordered regions caused by the formation of thicker lamellae. The resulting increase in the free volume leads to the decrease in relaxation time. For the textured films, the increment of dielectric absorption increases markedly upon the sample orientation. The results of spectroscopic measurements showed this to be due to an orientation-induced conformational transition of the type  $(GG) \rightarrow (TT)_n$ , with the latter isomers having higher transverse component of dipole moment. The thermodynamic analysis based on the temperature dependence of the static permittivity suggests the possible formation of regions with a correlated arrangement of the polar segments—quasidomains. The interactions are assumed to have a long-range nature, while the character of chain packing in the quasidomains is suggested to be of the nematic type.