

УДК 541.64:537.3

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕКСТУРИРОВАНИЯ ПЛЕНОК СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИД-ТЕТРАФТОРЭТИЛЕН НА ИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2001 г. В. В. Кочервинский

Государственный научный центр "Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований"
142190 Троицк Московской обл.

Поступила в редакцию 10.10.2000 г.

Принята в печать 13.12.2000 г.

Изометрический отжиг сегнетоэлектрических пленок сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом, одноосно-вытянутых при низкой температуре, сопровождается заметным повышением как остаточной, так и спонтанной поляризации. Кроме того, это приводит к некоторому понижению коэрцитивного поля. Анализ оптических данных указывает на повышение при отжиге полной ориентации. Из спектроскопических данных следует, что отжиг приводит к росту степени кристалличности с одновременным повышением степени совершенства формирующихся при вытяжке кристаллов. Докристаллизация при отжиге протекает по механизму перехода в упорядоченное состояние части цепей аморфной фазы, находящихся в конформации плоского зигзага. Необходимым условием для отмеченных структурных изменений при отжиге служит высокая ориентация цепей аморфной фазы в исходных (до отжига) текстурированных пленках сополимера. Температура отжига, обеспечивающая формирование высокоориентированной совершенной структуры, имеет оптимум. При высоких температурах отжига отмечается снижение ориентационной упорядоченности. Это приписывается возможности перехода при таких температурах сегнетоэлектрических кристаллов в параэлектрические, которые обладают менее плотной упаковкой. Справедливость такого перехода обосновывается смещением точки Кюри к более низким температурам под действием приложенного механического напряжения.

ПВДФ является удобным модельным объектом в классе кристаллизующихся полимеров для установления закономерностей текстурирования. В ПВДФ резко выражены эффекты полиморфизма, что позволяет выделить как минимум четыре кристаллографические модификации [1]. Три из них (β -, γ - и α_p -) характеризуются отличной от нуля поляризацией элементарной ячейки. Исследования последних лет [2–4] показывают, что ПВДФ и его сополимеры обнаруживают сегнетоэлектричество, механизм которого до конца не ясен. В частности, непонятны детали тонкого влияния аморфной фазы на сегнетоэлектрические характеристики. Оно проявляется, например, в зависимости ряда параметров (остаточная поляризация, времена переключения и т.д.) от состояния молекуллярной динамики аморфной фазы [4]. Обнаруже-

ние в кристаллизующихся полимерах сильного пьезо- и пироэлектричества создает предпосылки для создания на их основе конкурентоспособных пьезо- и пиросенсоров [5]. Их параметры определяются одной из важнейших характеристик сегнетоэлектрического полимера – остаточной поляризацией P_r [3, 4]. В этой связи в практическом аспекте важны работы по физическому модифицированию рассматриваемых полимеров, обеспечивающих повышение P_r .

Ранее было показано, что текстурирование пленок изучаемых полимеров при прочих равных условиях всегда приводит к росту остаточной поляризации [6–9]. В настоящей работе акцент сделан на выявление условий текстурирования для формирования сегнетоэлектрических характеристик. Представляется, что это удобно сделать на примере сополимера винилиденфторид (ВДФ) – тетрафторэтилен (ТФЭ) состава 94 : 6. Действи-

E-mail: kochv@cityline.ru (Кочервинский Валентин Валентинович).

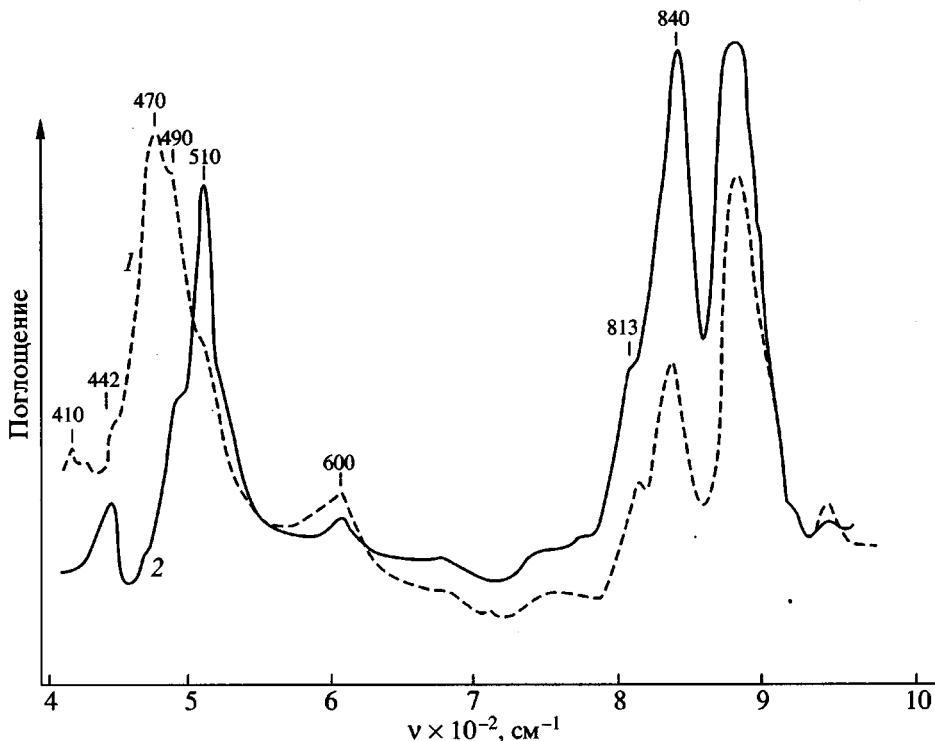


Рис. 1. ИК-спектры текстурированной пленки сополимера ВДФ-ТФЭ типа II, полученной одноосной вытяжкой при 74°C до $\lambda = 7$. Вектор поляризации параллелен (1) и перпендикулярен оси вытяжки (2).

тельно, как следует из данных [1], введение в цепь ПВДФ даже столь малых добавок сомономера ТФЭ, приводит к формированию сегнетоэлектрической β -фазы уже в изотропном состоянии. Для гомополимера ВДФ это – неполярная α -фаза и потому при текстурировании здесь возможны полиморфные превращения по типу $\alpha \longrightarrow \beta$ [1]. В случае отмеченного сополимера при вытяжке формирующаяся структура не осложняется полиморфными превращениями, что позволяет более четко интерпретировать результаты наблюдений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил сополимер ВДФ : ТФЭ состава 94 : 6 с содержанием дефектов по типу "голова к голове" 4.5 мол.%, согласно данным ЯМР ^{19}F [10]. Изотропные пленки готовили кристаллизацией из растворов. В одном случае растворителем служила смесь ДМФА и этил-акетата (образец I), а в другом – ацетон (образец II). Исходные изотропные пленки высушивали до постоянной массы. Текстурирование осуществляли путем одноосной вытяжки при различных температурах со скоростью 10 мм/мин с последующим охлаждением до комнатной температуры под нагрузкой. Некоторые из образцов отжигали

при повышенных температурах в изометрических условиях. Среднюю ориентацию оценивали по значениям ДЛП Δn , которое измеряли на поляризационном микроскопе с помощью компенсатора Берека.

ИК-спектры получали на спектрометре ИКС-29 с поляризаторами ИПП-12. Характерные для той или иной конформации полосы оценивали дихроичным отношением $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ и оптической плотностью $D = D_{\parallel} + 2D_{\perp}/3$, где D_{\parallel} и D_{\perp} – оптические плотности при параллельном и перпендикулярном расположении оси вытяжки по отношению к вектору поляризации. Скорость звука в текстурированных пленках измеряли импульсным методом на частоте 200 кГц. Для осуществления процесса поляризации на пленки вакуумным испарением наносили электроды из Al толщиной 0.1 мк. Электрический гистерезис измеряли с помощью установки на основе схемы Сойера-Тауэра при подаче на нее переменного напряжения частотой 50 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны ИК-спектры для одного из текстурированных образцов сополимера. Из рисунка следует, что цепи в кристалле имеют пре-

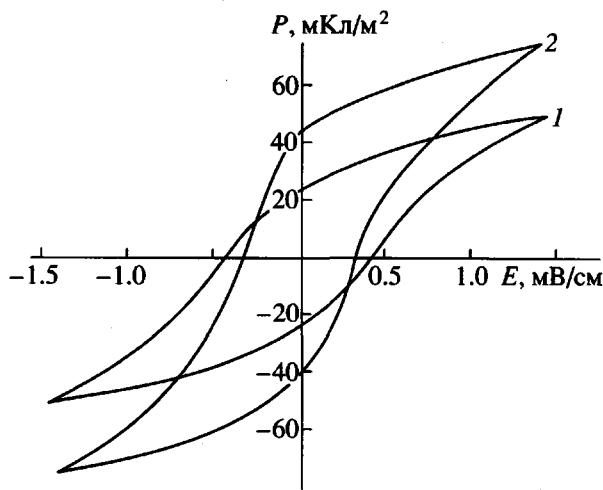


Рис. 2. Кривые электрического гистерезиса текстурированных пленок I, полученных одноосной вытяжкой при 66°C до $\lambda = 4$ (1) и последующем изометрическом отжиге при 125°C (2).

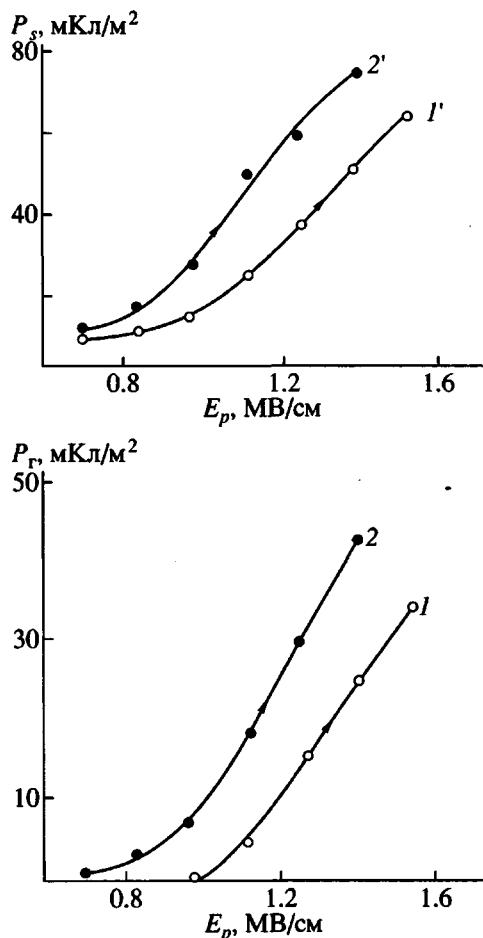


Рис. 3. Полевые зависимости остаточной (1, 2) и спонтанной (1', 2') поляризации в текстурированных пленках I сополимера ВДФ-ТФЭ после вытяжки при 66°C до $\lambda = 4$ (1, 1') и последующем изометрическом отжиге при 125°C (2, 2').

имущественно конформацию плоского зигзага, характерную для сегнетоэлектрической β -фазы [1]. Об этом свидетельствует присутствие таких полос как 1275, 840, 510, 470 и 442 cm^{-1} . Наличие отмеченной фазы приводит к появлению гистерезисных кривых в координатах $D-E$, которые изображены на рис. 2. Как видно, после изометрического отжига пленка характеризуется при данной амплитуде электрического поля более высокими значениями как остаточной P_r , так и спонтанной P_s поляризации. Поскольку обе отмеченные величины являются функциями поляризующего поля [6–9], на рис. 3 для обсуждаемых образцов приведены их полевые зависимости. Для всей области поляризующих полей образец после отжига имеет более высокие значения P_r и P_s .

Качественно та же картина наблюдается и для образцов типа II (рис. 4). Разница в гистерезисных кривых для образцов I и II сводилась к тому, что в

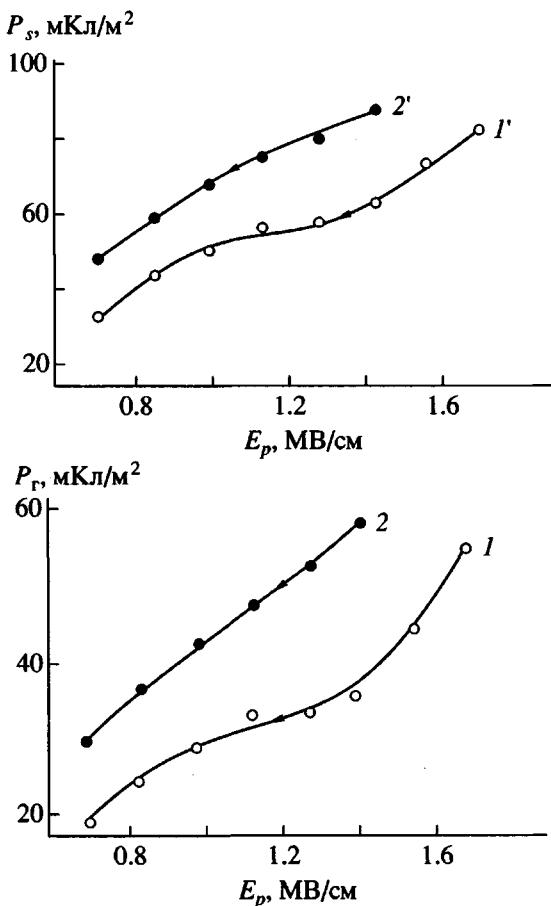


Рис. 4. Полевые зависимости остаточной (1, 2) и спонтанной (1', 2') поляризации в текстурированных пленках II сополимера ВДФ-ТФЭ после вытяжки при 74°C до $\lambda = 7$ (1, 1') и последующем изометрическом отжиге при 125°C (2, 2').

в первом случае P_r и P_s получены в режиме подъема напряженности поляризующего поля (в исходной не поляризованной пленке), а во втором – в режиме снижения поля после завершения поляризации. Независимо от способа измерения после отжига для образцов обоих типов наблюдали более высокие P_r и P_s . Для убедительности вывода на рис. 5 представлена еще одна серия кривых полевых зависимостей в текстурированных образцах I. Здесь сопоставлены полевые зависимости для образцов в одном случае вытянутых при температуре вытяжки $T_b = 125^\circ\text{C}$, а в другом – отожженных при такой же температуре после низкотемпературной вытяжки. Как видно, в последнем случае значения P_r и P_s оказываются заметно выше. Из общих соображений это означает, что односторонняя вытяжка при достаточно высокой температуре и отжиг при такой же температуре создают не эквивалентную микроструктуру полимера. В случае отжига она оказывается более благоприятной для создания высокой остаточной поляризации.

Ниже будут рассмотрены структурные изменения в отожженных образцах, приводящие к отмеченному росту P_r и P_s . Эта часть обсуждения позволяет уточнить механизм формирования сегнетоэлектричества как в ПВДФ [4], так и вообще в кристаллизующихся полимерах. Учитывая практическую значимость сенсоров из ПВДФ [5], результаты дальнейшего обсуждения могут быть использованы для оптимизации условий формирования пленок с высокими и стабильными пьезо- и пирокоэффициентами. Для начала интересно проследить за изменением после отжига полной (средней) ориентации в исследуемых пленках. Обычно под полной ориентацией понимают суммарный вклад от кристаллических и аморфных областей. Ее можно характеризовать величиной ДЛП Δn . Из табл. 1 видно, что Δn в образцах II исследуемого сополимера после отжига повышается на 25%.

Таблица 1. Изменение спектроскопических характеристик в пленках II сополимера ВДФ–ТФЭ при различных режимах текстурирования

Полоса, см^{-1}	$D/d, \text{см}^{-1}$	R	$D/d, \text{см}^{-1}$	R	$D/d, \text{см}^{-1}$	R	$D/d, \text{см}^{-1}$	R	$D/d, \text{см}^{-1}$	R
	$T_b = 74^\circ\text{C}, \lambda = 7, \Delta n = 0.0387, \epsilon' = 7.7$		$T_b = 74^\circ\text{C}, \lambda = 7, T_o = 122^\circ\text{C}, \Delta n = 0.0488, \epsilon' = 11.2$		$T_b = 74^\circ\text{C}, \lambda = 7, t = 4 \text{ ч}$		$T_b = 74^\circ\text{C}, \lambda = 7, t = 20 \text{ ч}$		$T_b = 74^\circ\text{C}, \lambda = 7, T_o = 140^\circ\text{C}$	
442	80	1.4	136	2.5	77	–	91	–	39	1.3
470	288	18	221	37	244	–	276	–	303	1.3
490	331	3.0	341	2.4	289	–	238	–	274	–
510	488	3.9	737	4.3	450	3.2	424	3.6	313	1.2
813	125	1.5	93	1.6	92	1.1	89	0.9	107	0.9

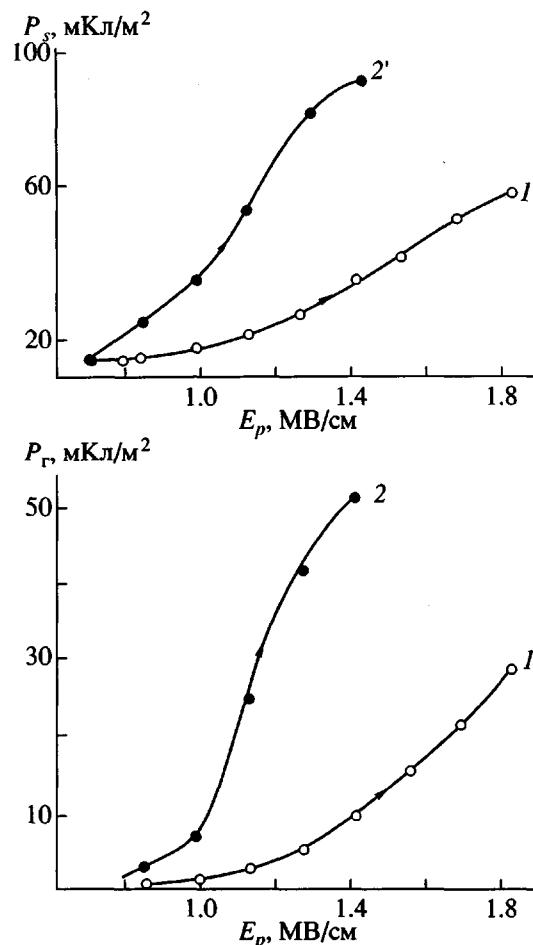


Рис. 5. Полевые зависимости остаточной (1, 2) и спонтанной (1', 2') поляризации в текстурированных пленках I сополимера ВДФ–ТФЭ после вытяжки при 125°C до $\lambda = 4$ (1, 1') и изометрически отожженной при такой же температуре (2, 2') после вытяжки до $\lambda = 4$ при 76°C .

Общее выражение Δn для двухфазной системы имеет вид [11]

$$\Delta n = \Delta n_c + \Delta n_a + \Delta n_f + \Delta n_d, \quad (1)$$

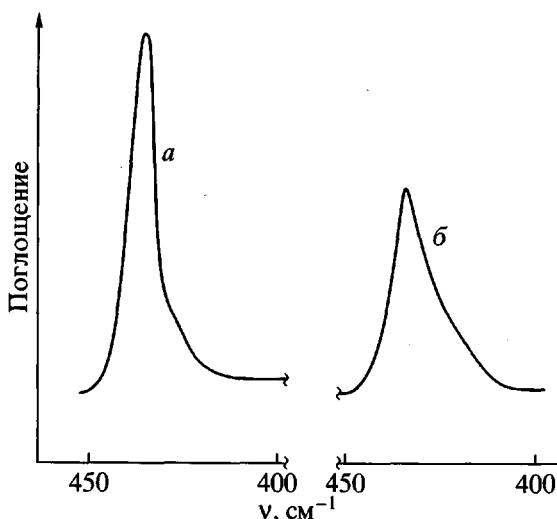


Рис. 6. Изменение характеристик полосы 442 см^{-1} для текстурированных пленок II сополимера ВДФ-ТФЭ после изометрического отжига при 125°C (a) и после вытяжки при 74°C до $\lambda = 7$ (б).

где Δn_c – ДЛП кристаллической фазы, Δn_a – ДЛП аморфной фазы, Δn_f – ДЛП формы, а Δn_d – деформационное ДЛП. Если пренебречь последними двумя членами в выражении (1), то средняя ориентация будет определяться как

$$\Delta n = \Delta n_c^0 f_c \Phi_c + \Delta n_a^0 f_a (1 - \Phi_c) \quad (2)$$

Здесь Δn_c^0 и Δn_a^0 – собственные значения ДЛП соответственно кристалла и аморфной области, Φ_c – объемная степень кристалличности, f_c и f_a – функции ориентации цепей в кристаллической и аморфной областях. В соответствии с формулой (2), наблюдаемый рост Δn при отжиге может быть связан с ростом как степени кристалличности, так и функций ориентации f_c и f_a .

На рис. 6 представлена полоса поглощения 442 см^{-1} в исходной текстурированной пленке и после ее изометрического отжига. Видно, что в последнем случае интенсивность заметно выше. Учитывая, что рассматриваемая полоса относится к числу полос “кристалличности” [1], отмеченный факт однозначно указывает на повышение при отжиге степени кристалличности. Значения нормированной оптической плотности для данной полосы в образцах до и после отжига также свидетельствуют в пользу такого вывода (табл. 1). Согласно результатам [4], рост степени кристалличности должен менять еще одну характеристику полимерных сегнетоэлектриков – коэрцитивное поле. Как видно из рис. 2, для отожженного об-

разца оно оказывается действительно ниже, что качественно согласуется с данными [4].

Из рис. 6 можно видеть некоторые тонкие детали структурных изменений при отжиге. Так до отжига полоса 442 см^{-1} имеет более асимметричный вид. Низкочастотная асимметрия может быть следствием вклада в рассматриваемую полосу двух других: 410 и 430 см^{-1} (рис. 1), которые связываются с конформациями $TG TG^-$ и $T_3 GT_3 G^-$ [1]. Изменение доли изомеров в последней конформации удобнее оценить по параметру другой полосы – 813 см^{-1} , также чувствительной к указанной конформации [1]. Из табл. 1 следует, что ее нормированная интенсивность при отжиге уменьшается. Это означает снижение и числа фрагментов цепи в конформации $T_3 GT_3 G^-$. Поскольку кристаллизация в исследуемых пленках протекает в β -фазе (с конформацией плоского зигзага), отмеченные выше конформации могут рассматриваться как конформационные дефекты сегнетоэлектрических кристаллов, например кинк-типа [1].

Таким образом, отжиг рассматриваемых пленок сопровождается не только повышением объемной доли кристаллитов, но и ростом их совершенства. Здесь надо рассматривать как снижение числа конформационных дефектов в объеме решетки, так и улучшение степени ориентации сегнетоэлектрических кристаллов. Об этом можно судить по существенному повышению дихроичного отношения R полосы 442 см^{-1} в пленке после отжига. Отмеченное явление имеет, скорее всего, общее значение, так как похожее поведение отмечено для пленки типа I.

Механизм процесса докристаллизации при отжиге можно обосновать, если проследить за характером изменения параметров полос 490 и 470 см^{-1} . Они, как следует из данных [1], являются полосами “аморфности”. Первая из них характеризует цепи в конформации TG , а вторая – в конформации плоского зигзага. Из табл. 1 и 2 видно, что если интенсивность первой меняется слабо и не характерно, то интенсивность полосы 470 см^{-1} в обеих пленках заметно снижается. Это означает, что повышение степени кристалличности при отжиге происходит путем увеличения размера уже присутствующих кристаллов, т.е. докристаллизация происходит по механизму вхождения в кристалл из соседней аморфной фазы части цепей в конформации плоского зигзага. Существенное повышение дихроичного отношения полосы 470 см^{-1} при отжиге (табл. 1 и 2) указывает, что при этом процессе затрагиваются сегменты аморфной фазы, расположенные под некоторым углом по отношению к оси вытяжки.

Таблица 2. Изменение спектроскопических характеристик в пленках I сополимера ВДФ–ТФЭ при различных режимах текстурирования

Поло- са, см ⁻¹	<i>D/d</i> , см ⁻¹	<i>R</i>										
<i>T_B</i> = 66°C, λ = 4, ε' = 9.6 <i>T_B</i> = 66°C, λ = 4, <i>T_o</i> = 122°C, ε' = 11.4 <i>T_B</i> = 80°C, λ = 4, <i>n/N</i> = 0.102 <i>T_B</i> = 100°C, λ = 4, <i>n/N</i> = 0.082 <i>T_B</i> = 124°C, λ = 4, <i>n/N</i> = 0.059 <i>T_B</i> = 140°C, λ = 4, <i>n/N</i> = 0.049												
442	64	—	95	—	—	—	—	—	83	—	—	—
470	261	15	183	42	—	—	—	—	164	—	—	—
490	280	2.0	270	1.7	—	—	—	—	270	1.5	—	—
510	470	3.2	545	3.9	—	—	—	—	444	2.8	—	—
600	—	3.0	—	2.4	—	2.9	—	3.1	—	2.6	—	1.4

Дальнейшие детали молекулярных перегруппировок при отжиге можно видеть из сравнения поведения диэлектрической проницаемости ε' (при частоте 1 кГц и комнатной температуре) в рассматриваемых пленках. Из табл. 1 и 2 следует, что после отжига ε' в обеих пленках повышается. Эта ситуация не имеет тривиального толкования и требует отдельного рассмотрения. Известно, что *T_c* ПВДФ составляет –40°C [1], поэтому при комнатной температуре цепи аморфной фазы участвуют в кооперативных движениях с большими амплитудами с частотами переориентации 10⁶–10⁷ Гц [12]. Вследствие этого ε' при отмеченных условиях должно снижаться с повышением степени кристалличности. Как видно из табл. 1 и 2 экспериментально наблюдается обратное. Причин для такого противоречия может быть несколько.

В данном случае

$$\epsilon' \approx \Delta\epsilon \approx N\mu_e^2, \quad (3)$$

где Δε – интенсивность релаксации, а *N* – концентрация диполей с эффективным дипольным моментом μ_e. Если рассматривать только изомеры с конформацией плоского зигзага, то, как следует из сказанного выше, их концентрация для аморфной фазы после отжига снижается. Однако оставшиеся сегменты имеют более высокую ориентацию по отношению к оси вытяжки (значения *R* для полосы 470 см⁻¹ в табл. 1 и 2). Измерения диэлектрической проницаемости проводили на текстурированных пленках и потому она должна характеризоваться анизотропией. В случае поверхностного напыления электродов измеряли, таким образом, компоненту ε₃₃'. Для конформации плоского зигзага дипольный момент мономерного

звена μ₀ перпендикулярен оси цепи. Ориентацию последней можно характеризовать некоторым средним углом θ. В этом случае μ_e² ≈ μ₀²⟨cos²θ⟩. Так как R₄₇₀ ≈ ⟨cos²θ⟩, то следует ожидать симметричного поведения μ_e² и R₄₇₀. Если дихроизм отмеченной полосы после отжига растет, то в соответствии с формулой (3) должно наблюдаться повышение ε', что и отмечено экспериментально.

Еще одна причина, которая может объяснить обсуждаемые “аномалии” поведения ε' при отжиге, должна учитывать возможность изменения плотности аморфной фазы. Известно, что изометрический отжиг в текстурированных полимерных пленках сопровождается ростом интенсивности мерионального малоуглового рефлекса. Это общее явление для кристаллизующихся полимеров, так как оно отмечено не только в ПВДФ [13], но и, например, в ПЭТФ [14] или ПА-6 [15]. Интенсивность отмеченного малоуглового рефлекса пропорциональна разности плотностей (Δρ)² в двухфазной структуре, формирующейся вдоль направления вытяжки. Величина Δρ может расти по двум причинам: из-за снижения числа дефектов в кристалле вследствие чего его плотность повышается и из-за понижения плотности упаковки в аморфной фазе вследствие ухода части цепей в кристалл в процессе докристаллизации. Второй фактор может объяснить и отмечаемое в нашем случае повышение ε' после отжига. Действительно, снижение плотности упаковки в неупорядоченных областях, где выше точки стеклования реализуется кооперативная динамика, должно повышать ее интенсивность по причине увеличения локально-го свободного объема.

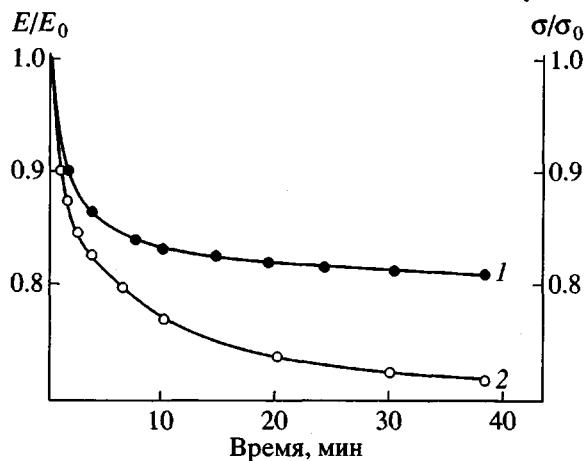


Рис. 7. Кинетика изометрического падения акустического модуля (1) и действующего механического напряжения (2) в закаленной пленке со-полимера ВДФ-ТФЭ после вытяжки при 70°C до $\lambda = 5$.

Снижение плотности упаковки в аморфной фазе при отжиге может быть причиной еще одного “несоответствия” между рядом полученных нами данных. Хорошо известно, что среднюю ориентацию можно оценивать как по значениям Δl , так и по величине акустического модуля [16]. Вследствие этого как правило наблюдается пропорциональная зависимость между Δl и модулем [17]. В нашем случае, если после отжига Δl повышается, то следовало бы ожидать и роста акустического модуля. На рис. 7 показана кривая изменения продольной скорости звука (в направлении оси вытяжки) как функция времени выдержки (отжига) исследуемой пленки. Как видно, скорость звука (акустический модуль) со временем падает, т.е. обнаруживает тенденцию, противоположную той, которую имеет Δl . Пример такого “несоответствия” не является исключительным, так как ранее похожее явление наблюдалось и при отжиге ПЭТФ [17].

Отмеченное поведение следует связать с особенностями микроструктуры вдоль направления вытяжки. Действительно, для изотропных ПЭ рост степени кристалличности всегда приводит к повышению модуля [18]. В нашем случае, как отмечено выше, отжиг также увеличивает кристалличность, однако в направлении оси вытяжки наблюдается падение акустического модуля (рис. 7).

Кинетика изменения некоторых спектроскопических характеристик в интервале времени отжига 4–20 ч. (табл. 1, колонки 3 и 4) показывает, что конформационные превращения должны бы

приводить к увеличению модуля. Действительно, степень кристалличности после более длительного отжига несколько повышается, так как отмечается рост нормированной интенсивности оптической плотности полосы 442 cm^{-1} . Кроме того, в аморфной фазе протекают конформационные превращения по типу $TG \rightarrow TT$. Об этом можно судить по снижению интенсивности полосы 490 cm^{-1} , и, наоборот, – по повышению интенсивности полосы 470 cm^{-1} . Если учесть, что упругая постоянная цепи ПВДФ в конформации плоского зигзага выше, чем в спиральной конформации [1], то все эти обстоятельства должны бы приводить к росту акустического модуля. Наблюдаемая экспериментально обратная тенденция заставляет приписывать это “противоречие” тем же причинам, что и “аномалий” в диэлектрической проницаемости. Можно думать, что если при отжиге плотность упаковки в аморфной фазе снижается, то это обстоятельство является главной причиной необычного снижения акустического модуля.

Анализ ранее проведенных работ [19, 20] показывает, что пленки, кристаллизованные в сегнетоэлектрической фазе и полученные одноосной вытяжкой при низких температурах, характеризуются повышенным содержанием сегментов аморфной фазы в конформации плоского зигзага. Та же закономерность отмечена и для ПЭТФ [21]. Такие пленки имеют более высокий акустический модуль и при комнатной температуре и, особенно, при низких температурах [19].

Это обстоятельство можно трактовать с позиций присутствия в аморфной фазе таких пленок повышенной доли n/N проходных напряженных цепей (ПНЦ). Как видно из табл. 2, увеличение T_v в пленках I с 80 до 140°C снижают их долю вдвое. Именно присутствие в аморфной фазе ПНЦ (с конформацией плоского зигзага) обеспечивает повышенную плотность упаковки. Следствием этого в таких пленках наблюдается слабо выраженный большой период [19, 20]. Полученные таким образом пленки должны иметь слабую конформационную гетерогенность вдоль оси вытяжки. В этом смысле они могут быть уподоблены, например, высокоориентированным пленкам ПЭ, где даже методом атомной силовой микроскопии не удается обнаружить присутствия в них аморфной фазы [22].

Из табл. 2 видно, что снижение температуры вытяжки приводит к повышению фактора ориентации цепей аморфной фазы. Об этом можно судить по повышению дихроичного отношения полосы “аморфности” 600 cm^{-1} . Отмеченное следует связать с увеличением в аморфной фазе доли уча-

стков ПНЦ (в английской редакции TTM – *taut tie molecules*), которое отмечено по данным акустического модуля. Накопленный в настоящее время экспериментальный материал по структуре аморфной фазы в ориентированных кристаллизующихся полимерах указывает на присутствие в ней цепей двух типов. Одни из них образуют изотропные участки, а другие формируют так называемую анизотропную аморфную фазу. Присутствие обоих компонент можно обнаружить в ПЭ, например, методом рамановской спектроскопии [23, 24]. Учитывая разную подвижность цепей в обоих компонентах аморфной фазы, их наличие в волокнах, ПА-6 обнаруживается и методом ЯМР [25].

Доказательством присутствия аморфной фазы двух типов в рентгеновских исследованиях служит тот факт, что угловое положение аморфного гало в направлении экватора и меридиана (направление вытяжки) оказывается различным [26, 27]. Это же обнаружено для рассматриваемых сополимеров [28], о чем можно судить по сопоставлению двух дифрактограмм, одна из которых получена для изотропного образца, полученного кристаллизацией из раствора в ДМФА, а вторая – для этого образца после одноосной вытяжки. Для первого отмечены два основных межмолекулярных рефлекса с угловыми положениями максимумов $2\theta = 18^\circ$ и 20.3° [28]. Последний связан с отражениями от плоскости 110, 200 β -фазы [1], а первый относится к аморфной фазе, которая реализуется в виде переходного межфазного слоя по границам с кристаллом [12]. В текстурированном образце экваториальная съемка указывает на присутствие со стороны малых углов аморфного гало. Его угловое положение по сравнению с изотропным образом оказывается смещенным на целый градус к большим углам: 19° вместо 18° . Качественно это согласуется с результатами цитируемых выше работ [26, 27] и свидетельствует о том, что часть аморфной фазы (с направлением вдоль оси вытяжки) имеет более плотную упаковку. Такие цепи и могут образовывать упоминавшиеся ПНЦ (TTM).

Представляется, что эти области могут играть особую роль в процессе перестройки структуры при изометрическом отжиге текстурированных пленок. Отмеченные цепи скорее всего достраиваются в кристалл, повышая кристалличность образца (табл. 1, 2). Уход ПНЦ из объема аморфной фазы при отжиге сопровождается релаксацией напряжения и снижением акустического модуля (рис. 7), так как такие цепи несут основную механическую нагрузку. Развиваемая концепция может также объяснить аномалии роста диэлектрической проницаемости при отжиге. ПНЦ могут быть уподоблены жесткой аморфной фазе [12], в которой подвижность заторможена по причине

повышенных взаимодействий и более низкой конформационной энтропии. В этой связи отмеченные участки должны характеризоваться пониженной диэлектрической проницаемостью. Если участки ПНЦ уходят при отжиге в кристалл, то основной вклад в диэлектрическую проницаемость дает остающаяся изотропная аморфная фаза. Следствием этого, с учетом снижения плотности упаковки цепей и наблюдается повышение диэлектрической проницаемости. Специфика рассматриваемых полимеров сводится к тому, что если они кристаллизуются в полярной модификации, то в них возможно присутствие еще и параэлектрических кристаллов с нулевой спонтанной поляризацией.

Очень часто, как и в нашем случае [10, 19, 20], области сегнетоэлектрических и параэлектрических кристаллов могут существовать значительно ниже точки Кюри [4]. Более того, анализ данных рентгеновской дифракции показывает, что аморфная фаза реализуется преимущественно в виде параэлектрических кристаллов [12]. Результаты последних исследований указывают, что для них характерна гексагональная упаковка [29]. В этой связи повышение степени кристалличности при изометрическом отжиге в нашем случае следует рассматривать как фазовый переход гексагональная модификация \rightarrow орторомбический кристалл; последний характерен для сегнетоэлектрического состояния ПВДФ [1]. Учитывая повышенную подвижность цепей в гексагональной решетке из-за менее плотной упаковки такая схема превращения является, видимо, универсальной, так как она реализуется, например, и в ориентированном ПЭ [30, 31].

Рассмотрим проблему оптимизации условий отжига в рассматриваемых объектах. Можно предположить, что при увеличении температуры изометрического отжига кристаллы становятся более совершенными. Для ПЭТФ, например, показано, что повышение температуры отжига (вплоть до 200°C) приводит практически к линейному росту совершенства образующихся кристаллов [14]. Для ответа на поставленный вопрос можно сравнить рис. 1 и 8, где на последнем представлены спектры исходного образца (рис. 1) после его изометрического отжига при 140°C . Видно, что такой отжиг сопровождается существенным ухудшением характеристик ориентации, так как дихроичные отношения наиболее характерных полос поглощения явно снижаются. Более того, как видно из сравнения рис. 1 и 8, для аморфной фазы (полоса 600 см^{-1}) дихроичное отношение при таком отжиге инвертируется. Это означает, что если до отжига цепи аморфной фа-

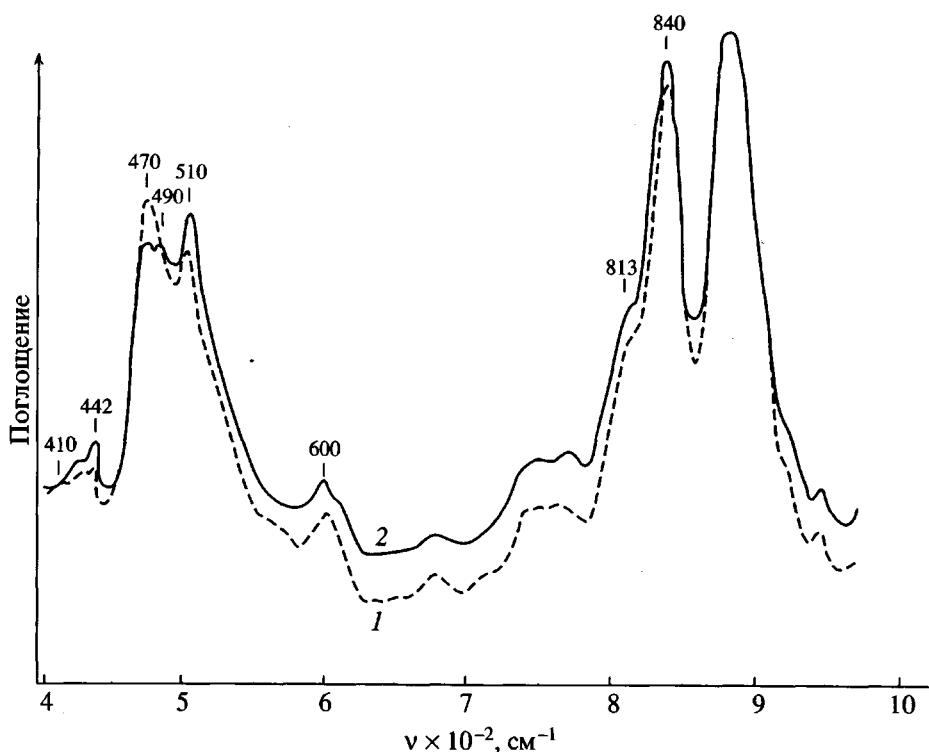


Рис. 8. ИК-спектры пленок II сополимера ВДФ–ТФЭ, одноосно-вытянутых при 74°C до $\lambda = 7$ и изометрически отожженных при 140°C. Вектор поляризации параллелен (1) и перпендикулярен оси вытяжки (2).

зы располагались своими осями преимущественно в направлении оси вытяжки, то после отжига перпендикулярно ей.

Таким образом, в исследуемом сополимере ситуация отлична от наблюдавшейся в ПЭТФ [14]. Одна из причин такой аномалии сводится к тому, что в рассматриваемом сополимере в области 120–140°C протекает интенсивный релаксационный процесс [32], который может снижать действующее при отжиге механическое напряжение [19]. Конформационные превращения и полиморфные переходы в рассматриваемом классе соединений весьма чувствительны к механическому напряжению [1] и потому возникающая при таких температурах подвижность может ухудшать характеристики получающейся текстуры. Еще одна причина отмеченных аномалий может объясняться тем, что механическое напряжение в рассматриваемых полимерах может менять точку Кюри [4]. Согласно данным [33], приложение механического напряжения к одноосно-вытянутой пленке ПВДФ приводит к снижению точки Кюри. Если температура изометрического отжига достаточно высока, то сегнетоэлектрические кристаллы могут переходить в параэлектрическое состояние. Если последнее характеризуется менее плотной упаковкой [29] и более развитой

кооперативной подвижностью [12], то при этом можно ожидать снижения ориентационной упорядоченности, что и наблюдается экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
2. Kepler R.G., Andersen R.A. // Adv. Phys. 1992. V. 41. № 1. Р. 1.
3. Furukawa T. // Adv. Colloid Interface Sci. 1997. V. 71/72. P. 183.
4. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 10. С. 904.
5. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 383.
6. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2106.
7. Кочервинский В.В., Соколов В.Г., Зубков В.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 530.
8. Кочервинский В.В., Мурашева Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2096.
9. Кочервинский В.В., Соколов В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1625.

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. 1988. Т. 30. № 9. С. 1969.
11. Stein R.S. // J. Polym. Sci. 1958. V. 31. P. 327.
12. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1669.
13. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Локшин Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 282.
14. Rule R.J., MacKerron D.H., Mahendrasingan A., Martin C., Nye T.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 25. P. 8517.
15. Murthy N.S. // Polym. News. 1991. V. 16. № 12. P. 358.
16. Samuels R.J. Structured Polymer Properties New York: Wiley, 1974.
17. Spiby P., O'Neill M.A., Duckett R.A., Ward I.M. // Polymer. 1992. V. 33. № 21. P. 4479.
18. Kennedy M.A., Peacock A.J., Mandelkern L. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 19. P. 5297.
19. Кочервинский В.В., Ромадин В.Ф., Глухов В.А., Соколов В.Г., Саидахметов М.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1382.
20. 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.
21. Lapersonne P., Bower D.I., Ward I.M. // Polymer. 1992. V. 33. № 6. P. 1277.
22. Schonherr H., Vanesso D.I., Argon A.S. // Polymer. 1995. V. 36. № 11. P. 2115.
23. Strobl G.R., Hagedorn W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 1181.
24. Yan R., Jiang B. // Chinese J. Polym. Sci. 1993. V. 11. № 1. P. 76.
25. Schreiber R., Veeman W.S., Gabrielse W., Arnauts J. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 14. P. 4647.
26. Murthy N.S., Minor H., Bednarczyk C., Krimm S. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 7. P. 1712.
27. Fu Y., Annis B., Boller A., Jin Y., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 13. P. 2289.
28. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Овчинников Ю.К., Трофимов Н.А., Локшин Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1829.
29. Bellet-Amalric E., Legrand J.F. // Eur. Polym. J. 1998. V. 3. № 2. P. 225.
30. Uehara H., Kanamoto T., Kawaguchi A., Murakami S. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 5. P. 1540.
31. Kuwabara K., Horii F. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 17. P. 5600.
32. Кочервинский В.В., Лущейкин Г.А., Войтешонок Л.И., Ромадин В.Ф., Соколов В.Г. // Пласт. массы. 1988. № 6. С. 20.
33. Tashiro K., Nishimura S., Kobayashi M. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 10. P. 2802.

Effect of Texturing Conditions on the Ferroelectric Characteristics of Vinylidene Fluoride-Tetrafluoroethylene Copolymer Films

V. V. Kochervinskii

Troitsk Institute of Innovation and Fusion Studies, State Research Center,
Troitsk, Moscow oblast, 142190 Russia

Abstract—Isometric annealing of ferroelectric films of a vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymer uniaxially drawn at a low temperature is accompanied by noticeable enhancement of both remanent and spontaneous polarization. In addition, this leads to some decrease in the coercive field. The analysis of optical data shows an increase in the full orientation upon annealing. As follows from spectroscopic data, the annealing leads to an increase in crystallinity simultaneously with an increase in the perfection of the crystals formed by drawing. Aftercrystallization upon annealing proceeds via the mechanism of transition to the ordered state of amorphous-phase chains occurring in the flat zigzag conformation. A necessary condition for the aforementioned structural changes upon annealing is high orientation of amorphous-phase chains in the original (before annealing) textured copolymer films. The annealing temperature providing the formation of highly oriented perfect structure has an optimal value. At high annealing temperatures, a decrease in orientational ordering is observed. This decrease is ascribed to the possibility of transition of ferroelectric to paraelectric crystals, which have less dense packing, at such temperatures. The occurrence of this transition is validated by shifting the Curie point to lower temperatures by applied mechanical stress.