

УДК 541.64:537.3

МЕХАНИЗМ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ С ПОЗИЦИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СОЛИТОННЫХ ВОЛН

© 2006 г. В. В. Кочервинский

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

Опубликованные ранее экспериментальные данные по процессам поляризации и пьезоэлектричества в сегнетоэлектрических полимерах на основе поливинилиденфторида обсуждаются с позиций солитонного механизма распространения по полимеру энергии возбуждения. Для процессов поляризации рассмотрена предложенная ранее модель твистового конформационного дефекта, который может перемещаться с дозвуковой скоростью по кристаллу. Для формирования повышенных значений остаточной поляризации в одноосно-вытянутых сегнетоэлектрических полимерах требуется сформировать структуру, удовлетворяющую определенным условиям. Размер аморфных прослоек между торцевыми поверхностями в микрофибрillлярных кристаллах должен быть по возможности малым. Желательно иметь микроструктуру межламелярных участков с высокой плотностью упаковки за счет повышенной доли проходных цепей с конформацией плоского зигзага. Такая топология и микроструктура межламелярных промежутков обеспечивает малое рассеяние динамических конформационных дефектов, описываемых солитонными волнами. Экспериментальные данные показывают, что зарождение конформационного дефекта в кристалле (появление солитонной волны) лимитируется подвижностью в приграничных с кристаллом проходных цепях межфибрillлярной аморфной фазы. Более высокие значения остаточной поляризации наблюдаются в текстурированных пленках, где отмеченная микроброуновская динамика характеризуется пониженными значениями активационных параметров. Такие условия реализуются, например, при текстурировании в процессе одноосной холодной вытяжки изотропных пленок с определенной исходной морфологией. Обеспечение перечисленных требований к структуре ориентированной пленки создает условия и для индуцированной полем дополнительной кристаллизации, что также способствует формированию повышенных значений остаточной поляризации. В случае поперечного пьезоэффекта рассматривается роль динамического поведения вакансии в полимерном кристалле, образующейся при упругом нагружении ориентированной полимерной пленки вдоль оси вытяжки. В такой модели пьезоэффект должен быть максимальным для структур, обеспечивающих минимальное затухание солитонных волн, описывающих движение вакансии. Обнаружено, что такие благоприятные структуры можно реализовать также холодной вытяжкой, при которой формируется отмеченная выше морфология.

ПВДФ и сополимеры на основе винилиденфторида являются модельными представителями кристаллизующихся полярных полимеров, на которых удобно следить за закономерностями реакции таких систем на электрические и механические поля. Интерес к этим полимерам обусловлен тем, что в них обнаружено сегнетоэлектричество [1–3] и пьезоэлектричество [4, 5], в механизме ко-

торых остается много неясных вопросов. Специфические свойства полимеров создают предпосылки для создания нового класса сенсоров, обладающих характеристиками, которые не могут быть реализованы на классических неорганических материалах [1, 6]. Названные полимеры являются подходящими материалами для установления фундаментальных закономерностей реакции вязкоупругих тел с цепной природой молекул на электрические и механические поля. Действительно, эти полимеры однозначно охарактеризо-

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

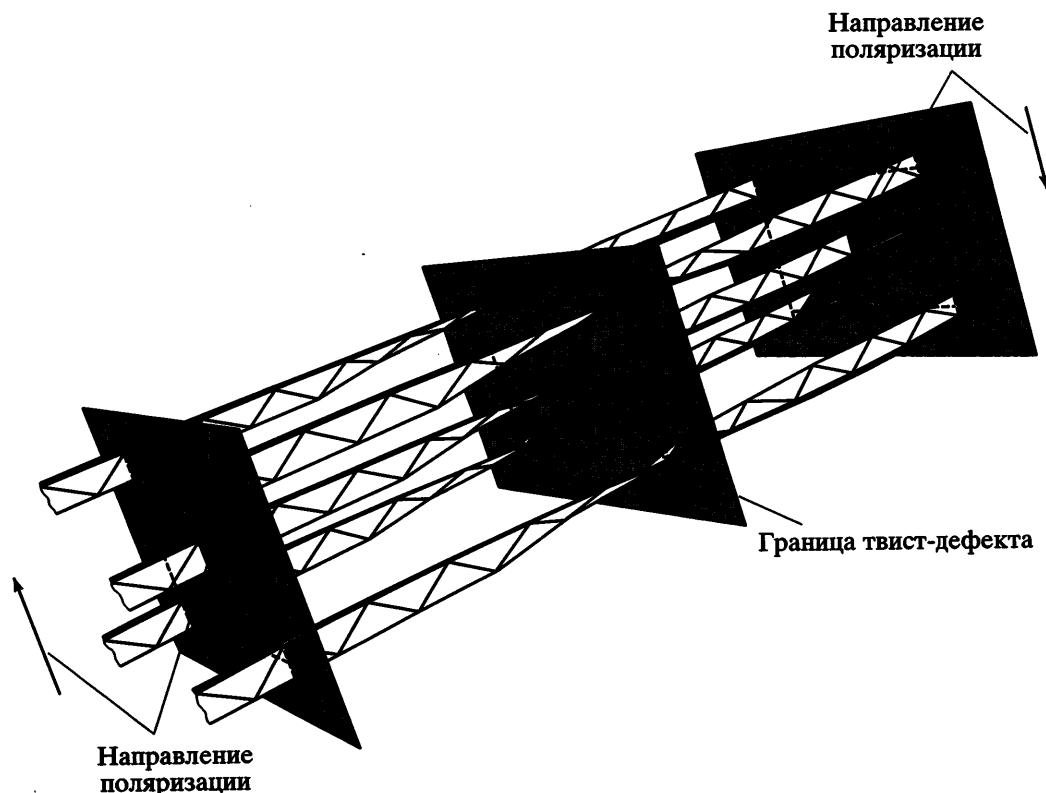


Рис. 1. Схема переключения спонтанной поляризации в элементарной ячейке кристалла β -фазы путем движения границы твист-дефекта вдоль оси макромолекулы [28].

ваны как со структурной точки зрения, так и с позиций их динамического поведения [7].

Один из вопросов обсуждаемой проблемы сводится к следующему. Если сегнетоэлектричество в рассматриваемых полимерах в существенной степени определяется состоянием полярных кристаллов, то почему молекулярная подвижность в приграничных с кристаллами областях аморфной фазы оказывается на значениях остаточной и спонтанной поляризации [8]? Для упомянутых полимеров протекание отмеченных релаксационных процессов проявляется и в характере переключения поляризации [9, 10]. В этой связи представляется необходимым проанализировать и обобщить полученные ранее результаты. Здесь, с одной стороны, должны быть затронуты проблемы механизмов релаксационных процессов как вообще в кристаллизующихся полимерах [11–18], так и в рассматриваемых сегнетоэлектрических полимерах [19]. С другой стороны, полезно привлечь для обсуждения результаты молекулярного моделирования и солитонные представления [20–27]. Такой подход применительно к полимерным кристаллам с конформаци-

ей плоского зигзага является продуктивным, поскольку он позволяет, например, описать основные закономерности релаксационных процессов в ПЭ [13, 17] и в сополимере винилиденфторид (ВДФ)-трифтотилен (ТрФЭ) состава 65 : 35 [19]. Применительно к проблеме поляризации полимерных сегнетоэлектриков плодотворность солитонного подхода (наряду с другим [28]) доказывается авторами работ [29–31]. В этой связи ниже основные результаты цитируемых работ будут обобщены в рамках такого подхода.

Напомним, что для полимерных кристаллов с конформацией плоского зигзага в цепи возможно образование мобильного конформационного твист-дефекта с поворотом связи на 180° и трансляционным смещением на $c/2$ [12, 28]. Схема такого дефекта показана на рис. 1. Применительно к вопросам воздействия на сегнетоэлектрические полимеры поля высокой напряженности роль отмеченных конформационных дефектов изучалась авторами [28–31], причем в работах [29–31] использован солитонный подход. На результатах этих работ остановимся подробнее.

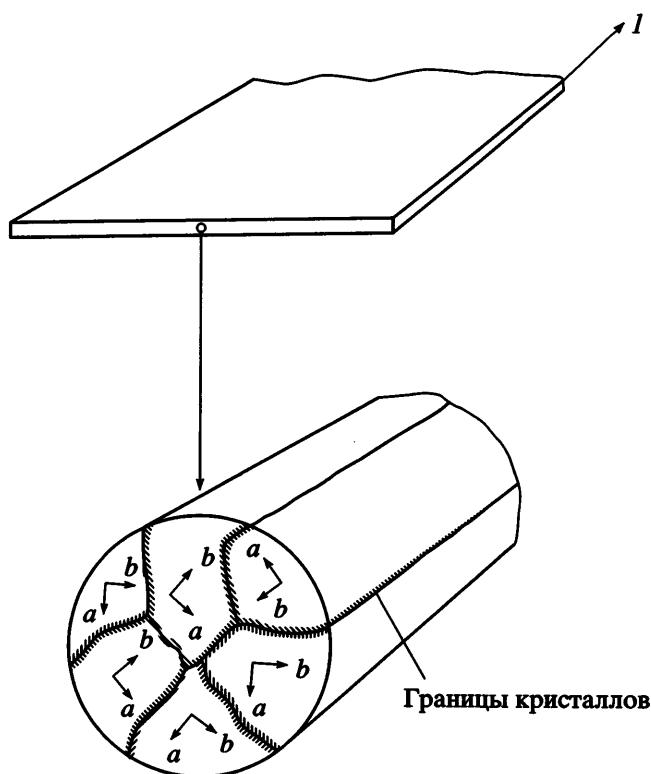


Рис. 2. Схема одноосно-вытянутой пленки ПВДФ с беспорядочным расположением по сечению осей *a* и *b* решетки полярной β -фазы [28].

Рассматривали идеализированную одноосно-вытянутую пленку ПВДФ с текстурой монокристалла, закристаллизованную в полярной β -фазе, которая имеет цепи в конформации плоского зигзага [7]. Предполагали, что ось *c* монокристалла ориентирована вдоль направления вытяжки (ось *I* на рис. 2), в то время как по сечению пленки наблюдается аксиальная симметрия (оси *a* и *b* решетки в соседних доменах расположены некоррелированно). Если выбрать только два направления спонтанной поляризации, то состояние доменов до и после поляризации качественно отражается схемой на рис. 3. Для орторомбического кристалла с двумя цепями на ячейку схема переключения спонтанной поляризации в домене показана на рис. 1. Видно, что изменение направления вектора поляризации на обратное осуществляется путем перемещения по оси макромолекулы твистового дефекта. Такое движение можно описать моделью с одной вращательной степенью свободы и рассматривать как солитон с периодом π . В данном случае га-

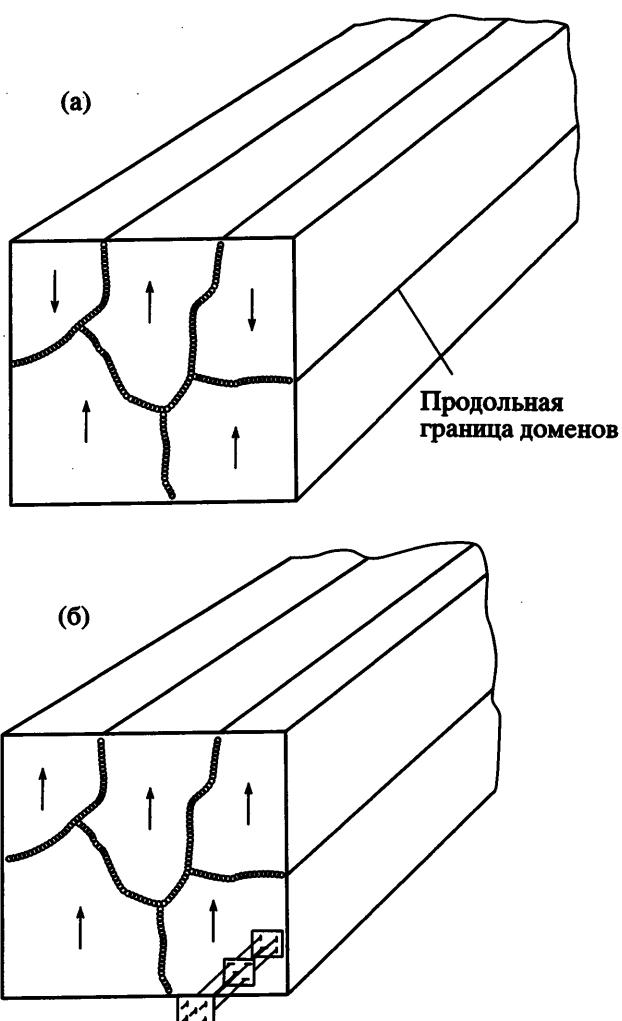


Рис. 3. Идеализированная схема расположения областей спонтанной поляризации в пленке ПВДФ до (а) и после (б) поляризации [28].

милтониан H без учета трансляционного движения имеет вид [11, 13]

$$H = \sum_{i=1}^N \left[A(1 - \cos 2\theta_i) + \frac{I}{2}\theta_i^2 + \frac{C}{2}(\theta_i - \theta_{i+1})^2 \right], \quad (1)$$

где A – коэффициент в выражении потенциальной энергии кристалла, C – силовая постоянная вращательного движения, I – момент инерции мономерного звена (с длиной d_m), N – число мономерных звеньев, θ_i – угол, образованный i -м мономерным звеном с плоскостью плоского зигзага. Тогда уравнение движения будет следующим [11]:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} - v_c^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\omega_0^2}{2} \sin(2\theta) = 0 \quad (2)$$

Здесь x – координата вдоль оси макромолекулы (направление распространения солитонной волны), а константы уравнения могут быть представлены как

$$v_c^2 = Cd_m^2/I \quad (3)$$

$$\omega_0^2 = 4A/I \quad (4)$$

Рассматривали нерелятивистское приближение медленных солитонов со скоростями $v \ll v_c$ (v_c – скорость звука).

При анализе диэлектрической релаксации в полярных системах описание ведут в терминах корреляционной функции. Если исходить из модели солитонов, участвующих в броуновском движении, то, согласно данным работы [13], эта функция имеет вид

$$\Phi(t) = \exp\left[-\frac{B}{\gamma}(\gamma t - 1 + e^{-\gamma t})^{1/2}\right], \quad (5)$$

где

$$B = 4n_0/(\beta m^* \pi)^{1/2} \quad (6)$$

$$\gamma = \zeta/m^*, \quad (7)$$

а n_0 – равновесная плотность солитонов (с эффективной массой m^*), обладающих коэффициентом трения ζ . В модели [11]

$$n_0 = \frac{4\omega_0}{v_c} \left(\frac{E_s}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-E_s/kT} \quad (8)$$

Здесь энергия образования солитона

$$E_s = 4(AC)^{1/2} \quad (9)$$

$$m^* = E_s/v_c^2 \quad (10)$$

С учетом этого, число солитонов B , проходящих через фиксированную точку в единицу времени, будет определяться выражением

$$B = \frac{8\sqrt{2}}{\pi} \omega_0 e^{-E_s/kT} = \frac{16v_c}{d\pi} \sqrt{A} e^{-E_s/kT} \quad (11)$$

Применительно к процессам поляризации в рассматриваемых полимерах решение уравнения (2) получено в виде [29]

$$\theta(x, t) = 2 \operatorname{arctg} \{ \exp[2(x + vt)/d] \} \quad (12)$$

Здесь v и d – соответственно скорость и ширина кинка, которые можно найти по соотношениям [29]

$$v = \frac{v_c}{\sqrt{(1 + 4A_2\zeta^2 I/A_1^2)}} \quad (13)$$

$$d = 2I\zeta v/|A_1|, \quad (14)$$

где A_1 и A_2 – коэффициенты в выражении для межцепного потенциала. $|A_1|$ характеризует потенциальную энергию дипольного момента мономерного звена μ_0 во внешнем электрическом поле E ($|A_1| = \mu_0 E$), поэтому из выражения (13) получается формула [29]

$$v = v_c E / \sqrt{(E_0^2 + E^2)} \quad (15)$$

(константа $E_0 = 2\zeta \sqrt{A_2 I / \mu_0}$). Отсюда следует, что повышение напряженности электрического поля сопровождается ростом скорости солитонной волны (рис. 4).

Рассмотрим, как предлагаемая модель согласуется с основными экспериментальными закономерностями поляризации сегнетоэлектрических полимеров. В соответствии с данной моделью, скорость движения солитонной волны v определяет одну из основных характеристик сегнетоэлектрика – время переключения τ_s , его спонтанной поляризации P_s . Известно, что в сегнетоэлектриках это время снижается с увеличением напряженности переключающего поля E [3]:

$$\tau_s = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{E}\right) \quad (16)$$

(τ_0 и E_a – константы). На рис. 5 показаны полевые зависимости времени переключения поляризации в ПВДФ с полиморфной β -фазой. Как видно, расчетные точки, полученные по солитонной модели, качественно описываются соотношением (16) в полулогарифмических координатах. Интересно провести количественное сопоставление расчетных характеристик процесса поляризации с наблюдаемыми в эксперименте временами переключения. Для распространения 180° -ного кинка, например, расчет дает скорость 11 м/с [30]. При типичной продольной длине кристалла $l_{001} = 10$ нм

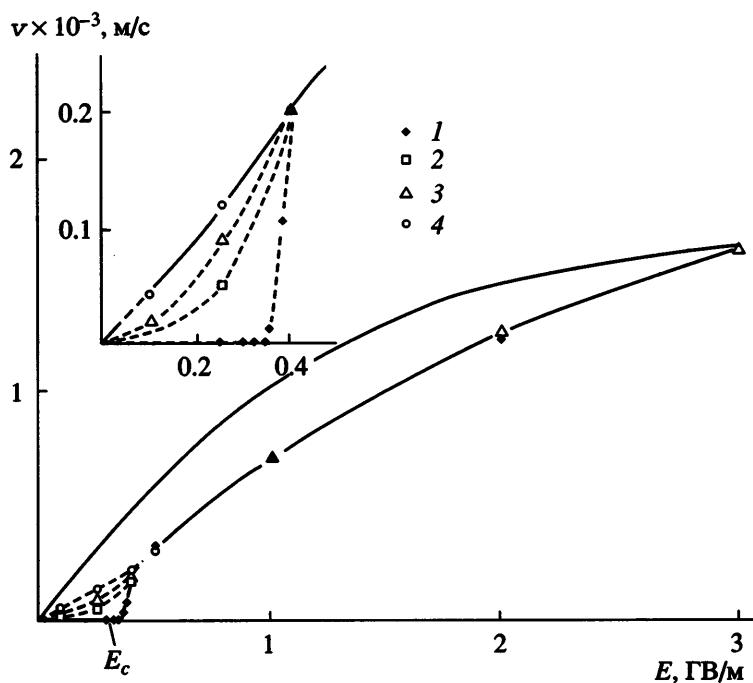


Рис. 4. Скорость распространения 180°-ного кинка в одиночной цепи ПВДФ с конформацией плоского зигзага в зависимости от напряженности внешнего поляризующего поля при 0 (1), 187.5 (2), 273 (3) и 750 K (4) [29].

это означает, что для распространения в данном направлении солитонной волны требуется время $\tau \sim 1$ нс. Для ПВДФ более предпочтительным является образование 60°-ного кинка [3]. Как видно из рис. 5, в таком случае времена переключения поляризации оказываются еще меньше. Сопоставление с экспериментом [30] показывает, что в условиях одной напряженности поля реальные времена переключения оказываются на четырех–пять порядков выше. В связи с этим авторы работ [29–31] пришли к выводу, что в процессах переключения поляризации сегнетоэлектрических полимеров определяющую роль должны играть процессы зарождения конформационного дефекта в кристалле. Чтобы согласовать экспериментальные кривые времен переключения с расчетом, авторы работы [31] предложили следующую гипотезу. Образование кинк-дефектов на поверхности кристаллов в поле E , требующее преодоления энергетического барьера U , происходит со скоростью q , которая должна снижаться за счет других факторов и при температуре T описывается соотношением

$$q = q_0 \exp[-(U - \lambda E)/kT] \quad (17)$$

Здесь параметр λ , имеющий размерность дипольного момента, позволяет формально получить соответствие с экспериментом [31].

В этой связи особое значение приобретают граничные условия для кристаллов, на поверхности которых происходят процессы зарождения кинк-дефектов. В такой постановке следует остановиться на основных устоявшихся представлениях о микроструктуре и морфологии кристаллизующихся полимеров, к числу которых относятся рассматриваемые соединения. Схематически их морфология (в пределах одной микрофибрилы) изображена на рис. 6. Ламеллярные кристаллы, укладывающиеся в стопы, разделены областями аморфной фазы. Поскольку электронные плотности кристаллов и неупорядоченных областей различаются, создаются условия для наблюдения одномерной дифракции вдоль нормали к торцевым поверхностям кристаллов, т.е. в направлении оси с решеткой. Наблюдают такую дифракцию в экспериментах по малоугловому рассеянию, например, рентгеновского излучения.

Специфика кристаллизующихся систем с цепной природой молекул сводится к тому, что здесь отсутствуют фазовые границы в классическом

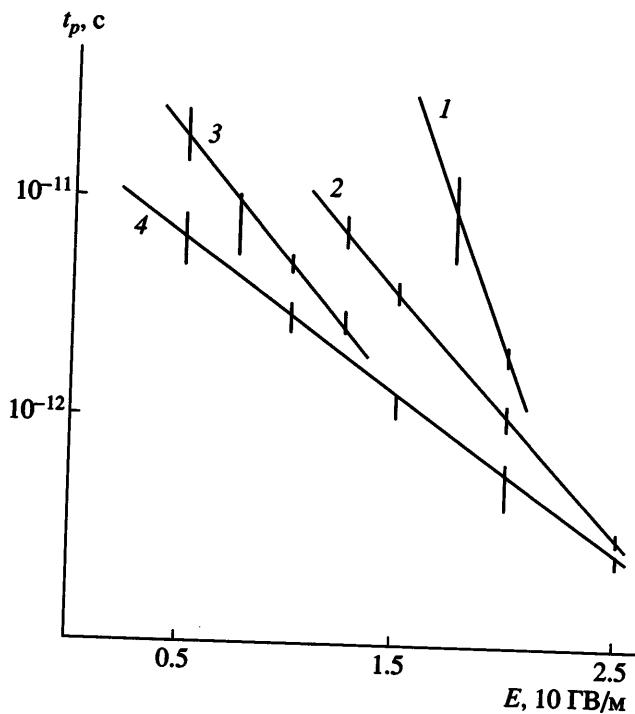


Рис. 5. Расчетные полевые зависимости времени переключения поляризации t_p в модели распространения 60°-ного кинка в ПВДФ с полярными кристаллами β -фазы [29]. $T = 125$ (1), 250 (2), 373 (3) и 500 K (4).

понимании. Более того, теоретически обосновано, что градиент электронной плотности при переходе от одной фазы к другой (вдоль оси с решетки) требует присутствия переходной области с промежуточной формой упорядоченности [32–36], схема которой показана на рис. 7. Следует подчеркнуть, что такие представления подтверждены большим числом экспериментальных методов [37–39]. Как видно, переходная область (на рисунке – зона предориентации) имеет прямое отношение к граничным условиям при рассмотрении зарождения кинк-дефекта (солитонной волны) на поверхности кристалла. Специфика анализируемых полимеров заключается в том, что они относятся к классу гибкоцепных и имеют низкую температуру стеклования (в ПВДФ примерно –40°C). Это означает, что при комнатной температуре (при которой чаще всего и проводится процесс поляризации) полимер находится в высокоЭластическом состоянии. Другими словами, цепи в аморфной фазе (в том числе и в переходной зоне) будут участвовать в интенсивном микробронувовском движении с высокими амплитудами переориентации. Часть сегментов неупорядоченной

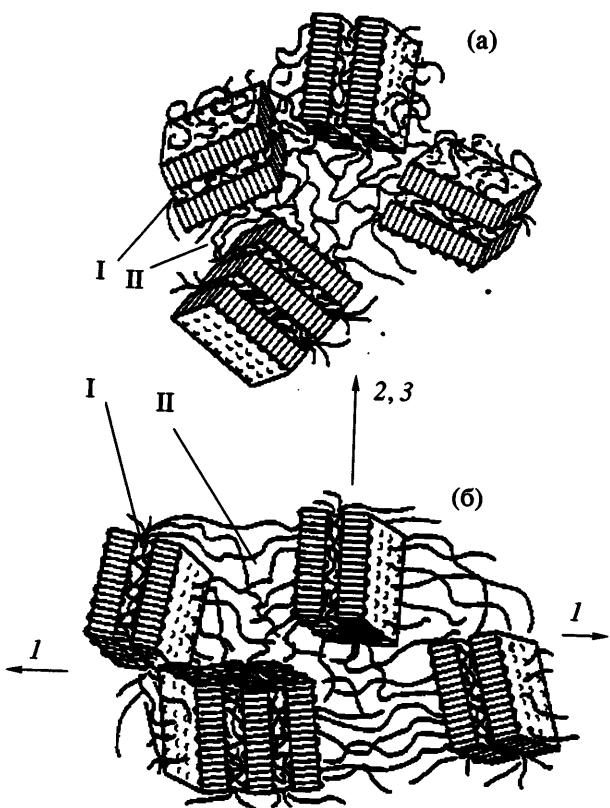


Рис. 6. Схематическое изображение структуры кристаллизующегося полимера с ламелярными кристаллами в изотропном (а) и одноосно-вытянутом (б) состоянии.

фазы имеет свое продолжение в кристалле, поэтому за счет сильной ковалентной связи энергия их вращательного движения будет создавать напряжения на границе с кристаллом. Это равнозначно снижению потенциального барьера U для зарождения кинк-дефекта на поверхности кристалла, что, в соответствии с выражением (17), должно способствовать росту скорости зарождения дефекта.

При таком подходе именно характер динамики в приграничных с кристаллами цепях аморфной фазы должен лимитировать процесс зарождения солитонных волн. Первые экспериментальные свидетельства справедливости такой гипотезы были получены на сегнетоэлектрических изотропных пленках сополимера ВДФ : тетрафторэтilen (ТФЭ) = 94 : 6, для которых активационные параметры подвижности цепей аморфной фазы прямо сказываются на величине остаточной поляризации [8]. Важность отмеченной динамики для сегнетоэлектрических параметров мож-

но видеть и на рис. 8. Здесь показаны частотные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости для сополимера ВДФ : ТрФЭ = 65 : 35 в широком температурном интервале, содержащем область перехода Кюри [10]. При низких температурах регистрируется релаксационный α_a -процесс, связанный с микроброуновским движением сегментов аморфной фазы при переходе сополимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При подходе к точке Кюри (20–70°C) упомянутая дисперсионная область трансформируется в процесс движения, характерный для фазовых переходов. Это проявляется в очень высоких значениях интенсивности поглощения и в независимости частотного положения максимума фактора потерь от температуры. Таким образом, характер подвижности в аморфной фазе должен прямым образом обнаруживаться и в параметрах перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик, характерного для кристаллической фазы.

Проведенные авторами [29–31] расчеты времени переключения относятся к случаю идеального монокристалла, ориентированного осью с полярной решетки вдоль распространения солитонной волны. Помимо учета процессов зарождения твистового дефекта следует принять во внимание возможность диссипативных процессов при движении солитонной волны по полимерным кристаллам в образцах с реальной структурой. Данные по ориентированным кристаллизующимся полимерам показывают, что ламелярные кристаллы при этом приобретают преимущественную ориентацию по направлению оси вытяжки (рис. 6б). Из указанного рисунка также видно, что на пути распространения твист-дефекта в кристалле (вдоль оси макромолекулы) возникают области неупорядоченной фазы. Конформация в виде плоского зигзага в данных участках для большинства цепей нарушается, упаковка становится более рыхлой, нежели в кристалле. Таким образом, на пути движения солитонной волны по кристаллу возникают области, способствующие ее затуханию. В связи с этим представляют интерес проследить, как топология и микроструктура межламелярных промежутков аморфной фазы, а также характер динамики в ней могут оказаться на характеристиках процесса поляризации (предположительно протекающего по солитонному механизму) сегнетоэлектрических полимеров.

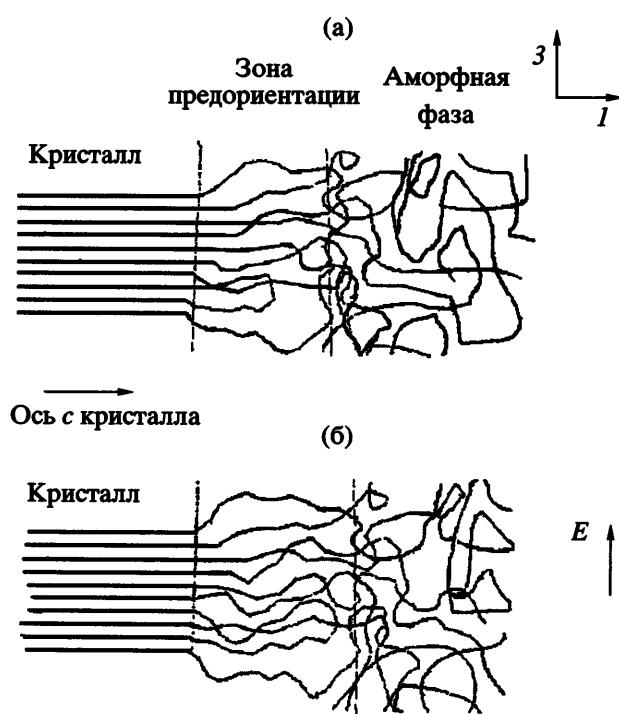


Рис. 7. Схема структуры ламелярного кристалла сегнетоэлектрического полимера, учитывающая наличие переходного слоя с промежуточной формой упорядоченности: а – исходное состояние, б – после воздействия поля высокой напряженности.

Поставленные задачи решались сопоставлением характеристик сегнетоэлектрического гистерезиса и структуры текстурированных пленок сополимера ВДФ : ТФЭ = 94 : 6, полученных кристаллизацией из смеси хорошего (ДМФА) и плохого (этилацетат) растворителей [40]. Текстурирование изотропных пленок проводили одноосной вытяжкой (до постоянной кратности λ) при разной температуре. Вначале остановимся на характеристиках формирующейся при этом структуры, которые представлены в табл. 1 и на рис. 9 [40, 41]. Из рис. 9а, 9б видно, что холодно вытянутые пленки в недеформированном состоянии характеризуются более высокими значениями продольной скорости звука v_{11} и двупреломления Δn . В предположении двухфазной структуры Δn можно записать как

$$\Delta n = f_c \Delta n_c^0 \phi + f_a \Delta n_a^0 (1 - \phi), \quad (18)$$

где ϕ и $(1 - \phi)$ – соответственно доли кристаллической и аморфной фаз с собственными значениями двупреломления Δn_c^0 и Δn_a^0 и функциями ориен-

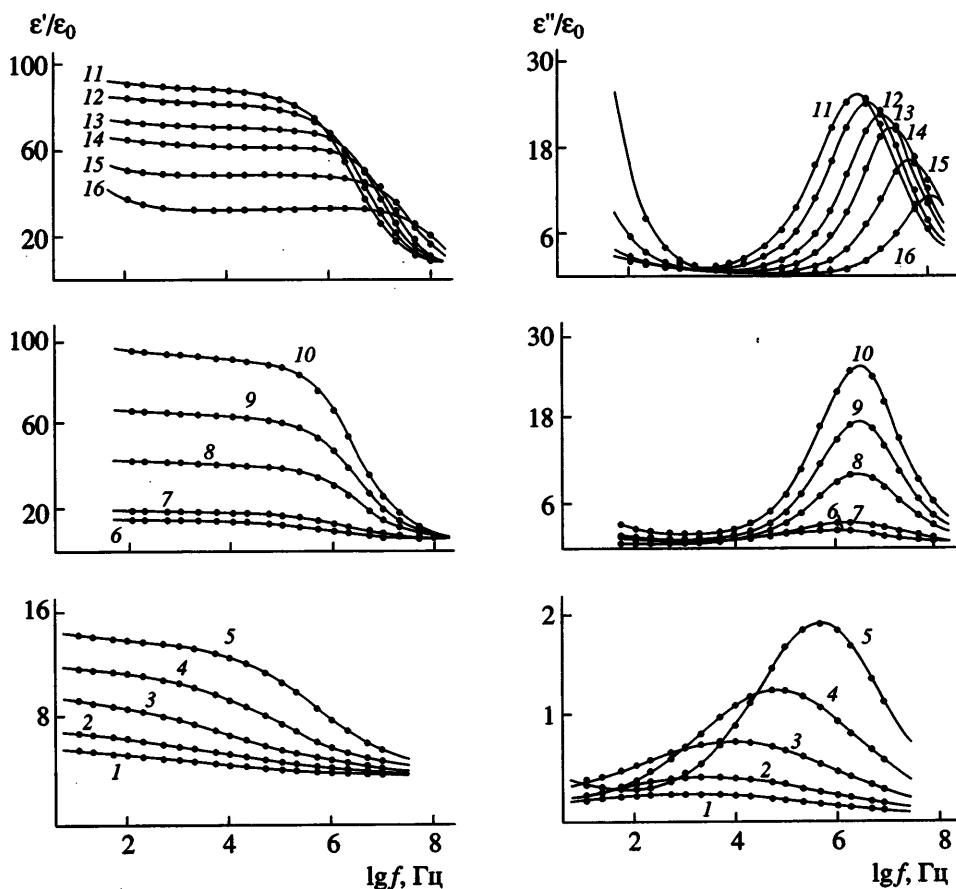


Рис. 8. Характеристика релаксационных процессов и перехода Кюри в изотропных пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ = 65 : 35 по температурно-частотным зависимостям компонент комплексной диэлектрической проницаемости. $T = -60$ (1), -40 (2), -20 (3), 0 (4), 20 (5, 6), 40 (7), 60 (8), 65 (9), 70 (10), 75 (11), 80 (12), 90 (13), 100 (14), 120 (15) и 140°C (16) [10].

тации f_c и f_a . Так как по определению аморфная фаза не дает вклада в оптическую анизотропию, второй член соотношения (18) характеризует присутствие анизотропной компоненты в аморфной фазе (в которую могут входить и области переходной зоны на рис. 7), что обнаруживается большим числом экспериментов [42–44]. Анализ данных рентгеновской дифракции показывает,

что f_c с температурой вытяжки T_d меняется несущественно. С другой стороны, из табл. 1 видно, что в холодно вытянутых пленках оптическая плотность полосы “криSTALLичности” 442 cm^{-1} [7] оказывается ниже, чем для пленки с $T_d = 140^{\circ}\text{C}$. Значит, степень кристалличности в ориентированных пленках повышается по мере роста температуры ориентации. Как следует из табл. 1,

Таблица 1. Структурные характеристики в пленках сополимера ВДФ : ТФЭ = 94 : 6 после их вытяжки до кратности, равной четырем, при разной температуре [40, 41]

| $T_d, ^{\circ}\text{C}$ | $\Delta n \times 10^{-3}$ | R_{470} | $(D/t)_{470}, \text{ см}^{-1}$ | $(D/t)_{490}, \text{ см}^{-1}$ | $(D/t)_{442}, \text{ см}^{-1}$ | $L, \text{ нм}$ | $l_{001}, \text{ нм}$ | $l_a, \text{ нм}$ | $l_{110, 200}, \text{ нм}$ | Φ_1 |
|-------------------------|---------------------------|-----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------------|-------------------|----------------------------|----------|
| 60 | 33.0 | 17 | 590 | 736 | 108 | 8.1 | 5.9 | 2.2 | 6.6 | 0.73 |
| 80 | 39.7 | 15 | — | — | — | 8.4 | — | — | — | — |
| 100 | 35.3 | 14 | — | — | — | 9.8 | 6.0 | 3.8 | 7.4 | 0.61 |
| 120 | 29.1 | 7 | — | — | — | 11.3 | — | — | — | — |
| 140 | 24.7 | 6.7 | 435 | 523 | 149 | 14.0 | 7.8 | 6.2 | 7.7 | 0.56 |

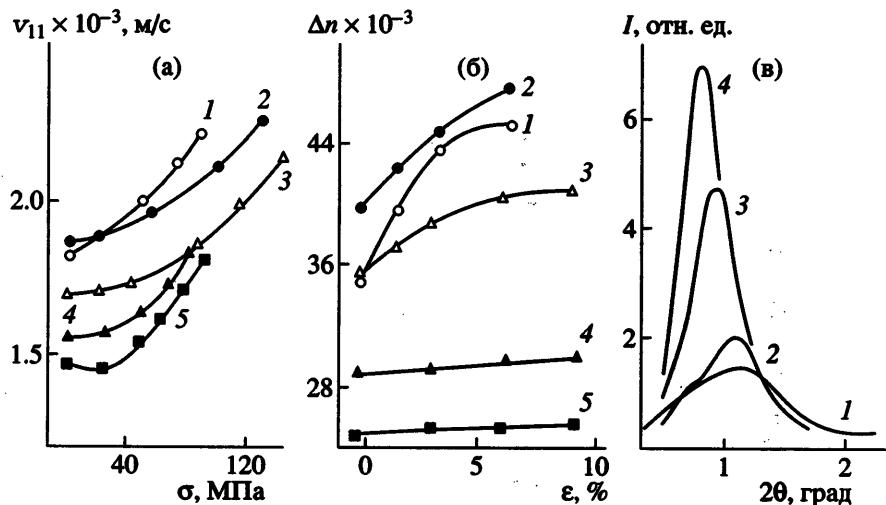


Рис. 9. Зависимости продольной скорости звука от напряжения (а), двупреломления от относительной деформации (б) и малоугловая рентгеновская дифракция в меридиональном направлении (в) для одноосно-ориентированных пленок сополимера ВДФ-ТФЭ, вытянутых со скоростью 10 мм/мин до кратности, равной четырем, при температурах $T_d = 60$ (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4) и 140°C (5) [40].

частично это реализуется за счет роста размера образующихся кристаллов в продольном (l_{001}) и поперечном ($l_{110, 200}$) направлениях.

Вывод об увеличении степени кристалличности при высокотемпературной ориентации подтверждается сравнением оптических плотностей полосы "аморфности" 490 cm^{-1} , которая оказывается выше в холодно вытянутых пленках (табл. 1). С учетом сказанного первый член соотношения (18) должен уменьшаться с понижением температуры вытяжки. Наблюдаемое при этом повышение Δn в эксперименте можно связать только со значительным ростом f_a , т.е. с ориентационной корреляцией сегментов аморфной фазы. Это подтверждается характером изменения дихроичного отношения R с температурой вытяжки еще одной полосы "аморфности", 470 cm^{-1} . Из табл. 1 видно, что R имеет явную тенденцию к снижению при увеличении T_d .

Из рис. 9а следует, что понижение температуры одноосной вытяжки сопровождается также ростом скорости звука в направлении оси вытяжки анизотропной пленки. Поскольку измеряемая продольная скорость звука $v_{11} = (C_{11}/\rho)^{0.5}$, величина v_{11} в акустическом эксперименте определяется в первую очередь упругой постоянной C_{11} . Если предполагать, что в аморфной фазе пленки есть изотропная и анизотропная составляющие, доли

которых равны ξ и $(1 - \xi)$, то в первом приближении C_{11} будет иметь вид [42]

$$C_{11} = C_c \frac{(1 - \xi) + \xi C_a / C_c}{1 - (l_c / l_a) \xi (1 - C_a / C_c)}, \quad (19)$$

где C_c и C_a – аксиальные модули кристалла и аморфного слоя с продольными размерами l_c и l_a соответственно. Применительно к ПВДФ и его сополимерам это выражение может быть упрощено. Так как температура стеклования ПВДФ составляет -40°C , аморфная фаза при температуре измерения (20°C) будет находиться в "размягченном" состоянии. Это означает, что $C_a \ll C_c$ [8] и потому

$$C_{11} = C_c \frac{(1 - \xi)}{1 - (l_c / l_a) \xi} \quad (20)$$

Если исходить из одинакового модуля кристалла C_c , то снижение $C_{11}(v_{11})$ в пленках с более высокой температурой вытяжки можно связывать как со значением $(1 - \xi)$, так и с отношением l_c / l_a . Действие последнего фактора можно проследить по табл. 1. Здесь представлены значения большого периода L , полученные из данных рис. 9в. Толщину аморфного слоя l_a искали в виде разницы $L - l_c$, где продольный размер кристалла находили по ширине рефлекса 001. Из таблицы видно, что при повышении T_d снижается отношение l_c / l_a ; это в соответствии с соотношением (20) должно приво-

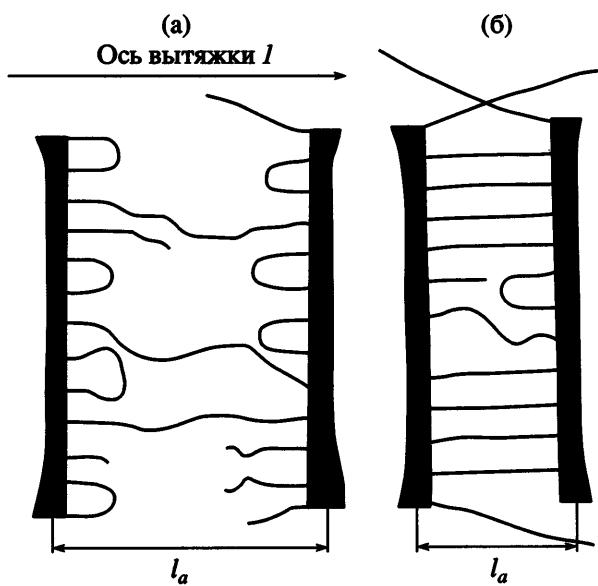


Рис. 10. Схема формирования межламеллярных промежутков аморфной фазы микрофибрил в текстурированных пленках сополимера ВДФ : ТФЭ = 94 : 6, полученных высокотемпературной ориентацией (а) и холодной вытяжкой (б).

дить к падению $C_{11}(v_{11})$, как это и наблюдается в эксперименте. Можно показать, что такое же падение упругой постоянной вызовет и снижение доли анизотропной аморфной фазы $(1 - \xi)$, которое отмечается в пленках с высокой T_d [40]. Оценки $(1 - \xi)$ по низкотемпературным значениям v_{11} показывают, что повышение температуры вытяжки с 60 до 140°C способствует уменьшению доли анизотропной аморфной фазы в 5 раз [40]. В соответствии с выражением (20) это также должно приводить к экспериментально наблюдаемому снижению скорости звука (упругого модуля).

Присутствие анизотропной аморфной фазы предполагает более высокую межцепочечную плотность упаковки [42–44] и потому в холодно вытянутых пленках следует ожидать особой топологии и микроструктуры межламеллярных промежутков [45]. Из рис. 9в видно, что повышение температуры одноосной вытяжки сопровождается значительным изменением характера малоуглового рентгеновского рассеяния в меридиональном направлении. Смещение углового положения рефлекса при росте T_d к меньшим углам указывает на рост большого периода (табл. 1). Сужение отмеченного рефлекса при этом свидетельствует о повышении радиуса корреляции рассеивающих

элементов, что можно связать с увеличением числа ламелей, укладываемых в стопы.

Существенное различие, как видно, имеется и в значениях максимума рассеяния, который оказывается наименьшим в случае холодной вытяжки. На этом обстоятельстве остановимся подробнее. Известно, что для кристаллизующегося полимера рассеивающий инвариант Z , нормированный на единичную толщину образца t , в случае одномерной дифракции от идеальной двухслойной структуры чередующихся кристаллов (с одномерной объемной долей ϕ_1 и электронной плотностью ρ_c) и аморфных прослоек с плотностью ρ_a можно записать в виде [46]

$$\frac{4\pi}{vt} Z = \frac{(\rho_c - \rho_a)^2}{\rho_{av}} (1 - \phi_1) \phi_1, \quad (21)$$

где v – рассеивающий параметр электронов, а ρ_{av} – средняя электронная плотность. По значениям ϕ_1 из табл. 1 мы оценили вклад изменения одномерной степени кристалличности в повышение интегральной интенсивности рассеяния. Оказалось, что это изменение приводит для вытянутых при высокой температуре пленок к увеличению Z на 24%. В то же время реальное повышение Z в этом случае оказалось почти в 2 раза выше – 44%. Таким образом, избыточная интегральная интенсивность рассеяния должна определяться только разницей $(\rho_c - \rho_a)$.

Сравнение угловых положений межмолекулярного рефлекса 110, 200 в рассматриваемых полимерах показывает, что плотность упаковки цепей в кристалле оказывается одинаковой. В этой связи пониженное значение $(\rho_c - \rho_a)$ в холодно вытянутых пленках должно быть обусловлено более высокой плотностью упаковки цепей в доменах аморфной фазы ρ_a . Последнее в свою очередь надо отнести к тому, что в таких пленках должна быть выше доля анизотропной составляющей аморфной фазы. Согласно табл. 1, микроструктура отмеченной фазы характеризуется присутствием фрагментов цепи в конформации плоского зигзага, которые имеют высокую ориентационную корреляцию. Об этом можно судить по тому факту, что в пленках с низкой температурой вытяжки оказываются более высокими дихроичное отношение и нормированная интенсивность полосы 470 см^{-1} , которая чувствительна к конформации плоского зигзага в аморфной фазе [7].

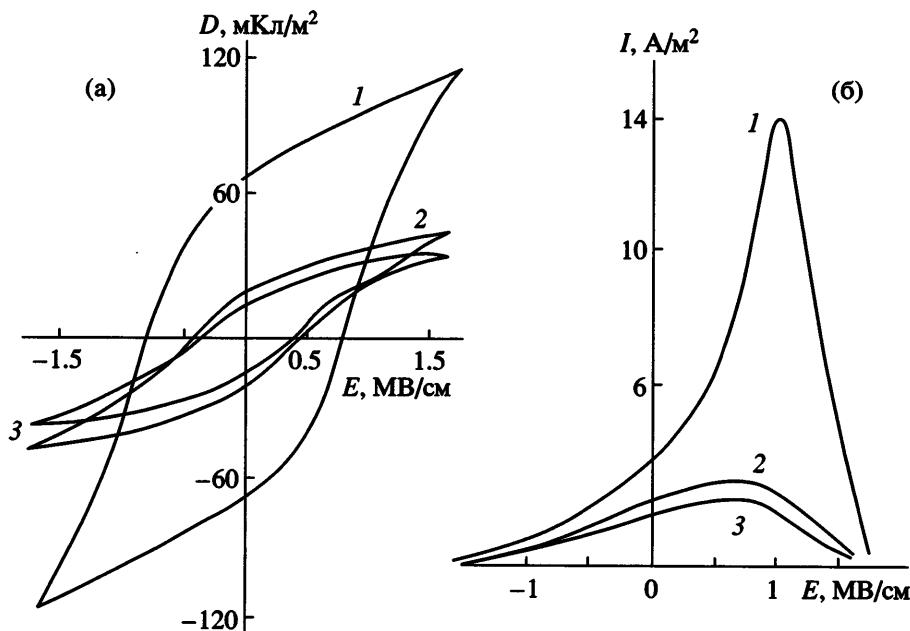


Рис. 11. Кривые гистерезиса электрической индукции (а) и плотности поляризационного тока (б) в текстурированных (1, 2) и в изотропной (3) пленках сополимера ВДФ : ТФЭ = 94 : 6, вытянутых до кратности вытяжки, равной четырем, при 60 (1) и 140°C (2) [41].

С учетом данных обстоятельств топологию и микроструктуру межламельярных промежутков в текстурированных пленках с различной температурой одноосной вытяжки можно представить схемой, приведенной на рис. 10. Важная особенность заключается в том, что в холодно вытянутых пленках межламельярные промежутки (в направлении нормали к торцевой поверхности) существенно меньше, а плотность упаковки в них выше за счет увеличения доли коррелированных по направлению фрагментов цепи в конформации плоского зигзага.

Далее рассмотрим, как отмеченные структурные особенности пленок с различной температурой вытяжки сказываются на их поляризационных характеристиках, для чего сравним кривые диэлектрического гистерезиса, снятые при комнатной температуре. На рис. 11 представлены гистерезисные кривые электрической индукции D и тока переполяризации для изотропной и текстурированных пленок с $T_d = 60$ и 140°C. Видно, что в условиях одной напряженности E_m электрического поля остаточная P_r и максимальная P_s поляризация и ток переполяризации в холодно вытянутой пленке оказываются в несколько раз более высокими. Из рис. 12 видно, что это справедливо для всего диапазона поляризующих

полей. Таким образом, указанные выше особенности топологии и микроструктуры аморфных областей холодно вытянутых пленок приводят к явному улучшению сегнетоэлектрических характеристик.

Представленный экспериментальный факт будем обсуждать, исходя из солитонных представлений. При этом проанализируем возможность зарождения солитонных волн и их последующего затухания за счет дисипативных процессов. Вначале рассмотрим, могут ли различия в топологии и микроструктуре межламельярных промежутков сказаться на вероятности зарождения твистового дефекта в кристаллах с конформацией плоского зигзага. Согласно рис. 7 и развиваемой гипотезе, понижение энергетического барьера для зарождения твистового дефекта на поверхности кристалла возможно за счет возникновения тангенциальных напряжений на конце цепи кристалла, ковалентно связанной с ее продолжением в переходной области, что в соответствии с формулой (17) должно приводить к повышению скорости образования дефектов. Как отмечалось, тангенциальные напряжения должны возникать в том случае, если цепи в приграничной аморфной фазе и переходной зоне участвуют в микробронзовском движении с высокими амплитудами пе-

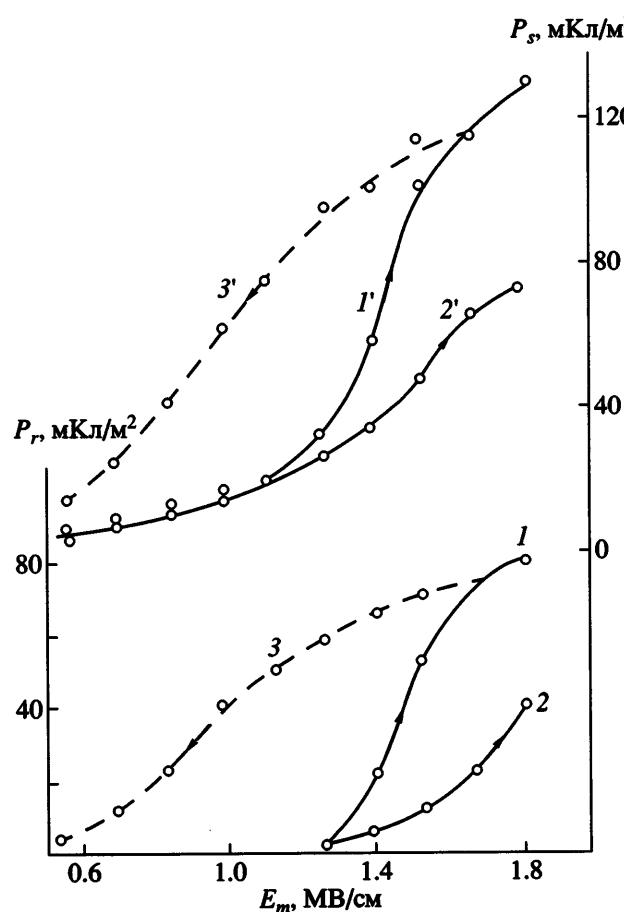


Рис. 12. Полевые зависимости остаточной ($1-3$) и максимальной ($1'-3'$) поляризации в одноосно-вытянутых ($\lambda = 4$) пленках при $T_d = 60$ ($1, 3, 1', 3'$) и 140°C ($2, 2'$); кривые $3, 3'$ получены в режиме снижения поляризующего поля после достижения его максимума [41].

реориентации. В этой связи следует сравнить характеристики микроброуновской динамики для двух образцов, которые существенно различаются по сегнетоэлектрическому гистерезису. Были выбраны изотропная пленка и пленка, полученная холодной вытяжкой ($T_d = 60^\circ\text{C}$, кратность вытяжки равна четырем). Они, согласно рис. 11, действительно сильно отличаются по остаточной и спонтанной поляризации. Поэтому ниже будут сравниваться характеристики подвижности в аморфной фазе для рассматриваемых пленок [47].

На рис. 13 приведены температурные зависимости диэлектрического поглощения $\Delta\epsilon$ для обеих пленок. Видно, что в холодно вытянутой пленке $\Delta\epsilon$ существенно выше. Следует, однако, помнить, что такая пленка является анизотропным

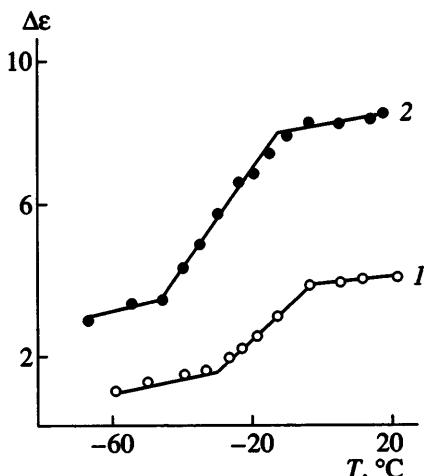


Рис. 13. Температурные зависимости диэлектрического поглощения в изотропной (1) и холодно вытянутой (2) пленке сополимера ВДФ: $\text{TФЭ} = 94 : 6$; $T_d = 60^\circ\text{C}$; $\lambda = 4$ [47].

телом. В случае текстурированных кристаллизующихся полимеров анизотропия обусловлена возникающей в них специфической микрофибрillярной структурой. На рис. 14 показано ее схематическое изображение в предположении, что ось вытяжки направлена вдоль направления 1. Вдоль него располагаются оси с кристаллов, разделенных аморфными промежутками (рис. 6, 10) и уложенных в стопы. Из рис. 6, 10 и 14 следует, что в ориентированном кристаллизуемом полимере в общем случае надо различать три типа неупорядоченной фазы. В первую очередь это фаза I, которая находится между кристаллами, образующими стопы ламелей. Если доля последних меньше единицы, то надо выделять аморфную фазу типа II, цепи которой входят в торцевые поверхности внешних кристаллов стопы. Наконец, неупорядоченные цепи, соединяющие боковые поверхности соседних стоп ламелей, будут образовывать аморфную фазу III. Области I и II можно назвать внутрифибрillярной аморфной фазой, а III – межфибрillярной. Если все кристаллы уложены в стопы, то следует говорить только о фазах I и III.

Выявить роль фазы III в процессах кооперативного микроброуновского движения можно в экспериментах по исследованию анизотропии диэлектрического поглощения в области стеклования. Согласно схеме на рис. 14, для этого надо сравнить характеристики α_a -релаксации для одноосно-вытянутой пленки, соответствующие рас-

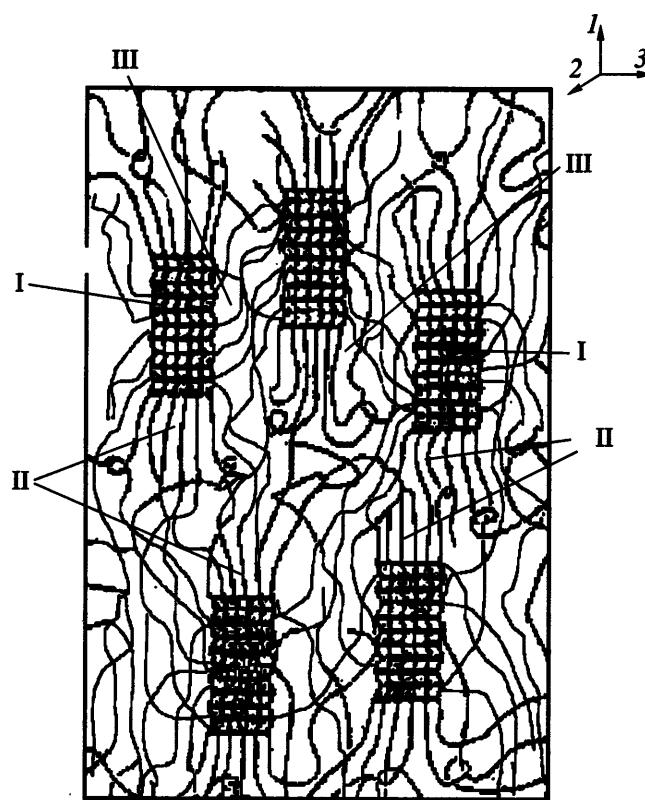


Рис. 14. Схема микрофибриллярной структуры в ориентированном кристаллизующемся полимере с тремя различными типами аморфной фазы. Пояснения в тексте.

положению поля вдоль оси 3 и вдоль оси 1. Такого рода эксперименты были реализованы на ориентированных образцах с текстурой "моноокристалла" сополимера ВДФ : ТрФЭ = 75 : 25 [48]. На рис. 15 показаны температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta_e$ в области стеклования, измеренные при ориентации поля вдоль и поперек оси вытяжки. Видно, что в последнем случае интенсивность поглощения заметно выше. Приняв, что площадь под кривой $\operatorname{tg} \delta_e(T) \sim \Delta\epsilon$, и учитывая, что $\Delta\epsilon \sim N\mu_{\text{eff}}^2$ (N – концентрация кинетических единиц с дипольным моментом μ_{eff}), можно сделать ряд выводов. В полимерном материале с текстурой "моноокристалла" будет присутствовать только анизотропная аморфная фаза, сегменты которой будут иметь преимущественное направление по отношению к направлению вытяжки. При приложении поля перпендикулярно к этому направлению (ось 3 на рис. 14) важную роль будет приобретать поперечная составляющая дипольного момента сегмен-

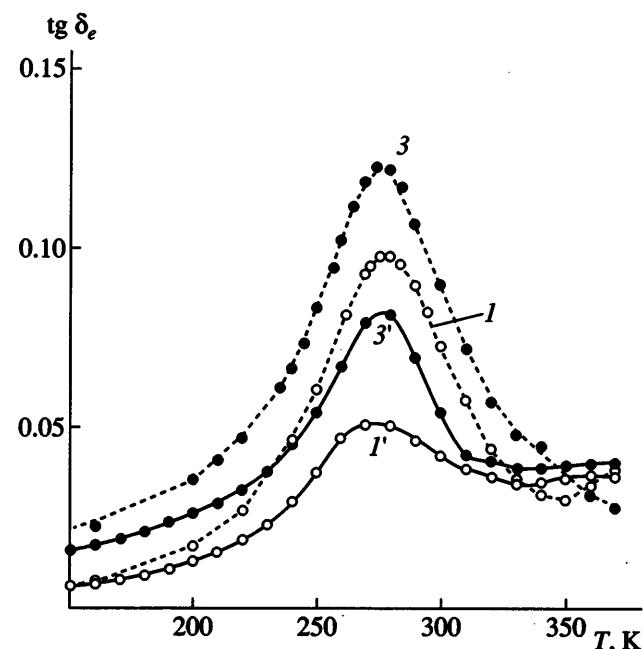


Рис. 15. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в области стеклования для ориентированных пленок сополимера ВДФ : ТрФЭ = 75 : 25 при направлении поля вдоль (1, 1') и поперек оси вытяжки (3, 3'). 1, 3 – до поляризации, 1', 3' – после поляризации [48]. Пояснения в тексте.

тов, образующих анизотропную межфибриллярную аморфную фазу III. Из рис. 15 следует, что ее вклад в процесс α_a -релаксации выше при расположении поля перпендикулярно оси вытяжки.

Аналогичный вывод получается и для исследованных нами сополимеров. Согласно рис. 13, значение $\Delta\epsilon$ в области стеклования для холодно вытянутой пленки в 3 раза выше, чем в изотропной пленке. Измеряемая в первом случае компонента диэлектрического поглощения $\Delta\epsilon_{33}$ для сегментов цепи (в упрощенном варианте с конформацией плоского зигзага), образующих с направлением оси вытяжки угол θ , подчиняется соотношению [49]

$$\Delta\epsilon_{33} = f(\epsilon) \frac{\pi N}{3kT} [1 + \langle \cos^2 \theta \rangle] \mu_{\text{eff}}^2, \quad (22)$$

где $f(\epsilon)$ – фактор внутреннего поля. Для изотропной пленки $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, поэтому в соответствии с соотношением (22), фактор преимущественной (даже идеальной) ориентации аморфных сегментов не может объяснить наблюдаемого в эксперименте существенного повышения $\Delta\epsilon_{33}$. Иными словами, обнаруженное повышение также долж-

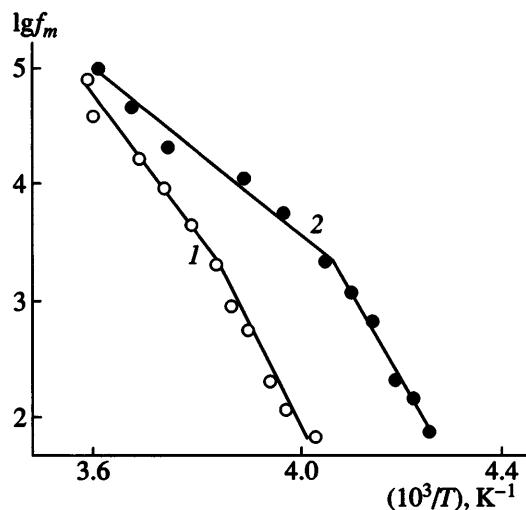


Рис. 16. Корреляционные карты в аррениусских координатах для изотропной (1) и холодно вытянутой (2) пленки сополимера ВДФ : ТФЭ = 94 : 6. $T_d = 60^\circ\text{C}$, $\lambda = 4$ [47].

но быть связано с большим вкладом межфибриллярной аморфной фазы в динамику неупорядоченной фазы. Из корреляционной диаграммы (рис. 16) следует, что после холодной вытяжки средние частоты переориентации сегментов в области стеклования увеличиваются более чем на порядок. Из табл. 2 видно, что вследствие этого температура стеклования T_g в текстурированной пленке понижается на 14 градусов. Также видно, что энталпия ΔH и энтропия ΔS активации для микроброуновского движения (α_a -процесс) в холодно вытянутой пленке оказываются более низкими. Если кристаллы по отношению к движущимся сегментам рассматривать как "жесткую" стенку [50], то все перечисленные факторы (в соответствии с данными по другим кристаллизующимся полимерам) однозначно указывают на снижение степени кристалличности изотропной пленки при ее холодной вытяжке. Данные рентгеновской дифракции в малых углах для рассматриваемой изо-

тропной пленки [51] показывают, что холодная вытяжка, с другой стороны, приводит к увеличению одномерной (внутрифибриллярной) степени кристалличности Φ_L . В этой связи интенсификацию микроброуновской подвижности в области стеклования для холодно вытянутой пленки следует связывать только с увеличением в ней доли межфибриллярной аморфной фазы III.

В терминах развиваемой гипотезы о солитонном механизме поляризации должна существовать корреляция между параметрами подвижности в фазе III и характеристиками поляризации. Здесь, однако, надо помнить, что процесс поляризации проводился при комнатной температуре, поэтому именно при ней следует анализировать параметры подвижности. Необходимо начать с общей характеристики релаксационных процессов в рассматриваемом классе полимеров. Согласно результатам работ [7, 8, 47, 52], подвижность в них характеризуется наличием двух процессов релаксации: α_a и β . Первый наблюдается в области стеклования и обусловлен размораживанием микроброуновской подвижности в аморфной фазе. Низкотемпературный β -процесс связан с локализованной подвижностью в приграничных с кристаллами областях [8]. Из-за различных значений энергии активации оба процесса движения при определенной температуре становятся неразличимыми по временам релаксации. В этом случае такой комбинированный процесс релаксации обозначают как $\alpha_a\text{-}\beta$. На корреляционных диаграммах (рис. 16), которые получены по изохронным зависимостям фактора потерь [7, 8], комбинированный процесс наблюдается в области выше точки перегиба на аррениусских зависимостях средних частот переориентации. В свете обсуждаемого солитонного механизма поляризации важны активационные параметры именно ($\alpha_a\text{-}\beta$)-процесса, так как он локализуется как раз при тех температурах, при которых проводили

Таблица 2. Характеристики активационных процессов в аморфной фазе пленки сополимера ВДФ : ТФЭ = 94 : 6 в изотропном и холодно вытянутом состояниях [47]

| Пленка | T_g , °C | ΔE | ΔH | ΔS | T_β , °C | ΔE | ΔH | ΔS |
|------------------|------------|---------------------|---------------------|------------|----------------|------------------------------------|---------------------|------------|
| | | кДж/моль | энтропийные единицы | кДж/моль | | кДж/моль | энтропийные единицы | кДж/моль |
| | | α_a -процесс | | | | $(\alpha_a\text{-}\beta)$ -процесс | | |
| Изотропная | -34 | 184 | 181 | 523 | -46 | 113 | 111 | 264 |
| Текстурированная | -48 | 151 | 149 | 436 | -70 | 77 | 75 | 144 |

процесс поляризации. Из табл. 2 следует, что в холодно вытянутом образце энталпии и особенно энтропии активации данного процесса существенно ниже, чем в изотропной пленке. С другой стороны, как было отмечено, именно в текстурированной пленке значительно выше и поляризационные характеристики. Таким образом, интенсификация процессов поляризации наблюдается в образце с более низкими активационными параметрами движения аморфных областей.

В свете развивающейся гипотезы о механизме зарождения конформационного дефекта (солитонной волны) такой факт означает следующее. Низкие активационные параметры подвижности приграничных аморфных цепей, входящих в кристалл за счет сильной ковалентной связи, с большой вероятностью создают высокие тангенциальные напряжения в цепях кристалла. Это равносильно понижению энергии образования солитонов E_s , что в соответствии с соотношением (8) приведет к увеличению равновесной плотности солитонов n_0 , а согласно формуле (11), к повышению числа солитонов, проходящих за единицу времени через выбранную точку. К такому же выводу можно прийти и на основании соотношения (17), так как появление тангенциальных напряжений в цепях на границах кристалла должно повышать скорость зарождения солитонов в кристалле. Соответственно, более заторможенные движения (с высокими активационными параметрами) цепей на границах кристаллов (как в изотропном образце) с меньшей вероятностью будут рождать в них солитонные волны. Поэтому если справедлив солитонный механизм развития поляризации, то в данном случае следует ожидать ухудшения поляризационных характеристик, что наблюдается в эксперименте (рис. 11 и 12).

Справедливости ради следует отметить, что в рассматриваемом механизме стадия зарождения солитонов в кристалле является не единственной, отвечающей за развитие поляризации. Ясно, что следует еще учитывать диссипативные процессы, которые будут сопровождать движение солитонных волн по областям кристаллизующегося полимера с реальной структурой. Специфика полимерных кристаллов сводится к тому, что они имеют складчатую форму (рис. 6). При распространении по кристаллу с цепями в конформации плоского зигзага конформационного дефекта (солитонной волны) появление складки на по-

верхности кристалла (требующей изменения конформации цепи) должно менять характеристики динамического дефекта. В развивающейся модели такую ситуацию отражают введением коэффициента трения ζ солитонной волны. Чем больше будет складок на пути движении солитонных волн, тем выше вероятность их затухания. Изменение температуры вытяжки, как было отмечено выше, сопровождается изменением не только топологии, но и конформационного состояния цепей в межламельярных аморфных прослойках (фаза I). Повышенная плотность упаковки цепей в них при холодной вытяжке обеспечивается увеличением доли молекулярных фрагментов в конформации плоского зигзага, имеющих повышенную ориентационную корреляцию по отношению к оси вытяжки (табл. 1). При малой величине l_a это равносильно увеличению доли проходных напряженных цепей, имеющих ту же конформацию, что и цепи в кристалле. Из общих соображений следует, что уменьшение промежутка между соседними кристаллами (рис. 6, 10) снижает конформационную энтропию цепей аморфной фазы, располагающихся в этом пространстве. Другими словами, в направлении оси вытяжки микрофибриллы должны характеризоваться повышенной конформационной и динамической гомогенностью. Наоборот, в пленках с высокой температурой вытяжки отмеченная конформационная и динамическая гомогенность будет понижена за счет увеличения межламельярных промежутков, где уменьшается число проходных цепей и, наоборот, увеличивается число складок в фибрillлярных кристаллах (рис. 10а). Из таких соображений следует, что затухание солитонных волн должно быть ниже в холодно вытянутых пленках.

С учетом структуры кристаллизующегося полимера (рис. 7), имеющей промежуточную форму упорядоченности, переходный слой можно рассматривать как мезоморфную форму кристалла и считать жидким кристаллом, скорее всего, нематического типа. Особенность анализируемых пленок с разной температурой вытяжки сводится к тому, что они в несколько раз различаются по размеру межламельярного промежутка l_a (табл. 1). Для холодно вытянутых пленок l_a приближается к размеру переходного слоя, получаемого из данных малоуглового рентгеновского рассеяния. Иначе говоря, в таких пленках практически вся длина l_a может быть занята переходной зоной и

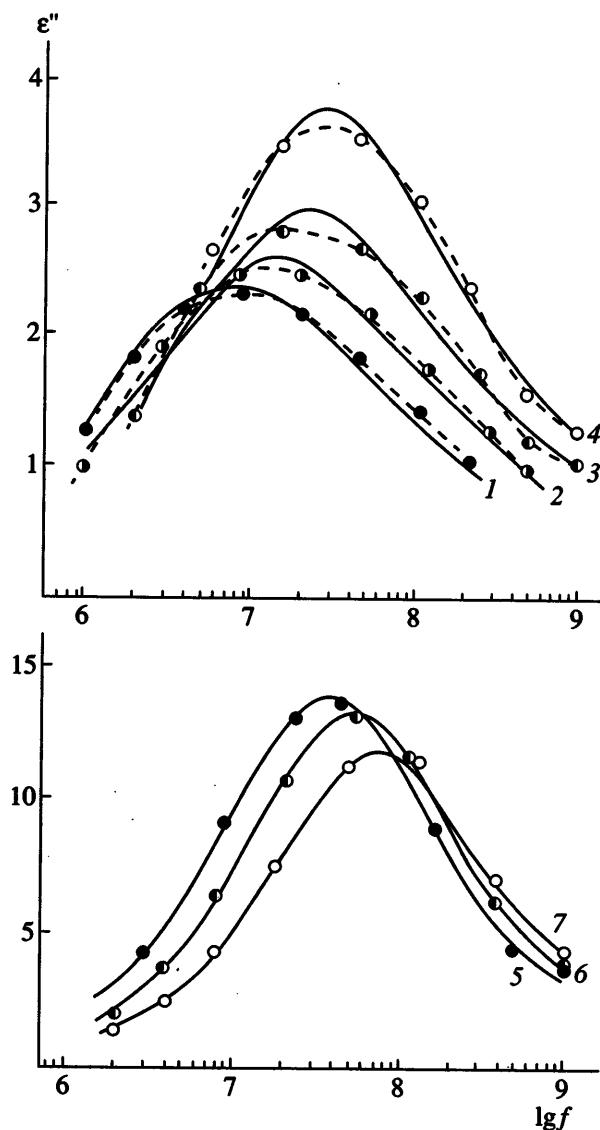


Рис. 17. Частотные зависимости фактора потерь в сополимере ВДФ : ТрФЭ = 65 : 35 до перехода Кюри (1–4) и выше точки Кюри (5–7). Сплошные линии – экспериментальные кривые, точки – расчет по солитонной теории [19]. $T = 323$ (1), 333 (2), 343 (3), 353 (4), 383 (5), 393 (6) и 403 К (7).

соответственно иметь структуру жидкого кристалла. Это новое обстоятельство применительно к солитонному механизму поляризации, и потому на нем следует акцентировать внимание.

Вопрос сводится к тому, насколько корректно рассматривать существование солитонных волн в средах с промежуточной формой упорядоченности и, в частности, в жидких кристаллах. Ответ скорее оптимистический, так как существуют исследования, где солитонные волны используют

при описании ЖК-систем [53]. Более того, есть указания, что в таких соединениях солитонные волны могут инициироваться сильными электрическими полями [54]. Это перекликается с концепцией, развивающейся в работах [29–31]. Кроме того, солитонный подход успешно используется и при описании свойств ЖК-сегнетоэлектриков [55, 56]. С учетом сказанного следует считать оправданным использование солитонных представлений для реальных кристаллизующихся полимеров с анизотропной аморфной фазой. Основанием для такого утверждения могут служить, по-видимому, данные работы [19], где солитонные представления успешно применяли для описания релаксационных процессов в сегнетоэлектрическом сополимере ВДФ : ТрФЭ = 65 : 35.

Можно более подробно остановиться на результатах этой работы, так как из нее следуют определенные указания на правомерность использования солитонных представлений применительно к системам с промежуточной формой упорядоченности. В работе следили за процессом диэлектрической релаксации в области фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик. Основные экспериментальные данные представлены на рис. 17, из которого следует достаточно необычный вывод. Описание процесса диэлектрической релаксации вели в терминах солитонных представлений и искали соответствие экспериментальных кривых (сплошные линии) и расчетных точек. Как видно из рисунка, для кристалла в сегнетоэлектрическом состоянии соответствие с экспериментом заметно хуже, нежели для кристалла в парашадрической форме. Этот результат в работе [19] не комментировался, но он представляется весьма интересным, и потому сосредоточим на нем внимание.

Автор цитируемой работы ставил цель проверить, насколько солитонный подход способен описать закономерности так называемой α_c -релаксации, которая связывается с подвижностью в кристаллической фазе. Показанная на рис. 17 дисперсионная область была получена для образца, закристаллизованного при медленном охлаждении. Ее приписали именно α_c -релаксации на основании рентгеновских данных, приведенных на рис. 18а. В таком образце сильно ослаблен рефлекс-гало в области $2\theta \sim 18^\circ$ (на рисунке показан стрелкой). Приписав этот рефлекс аморфной фазе, его пренебрегли и потому наблюдалась об-

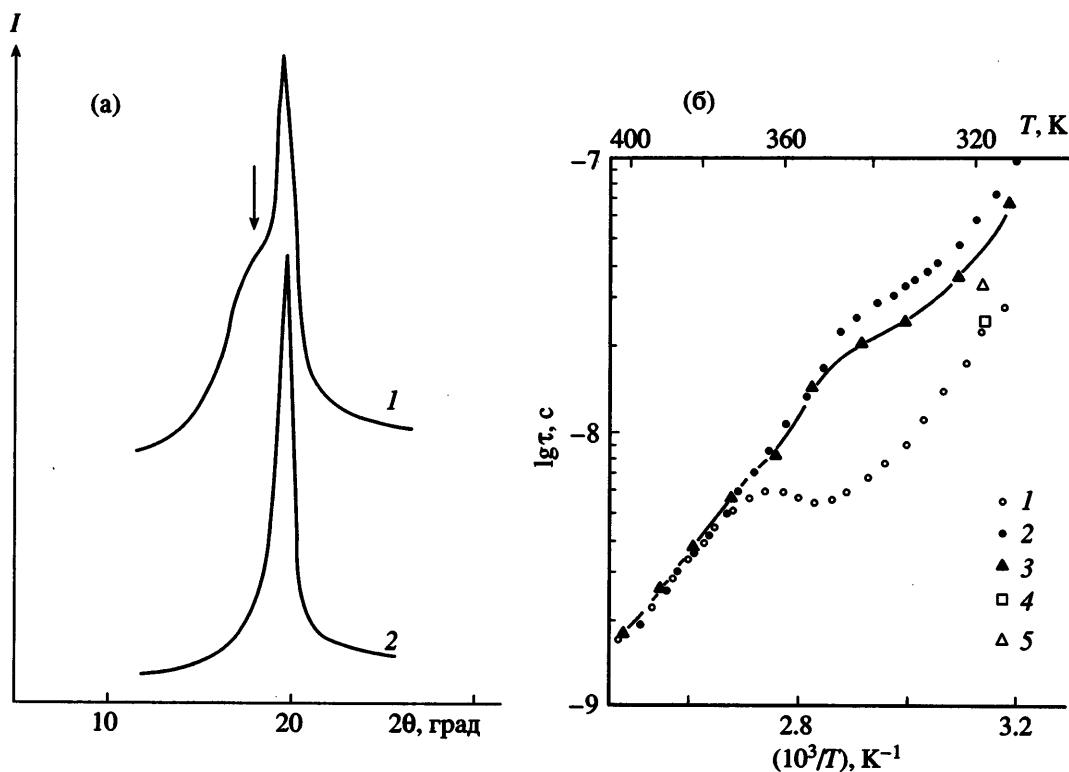


Рис. 18. Дифракционные кривые (а) и температурные зависимости времен релаксации в дисперсионной области (б) для пленок сополимера ВДФ : ТрФЭ = 65 : 35, полученных кристаллизацией из расплава путем закалки (1) и медленным охлаждением (2) [19]; 3 – расчет по функции Уильямса–Уоттса; 4 и 5 – дополнительные точки, взятые для того же сополимера из работ [57] и [58] соответственно.

ласть релаксации связали с α_c -дисперсией. Такое допущение некорректно по целому ряду причин. Во-первых, данный рефлекс не обязательно характеризует аморфную фазу. Его присутствие можно рассматривать как указание на кристаллизацию в смеси сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз, так как в этой области углов находится рефлекс от параэлектрической фазы [3], и отсутствие аморфной фазы или пренебрежение ею надо аргументировать, в том числе более тщательными структурными исследованиями.

Другое противоречие, которое следует из выводов работы [19], связано с типом наблюдаемой подвижности и сводится к следующему. Известно, что сополимер приведенного состава всегда кристаллизуется в полярной β -фазе [3]. Опять же из литературы следует, что для данной полиморфной модификации α_c -релаксация диэлектрическим методом не регистрируется [7, 10, 57, 58]. Наблюдаемая в работе [19] подвижность имеет другую природу, и можно показать, что ее надо связывать с кооперативной микроброуновской подвижностью в аморфной фазе. Одно из указа-

ний на это прямо следует из данных работы [19]. В медленно кристаллизованном образце (рис. 18б, кривая 2) в температурном интервале ниже точки Кюри (310–350°C) время релаксации не подчиняется уравнению Аррениуса, а описывается скорее соотношением Фогеля–Фульчера. Последнее характерно для кооперативных процессов, протекающих в аморфной фазе полимеров, в то время как α_c -релаксация всегда подчиняется уравнению Аррениуса [7].

Подвижность в сополимере, изученном в работе [19], исследовали и другие авторы [10, 57, 58] и потому уместно привести и их данные. Из рис. 8 следует, что интенсивный релаксационный (α_a - β)-процесс (кривые 1–5) плавно трансформируется в фазовый переход, и при этом никаких указаний на существование α_c -дисперсии не найдено. Аналогичное поведение на том же сополимере обнаружено и в работе [58], в которой, как и на рис. 18б, отмечено нелинейное поведение времени релаксации в области проявления (α_a - β)-процесса. Если релаксационный процесс, регистрируемый в работе [19], имеет ту же природу, что и

$(\alpha_a\text{-}\beta)$ -переход, наблюдаемый в работах [57, 58], то приведенные данные должны согласовываться. Это можно проверить, сопоставив экспериментальные точки для времен релаксации процесса, взятые из данных работ [57, 58] и [19]. Как видно из рис. 18б, в пределах естественного разброса (за счет различной термической предыстории образца) точки хорошо укладываются на общую зависимость. Таким образом, обсуждаемый в работе [19] релаксационный процесс не связан с α_c -подвижностью, а отражает проявление микроброуновского движения в аморфной фазе.

С другой стороны, есть ряд указаний на то, что в системах на основе ПВДФ $(\alpha_a\text{-}\beta)$ -релаксация должна быть связана с подвижностью сегментов в переходной зоне между кристаллом и аморфной фазой [59, 60]. Как было сказано выше, эта зона характеризуется промежуточной формой упорядоченности (по типу жидкокристаллической). В этой связи проводимое в работе [19] сопоставление экспериментальной релаксации с рассчитанной по солитонной теории должно доказывать или опровергать корректность такой теории для описания движения в мезоморфной фазе полимера. Поскольку солитонный подход дает более или менее хорошее согласие с экспериментом, следует признать его продуктивность применительно не только к жидким кристаллам, но и к промежуточным формам упорядоченности в кристаллизующихся полимерах. Неожиданный результат, который демонстрирует рис. 17, состоит в том, что согласие эксперимента и теории является наилучшим в том случае, когда сегнетоэлектрическая фаза переходит в параэлектрическое состояние. Этот "парадокс" находит разумное объяснение на основе сделанного заключения о том, что наблюдаемая в работе [19] область релаксации связана с α_a -подвижностью. Действительно, известно, что для параэлектрической фазы наряду с изменением симметрии характерно снижение плотности упаковки цепей в гексагональной решетке и появление в ней интенсивного движения [61]. Это означает, что когда кристаллы переходят в параэлектрическую фазу, параметры которой приближаются к параметрам аморфной фазы, макроскопически система по структурным и динамическим характеристикам переходит в гомогенное состояние. Поэтому и отмечается более хорошее соответствие между

экспериментальной кривой и расчетными точками на рис. 17 (кривые 5–7).

Таким образом, приведенные данные указывают на возможность распространения солитонных волн не только в кристалле, но и в такой гетерогенной среде, как кристаллизующийся полимер, который макроскопически представляется в виде чередующихся областей кристалла и участков с промежуточной формой упорядоченности. Пленки, полученные холодной вытяжкой, с таких позиций должны характеризоваться наиболее слабым затуханием распространяющихся в них солитонных волн. Причиной этого являются малые ламелиарные прослойки вдоль оси микрофибрил (оси макромолекул), которые по конформационным и структурным характеристикам приближаются к кристаллу. Если учесть, что в таких пленках была отмечена еще и малая энергия образования солитона, то из обсуждаемой солитонной модели следует, что процесс поляризации в такой пленке должен протекать более эффективно, что и отмечено в эксперименте (рис. 11, 12).

Малое затухание солитонных волн в холодно вытянутых пленках рассматриваемого сополимера в условиях наложения на систему электрического поля высокой напряженности создает предпосылки для нетривиального эффекта. Термодинамические соотношения показывают, что наложение поля dE на сегнетоэлектрик со спонтанной поляризацией P_s приводит к повышению температуры плавления на величину

$$dT_m = TP_s dE / \Delta H, \quad (23)$$

где ΔH – скрытая теплота плавления кристалла. Это соотношение – общее для сегнетоэлектриков (с отличной от нуля спонтанной поляризацией), но применительно к сегнетоэлектрикам на основе гибкоцепных кристаллизующихся полимеров оно приводит к качественно новым следствиям. Как отмечалось, температура стеклования в таких полимерах составляет примерно -40°C . Тогда при температуре поляризации (обычно, как и в нашем случае, это комнатная температура) аморфная фаза будет находиться в высокоэластическом состоянии, когда сегменты участвуют в кооперативных движениях с высокими амплитудами переориентации. Детальный анализ температурного поведения рентгеновской дифракции в больших углах для рассматриваемого сополимера

показывает, что аморфная фаза в нем может быть уподоблена паразелектрическому кристаллу с гексагональной упаковкой [62]. Такая упаковка, предполагающая повышенную подвижность в поле механических сил, обеспечивает эффективную кристаллизацию, которая наблюдается как в полиэтилене [63, 64], так и в сегнетоэлектрическом сополимере ВДФ-ТрФЭ [65–67]. Можно предположить, что к таким же следствиям приведет и наложение на анализируемые сегнетоэлектрические полимеры электрического поля высокой напряженности. Действительно, для данного класса полимеров отмечается повышение степени кристалличности после процесса поляризации [68]. Соотношения теории кристаллизации полимеров [69] показывают, за счет каких процессов это может осуществляться. Температура плавления T_m реального кристалла, например, в форме цилиндра с высотой l и радиусом r , определяется соотношением [70]

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_l}{r\Delta h} - \frac{2\sigma_n}{l\Delta H} \right), \quad (24)$$

где T_m^0 – температура плавления гипотетического кристалла бесконечных размеров, а σ_l и σ_n – свободные энергии боковой и торцевой поверхности. Если наложение электрического поля на сегнетоэлектрик в соответствии с соотношением (23) должно повышать его температуру плавления, то для кристаллизующегося полимерного сегнетоэлектрика, как это требует уравнение (24), рост T_m может обеспечиваться за счет увеличения размера кристалла.

Подтверждением справедливости такого вывода являются данные работы [71], где при наложении поля высокой напряженности на пленки сополимера ВДФ : ТрФЭ = 65 : 35 зафиксировано трехкратное повышение поперечных размеров кристаллов сегнетоэлектрической фазы. Возможно, что одновременно с этим идет и совершенствование кристаллов, так как в них отмечается некоторое снижение степени дефектности второго порядка [71] и увеличение плотности упаковки в направлениях a и b решетки [67]. Косвенное указание на протекание дополнительной кристаллизации при воздействии поля высокой напряженности на сополимер ВДФ-ТрФЭ дает рис. 15. Из него следует, что после процесса поляризации интенсивность релаксационного процес-

са в области стеклования снижается при обоих направлениях поля по отношению к оси вытяжки. Такой факт можно связать только с уменьшением при поляризации объемной доли неупорядоченной фазы.

Для рассмотренных в данной работе сополимеров было также зарегистрировано повышение степени кристалличности при поляризации пленок. Поскольку в ориентированных пленках нормаль к их поверхности практически совпадает с нормалью к боковой поверхности кристаллитов, такую регистрацию осуществляли по изменению компоненты тензора диэлектрической проницаемости ϵ'_{33} . Оказалось, что после процесса поляризации ϵ'_{33} при комнатной температуре всегда снижалась. При температуре стеклования около -40°C диэлектрическая проницаемость аморфной фазы ϵ'_a больше таковой в кристалле ϵ'_c , и потому уменьшение ϵ'_{33} указывает на увеличение доли кристаллической фазы. Дополнительный аргумент в пользу сказанного следует из сравнения кривых 1 и 3 на рис. 12. Первая получена в режиме повышения амплитуды поляризующего поля в исходной (неполяризованной) пленке, а кривая 3 соответствует снижению напряженности поля после достижения его максимального значения, т.е. поляризованному образцу. Как видно, для кривой 3 значения остаточной поляризации во всей области полей оказываются существенно выше, чем для кривой 1. Так как кристаллическая фаза в данном сополимере содержит в себе области спонтанной поляризации, такой факт указывает на то, что после достижения максимального поляризации степень кристалличности пленки повышается. Об этом же свидетельствуют полевые зависимости остаточной поляризации, представленные на рис. 12. Они показывают, что в результате поляризации коэрцитивное поле понижается более чем в 2 раза. Это может быть только следствием повышения степени кристалличности, поскольку для рассматриваемых полимеров получен целый ряд указаний на то, что уменьшение объемной доли аморфной (разупорядоченной) фазы всегда приводит к снижению коэрцитивного поля [72].

Повышение степени кристалличности может осуществляться и за счет перехода части аморфной фазы в межламелярных промежутках в крис-

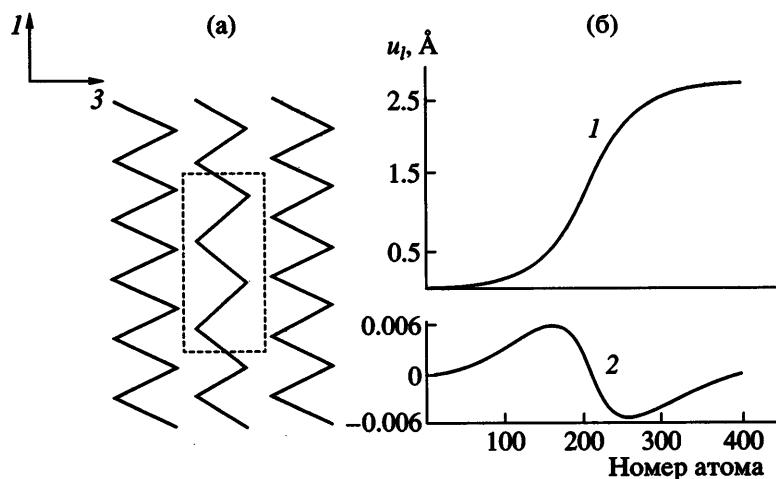


Рис. 19. Ваканси в цепи полимерного кристалла: а – вид дефекта (пунктиром обозначена область дефекта); б – продольные смещения от положений равновесия u_r атомов молекулы с дефектом (1) и молекул первой координационной сферы (2) [25].

таль. Схема такого процесса для внутрифибрлярной аморфной фазы показана на рис. 7. Как видно, утолщение кристалла в продольном направлении происходит преимущественно за счет переходной зоны с промежуточной формой упорядоченности, которая располагается со стороны торцевой поверхности кристалла [32–34]. С другой стороны, было отмечено трехкратное повышение поперечных размеров кристаллитов в поляризованном образце сополимера ВДФ–ТрФЭ [71] и существенное повышение остаточной поляризации сополимера ВДФ–ТФЭ в цикле снижения поля после достижения его максимального значения (ср. кривые 1 и 3 на рис. 12). Это можно объяснить только дополнительным переходом в кристалл части цепей аморфной фазы III, расположавшихся в межфибрлярных промежутках. В таких процессах перенос энергии по объему пленки путем распространения слабо затухающих солитонных волн может играть определяющую роль. Представленные выше результаты показывают, что именно низкие активационные барьеры подвижности соседних с кристаллом сегментов аморфной фазы являются необходимым условием для эффективного перехода аморфной фазы в кристалл при наложении на систему электрического поля высокой напряженности.

Солитонный подход можно использовать и для объяснения некоторых закономерностей поперечного пьезоотклика, который наблюдается в рассматриваемых полимерах. Для прямого поперечного пьезоэффекта в текстурированных плен-

ках существование явления сводится к появлению избыточного заряда на поверхности поляризованной пленки (ось 3 – нормаль к поверхности) при ее динамическом нагружении вдоль или поперек направления вытяжки (соответственно оси 1 и 2). Известно, что приложенная сила может приводить к деформации связей и валентных углов скелета цепи, о котором свидетельствует частотное смещение полос поглощения как в ИК-спектрах [73, 74], так и в спектрах комбинационного рассеяния [75]. Если действующее на ось макромолекулы механическое напряжение локализуется на отдельной цепи кристалла, то упомянутая деформация может приводить к появлению в нем дефекта типа вакансии, схема которой изображена на рис. 19. Исследование характера динамики такого дефекта для кристалла полиэтилена показывает, что поле продольных смещений $u(z, t)$ описывается уравнением синус–Гордон, решение которого имеет вид [25]

$$u(z, t) = \frac{c}{2\pi} 4 \operatorname{arctg} \exp\left(\frac{z - vt}{L}\right), \quad (25)$$

где

$$L = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{A} \left[1 - \left(\frac{v}{v_c} \right)^2 \right]}, \quad (26)$$

а c – период идентичности вдоль оси цепи орторомбической решетки, v – скорость солитона, K – параметр жесткости цепи, A – высота барьера

между двумя соседними положениями равновесия атомов, v_c – скорость звука в кристалле в направлении оси цепи. Как следует из рис. 19, перенос деформации по выбранной цепи сопровождается появлением такой деформации и в молекулах первой координационной сферы. Поэтому солитонный механизм может быть эффективным переносчиком энергии возбуждения по объему полимерного кристалла.

Рассмотренный подход можно попытаться перенести и на реальный ориентированный кристаллизующийся полимер. Межламельные участки микрофибрил с менее плотной, чем в кристалле, упаковкой с позиций распространения вдоль оси вытяжки вакансационного дефекта будут играть роль неравновесных структур. Согласно выводам работ [25, 76], именно такие неустойчивые структуры, разделяющие два соседних кристаллических домена, по которым движутся ваканси, и будут источником их торможения. Ясно, что степень такого торможения будет тем выше, чем сильнее различаются по микроструктуре соседствующие области кристалла и аморфной фазы. Чем выше плотность упаковки в последней, тем ближе она будет по характеристикам к кристаллу. При наличии в аморфной фазе полимера проходных напряженных цепей, значение имеет их конформация. Если в них повышена доля изомеров в конформации плоского зигзага (как и в соседнем с ним кристалле), то они имеют более высокую конформационную гомогенность вдоль оси микрофибриллы. Возможно, что такая микроструктура будет благоприятствовать движению ваканси с малым затуханием. Безусловно, что снижение размера области с несовершенной структурой на пути движения ваканси также будет приводить к снижению вероятности затухания распространяющейся солитонной волны. Из рассмотренного выше следует, что слабо затухающее движение ваканси вдоль оси вытяжки реализуется в пленках, полученных холодной вытяжкой. Интересующий нас коэффициент d_{31} в поперечном пьезоэффекте дается соотношением $d_{31} = (\partial D_3 / \partial X_1)$. Малое затухание при переносе через пленку энергии механического возбуждения (обусловленного подаваемым напряжением X_1) равносильно реакции на него в структурном отклике [4, 5] большого числа полярных групп, создающих изменение компоненты вектора электрической индукции D_3 . Таким образом, если при

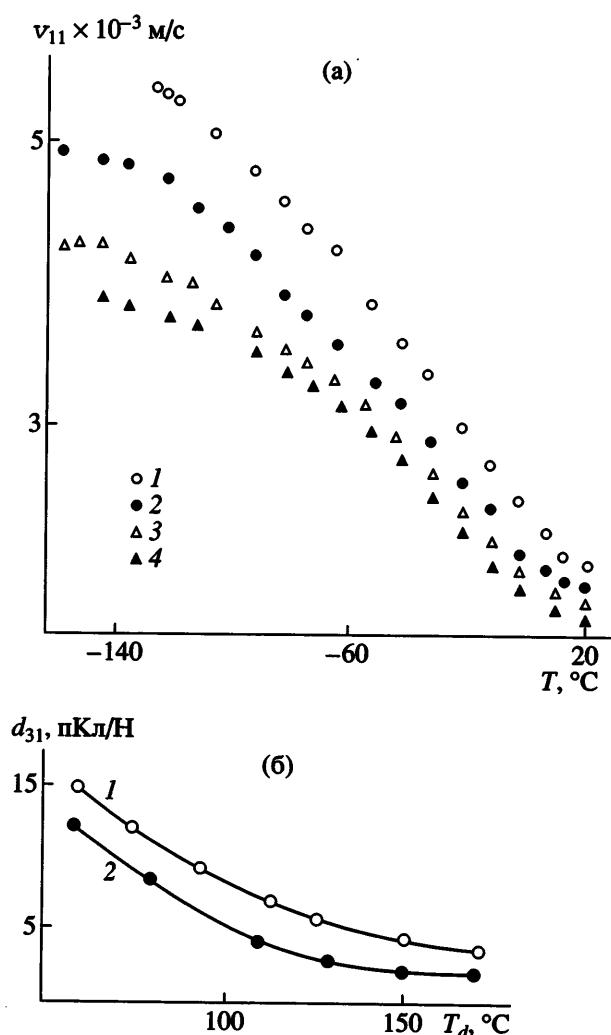


Рис. 20. Температурные зависимости продольной скорости звука в пленках сополимера ВДФ–ТФЭ, одноосно-вытянутых при температурах $T_d = 60$ (1), 80 (2), 100 (3) и 120°C (4) (а), а также пьезомодуль d_{31} в текстурированных пленках сополимера ВДФ–ТФЭ, поляризованных в поле 50 (1) и 20 МВ/м (2) в зависимости от температуры их одноосной вытяжки (б) [40].

нагружении текстурированной пленки перенос энергии возбуждения вдоль оси вытяжки протекает по солитонному механизму, то в холодно вытянутых пленках должны быть при прочих равных условиях более высокие значения коэффициента d_{31} . Данные рис. 20б подтверждают справедливость высказанной гипотезы. Видно, что для одного и того же поляризующего поля снижение температуры одноосной вытяжки сопровождается закономерным повышением пьезоконстанты d_{31} .

Важным доказательством справедливости разываемой гипотезы служит и следующий факт. Согласно солитонным представлениям, энергия возбуждения может мигрировать только в направлении оси макромолекулы. Если одноосно-ориентированной пленка нагружается в направлении оси 2 (ортогонально направлению 1 в плоскости пленки), то перенос энергии возбуждения по солитонному механизму в этом направлении не будет происходить. При участии солитонных волн в формировании пьезоотклика следует ожидать снижения пьезоконстанты d_{32} по сравнению с d_{31} . Анализ литературных данных показывает, что действительно d_{32} всегда на порядок ниже, чем d_{31} [4]. Особенности структуры холодно вытянутых пленок в рамках рассматриваемого солитонного механизма приводят и еще к одному следствию. Амплитуда смещения атомов при образовании вакансии $u(z, t)$, согласно соотношениям (25), (26), при прочих равных условиях определяется еще и скоростью звука $v_c = v_{11}$ вдоль оси макромолекулы в кристалле. Для одноосно-вытянутых пленок с реальной структурой (кристаллы, чередующиеся межламеллярными прослойками) температурные зависимости v_{11} приведены на рис. 20а. Видно, что холодно вытянутые пленки характеризуются более высокими значениями v_{11} . Особенно отчетливо это проявляется при низких температурах, когда аморфная фаза переходит в стеклообразное состояние и ее модуль становится сравнимым с таковым в кристалле. Отмеченное означает, что согласно уравнениям (25) и (26) образование вакансии (рис. 19а) в холодно вытянутой пленке при прочих равных условиях будет сопровождаться меньшими смещениями атома из положения равновесия. Данная ситуация также может иметь отношение к малому затуханию переноса механического возбуждения вдоль оси нагружаемой макромолекулы.

Из рис. 9(а, б) видно, что эффективный перенос энергии возбуждения при нагружении холодно вытянутых пленок сопровождается существенными структурными преобразованиями. На это указывает тот факт, что при их нагружении рост продольной скорости звука v_{11} и двулучепреломления Δn оказывается выше, чем в пленках с высокой T_d . Как было отмечено ранее [76], поле механических сил для гибкоцепных кристаллизующихся полимеров способствует эффективному росту степени кристалличности, если в них при-

существует подвижная гексагональная фаза [63–67]. В этой связи повышение v_{11} и Δn при приложении нагрузки в направлении 1 пленки следует связывать с деформационно-индукционным повышением степени кристалличности, в том числе и за счет увеличения роста кристаллитов в продольном направлении [76, 77]. В пользу такой гипотезы свидетельствует тот факт, что именно в холодно вытянутой пленке (где, согласно табл. 2, наблюдаются низкие активационные барьеры для подвижности аморфных сегментов, реализуемой при температуре механического нагружения), отмечается и самый высокий структурный отклик (рис. 9а, 9б). Для изотропной пленки, как это следует из табл. 2, отмеченные барьеры в области (α_a - β)-релаксации существенно выше, а структурный отклик при деформации (по результатам измерения продольной скорости звука) характеризуется падением v_{11} [76]. Как видно из рис. 9а, такое же поведение имеет место и для пленки с $T_d = 140^\circ\text{C}$, которая одновременно характеризуется и низким значением пьезоконстанты d_{31} (рис. 20б). Следует также подчеркнуть, что важным моментом в процессе дополнительной кристаллизации в электрическом или механическом поле является наличие областей с предварительно сформированной структурой. В холодно вытянутых пленках имеется повышенное содержание в аморфной фазе изомеров в конформации плоского зигзага с высокой ориентационной корреляцией. Это обстоятельство должно способствовать входению цепей в орторомбическую полярную ячейку, как это наблюдалось при кристаллизации полиэтилена [78].

Важный момент в явлении пьезоэлектричества – вопрос о диссипативных процессах при движении потока энергии механического возбуждения по пленке. В случае холодно вытянутых пленок пониженные потери такой энергии обеспечивались специфической микроструктурой межламеллярных прослоек, имеющих повышенную плотность упаковки цепей. Сближение плотности упаковок и конформационного состояния цепей в кристалле и аморфной фазе в нашем случае обеспечивалось снижением температуры вытяжки. В случае ориентированных пленок сopolимера ВДФ : ТрФЭ = 75 : 25 это достигалось путем проведения отжига в подвижной гексагональной фазе [79]. В результате такого отжига скорость звука v_{11} повышалась с 1735 до 3050 м/с.

Как видно из рис. 9а, та же тенденция наблюдается и при снижении температуры вытяжки в наших текстурированных пленках. Данные рентгеновской дифракции показывают, что в отожженных пленках сополимера ВДФ–ТрФЭ аморфная фаза по своим характеристикам приближается к кристаллу, так как гало здесь практически не выявлено. В рамках солитонного механизма в случае отожженной пленки следовало бы ожидать улучшения характеристик поперечного пьезоэффекта. Действительно, коэффициент электромеханической связи K_{31} (характеризующий эффективность преобразования потока механической энергии вдоль оси вытяжки в электрическую энергию) в пленке после отжига возрастает с 0.06 до 0.1 [79].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные данные по характеристикам остаточной поляризации и поперечного пьезоэффекта в сегнетоэлектрических полимерах могут быть качественно объяснены на основе солитонных представлений. В случае поляризации солитонные волны описывают движение конформационного кинк-дефекта вдоль осей макромолекул с конформацией плоского зигзага. Вероятность возникновения кинк-дефекта в кристалле ориентированного полимера определяется интенсивностью движения проходных цепей межфибрилярной аморфной фазы в приграничных с кристаллами областях.

Для поперечного пьезоэффекта (характеризуемого константой d_{31}) важна динамика вакансационного дефекта вдоль цепи, создаваемого нагрузением одноосно-ориентированной пленки вдоль оси вытяжки. В обоих случаях процессы диссилиации при движении указанных дефектов ослабляются, когда межламельярные промежутки в микрофибриллах имеют малые размеры и высокую плотность упаковки цепей за счет увеличения доли цепей в конформации плоского зигзага.

Автор выражает глубокую признательность Л.И. Маневичу и Е.А. Зубовой за полезные дискуссии при обсуждении представленных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Application of Ferroelectric Polymers / Ed. by Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M. Glasgow; London: Blackie, 1987.
2. Ferroelectric Polymers – Chemistry, Physics and Applications / Ed. by Nalwa H.S. New York: Marcel Dekker, 1995.
3. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 10. С. 904.
4. Кочервинский В.В. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 4. С. 699.
5. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 11. С. 1922.
6. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 383.
7. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
8. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1669.
9. Tajitsu Y., Masuda T., Furukawa T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. № 10. P. 1749.
10. Furukawa T., Tajitsu Y. // Ferroelectrics. 1987. V. 76. P. 403.
11. Skinner J.L., Wolynes P.G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 4015, 4022.
12. Reneker D.H., Mazur J. // Polymer. 1982. V. 23. № 3. P. 401.
13. Skinner J.L., Park Y.H. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1735.
14. Wahlstrand J. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 5247.
15. Boyd R.H. // Polymer. 1985. V. 26. P. 323.
16. Boyd R.H. // Polymer. 1985. V. 26. P. 1123.
17. Sy J.-L., Mansfeld M.L. // Polymer. 1988. V. 29. P. 987.
18. Голик А.А., Алексеев А.Н., Забашта Ю.Ф. // Укр. физ. журн. 1989. Т. 34. № 2. С. 275.
19. Miyashita S. // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. № 5. P. 823.
20. Солитоны в действии / Под ред. Лонгрен К., Скотт Э. М.: Мир, 1981.
21. Тюдзе Р. // Кагаку. 1983. Т. 38. № 3. С. 214.
22. Маневич Л.И., Савин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1209.
23. Manevich L.L., Savin A.V. // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. № 4. P. 4713.

24. *Zhang F.* // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 293. P. 499.
25. Зубова Е.А., Балабаев Н.К., Маневич Л.И. // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* 1999. Т. 115. № 3. С. 1063.
26. Савин А.В., Гендельман О.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1999. Т. 41. № 2. С. 263.
27. Савин А.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1999. Т. 41. № 9. С. 1416.
28. *Reneker D.H., Mazur J.* // *Polymer.* 1985. V. 26. № 6. P. 821.
29. *Dvey-Aharon H., Sluckin T.J., Taylor P.L., Hopfmger A.J.* // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 21. P. 3700.
30. *Clark J.D., Taylor P.L., Hopfmger A.J.* // *J. Appl. Phys.* 1981. V. 52. № 10. P. 5903.
31. *Clark J.D., Taylor P.L.* // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 49. № 20. P. 1532.
32. *Flory P.J., Yoon D.J., Dill K.* // *Macromolecules.* 1984. V. 17. P. 862.
33. *Yoon D.J., Flory P.J.* // *Macromolecules.* 1984. V. 17. P. 868.
34. *Kumar S.K., Yoon D.Y.* // *Macromolecules.* 1989. V. 22. P. 4098.
35. *Termonia Y.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 23. P. 7667.
36. *Gautam S., Balijepalli S., Rutledge G.C.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. P. 9136.
37. *Kitamaru R., Horii F., Murauyama K.* // *Macromolecules.* 1986. V. 19. P. 636.
38. *Rassel T.P., Ito H., Wignall G.D.* // *Macromolecules.* 1988. V. 21. P. 1703.
39. *Mandelkern L., Alamo R.G., Kennedy M.A.* // *Macromolecules.* 1990. V. 23. P. 4721.
40. Кочервинский В.В., Ромадин В.Ф., Глухов В.А., Соколов В.Г., Саидахметов М.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1989. Т. 31. № 7. С. 1382.
41. Кочервинский В.В., Соколов В.Г. // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 8. С. 1625.
42. *Peterlin A.* // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. № 10. P. 4099.
43. *Murthy N.S., Minor H., Bednarczyk C., Krimm S.* // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 7. P. 1713.
44. *Fu Y., Annis B., Boiler A., Jin Y., Wunderlich B.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1994. V. 32. P. 2289.
45. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Островский Б.И. // *Высокомолек. соед. А.* 1989. Т. 31. № 1. С. 154.
46. *Stein R.S., Wilkes G.L.* Structure and Properties London: of Oriented Polymers. Appl. Sci. Publ. Ltd., 1975. P. 57.
47. Кочервинский В.В. // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 7. С. 1127.
48. *Omote K., Ohigashi H., Koga K.* // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. № 6. P. 2760.
49. *Hsu B.-S., Kwan S.-H., Wong L.-W.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1975. V. 13. P. 2079.
50. *Lin E.K., Kolb R., Satija S.K., Wu W.-i.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 3753.
51. Кочервинский В.В., Волков В.В., Дембо К.А. // Физика твердого тела. (В печати.)
52. *Zhang X., Furukawa T.* // *Acta Polymepica Sinica.* 1995. V. 4. № 2. P. 161.
53. Solitons in Liquid Crystals / Ed. by Lam L., Prost J. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
54. *Lam L.* // Solitons in Liquid Crystals / Ed. by Lam L., Prost J. Berlin: Springer-Verlag, 1992. P. 9.
55. *MacLennan J.E., Clark N.A., Handschy M.A.* // Solitons in Liquid Crystals / Ed. by Lam L., Prost J. Berlin. Springer-Verlag, 1992. P. 151.
56. *Cladis P.E., van Saarloos W.* // Solitons in Liquid Crystals / Ed. by Lam L., Prost J. Berlin: Springer-Verlag, 1992. P. 110.
57. *Furukawa T.* // *Ferroelectrics.* 1984. V. 57. P. 63.
58. *Koizumi N., Haikawa N., Habuka H.* // *Ferroelectrics.* 1984. V. 57. P. 99.
59. *Hahn B.R., Wendorff J.H., Yoon D.Y.* // *Macromolecules.* 1985. V. 18. P. 718.
60. *Hahn B.R., Herrmann-Schonherr O., Wendorff J.H.* // *Polymer.* 1987. V. 28. № 2. P. 201.
61. *Bellet-Amalric E., Legrand J.F.* // *Eur. Phys. J.* 1998. V. 3. P. 225.
62. Кочервинский В.В., Кузьмин Н.Н. // Неорганич. материалы. 1995. Т. 31. № 6. С. 859.
63. Bassett D.C. Development in Crystalline Polymers-1 / Ed. by Bassett D.C. Essex: Appl. Sci. 1982. Ch. 3.
64. *Miyashita S., Asahi T., Miyaji H., Assai K.* // *Polymer.* 1985. V. 26. P. 1791.
65. *Matsushige K., Takemura T.* // *J. Cryst. Growth.* 1980. V. 48. P. 343.
66. *Matsushige K., Takemura T.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1978. V. 16. P. 921.
67. *Ohigashi H., Akama S., Koga K.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. № 11. P. 2144.

68. Geiss D. // *Synth. Metals.* 1990. V. 37. № 1–3. P. 283.
69. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров: М.; Л.: Химия, 1966.
70. Беляев О.Ф. Автореф. дис. ... д-ра. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2002.
71. Takahashi Y. // *Jpn. J. Appl. Phys. Pt I.* 1994. V. 33. № 1. P. 202.
72. Tasaka S., Miyata S. // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. № 3. P. 906.
73. Журков С.Н., Веттегрень В.И., Корсуков В.И., Новак И.И. // Физика твердого тела. 1969. Т. 11. С. 290.
74. Bretzlaaff R.S., Wool R.P. // *Macromolecules.* 1983. V. 16. P. 1907.
75. Yeh W.-Y., Young R.J. // *Polymer.* 1999. V. 40. P. 857.
76. Кочервинский В.В. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИСПМ РАН, 2004.
77. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Овчинников Ю.К., Трофимов Н.А., Локшин Б.Б. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1829.
78. Tashiro K., Sasaki S., Gose N., Kobayashi M. // *Polym. J.* 1998. V. 30. № 6. P. 485.
79. Ohigashi H., Omote K., Gomyo T. // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66. № 24. P. 3281.

Mechanism of Polarization and Piezoelectricity in Crystallizable Ferroelectric Polymers from the Standpoint of Propagation of Soliton Waves

V. V. Kochervinskii

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

Abstract—Published experimental data concerning the processes of poling and piezoelectricity in poly(vinylidene fluoride)-based ferroelectric polymers are discussed in terms of the soliton mechanism of propagation of excitation energy throughout the polymer. For the poling processes, the earlier proposed model of the twist conformational defect, which can travel with a subsonic velocity in a crystal, is considered. To have increased values of remanent polarization in uniaxially drawn ferroelectric polymers, a structure that satisfies certain conditions should be formed. The size of amorphous interphases between the faces of microfibrillar crystals must be as low as possible. It is desirable to have a microstructure of interlamellar regions with a high packing density due to an increased amount of all-trans tie chains. Such topology and microstructure of interlamellar phases ensures low scattering of dynamic conformational defects described by soliton waves. Experimental data show that the generation of a conformational defect in a crystal (emergence of a soliton wave) is limited by the mobility in the interfibrillar amorphous phase in tie chains close to crystals. Higher values of remanent polarization are observed in textured films, in which the aforementioned micro-Brownian dynamics is characterized by reduced values of activation parameters. Such conditions, for example, are created when isotropic films with certain initial morphology are textured by uniaxial cold drawing. Meeting the above requirements for the structure of an oriented film also creates conditions for field-induced postcristallization, which also facilitates the formation of high remanent polarization. In the case of the lateral piezoelectric effect, the role of the dynamic behavior of a vacancy that is formed in a polymer crystal by elastic loading of an oriented polymer film along the draw axis is considered. In such a model, the piezoelectric effect must be the strongest for structures that provide the lowest damping of soliton waves that describe the motion of the vacancy. It was found that these favorable structures could also be produced by means of cold drawing used to form the above morphology.

УДК 541.64:547.73

ДОСТИЖЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

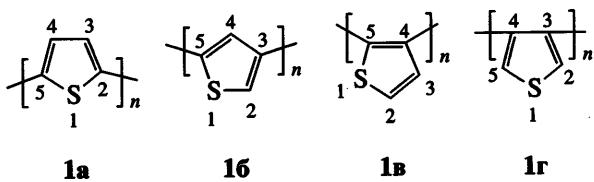
© 2006 г. Е. Н. Родловская, Н. Г. Фролова, Е. Д. Савин, В. И. Неделькин

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Обобщены последние литературные данные по синтезу, исследованию и возможным областям применения тиофенсодержащих полимеров. Обзор включает методы синтеза политиофена и его сополимеров окислительной дегидрополиконденсацией, электрохимической и металлокатализируемой поликонденсацией; также рассмотрены методы синтеза политиофенов с мостиковыми группами, анилированными ароматическими циклами. Суммированы данные по макромолекулярным превращениям при синтезе политиофена, а также сверхразветвленным, макроциклическим и элементоорганическим тиофенсодержащим полимерам.

ВВЕДЕНИЕ

Полисопряженные серосодержащие полимеры, прежде всего политиофен (ПТ), его замещенные и аналоги, привлекают внимание исследователей широким спектром свойств. Электропроводность, люминесценция, электролюминесценция обуславливают применение этих полимеров в качестве органических проводников и полупроводников [1–7], светоизлучающих диодов [1, 8], сенсоров, фотодетекторов [1, 7].



Химия политиофена посвящено большое число работ, суммированных в обзорах [9–14]. Обобщены данные по электрополиконденсации тиофена [7, 15, 16], синтезу сополимеров и блок-сополимеров [17–19], а также бороганических [20] и металлоорганических [21] тиофенсодержащих полимеров. В настоящем обзоре представлены наиболее важные, на наш взгляд, достижения в синтезе тиофенсодержащих полимеров за последние пять лет.

E-mail: rodlovskaya@mail.ru (Родловская Елена Николаевна).

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИТИОФЕНА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ

Окислительная дегидрополиконденсация

Политиофены – особый класс π-сопряженных полимеров, отличающихся термической устойчивостью, перерабатываемостью и механической прочностью [22]. Однако их применение ограничено из-за плохой растворимости и жесткости основной цепи. Обычно ПТ синтезируют окислительной дегидрополиконденсацией тиофена и его производных, используя хлорид железа(III) в качестве окислителя и хлористый метилен, хлороформ или нитрометан в качестве растворителя [3, 13]. Основным направлением современных исследований в этой области является поиск возможностей улучшения технологических и эксплуатационных свойств ПТ путем изменения структуры исходных мономеров и образующихся полимеров. Так, например, внедрение подвижных аллоксигрупп в положение 3 тиофенового кольца улучшает растворимость и перерабатываемость, а также модифицирует электрические свойства ПТ [23]. Это может быть связано с электронодонорным эффектом аллоксигрупп или более копланарной конформацией соответствующего ПТ по сравнению с продуктами полимеризации обычных алкилтиофенов [24].

Окислительная поликонденсация 3-аллокси-тиофена при низкой температуре и при контролируемом добавлении мономера приводит к образо-