ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2002, том 44, № 7, с. 1127–1136



УДК 541.64:539.199:547.321

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ В ХОЛОДНО-ВЫТЯНУТЫХ ПЛЕНКАХ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С РАЗЛИЧНОЙ ИСХОДНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ

**© 2002 г. В. В. Кочервинский**

*Государственный научный центр Российской Федерации "Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований" 142092 Троицк Московской обл.*

Поступила в редакцию 11.04.2001 г.
Принята в печать 12.03.2002 г.

Исследованы структурные изменения при холодной вытяжке в двух пленках сополимера винилиденфторид–тетрафторэтилен одного химического состава, но с различной исходной морфологией. В обеих пленках при этом отмечено снижение степени кристалличности. Оно приводит к уменьшению активационных параметров для $\alpha_a$-релаксационной области вблизи стеклования. Для образца с несферолитной морфологией при текстурировании наблюдается более сильная аморфизация. При этом процессы "деформационного размягчения" сопровождаются повышением доли цепей в разупорядоченном состоянии, что приводит к интенсификации как кооперативной, так и локальной динамики. В случае сферолитной морфологии при холодной вытяжке формируются микротрещины. По данным ИК-спектроскопии главная причина отмеченного связывается с понижением плотности упаковки в межламелярных областях исходного (изотропного) образца. Оно приводит к понижению активационных барьеров теплового движения, что облегчает концентрацию на скелете цепи флуктуационных напряжений. Формирование микротрещин способствует более полной ориентации ламелей вдоль оси вытяжки, но менее совершенной упорядоченности межламелярных цепей. Текстурированные пленки с микротрещинами, имеющие повышенный свободный объем, обнаруживают, в отличие от ожидаемого, увеличение времен релаксации микроброуновскоого движения в области стеклования. Это связывается с формированием в аморфной фазе заметного числа проходных напряженных цепей с пониженной конформационной энтропией. Трехкратное повышение остаточной и максимальной поляризации на кривых электрического гистерезиса в холодно-вытянутых пленках связывается с действием двух факторов. Упорядоченное расположение сегнетоэлектрических кристаллов вдоль направления вытяжки способствует увеличению проекции их дипольных моментов на направление нормали к пленке. Снижение активационных параметров молекулярного движения в межфазных областях может усиливать необратимые процессы перехода в сегнетоэлектрическую фазу части цепей, которые могут находиться как в параэлектрическом, так и в антисегнетоэлектрическом состояниях.

## ВВЕДЕНИЕ

ПВДФ является удобным объектом для изучения закономерностей процессов текстурирования кристаллизующихся полимеров, где сильно выражены эффекты полиморфизма [1]. В настоящей работе затронута также проблема формирования микротрещин в кристаллизующихся полимерах, что актуально для новых технологий [2–5]. Для ПВДФ и его сополимеров, проявляющих сегнетоэлектричество [6], прослеживается влияние микротрещин на остаточную поляризацию сегнетоэлектрика [7]. За счет снижения диэлектрической проницаемости при этом можно повысить величину пьезоэлектрической константы $g$, что обеспечит улучшение характеристик пьезоэлектриче-

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

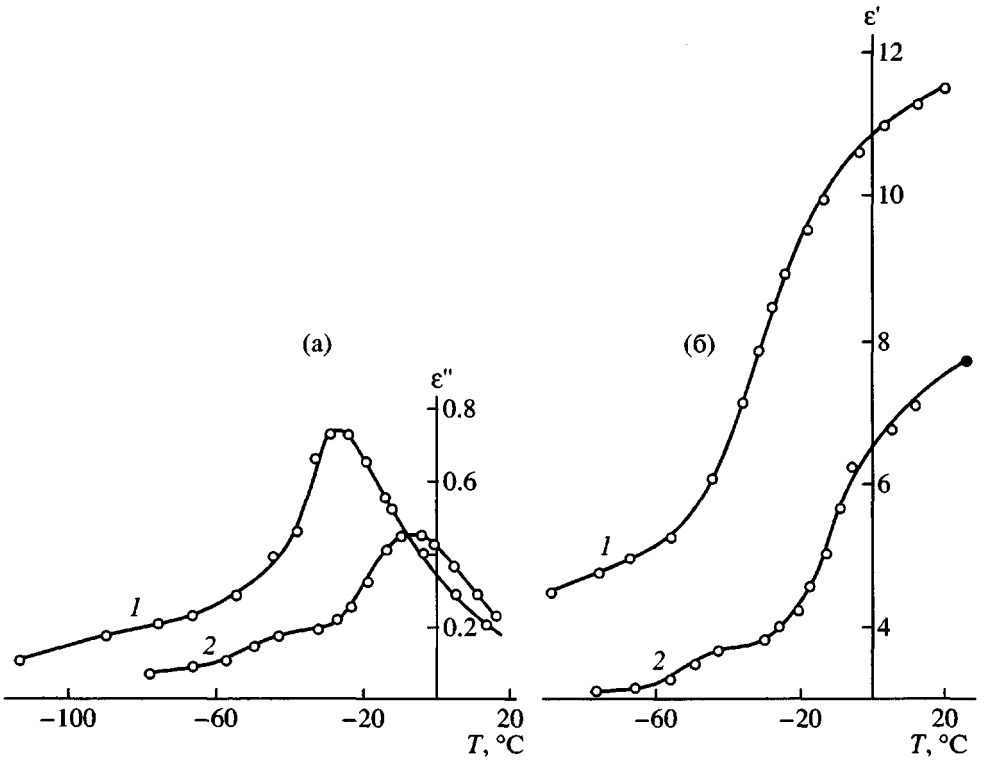


**Рис. 1.** Изохронные зависимости фактора диэлектрических потерь (а) и диэлектрической проницаемости (б) текстурированных пленок 1 и 2. ν = 1 кГц.

ских сенсоров на основе рассмотренных материалов, используемых в различных областях науки и техники [8, 9].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные (изотропные) образцы сополимера ВДФ–ТФЭ состава 94 : 6 (с долей дефектов "голова к голове" 4.5 мол. % [10]) для получения текстурированных пленок готовили кристаллизацией или из раствора в ДМФА (образец 2) или из его смеси с этилацетатом (образец 1). Текстурирование в обоих случаях осуществлялось путем холодной одноосной вытяжки на разрывной машине "Instron-1122" при скорости перемещения зажимов 10 мм/мин. Для пленки 1 температура вытяжки составляла 60°C, а для пленки 2 – 22°C. Продольную скорость звука в изотропных и текстурированных пленках измеряли импульсным методом на частоте 200 кГц [11], а величину ДЛП $\Delta n$ регистрировали с помощью компенсатора Берека. Компоненты комплексной диэлектрической проницаемости ε* измеряли на образцах с напыленными в вакууме электродами из Al толщиной 0.1 мкм. Методика расчета активационных параметров релаксационных процессов описана ранее [12].

Изотропные и текстурированные пленки сополимеров характеризовали спектральной зависимостью светопропускания для видимого диапазона спектра. Значение светопропускания связывали с наличием избыточного светорассеяния по закону типа Ламберта–Бэра

$$I = I_0 \exp(-\tau d), \qquad (1)$$

где $I$ и $I_0$ – интенсивности прошедшего и падающего на пленку толщиной $d$ света, $\tau$ – удельная мутность, характеризующая избыточное рассеяние света на статических флуктуациях показателя преломления (локальной плотности).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [12] было показано, что характеристики структуры и молекулярной подвижности в области стеклования для исследуемых образцов в изотропном состоянии различаются. В этой связи ставилась задача проследить характер отмеченной динамики уже в анизотропных образцах после сходных условий текстурирования – холодной одноосной вытяжки. На рис. 1 для сравнения представлены изохронные зависимости компонент ε* текстурированных образцов 1 и 2. Температурное положение максимумов ε" указывает на то, что в пленке 1 в сравнении с образцом 2 релак-

сационные процессы смещены к более низким температурам. Подробнее это видно из релаксационных карт на рис. 2. Как в изотропных-, так и в текстурированных пленках представленные зависимости в аррениуссовских координатах имеют вид двух пересекающихся прямых. Низкотемпературная часть этих зависимостей относится к микроброуновскому кооперативному $\alpha_a$-процессу, связанному со стеклованием. Область более высокотемпературной подвижности приписывается проявлению комбинированного (экспериментально не разделяемого) $\alpha_a$- и более локализованного β-процесса [12]. Из рис. 2 следует, что после вытяжки в пленке 1 частоты переориентаций повышаются, а в пленке 2 – наоборот, снижаются. Как видно из рис. 3, аналогично меняется и характер температурных зависимостей интенсивностей поглощения $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$, где $\varepsilon_0$ и $\varepsilon_\infty$ – соответственно статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости, которые определялись из диаграмм ε"–ε' на комплексной плоскости. Для пленки 1 значения Δε после текстурирования существенно повышаются, в то время как в пленке 2, наоборот, снижаются. В табл. 1 представлены параметры активационных процессов. Из нее видно, что в пленке 2 температура стеклования после текстурирования повышается, что чаще всего имеет место при ориентации кристаллизующихся полимеров [13–16]. Для текстурированной пленки 1 понижение $T_g$ и условной температуры замораживания комбинированной дисперсионной $\alpha_a$-β-области указывает, что ее холодная вытяжка способствует облегчению молекулярной подвижности. Это явление довольно необычно, хотя недавно качественно сходный процесс "деформационного размягчения" наблюдали и для ряда стеклообразных полимеров [17].

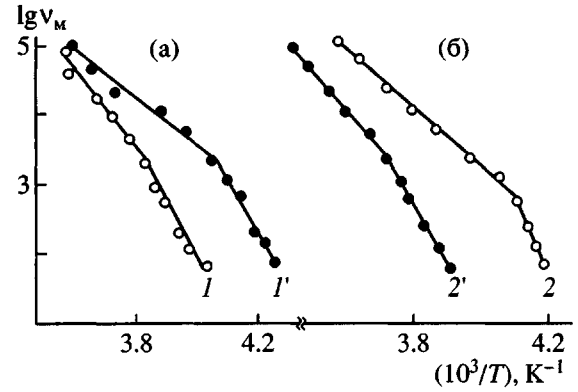


**Рис. 2.** Релаксационные карты для изотропных (*1*, *2*) и текстурированных (*1'*, *2'*) пленок 1 (а) и 2 (б).

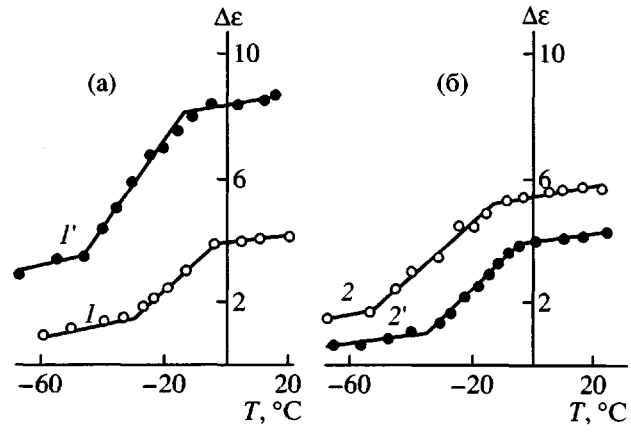


**Рис. 3.** Температурные зависимости интенсивности диэлектрического поглощения для пленок 1 (а) и 2 (б) в изотропном (*1*, *2*) и текстурированном (*1'*, *2'*) состояниях.

Таким образом, холодная вытяжка в пленках 1 и 2 приводит к разному характеру изменения в них динамики. В этой связи задача дальнейшего анализа сводилась к выяснению различий структурных параметров при текстурировании указанных пленок. На рис. 4 представлены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния в меридиональном направлении для обеих текстурированных пленок [18, 19]. Видно, что в пленке 1 наблюдается типичная для кристаллизующим полимеров

**Таблица 1.** Характеристики активационных параметров низкотемпературной релаксации в изотропных и текстурированных образцах пленок сополимера 1 и 2

| Образец, № | Текстура | $T_g$, °C | $\Delta E$ | $\Delta H$ | $\Delta S$, э. ед. | $T_g^\beta$, °C | $\Delta E$ | $\Delta H$ | $\Delta S$, э. ед. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | кДж/моль | | | | кДж/моль | | |
| | | $\alpha_a$-релаксация | | | | $\alpha_a$-β-релаксация | | | |
| 1 | Изотропная | –34 | 184 | 181 | 523 | –46 | 113 | 111 | 264 |
| | Ориентированная | –48 | 151 | 149 | 435 | –70 | 77 | 75 | 144 |
| 2 | Изотропная | –43 | 188 | 186 | 586 | –63 | 79 | 77 | 146 |
| | Ориентированная | –31 | 158 | 156 | 417 | –42 | 100 | 98 | 197 |

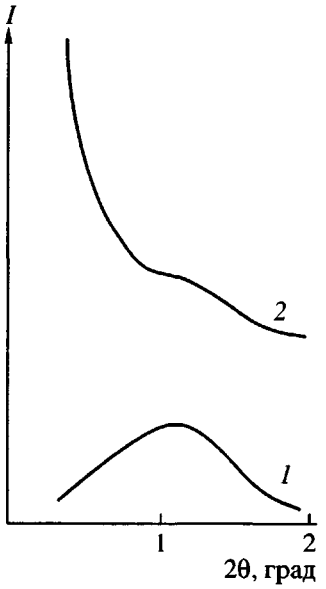


**Рис. 4.** Меридиональные кривые рентгеновской дифракции в малых углах для текстурированных пленок 1 и 2.

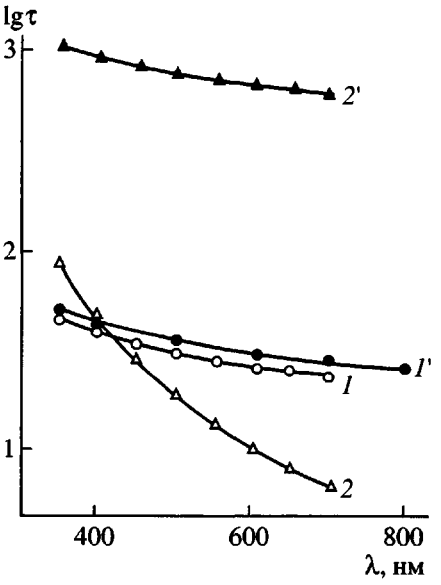


**Рис. 5.** Спектральные зависимости удельной мутности в изотропных образцах (*1*, *2*) и в текстурированных пленках (*1'*, *2'*).

кривая с максимумом, указывающимо на формирование большого периода. Для пленки 2 этот максимум не выявлен за счет сильного повышения интенсивности к малым углам. Анализ двумерных картин рассеяния [20] свидетельствует о формировании в текстурированной пленке 2 эллипсоидальных микротрещин, расположенных длинной осью вдоль направления вытяжки. Представление данных рис. 4 в координатах Гинье [19] показывает, что рассеивающие центры (микротрещины) характеризуются широким распределением по размерам. Это означает, что часть микротрещин может интенсивно рассеивать и видимое излучение. Рисунок 5 подтверждает такой вывод, поскольку удельная мутность в текстурированной пленке 2 оказывается существенно выше, чем в пленке 1. Области микротрещин характеризуются снижением локальной плотности и потому для текстурированной пленки 2 характерна и пониженная диэлектрическая проницаемость (рис. 1).

Можно коснуться причин формирования микротрещин при текстурировании в пленке 2 и их отсутствия в пленке 1. Пленка 2 кристаллизуется из раствора в ДМФА с высоким сродством к ПВДФ. При этом образуются сферолиты со средним размером 2,6 мкм [12]. Для образца 1 при том же размере кристаллита (табл. 2) такие структуры не обнаружены. Это следует отнести к тому, что он формировался в смеси ДМФА–этилацетат, где последний играет роль плохого растворителя. В этом случае специфические эффекты взаимодействия полимерной цепи с молекулами растворителя [21] применительно к ПВДФ резко ускоряют процессы выделения полимерной фазы из раствора [22]. Они и будут препятствовать формированию сферолитов. Различный тип формирующихся надмолекулярных структур в обеих пленках может приводить к изменению микроструктуры межламелярных аморфных областей. В ИК-спектрах обеих пленок (рис. 6) можно выделить полосы 880, 1075 и 1177 $см^{-1}$, которые наблюдаются при кристаллизации в любой полиморфной модификации [1, 23] и не чувствительные к конформации цепи [1]. Нормированные оптические плотности отмеченных полос в плен-

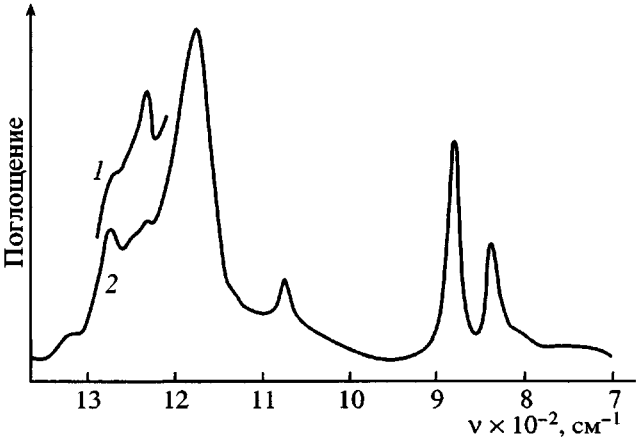


**Рис. 6.** ИК-спектры изотропных пленок 1 и 2.

ке 1 оказываются выше (табл. 2). С другой стороны, доля изомеров, характерных для аморфной фазы [1], для нее оказывается ниже (табл. 3). Это означает, что кристалличность и плотность упаковки цепей аморфной фазы изотропной пленки 1 выше, чем в пленке 2. Значения продольной скорости звука и акустического модуля $E$ (табл. 2) в пленках подтверждают такой вывод. Из сравнения кривых *1* и *2* на рис. 6 и данных табл. 3 видно, что в пленке 1 существенно выше интенсивность полосы 1235 $см^{-1}$, которая ответственна за γ-кристаллографическую модификацию с конформацией цепи $T_3GT_3G^-$ [1, 19]. Таким образом, наряду с сегнетоэлектрической β-фазой в исследуемых изотропных пленках формируются и кристаллы γ-фазы, но в пленке 1 ее доля оказывается выше. Так как γ-фаза имеет менее плотную упаковку, чем β-форма [1], то отмеченное приведет к снижению макроскопической плотности. В этой связи факт равенства плотностей в исходных пленках 1 и 2 (табл. 1) не может снижать достоверности вывода о различиях в степени кристалличности и плотности упаковки в аморфных областях рассматриваемых пленок.

При температурах холодной вытяжки основной формой теплового движения в исследуемых изотропных материалах является комбинированный $\alpha_a$-β-релаксационный процесс (рис. 2). Согласно данным табл. 1, для пленки 1 энтальпия и энтропия активации отмеченного процесса оказывается существенно выше, что отражает более высокую плотность упаковки ее аморфной фазы. Отмеченное может объяснять образование при холодной вытяжке микротрещин в пленке 2 и их отсутствие в пленке 1. Как это следует из данных рамановского рассеяния для ПЭ различной структуры [3], снижение устойчивости к образованию микротрещин связано с повышением на скелете цепи локальных механических напряжений. Если исходить из флуктуационного механизма их возникновения, то активационные параметры молекулярной динамики должны при этом играть определяющую роль. Чем они ниже, тем выше вероятность возникновения повышенных локальных напряжений на связи, что облегчает формирование микротрещин. Более низкая плотность упаковки цепей в аморфной фазе изотропной пленки 2 должна усложнять механизм деформационно-индуцированных конформационных перестроек, и именно формирование микротрещин может их делать энергетически выгодными.

Обратимся снова к характеристикам молекулярной подвижности (рис. 1–3 и табл. 1) в текстурированных пленках. Рассмотрим вначале результаты по пленке 1. Из рис. 3а видно, что ее хо-

**Таблица 2.** Спектральные и физические характеристики изотропных пленок 1 и 2

| Образец, N | ρ, $г/см^3$ | Скорость звука, м/с | $E$, ГПа | $L_{001}$, нм | $D/d$, $см^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 880 | 1075 | 1177 |
| 1 | 1.805 | 1410 | 3.60 | 4.9 | 1237 | 250 | 1620 |
| 2 | 1.805 | 1300 | 2.36 | 5.0 | 785 | 157 | 1000 |

**Таблица 3.** Значения нормированных оптических плотностей конформационно-чувствительных полос в изотропных образцах 1 и 2

| Полоса, $см^{-1}$ | Фазовое состояние | Конформация | $D/d$, $см^{-1}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | | | образец 1 | образец 2 |
| 470 | Аморфная | $TT$ | 225 | 250 |
| 490 | » | $TG$ | 172 | 195 |
| 510 | Аморфная, кристаллическая | $TT$ | 180 | 202 |
| 600 | Аморфная | – | 19 | 50 |
| 813 | – | $T_3GT_3G^-$ | 100 | 68 |
| 840 | – | $(-TT-)_n$ $n \geq 3$ | 500 | 383 |
| 1235 | Кристаллическая | $T_3GT_3G^-$ | 900 | 613 |
| 1275 | – | $(-TT-)_n$ $n \geq 4$ | 580 | 613 |

лодная вытяжка повышает $\Delta\varepsilon$ для $\alpha_a$-дисперсии (область температур выше –40°C) в несколько раз. Так как материал становится анизотропным, при напылении электродов на поверхность пленки мы имеем дело с компонентами $\varepsilon^*$ с индексами 33, где направление 3 соответствует нормали к плоскости пленки. Если считать, что основной вклад в рассматриваемые релаксационные процессы создают кинетические единицы в конформации плоского зигзага, для которой дипольный момент перпендикулярен оси цепи, то [24]

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_{33} = \xi\frac{\pi n}{3kT}[1 + (\cos^2\theta)]\mu_{eff}^2, \qquad (2)$$

где $\xi$ – фактор локального поля, $n$ – концентрация диполей с эффективным дипольным моментом $\mu_{eff}$, $\theta$ – угол разориентации кинетических единиц

**Таблица 4.** Спектроскопические характеристики текстурированных образцов 1 и 2

| Полоса, $см^{-1}$ | Параметр | Конформация | Фазовое состояние | Образец 1 | Образец 2 |
|---|---|---|---|---|---|
| 470 | $D/d$, $см^{-1}$ | *TT* | Аморфная | 393 | 225 |
| | *R* | | | 17 | 5 |
| 490 | $D/d$, $см^{-1}$ | *TG* | Аморфная | 486 | 490 |
| | *R* | | | 1.8 | 0.8 |
| 510 | $D/d$, $см^{-1}$ | *TT* | Аморфная, кристаллическая | 977 | 428 |
| | *R* | | | 3.4 | 2.6 |

**Таблица 5.** Структурные характеристики в текстурированных пленках сополимера ВДФ–ТФЭ с различной исходной морфологией

| Образец, № | *L*, нм | $l_a$, нм | $l_a$, нм | $l_{110,200}$, нм | $\Delta\varphi_{001}$, град | $f_c$ | $\Delta\varphi_a$, град | $f_a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 7.8 | 5.9 | 1.9 | 6.6 | 20 | 0.82 | 41 | 0.35 |
| 2 | – | 6.0 | – | 7.0 | 11 | 0.94 | 49 | 0.15 |

по отношению к оси вытяжки и определяющий значение функции ориентации $f$ по Германсу

$$f = [3(\cos^2\theta) - 1]/2 \quad (3)$$

В соответствии с выражением (2) без учета роли $\xi$ повышение $\Delta\varepsilon$ при холодной вытяжке пленки 1 можно связывать с изменением $n$, $\mu_{eff}$ и $\theta$. Покажем, что все три параметра дают вклад в отмеченную интенсификацию $\alpha_a$-процесса. Из табл. 3 и 4 видно, что нормированные интенсивности полос аморфности 470, 490 и 510 $см^{-1}$ после холодной вытяжки пленки 1 существенно повышаются. Это означает, что при холодной вытяжке протекает дополнительный процесс аморфизации изотропной пленки 1. Об этом же свидетельствуют и температурные зависимости скорости звука (рис. 7) в исследованных пленках. Величина ступеньки $\Delta C(T)$ в области стеклования определяется долей неупорядоченной фазы [25]. Сопоставление кривых *1* и *3* показывает, что ее количество после текстурирования повышается. Из всего сказанного следует важный вывод. Так как в пленке 1 не отмечено образования сферолитных структур [12], формирующаяся в ней морфология способствует при холодной вытяжке более эффективному процессу "разборки" ламелей [26].

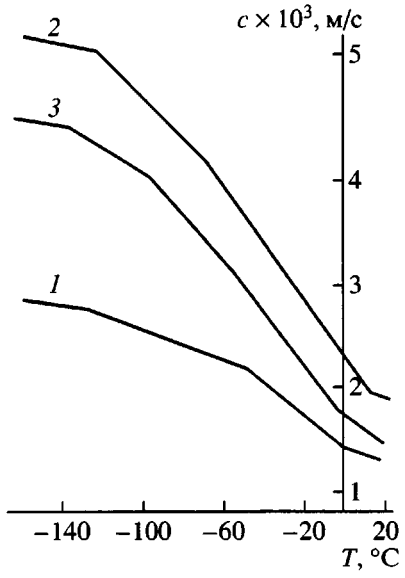


**Рис. 7.** Температурные зависимости скорости звука в изотропной пленке 2 (*1*) и текстурированных пленках 1 (*2*) и 2 (*3*).

Таким образом, данные двух независимых методов однозначно указывают на дополнительную аморфизацию изотропных пленок при холодной вытяжке, что равносильно росту концентрации $n$ кинетических единиц для $\alpha_a$-дисперсии.

Поскольку полосы аморфной фазы 470 и 510 $см^{-1}$ после вытяжки повышаются по интенсивности (табл. 3 и 4), данный факт указывает на изменение при этом и $\mu_{eff}$. Названные полосы характеризуют сегменты аморфной фазы в конформации плоского зигзага [1]. Для последней

дипольный момент перпендикулярен осям макромолекул ПВДФ, которые ориентированы вдоль оси вытяжки (см. значение $f_a$ в табл. 5). Следовательно, холодная вытяжка будет приводить к росту поперечной составляющей дипольного момента кинетической единицы т.е. $\mu_{eff}$. Из табл. 4 и 5 следует, что при текстурировании будет меняться и $\theta$. Появление дихроичности полос "аморфности" (табл. 4) свидетельствует о возникновении преимущественной ориентации сегментов аморфной фазы. Оно отмечается и по данным рентгеновской дифракции (см. значение $f_a$ для пленки 1 в табл. 5). В соответствии с выражениями (2) и (3) это означает, что снижение среднего угла разориентации кинетических сегментов при холодной вытяжке также должно вносить свой вклад в отмеченное повышение интенсивности $\alpha_a$-процесса.

Сопоставление зависимостей $\Delta\varepsilon(T)$ для обеих текстурированных пленок (кривые *1'* и *2'* на рис. 3) показывает, что в области $\alpha_a$-дисперсии $\Delta\varepsilon$ для пленки 1 в 3 раза оказывается выше, чем в пленке 2. Если учесть, что часть объема последней занята микротрещинами, то отмеченное дает снижение концентрации диполей всего в 1.5 раза. Таким образом, только наличием в объеме микропустот нельзя объяснить более низкое значение $\Delta\varepsilon$ в пленке. В соответствии с формулой (2) дополнительными факторами, определяющими интенсивность релаксации, являются доля неупорядоченной фазы и состояние ориентации ее цепей. Сопоставление изменения интенсивностей полос аморфности (табл. 3 и 4) показывает, что при холодной вытяжке пленка 2 аморфизуется в меньшей степени. Такой же вывод следует и из акустических данных (ср. кривые *2* и *3*), т.е. концентрация кинетических единиц, ответственных за $\alpha_a$-релаксацию в текстурированной пленке 2 должна быть ниже, чем в пленке 1. В соответствии с выражением (2) это будет дополнительным фактором для снижения $\Delta\varepsilon$. Значения $\mu_{eff}$ в рассматриваемых кинетических единицах пленки 2 также должны быть ниже, так как концентрация трансизомеров в ее аморфной фазе меньше (ср. полосы 470 и 510 $см^{-1}$ в табл. 4 для обеих пленок).

Согласно соотношению (2), следует также сравнить средние углы разориентации кинетических единиц в обеих текстурированных пленках. Их можно получить из дихроичного отношения $R$ полос аморфности. Из табл. 4 следует, что в пленке 2 они ниже, чем в пленке 1. Такой же вывод получается и из рентгеновского метода, где средний угол разориентации $\Delta\varphi_a$ искали путем азимутального сканирования аморфного гало для экваториального направления. Как это следует из табл. 5,

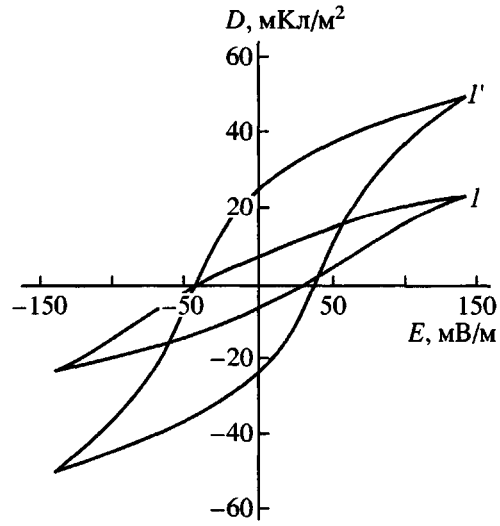


**Рис. 8.** Кривые диэлектрического гистерезиса для изотропной (*1*) и холодно-вытянутой (*1'*) пленок сополимера ВДФ–ТФЭ.

$\Delta\varphi_a$ для пленки 2 выше, чем в пленке 1. Таким образом, более низкие значения $\Delta\varepsilon$ в области стеклования для текстурированной пленки 2 должны быть следствием трех причин: снижения концентрации диполей при образовании микротрещин, меньшей степени "аморфизации" изотропной плени при холодной вытяжке и более высокой разупорядоченности кинетических сегментов аморфной фазы с более низким эффективным дипольным моментом.

Из табл. 5 следует, что в сравниваемых текстурированных пленках существенно различаются и характеристики разориентации кристаллов, которые искали азимутальным сканированием рефлекса 001. Видно, что при одинаковых размерах кристаллов в продольном и поперечном направлениях их углы разориентации $\Delta\varphi_{001}$ различаются почти в 2 раза. Таким образом, образование микротрещин при холодной вытяжке способствует более совершенной ориентации кристаллов. Такой вывод качественно согласуется и с данными работы [3], касающейся механизма формирования микротрещин в ПЭ. Отмеченный факт может иметь отношение и к характеру изменения времен релаксации $\alpha_a$-процесса после холодной вытяжки пленки 2. Известно, что в терминах концепции свободного объема $f$ средние частоты переориентации $\nu \sim f$, Это значит, что в текстурированном образце 2, где присутствуют микротрещины, т.е.области с пониженной плотностью, следовало бы ожидать смещения релаксационного $\alpha_a$-перехода к более низким (по сравнению с изотропным образцом) температурам. Рисунки 1

и 2 указывают, как видно, на обратное. Таким образом, "свободный объем", создаваемый микротрещинами, не лимитирует, в данном случае, температуру появления кооперативной подвижности в неупорядоченной фазе. Причина сводится к тому, что повышенная ориентация кристаллитов при холодной вытяжке пленки 2 может приводить к образованию в аморфной фазе определенной доли цепей в напряженном состоянии. Обладая пониженной конформационной энтропией, они будут локализоваться вблизи ориентированных кристаллов, т.е. в межфазных областях. Именно в них реализуется подвижность, ответственная за $\alpha_a$-β-процесс [12, 16] и потому повышение энтальпии и энтропии активации этой области дисперсии при текстурировании образца 2 (табл. 1) подтверждает высказанное соображение.

Еще один аспект проблемы связан с формированием сегнетоэлектрического состояния в исследуемых сополимерах, в механизме которого не все ясно [6]. Анализ показывает, что одна из фундаментальных характеристик сегнетоэлектрика – остаточная поляризация $P_r$ в текстурированных пленках оказывается выше, чем в изотропных [6]. В связи с этим формирование пленок исследуемых материалов с повышенным значением $P_r$ является актуальной задачей [27, 28]. Ниже на примере пленки 1 будет рассмотрено влияние холодной вытяжки на величину остаточной поляризации. На рис. 8 представлены кривые электрического гистерезиса изотропной и текстурированной пленки 1. Как видно, в последнем случае, при прочих равных условиях, значения максимальной и остаточной поляризации оказываются в несколько раз выше. Сходное явление было отмечено ранее [16] и для холодно-вытянутых пленок того же сополимера, но с другой исходной морфологией изотропных образцов. После подачи поля полярные кристаллы с дипольным моментом $M_c$ начинают ориентироваться вдоль его направления. Для заданной напряженности равновесное положение $M_{ci}$ характеризуется некоторой функцией распределения полярных осей кристаллов относительно нормали [6]. Это равносильно введению некоторого усредненного угла γ между полем и полярной осью кристалла. В этом случае выражение $P_r$ должно иметь вид

$$P_r = \frac{N\sum_i M_{ci}}{V}\langle\cos\gamma\rangle, \qquad (4)$$

где $V$ – объем образца, содержащего $N$ кристаллов. Пользуясь выражением (4), можно высказать соображение о причинах сильного повышения $P_r$ после текстурирования пленки 1. Рассмотрение общих соотношений в декартовой системе координат [24] показывает, что $\langle\cos\gamma\rangle \sim \langle\cos\theta\rangle$. Для изотропной пленки $\langle\cos\theta\rangle = 0.57$, а после текстурирования согласно соотношения (3) и данным табл. 5 $\langle\cos\theta\rangle = 0.98$. Как видно из рис. 8, различия между $P_r$ для обеих пленок достигают 300%. Таким образом, только эффектами ориентации наблюдаемую разницу объяснить не удается. Выше показано, что при холодной вытяжке пленки 1 была отмечена ее существенная аморфизация. Если считать, что основной вклад в $P_r$ создается полярными кристаллами [6], то в соответствии с соотношением (4) за счет отмеченного фактора после текстурирования следует ожидать, в отличие от наблюдаемого, снижения остаточной поляризации. Противоречие может быть объяснено различием характера динамики в обеих пленках. При температуре проведения поляризации (20°C), молекулярная подвижность в пленках 1 характеризуется присутствием релаксационной $\alpha_a$-β-области. Из табл.1 следует, что все активационные параметры для этой области дисперсии в текстурированной пленке оказываются ниже, чем в изотропной. Если исходить из флуктуационной модели образования зародышей новых доменов в межфазных областях [6], то характер динамики цепей в них должен сказываться на конечных значениях остаточной поляризации. Низкие активационные параметры $\alpha_a$-β-дисперсии в указанных межфазных границах будут повышать вероятность зарождения доменов нового направления. Одновременно повышенная подвижность цепей в приграничных с кристаллами областях в процессе поляризации может облегчать индуцированные полем фазовые превращения [1]. Это может касаться переходов анизотропной аморфной фазы в полярный кристалл, что будет способствовать наблюдаемому на практике повышению степени кристалличности [1, 6].

Как было отмечено ранее [1, 6], в исследуемых соединениях задолго до перехода Кюри может реализоваться сосуществование сегнетоэлектрических кристаллов, с кристаллами другого типа упаковки. Им соответствует рефлекс-гало с $2\theta \sim 18°$ [12]. За него может отвечать параэлектрическая или антисегнетоэлектрическая фаза. Одной из типичных черт последней является наличие на кривых диэлектрического гистерезиса двойных петель. Их появление отмечено как на сополимерах ВДФ–трифторэтилен [6, 29, 30], так и на сополимерах ВДФ–ТФЭ [31, 32] того же состава, что и в данной работе. В этой связи присутствие антисегнетоэлектрической фазы в исследованных плен-

ках представляется реальным. В случае поляризации в поле с частотой 50 Гц двойные петли гистерезиса реализуются только при низких полях [31, 32]. При высоком поле и низкой частоте ($10^{-2}$–$10^{-3}$ Гц) его развертки они существуют только в первых нескольких циклах [29], после чего идет их трансформация в одиночную петлю. Отмеченное означает, что антисегнетоэлектрическая фаза является метастабильной, и в поле повышенной напряженности она переходит в сегнетоэлектрическую фазу. Такой процесс может быть дополнительным фактором, обеспечивающим повышение как максимальной, так и остаточной поляризации в холодно-вытянутой пленке.

Влияние микротрещин в текстурированной пленке исследованного сополимера на его сегнетоэлектрические свойства обсуждалась ранее [7]. Снижение числа полярных кристаллов в матрице в соответствии с выражением (4) должно приводить к снижению остаточной поляризации, что и отмечено экспериментально [7]. Повышение $P_r$ при изометрическом отжиге [7] может быть связано с увеличением $N$ как за счет "залечивания" части микротрещин, так и вследствие увеличения при этом степени кристалличности [33].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Кочервинский В.В.*// Успехи химии. 1996. Т. 68. № 10. С. 936.
2. *Alderson K.L., Alderson A., Webber R.S., Evans K.E.*// J. Mater. Sci. Lett. 1998. V. 17. № 16. P. 1415.
3. *Lagaron J.M., Dixon N.M., Gerrard D.L., Reed W., Kip B.J.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5845.
4. *Синевич Е.Ф., Быкова И.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 10. С. 1671.
5. *Xu Y.,Tsai Y.-P., Tu K.N., Zhao B., Liu Q.-Z., Brongo M., Sheng T.T.,Tung C.H.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. № 6. P. 853.
6. *Кочервинский В.В.*// Успехи химии. 1999. Т. 68. № 10. С. 904.
7. *Кочервинский В.В.*// Неорганич. материалы. 1995. Т. 31. № 6. С. 851.
8. The Application of Ferroelectric Polymers / Ed. by Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M. Glazgow; London. Blackie, 1987.
9. *Кочервинский В.В.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 383.
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. *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. *Boyd R.H., Hasan A.A.* // Polymer. 1984. V. 25. № 3. P. 347.
14. *Dargent E., Santais J.J., Saiter J.M., Bajard J., Grenet J.* // J. Non-Cryst.Solids. 1994. V. 172–174. P. 1062.
15. *Aharoni S.M.* // Polym. Adv. Technology. 1998. V. 9. № 3. P. 169.
16. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. (в печати).
17. *Олейник Э.Ф., Шеногин С.В., Парамзина Т.В., Руднев С.Н., Шантарович В.П., Азаматова З.К., Pakula T., Fischer E.W.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1944.
18. *Кочервинский В.В., Ромадин В.Ф., Глухов В.А., Соколов В.Г., Саидахметов М.А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1382.
19. *Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Островский Б.И.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 154.
20. *Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Локшин Б.В.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 282.
21. *Termonia Y.* // J. Polym.Sci. Polym. Phys. 1999. V. 37. № 19. P. 2782.
22. *Young T.-H., Cheng L.-P., Lin D.-J., Fane L., Chuang W.-Y.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 53115.
23. *Kressler J., Schafer R., Thomann R.* //Appl. Spectroscopy. 1998. V. 52. № 10. P. 1269.
24. *Hsu B.S., Kwan S. H., Wong L.-W.* // J. Polym. Sci . A-2. 1975. V. 13. P. 2079.
25. *Перепечко И.И.* Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
26. *Li J.X., Cheung W.L., Chan C.M.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 3641.
27. *Nagai M., Uehara H., Kanamoto T.* // Kobunshi Ronbunshi. 1996. V. 53. № 9. P. 555.
28. *Nagai M., Nakamura K., Uehara H., Kanamoto T., Takahashi Y., Furukakawa T.*// J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 18. P. 2549.
29. *Koizumi N., Murata Y., Tsunashima H.*// IEEE Trans.Elec.Insul. 1986. V. 24. № 3. P. 543.

30. *Furukawa T.* // Adv. Coll. Interface Sci. 1997. V. 71/72. P. 183.

31. *Кочервинский В.В., Соколов Г.В., Зубков В.М.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 530.

32. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С.1978.

33. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1518.

# Molecular Mobility in the Glass Transition Region of Cold-Drawn Films of Vinylidene Fluoride-Tetrafluoroethylene Copolymers with Different Initial Morphology

**V. V. Kochervinskii**

*Troitsk Institute for Innovation and Thermonuclear Research State Research center of the Russian Federation, Troitsk, Moscow oblast, 142092 Russia*

**Abstract**—For the two films of vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymer, having identical chemical compositions lent differring in the initial morphology the structural rearrangements taking place upon their cold drawing were studied. As was found, the cold drawing of both films is accompanied by a decrease in the degree of crystallinity. This trend leads to a decrease in the activation parameters in the $\alpha_a$-relaxation region in the vicinity of glass transition. Orientation of the sample with a nonspherulite morphology gives rise to a far more dramatic amorphization. In this case, the processes of stress-induced softening are accompanied by an increase in the fractional content of polymer chains in a disordered state. As a result, both cooperative and local dynamics are intensified. For the sample with a spherulite morphology, its cold drawing is accompanied by the development of microcracks. According to the data of IR spectroscopy, the principle reason for this behavior is related to a reduction in the packing density in the interlamellar regions of the initial (isotropic) sample. Therefore, the activation barriers of thermal motion are decreased, thereby promoting concentration of the fluctuation stresses on the chain backbone. The development of microcracks favors a more complete orientation of lamellas along the direction of tensile drawing but the ordering of interlamellar chains becomes less perfect. The oriented films containing microcracks with a higher free volume appear to be characterized by a quite unexpected increase in the relaxation times of the microbrownian motion in the region of glass transition. This observation is related to the development of numerous stressed tie-chains with a reduced conformational entropy in an amorphous phase. A threefold increase in the residual and maximum polarization as seen in the curves of electric hysteresis for the cold-drawn films is associated with the two factors. An ordered arrangement of ferroelectric crystals along the direction of tensile drawing assists an increase in the projection of their corresponding dipole moments on the direction normal to the film. Upon the decrease in the activation parameters of molecular motion in the interphase regions, a certain fraction of chains which may exist either in a paraelectric or antiferroelectric state may experience an irreversible transition to a ferroelectric phase.