

УДК 541.64:599/199

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ИЗОТРОПНЫХ ПЛЕНКАХ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

© 2000 г. В. В. Кочервинский

Государственный научный центр Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований<sup>99</sup>  
142092 Троицк Московской обл.

Поступила в редакцию 07.12.1999 г.

Принята в печать 29.03. 2000 г.

В области низких температур в сегнетоэлектрических сополимерах винилиденфторид–тетрафторэтилен состава 94 : 6 обнаружены два процесса релаксации, параметры которых чувствительны к степени кристалличности. Низкотемпературный  $\beta$ -процесс связывается с релаксацией на конформационных дефектах сегнетоэлектрической фазы. Активационные параметры этого процесса оказываются чувствительными к морфологии образцов. Переход от кристаллов со сложенными цепями к кристаллам с вытянутыми цепями сопровождается существенным повышением как энталпии, так и энтропии активации  $\beta$ -процесса. Более высокотемпературный  $\alpha_a$ -переход обусловлен микроброуновским движением неупорядоченной фазы вблизи стеклования. Совокупный анализ данных показывает, что аморфная фаза реализуется преимущественно в виде межфазного слоя по границам с кристаллами, где сохраняется определенный тип дальнего порядка. Особенность исследованных объектов по сравнению с другими кристаллизующимися полимерами сводится к тому, что мезоморфное состояние межфазного слоя характеризуется решеткой, где спонтанная поляризация равна нулю. Это означает, что параэлектрическая фаза (существующая вместе с сегнетоэлектрической фазой ниже точки Кюри) локализуется по границам с полярной  $\beta$ -модификацией. Такое обстоятельство позволяет объяснить ряд закономерностей в параметрах сегнетоэлектрических явлений. В частности, показано, что активационные параметры  $\alpha_a$ - $\beta$ -процесса могут существенно склоняться на таких характеристиках, как остаточная и спонтанная поляризации. Обнаружено, что характеристики динамики цепей в неупорядоченной фазе могут лимитировать и процессы пластического течения, протекающие при одноосной вытяжке исследуемых сополимеров.

ПВДФ и его сополимеры являются удобными объектами для исследования механизмов релаксации в кристаллизующихся полимерах. Наиболее интересно проследить за динамическими характеристиками неупорядоченной фазы, исследование которой классическими структурными методами затруднено.

Исследование подвижности цепей в области стеклования на примере названных объектов является актуальным и в плане изучения механизма формирования сегнетоэлектричества в данном классе полимеров [1–3]. Действительно, как показывает анализ [2], характеристики процесса переключения поляризации и особенности перехода Кюри в этих полимерах оказываются весьма

чувствительными к микроструктуре неупорядоченных областей. Объектами исследования выбраны сополимеры ВДФ с тетрафторэтиленом (ТФЭ) состава 94 : 6, которые кристаллизуются преимущественно в полярной  $\beta$ -модификации [1]. Низкотемпературная релаксация в этом классе соединений подробно исследована на примере гомополимера [4–6], но слабо изучена для сополимеров ВДФ–ТФЭ с низкой долей последнего сомономера.

Характерное свойство сополимеров отмеченного состава – это присутствие в них при комнатной температуре (т.е. далеко до точки Кюри [2]) наряду с сегнетоэлектрической фазой еще и параэлектрической фазы [7–11]. Последняя имеет

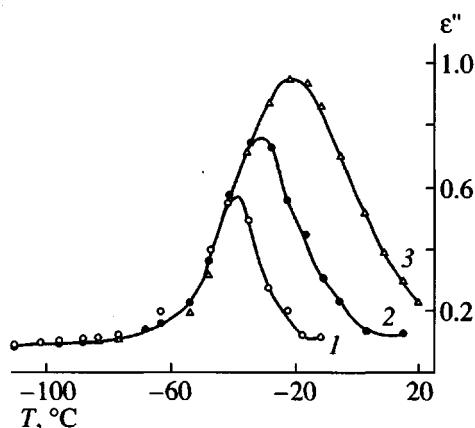


Рис. 1. Изохронные зависимости фактора диэлектрических потерь для изотропного образца сополимера ВДФ–ТФЭ состава 94 : 6.  $\nu = 60$  Гц (1), 1 (2) и 10 кГц (3).

существенно менее плотную упаковку [1, 2] и потому паразелектрическая фаза может вносить вклад в низкотемпературную релаксацию вблизи стеклования. Действительно, согласно, например, данным ЯМР, характер динамики в паразелектрической фазе и в аморфных областях оказывается близким [2].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изотропные пленки сополимера ВДФ–ТФЭ получали из продукта, где доля неправильных присоединений составляла 4.5 мол. % [10]. Пленки готовили двумя способами. По первому способу (образец I) использовали неизотермическую кристаллизацию из расплава с переносом образца в воду при комнатной температуре. По второму способу готовили раствор в одном случае в ДМФА (метод III), а в другом случае – в его сме-

си с этилацетатом (метод II). Параметры съемок дифракции света и рентгеновских лучей приведены ранее [7, 10]. Диэлектрические свойства измеряли с помощью установки TR-9701 в диапазоне частот 30 Гц–100 кГц в изотермическом режиме. Точность поддержания температуры 0.5°.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изохронные зависимости фактора потерь  $\epsilon''$  для образца, полученного методом I. Как видно, в области стеклования в явном виде присутствует один процесс, для которого температурно-частотный фактор сдвига для низкотемпературной и высокотемпературной ветвей кривых потерь оказывается разным.

Обе отмеченные особенности имеют место для всех трех исследованных образцов и потому свойственны полимерам данного класса. Совпадение низкотемпературных ветвей кривых (рис. 1) не характерно для одиночных релаксационных процессов даже когда они характеризуются распределением как по временам релаксации, так и по энергиям активации [12]. Отсутствие в явном виде в области ниже  $T_g$  процесса, связанного с локальной подвижностью ( $\beta$ -релаксация), можно объяснить тем, что вблизи  $T_g$  могут реализоваться два процесса релаксации с близкими параметрами. Рисунок 2, где представлены изохронные зависимости  $\epsilon''$  на частоте 1 кГц для образцов I и II, подтверждает гипотезу о двух компонентах релаксационного процесса, которые после разделения показаны штриховыми линиями. Форма частотных зависимостей  $\epsilon''$  для образца I (рис. 3) при температурах, не существенно выше  $T_g$ , также свидетельствует о наличии процессов, со сравнимыми значениями  $\epsilon''$  в максимуме. Сходное пове-

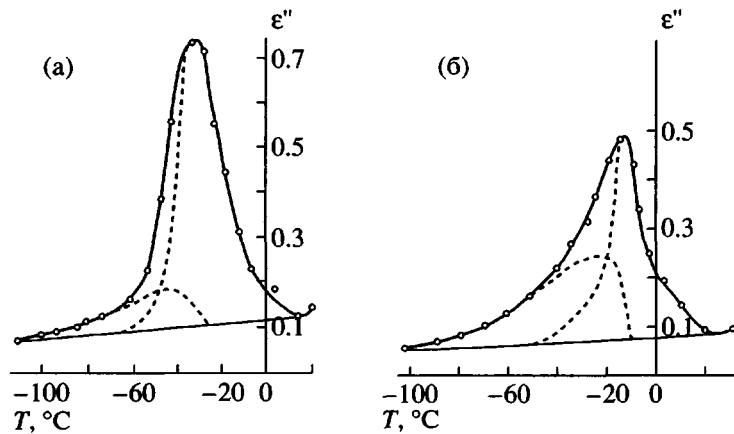


Рис. 2. Изохронные зависимости фактора диэлектрических потерь для изотропных образцов I (а) и II (б).  $\nu = 1$  кГц.

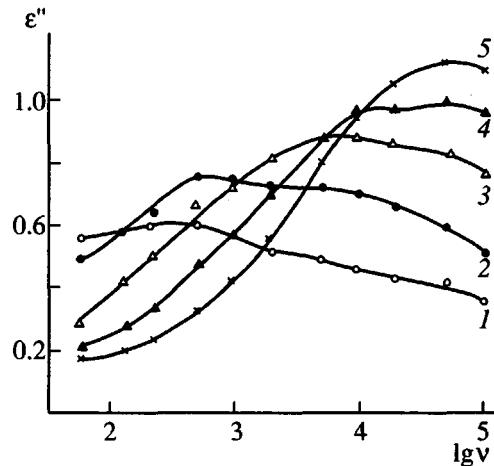


Рис. 3. Частотные зависимости  $\epsilon''$  для изотропной пленки образца III.  $T = -42$  (1),  $-35$  (2),  $-29$  (3),  $-23$  (4) и  $-18^\circ\text{C}$  (5).

дение обнаружено и для сополимера винилиденфторид–трифторметилен состава 65 : 35 [13].

Релаксационные карты в области стеклования для исследованных образцов (рис. 4) указывают на присутствие двух мод движения с заметной разницей их энергии активации. В следствие этого в некоторой температурной области оба типа подвижности характеризуются одинаковым временем релаксации (частотой переориентации), а частотная зависимость  $\epsilon''$  свидетельствует о присутствии единственного процесса релаксации (кривая 5 на рис. 3).

Из рис. 2 видно, что максимумы  $\epsilon''$  для обоих образцов меняются противоположным образом: при переходе от образца I к образцу II низкотемпературный (высокочастотный) процесс повышается по интенсивности, в то время как высокотемпературный (низкочастотный) процесс, наоборот, сни-

жается. В табл. 1 приведены некоторые характеристики исследованных образцов. В частности, из сравнения образцов I и II можно видеть, что плотность и акустический модуль (скорость звука) в последнем выше. Так как плотность и модуль упругости кристалла выше, интенсивность низкотемпературной  $\beta$ -релаксации (рис. 2) должна быть пропорциональна доле упорядоченной фазы. Соответственно интенсивность низкочастотного (высокотемпературного)  $\alpha_a$ -процесса будет пропорциональна доле неупорядоченной фазы. К подобному выводу пришли и авторы работы [13] на сополимере ВДФ–трифторметилен. Учитывая область температур проявления  $\alpha_a$ -релаксации, ее надо связывать с микроброуновским движением участков цепей неупорядоченной фазы ПВДФ в области стеклования. Известно, что этот тип движения характеризуется определенной степенью кооперативности [14–16], а частота переориентации (время релаксации) кинетического сегмента описывается уравнениями типа Вильямса–Ланде–Ланда–Ферри или Фогеля–Фульчера–Таммана в виде

$$\nu_m = \nu_0 \exp\left(-\frac{A}{T - T_0}\right), \quad (1)$$

где  $\nu_m$  – частота максимума потерь,  $\nu_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $T$  – температура,  $T_0$  и  $A$  – константы для данного полимера.

Как видно из рис. 4, в нашем случае исследуемая область релаксации описывается уравнением Аррениуса, причем это следует из анализа как изохронных (рис. 4а), так и частотных (рис. 4б) зависимостей  $\epsilon''$ . Может быть несколько причин для объяснения указанного противоречия. Первая из них связана с тем, что недостаточно широкий интервал выбранных частот электрического поля ограничивает область исследуемых темпе-

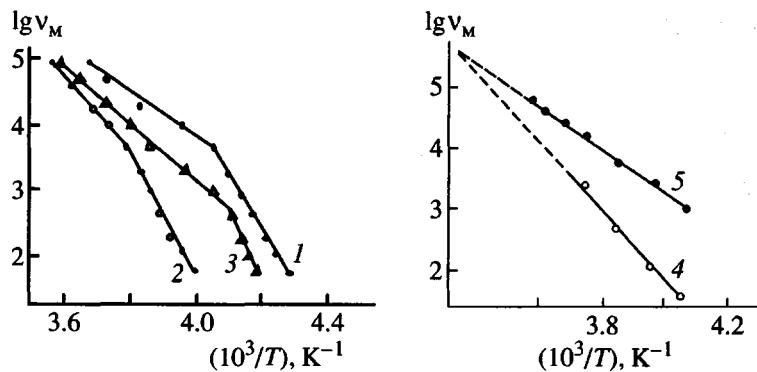


Рис. 4. Релаксационные карты для изотропных образцов I (1), II (2) и III (3–5), полученные из изохронных (1–3) и частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь для образца III (4, 5). 4 –  $\alpha_a$ -процесс, 5 –  $\beta$ -процесс.

Таблица 1. Характеристики образцов, полученных различными методами [7, 10, 11]

Метод получения	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$v_s$ , м/с	$E_s$ , ГПа	$L_{110}$ , нм	$D/d$ , см <sup>-1</sup>			$c(\gamma)$	$\tau_{500}$ , см <sup>-1</sup>	$R_{\text{сф}}$ , мкм
					410	430	442			
I	1.793	1180	2.49	7.4	49	67	88	58	8	1.4
II	1.805	1410	3.60	4.9	37	97	111	73	2	—
III	1.805	—	—	—	41	112	129	73	19	2.6

Примечание.  $\rho$  – плотность,  $v_s$  – скорость звука,  $E_s$  – акустический модуль,  $L_{110}$  – размер кристаллита в направлении нормали к плоскости 110,  $D$  – оптическая плотность,  $d$  – толщина образца,  $\tau_{500}$  – удельная мутность на длине волнны 500 нм,  $R_{\text{сф}}$  – радиус сферолита.

Таблица 2. Параметры активационных процессов в изотропных образцах I, II и III

Образец, №	$\alpha_a$ -релаксация				$\beta$ -релаксация				$\Delta S$ , э. ед.
	$T_g$ , °C	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta S$ , э. ед.	$T_\beta$ , °C	$\Delta E$	$\Delta H$		
		кДж/моль	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль		
I	-50	172	169	535	-76	63	61	86	
II	-34	184	181	523	-46	113	111	264	
III	-43	188	186	586	-63	79	77	146	

ратур. В данном случае аррениусовский ход  $\alpha_a$ -релаксации будет, если размер кооперативно перестраиваемой области будет невелик [14]. Его размер (степень кооперативности) можно описывать параметром [16]

$$m = \frac{d \lg v_i}{d(T_g/T)}, \quad (2)$$

причем  $m = \Delta E_a / T_g \ln 10$ , где энергия активации  $\Delta E_a$   $\alpha_a$ -процесса берется в температурных единицах. Для наших объектов  $m \sim 40$ . Это означает малую кривизну обсуждаемых зависимостей, так как  $m = 16$  соответствует уравнению Аррениуса [16]. Кроме того, исследуемые полимеры относятся к классу кристаллизующихся, и потому здесь надо учитывать влияние жестких стенок кристаллов для изменения с температурой процессов перестройки в соседствующих с ними неупорядоченных областях. Все эти обстоятельства могут быть причиной того, что в наших сополимерах  $\alpha_a$ -релаксация может описываться уравнением Аррениуса.

Используя последнее, для наших полимеров были оценены активационные параметры подвижности обоих релаксационных процессов. Следуя мето-

дологии [17], указанные параметры включали как энталпию  $\Delta H$ , так и энтропию  $\Delta S$  активации, которые рассчитывали из общепринятого соотношения

$$v_i = \left( \frac{kT}{2\pi\hbar} \right) \exp\left( -\frac{\Delta H}{RT} \right) \exp\left( \frac{\Delta S}{R} \right) \quad (3)$$

Значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  находили из уравнения [17]

$$\Delta E = -\frac{R d \ln v_i}{d(1/T)} = \Delta H + RT \quad (4)$$

$$\Delta E = RT' [1 + \ln(kT'/2\pi\hbar)] + T' \Delta S, \quad (5)$$

где  $T'$  – некоторая условная температура замораживания движения того или иного типа, соответствующая частоте переориентации 1 Гц. В табл. 2 наряду с активационными параметрами приведены и упомянутые температуры. Видно, что температура стеклования  $T_g$  в исследованных полимерах меняется в достаточно широких пределах. На рис. 4а сопоставлены средние частоты переориентации сегментов для низкотемпературных частей представленных зависимостей. Наиболее высокие частоты переориентации характерны для закаленного образца I. В нем, как отмеча-

лось, степень кристалличности самая низкая, поэтому ее повышение (образцы II или III) приводит к снижению средних частот переориентации кинетических единиц. Для образцов II и III обнаружено "несоответствие" с отмеченной закономерностью. Действительно, они имеют одинаковые степени кристалличности (плотности). В первом приближении оно означает равенство их степеней кристалличности.

Тем не менее вблизи стеклования средние частоты переориентации сегментов в них различаются на несколько порядков (рис. 4а). Это однозначно указывает на то, что степень кристалличности применительно к данным полимерам не является определяющим параметром для средних времен релаксации сегментальной подвижности вблизи стеклования. Такой вывод подтверждается результатами целого ряда других работ [4, 13, 18]. Можно добавить, что высокие степени кристалличности ПВДФ могут привести даже к обратному смещению релаксационного  $\alpha_a$ -процесса к более низким температурам [19], когда при большом размере сферолита возникают предпосылки для нарушений сплошности аморфной фазы вблизи ламелей.

По данным малоуглового рассеяния поляризованного света, индикаторы рассеяния  $H_v$ - и  $V_v$ -типа [11, 14] для образцов II показывают, что в отличие от образцов I и III здесь не образуется вторичных структур сферолитного типа (их размеры показаны в табл. 1), но возникает морфология другого типа. Как следствие, удельная мутность на длине волны 500 нм ( $\tau_{500}$ ) в образцах II оказывается в несколько раз ниже. Сопоставление структурных параметров для образцов II и III показывает, что причина отмеченных различий кроется в природе растворителя, используемого при кристаллизации. Известно, что в гелях ПВДФ на основе ряда растворителей отмечено появление комплексов со связями физической природы, регулирование которых позволяет менять вид формирующейся надмолекулярной структуры от сферолитоподобной до фибрилярной [20]. Похожая ситуация может иметь место для образцов II и III. Известно, что этилацетат является плохим растворителем (в отличие от ДМФА) для ПВДФ. Поэтому в случае смеси растворителей ДМФА–этилацетат (образец II) кристаллизация будет характеризоваться повышением концентрации центров зародышеобразования. Это означает, что в образце II будут формироваться кристаллы малых размеров. Из табл. 1 видно, что размер кристалла в нем (оцененный по ширине рефлекса 110, 200 [7, 10]) действительно заметно ниже, нежели, например, в образце I.

Итак, в образце II морфология характеризуется присутствием повышенного числа небольших кристаллов  $\beta$ -фазы, где складывание цепей может быть энергетически невыгодным. Более высокие в них скорости звука  $v$ , подтверждают такую гипотезу, поскольку поверхности складывания, играя роль протяженного дефекта, должны эффективно рассеивать фононы. Другими словами, в образце II может реализовываться морфология преимущественно кристаллов с вытянутыми цепями (КВЦ). Короткие аморфные прослойки между ними снижают конформационную энтропию в цепях неупорядоченной фазы и, как следствие, стеклование в соответствии с экспериментом (рис. 4а, табл. 2) должно смещаться к более высоким температурам. Можно подчеркнуть, что именно тип морфологии определяет динамику сегментальной подвижности. Действительно, в образце III, где вырастают в основном кристаллы со сложенными цепями (КСЦ) (об этом свидетельствует образование сферолитов), при той же степени кристалличности стеклование заметно смещается к более низким температурам.

Другой особенностью  $\alpha_a$ -перехода в исследованных полимерах является повышение фактора потерь с ростом частоты или температуры на изохронных (рис. 1) или частотных (рис. 3) зависимостях фактора потерь. Для разделения двух перекрывающихся процессов воспользовались диаграммами на комплексной плоскости  $\epsilon'' - \epsilon'$ . Было показано, что экспериментальные точки вблизи стеклования хорошо аппроксимируются двумя симметричными полудугами. Из отмеченных зависимостей были оценены значения статической  $\epsilon_0$  и высокочастотной  $\epsilon_\infty$  диэлектрической проницаемости обоих процессов. Температурные зависимости интенсивности поглощения ( $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ ) образцов I и II представлены на рис. 5. Видно, что во всей области температур для обоих образцов наблюдается рост  $\Delta\epsilon$  с температурой. Ранее подобное было отмечено и для образцов как гомополимера [19], так и сополимера ВДФ–трифтотилен состава 65 : 35 [13]. Как видно из рис. 5, линейные зависимости  $\Delta\epsilon$  имеют две характерные точки изгиба, одна из которых находится на область стеклования, а другая наблюдается при некоторой температуре, когда аморфная фаза характеризуется присутствием кооперативной динамики.

Общее выражение для интенсивности поглощения имеет вид

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi\xi N\mu_{\text{eff}}^2}{3kT}, \quad (6)$$

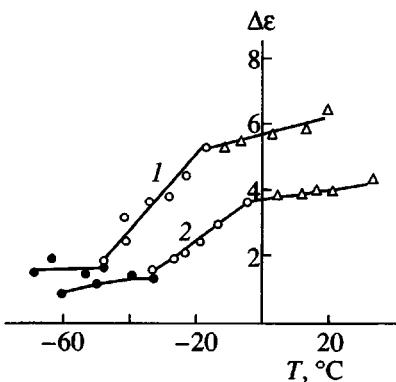


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности поглощения для изотропных образцов I (1) и II (2). Светлые точки –  $\alpha_a$ -процесс; темные точки –  $\beta$ -процесс; треугольники –  $\alpha_a$ - $\beta$ -процесс.

где  $\mu_{\text{эф}}$  – эффективный дипольный момент на мономерное звено,  $N$  – действующая концентрация диполей, а  $\xi$  – параметр, характеризующий отношение локального поля к приложенному извне. В соответствии с уравнением (6), если пренебречь фактором локального поля, повышение  $\Delta\epsilon$  может быть следствием роста  $\mu_{\text{эф}}$  или  $N$ .

Согласно работе [4], если определенным образом смоделировать размер и изомерный состав (и тем самым посчитать  $\mu_{\text{эф}}$  кинетической единицы), то можно получить достаточно хорошее соответствие расчетного и экспериментального температурного хода  $\Delta\epsilon$  в области  $\alpha_a$ -релаксации. Однако такой подход требует экспериментального подтверждения методами ИК- и КР-спектроскопии, чувствительных к конформационному состоянию цепи ПВДФ [1].

Другая возможность для объяснения “аномального” поведения  $\Delta\epsilon$  в области стеклования связана с тем, что  $N$  в формуле (6) может быть функцией температуры. Другими словами, это означает, что при каждой температуре часть кинетических единиц аморфной фазы оказывается иммобилизованной вследствие тех или иных причин. Таким образом, можно говорить о действующей концентрации диполей, которая в соответствии с принципом Больцмана должна повышаться с температурой. Причин для отмеченной иммобилизации в нашем случае может быть несколько. Одна из них присуща только полимерам данного класса, которые являются сегнетоэлектриками [2]. Если ПВДФ и его сополимеры кристаллизуются в полярной фазе [1, 2], то это означает, что сегменты аморфной фазы, находящиеся вблизи границ с кристаллами, оказываются в локальном поле  $E_1$ , создаваемом спонтанной поляризацией.

Пренебрегать этим фактором нельзя, так как для кристаллов ПВДФ в  $\beta$ -фазе теоретические оценки [21] приводят к значению  $E_1 \sim 9$  ГВ/м.

Экспериментально измеренные значения  $E_1$  для ультратонких пленок ПВДФ [2] дают, правда, более низкие значения 170 МВ/м [22], но и эти поля сопоставимы с теми, при которых происходит переключение поляризации [2]. С учетом высокого дипольного момента мономерного звена для цепи ПВДФ в конформации плоского зигзага (2.1 Д) его потенциальная энергия в отмеченном локальном поле может достигать значений 49 кДж/моль [21]. Когда цепи неупорядоченной фазы начинают совершать кооперативные движения с большой амплитудой ( $T > T_g$ ), появляется возможность формирования вблизи кристалла областей неупорядоченной фазы, где возможна корреляция по ориентации диполей даже за пределами первой координационной сферы. Такая корреляция равносильна иммобилизации части диполей, что и может привести к отмеченным выше эффектам. Если названная причина является единственной для такой иммобилизации, то кристаллизация ПВДФ в неполярной  $\alpha$ -фазе [1] должна бы исключить названные выше “аномалии” в температурном поведении  $\Delta\epsilon_a$ . Анализ данных по диэлектрической релаксации в ПВДФ с кристаллами  $\alpha$ -фазы [4, 19] показывает, что рост  $\Delta\epsilon_a$  (по крайней мере до температуры  $\sim 20^\circ\text{C}$  [7]) остается. Такой же эффект ранее наблюдался и для кристаллизующихся полимеров другого класса – поликарбонатов [23], где не обнаружено сегнетоэлектричества.

В связи с этим должен существовать еще один механизм иммобилизации кинетических единиц неупорядоченной фазы, общий для всех кристаллизующихся полимеров. Обычно исходят из двух теоретических работ [24, 25], где доказывается, что по стericеским причинам переход от сердцевины ламеллярного кристалла (core) к изотропной аморфной фазе требует наличия некоторого межфазного слоя. Экспериментальные доказательства данной гипотезы могут быть получены и методом диэлектрической спектроскопии [26].

Применительно к рассматриваемым нами полимерам определенные указания на существование межфазного слоя на границах с кристаллами получены при исследовании диэлектрических свойств совместных смесей ПВДФ–ПММА [1]. В работе [27] с привлечением данных малоуглового рентгеновского рассеяния было более строго обосновано существование отмеченного межфазного слоя, в виде которого существует практически вся аморфная фаза. Определенные указания на это можно получить и из работы [8].

На рис. 6 показаны кривые рентгеновской дифракции исследованного в настоящей работе сополимера при варьировании температуры. До точки плавления (рис. 6а, кривая 1) отмечено существование рефлекса 200, 110 сегнетоэлектрической  $\beta$ -фазы [1, 2] и рефлекса-гало в области  $2\theta \approx 18^\circ$ . Несмотря на то, что в данном сополимере примерно половину объема должна занимать неупорядоченная фаза, в явном виде соответствующего ей аморфного гало не наблюдается. Поэтому можно считать, что за неупорядоченную фазу ответствен рефлекс с  $2\theta \approx 18^\circ$ . Его малая ширина указывает на то, что аморфная фаза должна находиться в некотором мезоморфном состоянии. Из рис. 6б видно, что мезоморфное состояние контролируется присутствием основного кристалла  $\beta$ -фазы. После его плавления (рис. 6а, кривая 2) отмечается резкий скачок межплоскостного расстояния, т.е. наблюдается структурный переход, так как ниже и выше этой точки температурный коэффициент для отмеченного межплоскостного расстояния заметно различается. Все перечисленное указывает на то, что плавление основного сегнетоэлектрического кристалла (соге) оказывается и на структуре упомянутых мезоморфных областей. Это может происходить, если последние сформированы по границам с сегнетоэлектрическими кристаллами.

С учетом такого вывода можно подойти к анализу термодинамического подхода для температурных зависимостей  $\Delta\epsilon$   $\alpha_a$ -процесса. Если неупорядоченную фазу выше  $T_g$  рассматривать как изотропную жидкость, то рост  $\Delta\epsilon$  с температурой для нее весьма необычен. Общее выражение энтропии диэлектрика  $S$  в поле с напряженностью  $E$ дается в виде

$$S = S_0 + \frac{E^2}{8\pi} \frac{\partial\epsilon_0}{\partial T}, \quad (7)$$

где  $S_0$  – энтропия диэлектрика в отсутствие поля. Если считать, что  $\epsilon_\infty$  не меняется с температурой, то для нашего случая рост  $\Delta\epsilon$  с температурой равносителен повышению  $\epsilon_0$ . В соответствии с формулой (7) это отвечает повышению  $S$ . По определению энтропии отмеченное указывает на возможность в отсутствие поля коррелированного расположения диполей. Корреляция предусматривает формирование именно дальнего порядка, так как учет короткодействующих сил сопровождается снижением  $\epsilon_0$ . Такой дальний порядок может наблюдаться именно в межфазном слое, о котором речь шла выше.

Отмеченная особенность аморфной фазы помогает понять некоторые необычные сегнетоэлек-

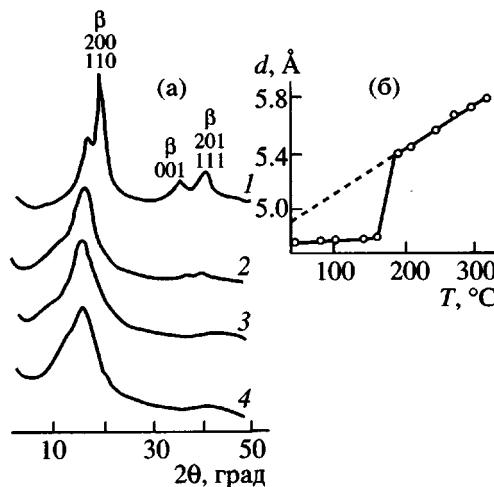


Рис. 6. Влияние температуры на кривые рентгеновской дифракции (а) и характерные межплоскостные расстояния, соответствующие рефлексу-гало (б) в изотропных образцах сополимера ВДФ-ТФЭ состава 94 : 6 [8].  $T = 160$  (1), 184 (2), 260 (3), 315°C (4).

трические характеристики [2], которые определяются свойствами кристаллов полярной  $\beta$ -фазы. Действительно, упомянутый рефлекс-гало характерен для параполарической фазы [1, 2]. В связи с этим можно считать, что параполарическое состояние реализуется в виде кристаллов мезоморфной фазы, которые локализуются по границам с сегнетоэлектрическими кристаллами. Отмеченное означает, что цепи в межфазном слое упакованы в кристаллы так, что их спонтанная поляризация равна нулю. При таком предположении легко понять влияние структурных и динамических характеристик мезоморфного граничного слоя на характеристики, например, процесса переключения спонтанной поляризации [2].

Из ранее полученных рентгеновских данных [10] можно в первом приближении оценить средний размер межфазного слоя (мезоморфного кристалла параполарической фазы). Для этого можно воспользоваться соотношением Дебая–Шерера применительно к ширине рефлекса-гало. Для всех исследованных полимеров он оказался в пределах 2–3 нм, что хорошо согласуется с результатами рентгеновского исследования смесей ПВДФ–ПММА [27]. Представляет интерес сравнить также толщину межфазного слоя для образцов I и II. Анализ данных [10] показывает, что в последнем толщина слоя оказывается меньше на 40%. Если вся аморфная фаза локализуется в межфазном слое, это означает, что длина цепи сегмента (если он связывает два соседних кристалла) в образце II оказывается ниже. Учитывая, что конформаци-

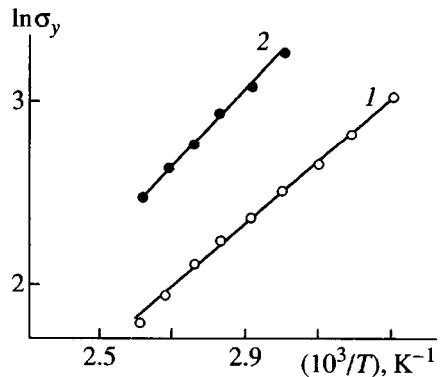


Рис. 7. Температурные зависимости напряжения пластического течения образцов I (1) и II (2) в аррениусовских координатах [30].

онная энтропия должна снижаться [23], времена релаксации  $\alpha_a$ -процесса должны быть в нем выше, чем в образце I. Такой вывод качественно согласуется с наблюдаемым в эксперименте смещением максимумов потерь в образце II к более высоким температурам (рис. 2, 4). Можно видеть, что интенсивность  $\alpha_a$ -процесса в образце I выше, чем в образце II. Из табл. 1 следует, что в образце I выше и концентрация изомеров типа  $TGTG^-$  (характерная полоса  $410\text{ см}^{-1}$  [1]). Если считать, что  $\alpha_a$ -переход связан с релаксацией цепей в мезоморфных кристаллах межфазного слоя, которые представляют собой паразелектрическую фазу, то из этого следует, что последняя должна содержать повышенное число изомеров  $TGTG^-$ . Такой вывод хорошо согласуется с результатами как ИК-спектроскопии [2], так и с последними структурными исследованиями сополимера ВДФ-трифтотриэтилен методом дифракции нейtronов [28].

Молекулярный механизм релаксации в паразелектрической фазе ( $\alpha_a$ -переход) должен предусматривать зависимость от температуры. Вблизи стеклования кинетическая единица характеризуется определенной кооперативностью, так как акты переориентации соответствуют повышенные значения как энталпии, так и энтропии активации (табл. 2). При высоких температурах движения становятся более локализованными. Об этом можно судить по изменению угла наклона линейных зависимостей на рис. 4. В таких условиях релаксация может протекать по солитонному механизму, который применительно к сополимеру ВДФ-трифтотриэтилен состава 65 : 35 обосновывается в работе [29]. Важную роль для зарождения и распространения солитонных волн в этом механизме могут играть конформационные дефекты. Для сегнетоэлектрических кристаллов с конформацией плоского зигзага [1, 2] ими могут быть участки цепей с кон-

формацией  $T_3GT_3G^-$ . Доля таких дефектов можно характеризовать отношением интенсивностей полос с частотами  $430$  и  $442\text{ см}^{-1}$ , которые чувствительны соответственно к конформациям  $T_3GT_3G^-$  и плоского зигзага в кристалле  $\beta$ -фазы [1]. Из табл. 1 следует, что в образце I упомянутое отношение составляет  $0.76$ , а в образце II –  $0.87$ . Это означает, что в последнем доля кинк-дефектов упомянутого вида выше, что качественно согласуется с более высокой интенсивностью  $\beta$ -релаксации (рис. 2). Из табл. 2 можно видеть, что образцы I и III в области  $\beta$ -релаксации существенно отличаются по активационным параметрам от образца II. Если в первых двух формируются преимущественно КСЦ, то получается следующий вывод: появление складчатых поверхностей в ламеллярных кристаллах облегчает появление в нем локальной подвижности.

Важной является проблема связи особенностей рассматриваемой подвижности с характеристиками процесса текстурирования при одноосной вытяжке. При исследовании последней ранее [30] была обнаружена заметная разница в параметрах деформационных кривых для образцов I и II. Для обоих образцов отмечали снижение с температурой напряжения в области пластического течения  $\sigma_y$ , однако для образца II при прочих равных условиях  $\sigma_y$  (при не очень высоких температурах вытяжки) всегда оказывается выше, чем в образце I. Подобное наблюдалось и в ПЭ с различной степенью кристалличности [31]. Для кристаллизующихся полимеров для анализа деформационного поведения используют представления, основанные на присутствии в кристалле винтовых дислокаций [31]. В этом случае

$$\sigma_y = \frac{k}{2\pi} \left[ \exp \left( \frac{2\pi\Delta G_c}{kb^2 L_c} + 1 \right) \right]^{-1}, \quad (8)$$

где  $\Delta G_c$  – энергия активации роста винтовой дислокации с вектором Бюргерса  $b$  в кристалле толщиной  $L_c$ , а  $k$  – некий параметр, являющийся функцией сдвигового модуля. Можно предположить, что  $\Delta G_c$  (в области комнатных температур и выше) ограничивается энергией активации  $\Delta E$   $\beta$ -процесса, протекающего в кристалле. Из табл. 2 видно, что в образце II  $\Delta E$  отмеченного процесса заметно выше, чем в образце I. С учетом того, что размер кристаллитов в последнем также выше (см. значение  $L_{110}$  в табл. 1), в соответствии с формулой (8) для образца I следует ожидать и более высоких значений  $\sigma_y$ . Это, как видно из рис. 7, противоречит эксперименту. Чтобы получить хотя бы качественное соответствие с опытными данными, следует предполагать, что в случае кристаллов

образца II вектор Бюргерса  $b$  и параметр  $k$  должны быть существенно выше, чем для образца I. Оно может быть следствием принципиально разной морфологии: для образца I – КСЦ, а для образца II – КВЦ.

Полезно также проанализировать в образцах I и II ход температурной зависимости  $\sigma_y$ . Снижение  $\sigma_y$  с ростом температуры одноосной вытяжки  $T_d$  наблюдается как для кристаллизующихся [31], так и для аморфных [32] полимеров. Такой факт заставляет считать, что состояние неупорядоченной фазы в кристаллизующихся полимерах может быть ответственным за вид зависимости  $\sigma_y(T)$ . Как видно из рис. 7, для образцов I и II они имеют линейный вид. В таком случае процесс пластической деформации можно характеризовать величиной энергии активации. Для образцов I и II она составляет соответственно 14 и 16.6 кДж/моль. Из сравнения с данными табл. 2 видна качественная корреляция между полученными величинами энергии активации и такими же параметрами для  $\alpha_a$ - $\beta$ -перехода в рассматриваемых образцах. Отмеченное означает, что характер молекулярной динамики может в определенной степени контролировать процессы пластической деформации в кристаллизующихся полимерах. Скорее всего это явление общего порядка, так как похожая корреляция была отмечена и для ПВХ [33].

Исследуемые объекты относятся к сегнетоэлектрическим полимерам [2, 3], для которых в отличие от линейных диэлектриков для них характерно появление петли гистерезиса при наложении поля высокой напряженности. Такие кривые для образцов I и II приведены на рис. 8. На них интересно сравнить наиболее характерные точки: коэрцитивное поле  $E_c$ , остаточную  $P_r$  и спонтанную (максимальную)  $P_s$  поляризации. Приведенные кривые получены в условиях одинаковой амплитуды подаваемого электрического поля (0.5 МВ/см), которая влияет на обсуждаемые характеристики [1, 2]. Из рис. 8 видно, что  $E_c$  в образце I существенно выше, чем в образце II. Так как в первом степень кристалличности ниже (табл. 1), полученный результат совпадает с ранее сделанным выводом [2] о том, что снижение доли упорядоченной фазы в полимерах данного класса всегда приводит к росту  $E_c$ . Ранее также отмечено, что характер динамики в неупорядоченных областях может сказываться на сегнетоэлектрических характеристиках образца [2]. Из табл. 2 и рис. 4 видно, что при температуре съемки гистерезисных кривых (20°C) активационный барьер для  $\alpha_a$ - $\beta$ -процесса в образце I оказывается почти в 2 раза ниже, чем в образце II. С другой стороны, из рис. 8 видно, что зна-

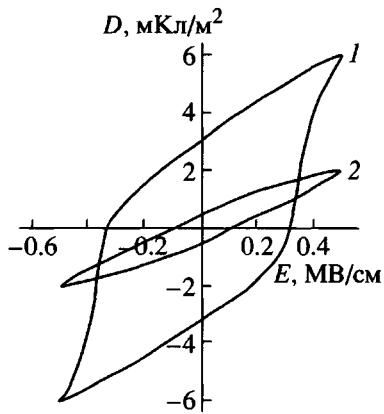


Рис. 8. Кривые электрического гистерезиса в изотропных образцах I (1) и II (2) сополимера ВДФ-ТФЭ состава 94 : 6.

чения  $P_r$  и  $P_s$  в образце I, наоборот, оказываются выше соответственно в 3 и 6 раз, чем в образце II.

Данное обстоятельство важно в свете флюктуационного механизма зарождения доменов [2]. Согласно ему, новые зародыши появляются по границам старых доменов [34]. В нашем случае это должны быть межфазные области с мезоморфным типом порядка. Характер динамики в них может быть лимитирующим для актов появления обсуждаемых флюктуаций. Более низкий активационный барьер для движения в межфазном слое (образец I) создает более высокую вероятность появления зародышей доменов нового направления, поэтому более высокие значения  $P_r$  и  $P_s$  в данном образце представляются физически обоснованными.

Так как межфазный слой представляет собой нечто иное как паразелектрическую фазу, на основании полученных результатов можно уточнить механизм появления макроскопической спонтанной поляризации. Известно, что электрическое поле смещает точку Кюри к более высоким температурам [2]. В нашем случае при температуре поляризации отмечается сосуществование сегнетоэлектрической и паразелектрической фаз, поэтому последняя в условиях наложения электрического поля дополнительно оказывается в неравновесном состоянии. При наличии в данной фазе подвижности с низким активационным барьером появляется предпосылка для локальных переходов паразелектрик–сегнетоэлектрик. Такой переход может осуществляться в форме распространения солитонных волн, которые по модели, развитой в работе [29], должны зарождаться по границам с сегнетоэлектрическими кристаллами. В нашем случае здесь локализуется паразелектрическая фаза, механизм релаксации в которой по некоторым данным

[29] для сополимера ВДФ–трифтотрэтилен хорошо описывается солитонным механизмом. Отмеченный переход может затрагивать конформационное состояние отдельных макромолекул (или их фрагментов) и сопровождаться необратимыми изменениями в образце степени кристалличности, которое в названных полимерах отмечается экспериментально [1]. С другой стороны, переход из неполярной ячейки в полярную при отмеченных локальных переходах должен повышать в случае образца I макроскопические значения  $P_r$  и  $P_s$ , что и отмечается на опыте в нашем случае.

Выражаю признательность В.Ф. Ромадину и С.Н. Гнеушеву за помощь в подготовке образцов и проведении измерений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 68. № 10. С. 936.
2. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 71. № 10. С. 904.
3. Kepler R.G., Andersen R.A. // Adv. Phys. 1992. V. 41. № 1. P. 1.
4. Nakagawa K., Ishida Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. P. 1503.
5. Miyamoto Y. // Polymer. 1984. V. 25. № 1. P. 69.
6. Nabata Y. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. 1990. V. 29. № 12. P. 2782.
7. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Ромадин В.Ф., Соколов В.Г., Локшин Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1916.
8. Кочервинский В.В., Кузьмин Н.Н. // Неорганич. матер. 1995. Т. 31. № 6. С. 859.
9. Кочервинский В.В., Кузьмин Н.Н., Задорин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1822.
10. 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. 1998. Т. 30. № 9. С. 1696.
11. Кочервинский В.В., Задорин А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 2. С. 358.
12. Steeman P.A.M., van Turnhout J. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 5421.
13. Zhang X., Furukawa T. // Acta Polymerica Sinica. 1995. V. 4. № 2. P. 161.
14. Matsuoka S., Quan X. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 2770.
15. Ngay K.L., Roland C.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2688.
16. Bohmer R., Ngay K.L., Angell C.A., Plazek D.J. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 5. P. 4201.
17. Starkweather H.W. // Macromolecules. 1981. V. 14. P. 1277.
18. Mijovic J., Sy Jo-Wing // Polym. News. 1997. V. 22. № 6. P. 219.
19. Гаврилова Н.Д., Кочервинский В.В., Малышкина И.А., Латонов А.М., Кузнецова Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 9. С. 1473.
20. Mal S., Nandi A.K. // Langmuir. 1998. V. 14. № 9. P. 2238.
21. Carbeck J.D., Lacks D.J., Rutledge G.C. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 23. P. 10347.
22. Палто С.П., Кочервинский В.В., Андреев Г.Н., Блинов Л.М. // Тех докл. XX Междунар. конф. "Релаксационные явления в твердых телах". Воронеж, 1999. С. 342.
23. Кочервинский В.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1971.
24. Flory P.J., Yoon D.J., Dill K. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 862.
25. Yoon D.J., Flory P.J. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 868.
26. Jonas A., Legras R. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 4. P. 813.
27. Hahn B.R., Herrmann-Schonherr O., Wendorff J.H. // Polymer. 1987. V. 28. № 2. P. 201.
28. Bellet-Amalric E., Legrand J.F. // Eur. Phys. J. B. 1997. V. 3. P. 225.
29. Miyashita S. // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. № 5. P. 823.
30. 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.
31. Peacock A.J., Mandelkern L., Alamo R.G., Fatou J.G. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. № 9. P. 2255.
32. Gauthier C., David L., Ladouce L., Quinson R., Perez J. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 65. P. 2517.
33. Havriliak S., Shourtridge T.J. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 648.
34. Taylor P.L., Sluckin T.J., Dvey-Aharon H., Levanski A.J. // Bull. Am. Phys. Soc. 1979. V. 24. Н. 58. P. 415.

# Low-Temperature Relaxation in Isotropic Vinylidene Fluoride–Tetrafluoroethylene Copolymer Films Prepared by Various Methods

V. V. Kochervinskii

*Troitsk Institute for Innovation and Thermonuclear Research (TRINITI),  
Troitsk, Moscow Oblast, 142092 Russia*

**Abstract**—Ferroelectric vinylidene fluoride–tetrafluoroethylene (VDF–TFE) copolymers exhibit two low-temperature relaxation processes with parameters depending on the degree of crystallinity. The  $\beta$ -process is observed at a lower temperature and is related to relaxation involving conformational defects of a ferroelectric phase. The activation parameters of this process depend on the sample morphology. The passage from crystals with folded chains to those with extended chains is accompanied by a significant increase in the enthalpy and entropy for the  $\beta$ -process of relaxation. The  $\alpha_a$ -process taking place at a higher temperature is due to the microbrownian motion of a disordered phase in the vicinity of the glass transition. An analysis of the whole body of data shows that the amorphous phase occurs predominantly in the form of an interfacial layer at the crystal boundaries, where a certain long-range order is retained. A special feature of the VDF–TFE copolymers, distinguishing this system from the other crystallizable polymers, is that the mesomorphic state of the interfacial layer is characterized by a lattice with the zero spontaneous polarization. This fact implies that a paraelectric phase (coexisting with the ferroelectric phase below the Curie point) is localized at the boundaries of the polar  $\beta$ -modification. This circumstance explains some correlations between the parameters of ferroelectric phenomena in the system studied. In particular, it is demonstrated that the activation parameters of the  $\alpha_a$ - $\beta$ -process may significantly affect characteristics such as the residual and spontaneous polarizations. It was found that the characteristics of chain dynamics in the disordered phase may control the plastic flow processes involved in the uniaxial drawing of the VDF–TFE copolymers.