

УДК 541.64:539(199+3)

ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ПЛЕНОК СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

© 2002 г. В. В. Кочервинский

Государственный научный центр Российской Федерации
“Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований”
142190 Троицк Московской обл.

Поступила в редакцию 25.07.2001 г.

Принята в печать 09.07.2002 г.

Диэлектрическая релаксация в области стеклования для холодно вытянутых пленок сополимера винилиденфторид–тетрафторэтилен характеризуется присутствием двух типов подвижности. При малой кратности вытяжки в сравнении с изотропным образцом отмечается “аномальное” снижение точки стеклования и активационных параметров. Это связано с наличием метастабильных областей из-за незавершенной перестройки ламелярных кристаллов в микрофибриллярную структуру. Последняя при высокой кратности холодной вытяжки характеризуется присутствием несовершенных кристаллов с малыми продольными и поперечными размерами. Наряду с ними отмечено появление анизотропной аморфной фазы с более высокой плотностью упаковки цепей. За счет этого повышаются активационные параметры для $(\alpha_a\text{-}\beta)$ -релаксационного процесса, кинетические единицы которого локализуются в указанных областях. При механическом нагружении рассматриваемых пленок обнаружено обратимое повышение акустического модуля, связанное с деформационно индуцированным переходом части цепей анизотропной аморфной фазы в кристалл. Одноосно-вытянутые пленки сегнетоэлектрического сополимера по сравнению с изотропными характеризуются при прочих равных условиях в несколько раз более высокими значениями остаточной поляризации. Это приписывается ориентированному состоянию сегнетоэлектрических кристаллов и переходу под действием поля части мезоморфных областей (с цепями в конформации плоского зигзага) в кристалл.

ПВДФ является удобным модельным объектом для исследования молекулярной динамики в кристаллизующихся полимерах. Высокий дипольный момент мономерного звена позволяет эффективно использовать для этого метод диэлектрической спектроскопии. ПВДФ был выбран в качестве объекта исследований еще и по причинам обнаружения в нем сегнетоэлектрического [1–3], где характер динамики цепей в неупорядоченной фазе существенно сказывается на его характеристиках [3]. Исследо-

вание молекулярной подвижности и сегнетоэлектричества в одноосно-вытянутых пленках актуально, поскольку текстурирование сопровождается при прочих равных условиях ростом остаточной поляризации [2, 3]. Последняя определяет все пьезо- и пирокоэффициенты [3] и тем самым может обеспечить более высокие значения выходных параметров сенсоров, работающих на основе указанных материалов [4, 5].

В настоящей работе исследована молекулярная подвижность в области стеклования для ряда текстурированных пленок сополимера винили-

E-mail: Kochval@orc.ru (Кочервинский Валентин Валентинович).

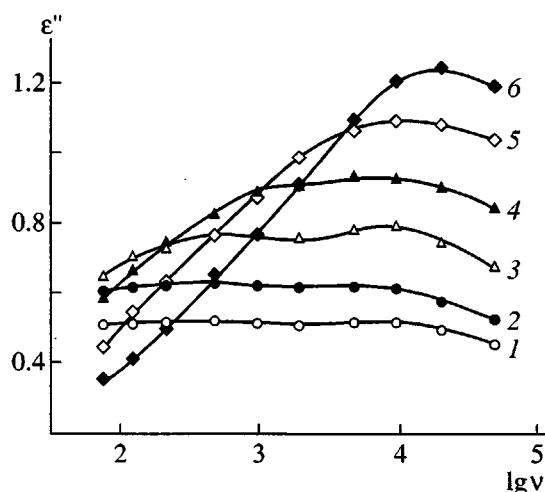


Рис. 1. Частотные зависимости фактора диэлектрических потерь в холодно вытянутой пленке сополимера ВДФ-ТФЭ с $\lambda = 4$ при -43 (1), -38 (2), -33 (3), -28 (4), -23 (5) и -17°C (6).

денфторид (ВДФ)-тетрафторэтилен (ТФЭ), которые в изотропном состоянии кристаллизуются сразу в сенетоэлектрической β -фазе [6]. В этой связи ориентация пленки не будет осложнена твердофазными превращениями в решетке. Данное обстоятельство должно приводить к более простой структуре полимера в текстурированной форме и потому экспериментальные данные получают однозначное толкование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые пленки получали из сополимера ВДФ : ТФЭ состава 94 : 6 с долей дефектов "голова к голове" 4.5 мол. % [7]. Исходные изотропные пленки для текстурирования формировали неизотермической кристаллизацией из расплава с закалкой в воду при комнатной температуре. Текстурирование осуществляли при 20°C с помощью одноосной вытяжки (которая протекала с образованием шейки) до различных кратностей λ , фиксируемых по отношению длины между зажимами деформируемой пленки. Морфологию исходных пленок контролировали методом малоуглового рассеяния поляризованного света. Анализ показывает, что изотропные пленки характеризуются присутствием структур по типу агрегатов оптически анизотропных стержней [8] или малых и сильно дефектных сферолитов [9]. Процесс холодной вытяжки проводили на разрывной машине типа "Instron-1122" при скорости вытяжки 10 мм/мин с регистрацией действующего механического напряжения [10]. По-

сле вытяжки и разгрузки текстурированные пленки характеризовали величиной усадки $S = \frac{\lambda - \lambda_m}{\lambda}$, где λ и λ_m – соответственно кратность вытяжки, определяемая по зажимам и по меткам после разгрузки. Среднюю ориентацию в вытянутых пленках характеризовали величиной ДЛП Δl , которую оценивали с помощью компенсатора Берека. Морфологию пленок после вытяжки контролировали методом малоуглового рентгеновского рассеяния [10]. Продольные и поперечные размеры кристаллитов в вытянутых пленках оценивали по формулам Дебая–Шерера для рефлексов 001 и 200, 110 соответственно. Конформационное состояние в вытянутых пленках контролировали методом ИК-спектроскопии. Съемку осуществляли в поляризованном свете. Расчет оптической плотности D и дихроичного отношения R осуществлялся по формулам $D = D_{||} + 2D_{\perp}/3$ и $R = D_{||}/D_{\perp}$, где $D_{||}$ и D_{\perp} – оптическая плотность полос поглощения при расположении вектора поляризации вдоль и поперек оси вытяжки.

Процесс одноосной вытяжки контролировали также ультразвуковым импульсным методом на частоте 200 кГц [11]. Источник акустического импульса располагался со стороны одного из зажимов деформируемой пленки, а приемник приходящего импульса – в области второго зажима, поэтому, скорость звука измеряли в направлении оси вытяжки пленки. Текстурирование пленки характеризовали величиной необратимого повышения свободного объема. Его долю рассчитывали по соотношению [8] $\frac{\Delta V}{V} = \frac{l_s - l_0 s_0}{l_0 s_0}$, где l_0 и s_0 – длина и сечение исходной пленки до растяжения, а l и s – те же параметры после вытяжки и разгрузки.

Для исследования диэлектрических свойств на поверхность пленки напыляли электроды из алюминия толщиной 0.1 мкм. Температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'' измеряли на установке типа TR-9701 в полосе частот 60 Гц – 100 кГц в изотермическом режиме. Точность поддержания температуры 0.5° . Компоненты диэлектрической проницаемости представляли на комплексной плоскости $\epsilon''-\epsilon'$. Из получающихся зависимостей находили статическую ϵ_0 и высокочастотную ϵ_∞ диэлектрические проницае-

Таблица 1. Параметры релаксации в холодно вытянутых пленках сополимера ВДФ-ТФЭ

λ	$\Delta n \times 10^{-3}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	ΔE	ΔH	$\Delta S, \text{ э.е.}$	$T_\beta, ^\circ\text{C}$	ΔE	ΔH	$\Delta S, \text{ э.е.}$			
			кДж/моль			кДж/моль						
			α_a -релаксация				$(\alpha_a-\beta)$ -релаксация					
1	-	-50	172	169	535	-76	63	61	86			
2	12.8	-53	138	136	395	-86	58	56	77			
4	30.0	-42	162	160	446	-62	86	84	173			
6	32.6	-30	191	189	550	-34	157	155	420			

ности. Методика расчета активационных параметров описана ранее [12]. Гистерезисные кривые получали при комнатной температуре на установке типа Сойера-Тауэра с напряжением 50 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изохронные зависимости ϵ'' для исследуемых пленок качественно подобны таковым для изотропных образцов. Совпадение низкотемпературных ветвей кривых на разных частотах электрического поля указывает на присутствие двух перекрывающихся процессов (рис. 1). В табл. 1 представлены активационные параметры обоих релаксационных процессов изотропного и текстурированных образцов, рассчитанные из изохронных зависимостей фактора диэлектрических потерь [12, 13].

Как видно из рис. 2, релаксационные карты холодно вытянутых образцов (как и для изотропных пленок) характеризуются присутствием двух аррениусовых прямых с характерной точкой излома. Низкотемпературная часть зависимостей относится к проявлению α_a -релаксации, связанной с микроброуновским движением в неупорядоченных областях. Высокотемпературная часть линейных зависимостей связывается с проявлением комбинированного $(\alpha_a-\beta)$ -процесса, когда времена релаксации оказываются соизмеримыми и разделение таких процессов становится экспериментально невозможным (кривые 4 и 5 на рис. 1) [12, 13].

Из табл. 1 видно, что по сравнению с изотропным образцом его холодная вытяжка до $\lambda = 2$ приводит к тому, что подвижность становится менее

заторможенной. Это проявляется в заметном понижении как температур размораживания обоих типов движения, так и величин их активационных параметров, что объясняется особенностями процесса "разборки" (плавления) исходных ламелярных кристаллов [14] при холодной вытяжке. Низкая температура одноосной ориентации тормозит протекание последующего процесса рекристаллизации образующихся цепей аморфной фазы. При быстрой разгрузке деморфируемого полимера (что имело место в нашем случае) в пленке следует ожидать повышенной доли неупорядоченной фазы. На это указывают диэлектрические данные. На рис. 3 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' в исходной пленке и после ее холодной вытяжки до $\lambda = 2$. Видно, что, во-первых, область проявления α_a -релаксации в текстурированном образце сме-

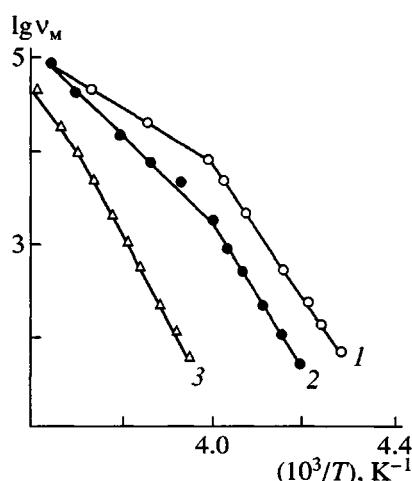


Рис. 2. Релаксационные карты для холодно вытянутых пленок сополимера ВДФ-ТФЭ с $\lambda = 2$ (1), 4 (2) и 6 (3).

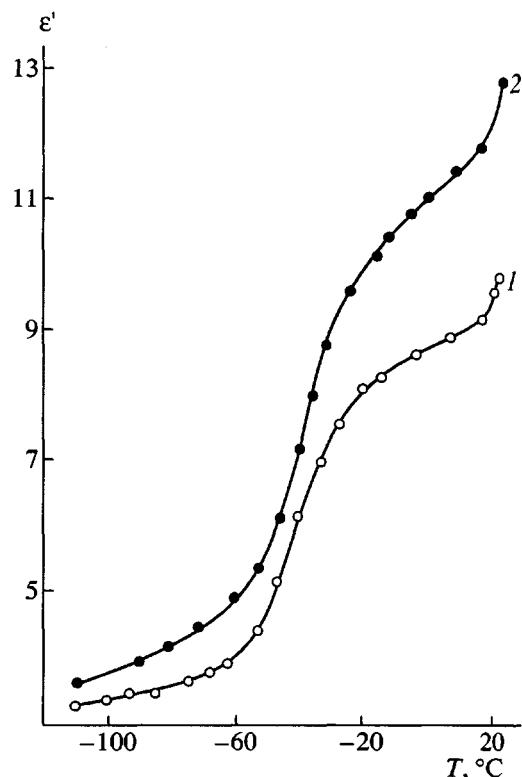


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в изотропной (1) и холодно вытянутой до $\lambda = 2$ пленке сополимера (2). $v = 60$ Гц.

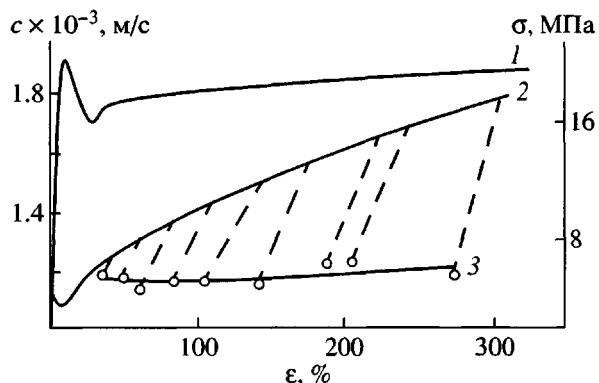


Рис. 4. Зависимости механического напряжения (1) и продольной скорости звука (2, 3) от относительной деформации при холодной вытяжке пленок сополимера ВДФ-ТФЭ. Кривые 2 и 3 отвечают скорости звука в нагруженном и разгруженном состоянии.

щается к более низким температурам, о чем говорилось выше. Во-вторых, для комнатной температуры значение ϵ' пленки с $\lambda = 2$ выше, чем в изотропном образце. Поскольку диэлектрическая проницаемость аморфной фазы при таких усло-

виях в несколько раз выше ϵ' кристалла [3], этот факт можно объяснить повышением доли цепей в неупорядоченной фазе.

Так как модуль кристаллической фазы при температуре вытяжки на порядок выше модуля аморфной фазы [6], увеличение доли последней можно зарегистрировать акустическим методом. На рис. 4 показано изменение скорости звука вдоль оси вытяжки при ориентации исследуемой пленки. Видно, что скорость звука понижается в области, предшествующей формированию шейки. Отмеченное обстоятельство следует связать с дополнительной аморфизацией (вдоль оси вытяжки) деформируемого образца. Это явление общего порядка для кристаллизующихся полимеров, так как повышение доли высокоподвижных кинетических единиц наблюдали и методом ЯМР на стадии формирования шейки при деформации нейлона 6 [15]. Представляется, что отмеченная дополнительная аморфизация сопровождается качественным изменением в микроструктуре неупорядоченной фазы. Наблюдаемое в работе [16] сходное понижение скорости звука при деформации аморфного ПММА заставляет считать, что деформация на ранних стадиях приводит к снижению плотности упаковки цепей в неупорядоченной фазе. Применительно к кристаллизующимся полимерам это подтверждено методами электронной микроскопии [14, 17] и спектроскопии аннигиляции позитронов [18].

В этой связи изменения диэлектрических и акустических характеристик при малой кратности вытяжки (рис. 3 и 4) следует относить не только к увеличению объемной доли неупорядоченной фазы, но и к уменьшению в ней плотности упаковки. Данный эффект приводит к изменению параметров релаксации для α_a -процесса. Как видно из табл. 1, при переходе от изотропного образца к текстурированному с $\lambda = 2$ наблюдается снижение энтропии активации на 26%, а энтальпии активации на 20%. Существенное облегчение кооперативной подвижности в аморфной фазе должно приводить к усилию подвижности как инжектированных из электрода, так и собственных (примесных) носителей тока. Для проводимости полимерного диэлектрика в высоких полях это отвечает более высокой плотности тока. Если исходить из теплового механизма электрического пробоя, то следует ожидать более низких значений пробойного напряжения. Согласно на-

шим данным, действительно, если в изотропных пленках напряженность пробойного поля составляет 1 МВ/см, то в пленке с $\lambda = 2$ она уменьшается до 400 кВ/см.

Можно думать, что применительно к рассматриваемому эксперименту микроструктура неупорядоченной фазы метастабильна. На рис. 5 показаны кинетические кривые продольной скорости звука в направлении оси вытяжки для двух различных относительных деформаций ε исследуемой пленки сополимера. Видно, что релаксация напряжения в обоих случаях сопровождается структурными изменениями, которые приводят к различному поведению акустического модуля. При $\varepsilon = 8\%$ (область минимума кривой 2 на рис. 4) модуль повышается со временем в противоположность его снижению при высоких кратностях вытяжки (кривая 2 на рис. 5). Отмеченный рост акустического модуля при малых деформациях, очевидно, отражает переход упомянутого метастабильного состояния в более равновесное. Он может протекать вследствие коллапса (схлопывания) микрокрейзов [17] и сближения части цепей аморфной фазы при образовании фибрилярных кристаллов. Из рис. 5 следует, что даже при 70°C процесс "восстановления" акустического модуля (переход к более равновесным фибрилярным кристаллам) составляет десятки минут. При температуре вытяжки (в нашем случае 20°C) кинетика этого процесса должна быть еще более заторможенной. Быстрая разгрузка образцов с малой λ будет частично фиксировать структуру переходного состояния, которая и будет ответственна за отмеченное изменение молекулярной динамики в аморфных областях.

Возвратимся к рис. 2. Видно, что повышение кратности вытяжки текстурированных пленок сопровождается закономерным повышением заторможенности как кооперативного α_a -процесса, так и более локализованного β -перехода. Об этом можно судить по существенному снижению (для одной и той же температуры) средней частоты переориентации v кинетических единиц. Если принять, что v пропорциональна доле локального свободного объема, то это значит, что увеличение кратности холдной вытяжки приводит к повышению плотности упаковки цепей в некристаллизуемых областях. Оно может реализоваться за счет уменьшения степени складчатости образующихся фибрилярных кристаллов, что пред-

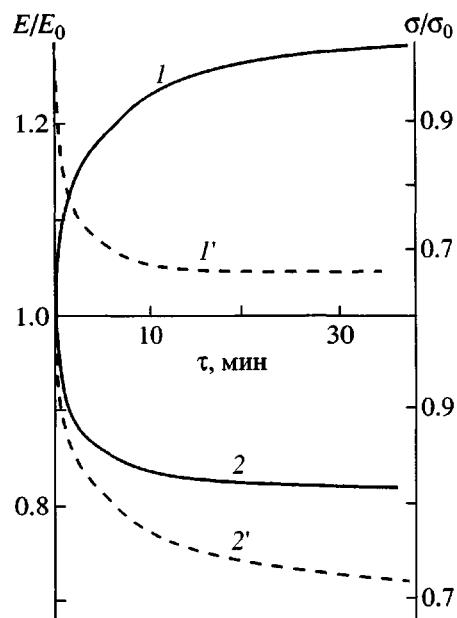


Рис. 5. Кинетические кривые изменения продольной скорости звука (1, 2) и действующего механического напряжения (1', 2') при относительной деформации $\varepsilon = 8\%$ (1, 1') и 400% (2, 2'). $T_b = 70^\circ\text{C}$.

сказывается теоретически для гибкоцепных полимеров [19]. Экспериментальное доказательство этого можно получить спектроскопическим методом. Если области складок цепей образованы участками в спиральной конформации, то снижение степени складчатости кристалла должно сопровождаться повышением в аморфной фазе доли изомеров в конформации плоского зигзага. Для ПВДФ и его сополимеров за них ответственна полоса 470 см⁻¹ [6]. В табл. 2 показаны изменения характеристик указанной полосы при повышении кратности вытяжки с 4 до 6. Видно, что ее нормированная интенсивность существенно возрастает. Это означает, что отмеченное увеличение кратности холдной вытяжки повышает долю конформаций плоского зигзага в аморфной фазе более чем в 2 раза. Дихроизм R полосы 470 см⁻¹ при этом также значительно увеличивается.

Появление в аморфной фазе сегментов с преимущественным расположением их осей по отношению к направлению вытяжки равносильно возникновению областей анизотропной аморфной фазы. Их присутствие можно подтвердить и данными рентгеновского метода. Из рис. 6 следует, что угловое положение аморфного гало при съемке в направлении экватора смещено к более

Таблица 2. Структурные характеристики текстурированных пленок сополимера ВДФ-ТФЭ

T_b , °C	λ	Тип текстуры	L , нм	l_{001}	$l_{110,200}$	$\Delta\Phi_{001}$	$\Delta\Phi_{110,200}$	f_c	$(D/d)_{470}$, см^{-1}	R_{470}
				нм	град					
20	4	- -	8.8	4.9	6.2	18	20	0.86	82	2.1
	6	°								
	120	- -	12.1	7.1	12.7	14	16	0.91	179	4.9
		-								

высоким углам (штриховая линия на кривой) по сравнению со съемкой в меридианальном направлении. Это означает, что часть цепей аморфной фазы (так называемая анизотропная аморфная фаза [20, 21]), расположенных вдоль оси вытяжки, имеет более плотную упаковку.

Отмеченные трансформации микроструктуры аморфной фазы при холодной вытяжке в различ-

ной степени проявляются на характеристиках обоих релаксационных процессов. Если для α_a -процесса ΔH и ΔS повышаются на десятки процентов, то для $(\alpha_a\beta)$ -перехода – это уже сотни процентов (табл. 1). Если считать, что повышение кратности холодной вытяжки приводит к увеличению доли анизотропной аморфной фазы с более высокой плотностью упаковки цепей, то $(\alpha_a\beta)$ -переход должен быть связан с релаксацией именно в таких областях.

По ширине меридианального 001 рефлекса и основного межмолекулярного рефлекса β -фазы 200, 110 (рис. 6) были рассчитаны, соответственно продольные и поперечные размеры кристаллов, представленные в табл. 2. Для сравнения приведены те же параметры для пленок с высокой температурой вытяжки T_b . Видно, что параметры исследуемых образцов, полученных холодной вытяжкой, заметно отличаются от таковых при высокой T_b . Рентгеновская фотосъемка в малых углах показывает, что характер текстуры в обоих пленках существенно различен. Если для образца с $T_b = 120^\circ\text{C}$ дифракционная картина имеет вид двух штрихов, то в холодно вытянутом образце она имеет четырехштриховой вид.

В соответствии с модельными расчетами [22] отмеченное означает следующее. При высокой температуре вытяжки образуются хорошо сформированные ламелярные кристаллы. Их поперечный размер ($l_{110,200}$) велик (табл. 2). В отличие от этого для холодно вытянутых образцов он оказывается в 2 раза ниже. Продольный размер кристаллов l_{001} здесь также оказывается более низким. Четырехштриховая текстура для таких об-

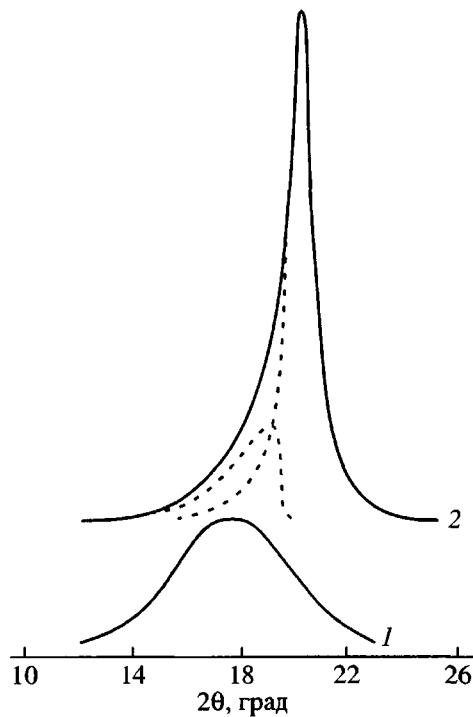


Рис. 6. Кривые рентгеновской дифракции в образцах сополимера ВДФ-ТФЭ, полученных односторонней вытяжкой до кратности $\lambda = 6$ при 20°C . 1 – съемка под углом к оси вытяжки 0° (меридиан), 2 – 90° (экватор). Пояснения в тексте.

разцов в соответствии с выводами работы [22] указывает на то, что малые кристаллиты имеют скошенную форму. Это может быть следствием повышенных внешних напряжений при текстурировании [10] и невозможностью их релаксации из-за низкой температуры. Интенсивность малоуглового меридионального рефлекса оказывается ниже именно в холодно вытянутых образцах [10]. Так как отмеченная интенсивность пропорциональна разнице плотностей ($\Delta\rho$)² обоих фаз вдоль направления вытяжки, одной из причин для понижения ($\Delta\rho$)² в холодно вытянутых пленках может служить повышение в них доли мезоморфной (более плотно упакованной) компоненты аморфной фазы. Таким образом, данные малоуглового рентгеновского рассеяния, как и дифрактограммы в больших углах (рис. 6), приводят к одному выводу: увеличение кратности холодной вытяжки сопровождается ростом доли анизотропной аморфной фазы с повышенной плотностью упаковки цепей.

В табл. 2 приведены и углы размытия $\Delta\phi$ наиболее характерных рефлексов, которые получены их азимутальным сканированием. По этим данным были рассчитаны функции ориентации для кристалла f_c (по рефлексу 001). Как видно, при холодной вытяжке кристаллы характеризуются более низкой функцией ориентации, чем при высокотемпературной ориентации, что может быть связано с уже отмечавшимся отсутствием условий для релаксации цепей аморфной фазы. В исследуемых пленках меньше оказывается величины большого периода L , а также размер аморфных прослоек между кристаллитами вдоль оси вытяжки, который получается как разность между L и l_{001} .

Все отмечаемые структурные особенности холодно вытянутых пленок не противоречат и акустическим данным (рис. 4). Рост кратности холодной вытяжки для пленок в разгруженном состоянии приводит лишь к слабому повышению скорости звука вдоль оси вытяжки. Образующиеся микрофибриллярные кристаллы имеют ориентацию оси c -решетки вдоль направления вытяжки. Это направление решетки характеризуется наиболее высоким модулем. Как следствие, слабое увеличение скорости звука связано с тем, что разборка исходных ламеллярных кристаллов из-за пониженной температуры не сопровождается их полной рекристаллизацией при формировании микрофибриллярных

Таблица 3. Изменение спектроскопических характеристик холодно вытянутых пленок ($T_b = 20^\circ$, $\lambda = 4$) при механическом нагружении

$\epsilon, \%$	$D/d, \text{см}^{-1}$	R	$D/d, \text{см}^{-1}$	R	$D/d, \text{см}^{-1}$	R
	410 см^{-1}		442 см^{-1}		70 см^{-1}	
0	54	2.9	51	4.6	32	2.6
8	46	1.8	61	7.0	70	6.4

кристаллов. Наряду с ними образуется большая доля анизотропной аморфной фазы, в которой при температуре проведения вытяжки существует интенсивная молекулярная подвижность. Именно повышением доли такой фазы можно объяснить отмеченный слабый рост скорости звука при увеличении кратности холодной вытяжки (рис. 4) и существенное приращение объема деформируемой пленки $\Delta V/V$, которое может достигать 0.25.

Значительное повышение скорости звука (акустического модуля) при нагружении пленки вдоль оси вытяжки (кривые 2 и 3 на рис. 4) можно объяснить только обратным переходом анизотропной аморфной (мезоморфной) фазы в кристаллическое состояние. Предпосылкой для этого служит повышенная плотность анизотропной фазы, цепи которой имеют ту же конформацию, что и кристалл, в который они переходят.

Независимым подтверждением такого вывода могут служить данные табл. 3, где представлены спектральные характеристики ряда структурно чувствительных полос поглощения ИК-спектра [6]. Были выбраны три полосы поглощения, одна из которых (410 см^{-1}) характерна для конформации цепи $TGTG^-$, а две другие (442 и 70 см^{-1}) отвечают за конформацию плоского зигзага [6]. Как видно из таблицы, нормированная интенсивность (D/d) и дихроичное отношение R первой снижается при нагружении. Одновременно для полос 442 и 70 см^{-1} наблюдается, наоборот, рост отмеченных параметров. Это означает, что при деформации холодно вытянутых пленок вдоль направления вытяжки имеют место конформационные переходы $TGTH^- \rightarrow (TT)_n$ причем затрагиваются преимущественно изомеры с конформацией спирали в направлении оси вытяжки. Полоса 70 см^{-1} характеризует колебания в решетке, в которой цепи имеют конформацию плоского зигзага [6] и потому сильное повышение D/d и R для нее (более

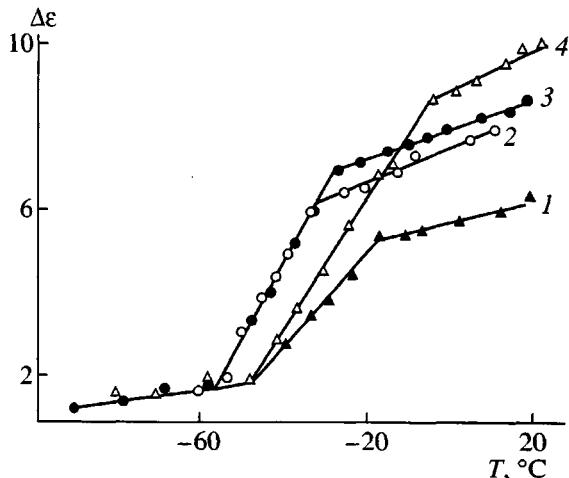


Рис. 7. Температурные зависимости интенсивности релаксации в изотропной пленке (1) и пленках с $\lambda = 2$ (2), 4 (3) и 6 (4).

чем в 2 раза) указывает на то, что часть цепей аморфной фазы при нагружении достраивается в кристалл. Такое поведение является, скорее всего, общим для кристаллизующихся полимеров, поскольку схожая ситуация отмечена и в ПЭТФ [23].

Таким образом, микроструктура пленок при росте кратности холодной вытяжки должна сопровождаться увеличением доли анизотропной аморфной фазы. Если (α_a - β)-процесс связывается с областями такой фазы, то становится объяснимым существенный рост энタルпии активации отмеченной области релаксации. Особенности возникающей при холодной вытяжке морфологии могут качественно объяснять и наблюдаемое на опыте сильное повышение энтропии активации при увеличении кратности вытяжки (табл. 1). Известно, что при этом возрастает вероятность образования проходных напряженных цепей. При малом размере аморфных прослоек (табл. 2) между соседними кристаллами (играющих роль жестких стенок для кинетических сегментов) проходные цепи имеют низкую конформационную энтропию. Ее дополнительное снижение может происходить за счет присутствия в холодно вытянутых пленках склоненных кристаллитов, о которых судили по картине дифракции в малых углах (табл. 2).

Определенную информацию о структурных превращениях при холодной вытяжке можно получить из температурных зависимостей интенсивности релаксации $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ рассматриваемых процессов (рис. 7). Видно, что в области стек-

лования происходит заметное изменение угла наклона отмечаемых зависимостей. При исследовании ПЭ на температурной зависимости относительной деформации возбужденных сегментов макромолекул были обнаружены специфические температурные точки, связываемые со скачкообразным повышением вклада во внутреннюю энергию определенных мод колебательного движения [24]. Анализ показывает, что повышение скорости нарастания отмеченной деформации в этих точках приходится на область возникновения подвижности определенного типа. Ранее [25] для другого класса гибкоцепных полимеров (полиалкиленоксидов) было показано, что определенного типа колебания в сегментах макромолекул лимитируют появление микроброуновского движения в аморфных областях при стекловании. Такая же ситуация может иметь место и в исследуемых в данной работе полимерах. Тогда низкотемпературная точка на изломе зависимостей $\Delta\epsilon(T)$ на рис. 7 соответствует возбуждению определенных колебаний в скелете цепи. Вследствие этого свободный объем может сильно повышаться, что и создает микроброуновскую кооперативную подвижность.

В случае текстурированных пленок диэлектрическая проницаемость становится анизотропной величиной. Если направление вытяжки соответствует оси 1, а нормаль к плоскости пленки – оси 3 системы координат, то при выбранном способе нанесения электродов измеряются компоненты ϵ^* с индексами 33. Поэтому, строго говоря, на рис. 1 мы имеем дело с ϵ_{33}'' , а на рис. 7 – с $\Delta\epsilon_{33}$. Использование соотношения Фрелиха для интенсивности релаксации в текстурированных пленках дает выражение [26, 27]

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_{33} = \xi \frac{4\pi n}{3kT} \mu_e^2 \cos^2 \gamma, \quad (1)$$

где ξ – фактор локального поля, n – концентрация диполей с эффективным дипольным моментом μ_e , γ – угол между направлением дипольного момента и внешним электрическим полем. Если предположить, что дипольный момент кинетической единицы перпендикулярен оси цепи (фрагмент в конформации плоского зигзага), то без

учета вклада анизотропии в локальное поле выражение (1) будет иметь вид [26]

$$\Delta\epsilon = \xi \frac{\pi n}{3kT} [1 + \langle \cos^2 \theta \rangle] \mu_e^2 \quad (2)$$

(θ – угол разориентации кинетических единиц). Отмеченное повышение $\Delta\epsilon$ при росте λ (рис. 7) является следствием изменения трех переменных. Так как при холодной вытяжке снижается степень кристалличности (см. величины нормированной оптической плотности полосы 470 см^{-1} в табл. 2 при кратности вытяжки 4 и 6), один из факторов связан с повышением при этом n . Снижение угла θ между осью цепи в кинетической единице и направлением вытяжки (ср. в табл. 2 значения R_{470} при различных λ) также должно в соответствии с формулой (2), приводить к росту $\Delta\epsilon$. Повышение λ при холодной вытяжке увеличивает долю изомеров в конформации плоского зигзага [6]. Для последних характерна более высокая поперечная составляющая дипольного момента [6] и потому при более высоких λ значения μ_e в сегментах выше. Согласно соотношению (2) отмеченный фактор также будет приводить к росту $\Delta\epsilon$.

Другой аспект рассматриваемой проблемы состоит в объяснении наблюдаемого во всех образцах роста $\Delta\epsilon$ с увеличением температуры (рис. 7). Для области выше точки стеклования определенный ответ на это дают данные по температурным зависимостям интенсивности малоуглового рефлекса в сополимере ВДФ–ГФП [28]. Было показано, что понижение температуры ниже комнатной вызывает существенное снижение отмеченной интенсивности. Если последняя пропорциональна $(\Delta\rho)^2$, то сказанное означает, что при приближении к точке стеклования плотность аморфной фазы увеличивается. Так как в точке стеклования интенсивность малоуглового рефлекса практически нулевая [28], плотность упаковки в неупорядоченной фазе становится соизмеримой с таковой в кристалле. Данная ситуация может иметь разумное объяснение если предположить, что неупорядоченная фаза находится преимущественно в мезоморфном состоянии [12]. При понижении температуры в области стеклования в отмеченной фазе может проходить переход по типу, например, нематик → кристалл, и гетерогенность по электронной плотности исчезает. В этой связи отмечаемый рост $\Delta\epsilon$ с температурой (рис. 7), согласно выражению (2), должен быть связан с по-

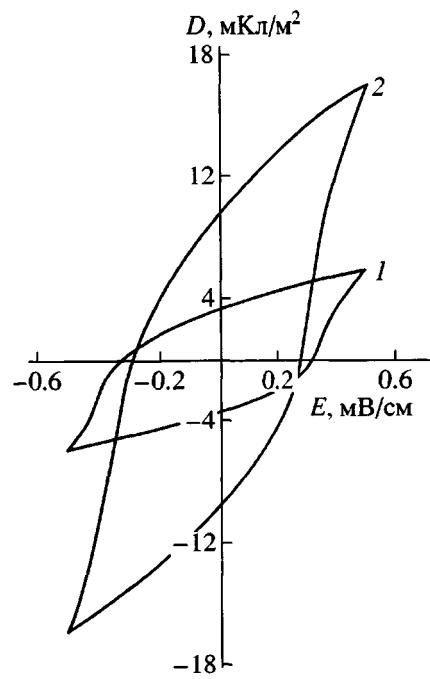


Рис. 8. Кривые электрического гистерезиса в сегнетоэлектрических пленках сополимера ВДФ–ТФЭ при поляризации в комнатных условиях: 1 – изотропная пленка, 2 – холодно вытянутая пленка с $\lambda = 5$.

вышением μ_e вследствие ослабления межцепного взаимодействия.

Рассмотрим, как изменение характера текстуры при холодной вытяжке сказывается на сегнетоэлектрических характеристиках исследуемого сополимера. С этой целью при одинаковых условиях поляризации ($T_p = 20^\circ$, $E_m = 500 \text{ кВ/см}$), были сопоставлены кривые диэлектрического гистерезиса для изотропного и холодно вытянутого образцов (рис. 8). Как видно, они существенно различаются по значениям остаточной P_r и спонтанной (максимальной) P_s поляризаций. Для холодно вытянутой пленки эти величины оказываются в 3 раза выше. Если принимать, что сегнетоэлектричество в данном классе соединений имеет преимущественно дипольную природу [3], то измеряемые в нашем случае P_r и P_s определяются значением $P \langle \cos \gamma \rangle$, где усреднение проводится по всем диполям. Учитывая, что дипольный момент в нашем случае перпендикулярен к оси цепи [6], $\langle \cos \gamma \rangle \sim \langle \cos \theta \rangle$. Для изотропной пленки $\langle \cos \theta \rangle = 0.57$, а для холодно вытянутой, в соответствии с табл. 2, $= -0.95$. При холодной вытяжке происходит аморфизация образца, и число полярных кристаллов снижается. Поэтому отмеченные измене-

ния в структуре не могут объяснить наблюдаемое различие P , для изотропной и текстурированной пленки. Противоречие снимается, если учесть, что при наложении поля высокой напряженности в рассматриваемых полимерах наблюдаются обратимые и необратимые изменения степени кристалличности [3, 6]. В рассматриваемых вытянутых образцах такой процесс реален по причине увеличения в их анизотропной аморфной фазе доли поворотных изомеров с конформацией плоского зигзага (см. нормированные интенсивности полосы 470 см^{-1} в табл. 2). Достройка под действием поля части цепей анизотропной аморфной фазы с повышенной плотностью упаковки в кристалл не будет требовать затрат энергии, так как сегнетоэлектрический кристалл имеет цепи в той же конформации [6]. Вероятность отмеченных процессов возрастает за счет того, что в мезоморфной фазе, локализуемой по границам с кристаллом, при температуре поляризации реализуется подвижность с частотами переориентации $10^6\text{--}10^7 \text{ с}^{-1}$ (рис. 2). Рождение флуктуаций в ориентациях дипольного момента кинетических единиц при таких движениях при наличии поля служит причиной отмеченного повышения степени кристалличности при поляризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kepler R.G., Andersen R.A. // Advances Phys. 1992. V. 41. № 1. P. 1.
2. Furukawa T. // Advances Coll. Interface Sci. 1997. V. 71–72. P. 183.
3. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 10. С. 904.
4. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 383.
5. The Application of Ferroelectric Polymers / Ed. by Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M. Glasgow; London: Blackie, 1987.
6. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
7. 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.
8. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Островский Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 154.
9. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Ромадин В.Ф., Соколов В.Г., Локшин Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1916.
10. 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.
11. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Кузнецова С.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1530.
12. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1669.
13. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 27.
14. Zhou H., Wilkes G.L. / J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 287.
15. Lao L.S., Cohen R.E., Cleason K.K. // Science. 2000. V. 288. P. 116.
16. Sakurai T., Matsuoka T., Koda S., Nomura H. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 76. P. 978.
17. Petermann J., Ebener H. // J. Macromol. Sci., Phys. 1999. V. 38. P. 837.
18. Dlubek G., Lupke T., Fretwell H.M., Alam M.A., Wutzler A., Radusch H.-J. // Acta Polymerica. 1998. V. 49. P. 236.
19. Беляев О.Ф. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2002.
20. Murthy N.S., Minor H., Bednarczyk C., Krimm S. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 7. P. 1712.
21. Fu Y., Annis B., Boller A., Jin Y., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. P. 2289.
22. Gerasimov V.I., Genin YA.V., Tsvankin D.Ya. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. P. 2035.
23. Lapersonne P., Bower D.I., Ward I.M. // Polymer. 1992. V. 33. № 6. P. 1277.
24. Веттегренъ В.И., Габараева А.Д., Заалишвили Н.Д. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 988.
25. Роцупкин В.П., Любовский Р.Б., Кочервинский В.В., Роцупкина О.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2505.
26. Hsu B.-S., Kway S.H., Wong L.-W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1975. V. 13. P. 2079.
27. Phillips P.J., Kleinbeins G., Stein R.S. // J. Polym. Sci. A-2. 1972. V. 10. P. 2079.
28. Гинзбург Б.М., Султанов Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 674.

**The Effect of Cold Drawing of the Films Based
on Vinylidene Fluoride-Tetrafluoroethylene Copolymer
on the Molecular Mobility in the Glass Transition Region**

V. V. Kochervinskii

*Institute of Innovation and Thermonuclear Research, Russian Federal Research Center,
Troitsk, Moscow oblast, 142190 Russia*

Abstract—In the glass transition region, the dielectric relaxation of cold-drawn films based on vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymer was characterized by two types of molecular mobility. The cold-drawn films at a small draw ratio showed an abnormal decrease in the glass transition point and activation parameters as compared with isotropic samples. This behavior was associated with the existence of metastable regions due to uncompleted rearrangements of lamellar crystals into the microfibrillar structure. At high draw ratios, this structure was characterized by the presence of imperfect crystals with small longitudinal and lateral dimensions. In addition, the appearance of an anisotropic amorphous phase with a higher packing density of chains was detected. As a result, activation parameters for the (α_a - β)-relaxation process whose kinetic units are localized within the above regions increase. Upon the mechanical loading of the films under study, a reversible increase in the acoustic modulus was observed, which was associated with the strain-induced transfer of a part of chains from the anisotropic amorphous phase to the crystal. As compared with isotropic films, the uniaxially drawn films of ferroelectric copolymer had a few times higher values of residual polarization, all other conditions being the same. This difference was ascribed to the oriented state of ferroelectric crystals and to the field-induced transition of a part of mesomorphic regions (with chains in the plane zigzag conformation) to the crystal.