

УДК 541.64.539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА В АНИЗОТРОПНОМ СОСТОЯНИИ¹

© 2008 г. И. Ю. Дмитриев*, С. В. Гладченко*, Н. В. Афанасьева*,
В. К. Лаврентьев*, В. Bukošek**, J. Baldrian***, Г. К. Ельяшевич*

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering
Snežniška 5, 1001 Ljubljana, Slovenia

***Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic
Heyrovsky sq. 2, 16206 Prague 6, Czech Republic

Методами диэлектрической спектроскопии и динамического механического анализа исследовано влияние одноосной ориентационной вытяжки и последующего изометрического отжига на молекуллярную подвижность поливинилиденфторида. Изучено влияние ориентации, полиморфного состава кристаллической фазы и структуры неупорядоченных областей на диэлектрическую и механическую релаксацию в изотропных и ориентированных образцах.

ВВЕДЕНИЕ

ПВДФ обладает уникальными для полимеров диэлектрическими свойствами [1], которые сильно зависят от полиморфного состава кристаллической фазы (различают α -, β -, γ - и α_p -модификации, показывающие разные величины дипольных моментов), морфологического разнообразия структуры, а также неоднородностей аморфных зон [2]. При наличии большой доли сильнополярных сегнетоэлектрических кристаллитов β -формы ПВДФ способен проявлять выраженный пьезоэлектрический эффект, сопоставимый по величине с эффектами в неорганических кристаллических материалах. Благодаря этому, а также ряду преимуществ, связанных с эластичностью, химической стойкостью и простыми методами переработки этого полимера, пленки ПВДФ перспективны для использования в разного рода преобразователях энергии.

Кристаллизация ПВДФ в обычных условиях приводит к образованию слабополярной α -модификации, поэтому для получения пьезоактивных

пленок из гомополимера винилиденфторида требуются воздействия (повышенное давление, электрическое поле, примеси, введение сомономеров), инициирующие формирование кристаллитов β -типа [1]. Другим способом получения пьезопленок ПВДФ является ориентационная вытяжка закристаллизованных в α -модификации образцов, под действием которой происходит полиморфное $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение, сопровождающееся переходом макромолекул из свернутой конформации ($TGTG'$) в конформацию плоского зигзага ($TTTT$). В работе [3] было показано, что путем ориентационной вытяжки экструдированной пленки с последующим изометрическим отжигом можно добиться 100%-ного содержания кристаллитов β -формы.

Структурные изменения в результате ориентирующих воздействий существенно влияют на диэлектрические свойства полимеров – диэлектрические потери и диэлектрическую проницаемость, поскольку изменяют дипольный момент мономерного звена и времена релаксации дипольной поляризации. Таким образом, диэлектрические свойства можно использовать как характеристики структуры полимера, поэтому их анализу отводится значительное место в исследованиях сложных гетерогенных систем [2]. Следует отметить, что интерес к изучению диэлектри-

¹ Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.

E-mail: elya@hq.macro.ru (Ельяшевич Галина Казимировна).

ческих релаксационных явлений объясняется еще и тем, что существует корреляция между параметрами диэлектрических процессов и пьезоэффектом [4].

Молекулярная подвижность ПВДФ исследована довольно подробно [2]. Установлено наличие по крайней мере трех релаксационных областей диэлектрических потерь, которые интерпретируются в связи со строением образцов ПВДФ следующим образом.

1. α_c -Процесс вблизи комнатной температуры при 1 кГц связывают с молекулярным движением в промежуточной зоне между аморфной и кристаллической фазами: в местах складок цепей на поверхности ламелей, дефектах в кристаллитах, а также участках проходных напряженных цепей. Реорганизация диполей при этом может происходить в процессе движения цепей вблизи дефектов (вращательного движения) или за счет колебаний ограниченной амплитуды относительно осей С–С всех макромолекул в кристаллических областях. Считается [5], что полимеры, не проявляющие подвижность типа α_c -процесса, не могут быть вытянуты до больших кратностей, поскольку именно подвижность внутри ячеек обеспечивает "протягивание" цепей через кристаллиты при ориентационной вытяжке.

2. α_a -Процесс при -40°C (1 кГц). Эту область релаксации поляризации приписывают движению сегментов макромолекул в аморфных областях ПВДФ, обусловливающему переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

3. β -Процесс при $-60\ldots-70^{\circ}\text{C}$ связывают с локальной подвижностью макроцепей в аморфной фазе.

Цель настоящего исследования – изучение влияния полиморфного состава, анизотропии и морфологических характеристик кристаллической фазы на молекулярную подвижность в ориентированных образцах ПВДФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

В работе исследовали пленки четырех типов: экструдированные, ориентированные, ориенти-

рованные с последующим отжигом и изотропные образцы, приготовленные прессованием гранул.

Использовали ПВДФ промышленной марки ($M_w = 1.9 \times 10^5$, $T_{\text{пл}} = 171^{\circ}\text{C}$). Экструзию расплава ПВДФ осуществляли через плоскощелевую фильтру при кратности фильерной вытяжки 30 с принудительным воздушным охлаждением. Ориентированные пленки получали вытяжкой экструдированных образцов до удлинения 200% в направлении ориентации при 50°C со скоростью 50 мм/мин. Ориентированные образцы подвергали изометрическому отжигу при 140°C в течение 30 мин. Изотропные пленки готовили прессованием гранул на гидравлическом прессе под давлением 200 атм при температуре плит 225°C с выдержкой в течение 1 мин.

Условия приготовления образцов выбирали таким образом, чтобы их кристаллическая структура имела разный полиморфный состав. В соответствии с рентгенографическими данными [3] кристаллическая фаза экструдированных и изотропных пленок содержит только α -модификацию, ориентированные пленки – смесь кристаллитов α - и β -формы, ориентированные отожженные пленки – 100% β -формы.

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния регистрировали с помощью модернизированной камеры Кратки (A. Paar, Австрия) с позиционно-чувствительным детектором. После вычитания фона сделали поправки на коллимацию и лоренцовские коррекции. Большой период определяли по положениям пиков рассеяния, согласно брэгговскому соотношению.

Температурно-частотные зависимости фактона диэлектрических потерь ϵ'' , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_d$ и диэлектрической проницаемости ϵ' в интервале $-140\ldots+200^{\circ}\text{C}$ получали с помощью автоматического программируемого измерителя RCL WK 4265 при значениях частоты 0.6–600 кГц. Измерения проводили в герметичной стеклянной ячейке, в которой образец помещали между прижимными хромированными электродами из латуни. Для улучшения контакта между электродом и образцом использовали притертые электроды из алюминиевой фольги и электроды, нанесенные вакуумным напылением

золота. Результаты, полученные этими двумя способами, полностью совпадали в пределах погрешности эксперимента.

Релаксационные характеристики исследовали также методом динамического механического анализа на приборе Q800 "TA Instruments". Были сняты температурные зависимости динамического модуля упругости E' и тангенса механических потерь $\operatorname{tg}\delta_m$. Образцы шириной 5 мм и базовой длиной 10 мм крепили в зажиме с начальным напряжением 0.14 бар. Измерения проводили в диапазоне $-100\ldots+180^\circ\text{C}$ на частоте 1 Гц при амплитуде растяжения 20 мкм. При каждом значении температуры образец выдерживали в течение 3 мин. Скорость нагревания составляла 5 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние ориентирующих воздействий на диэлектрическую релаксацию ПВДФ

Изотропные образцы ПВДФ имели диэлектрическую проницаемость $\epsilon' = 8$. В работе [6] показано, что ϵ' снижается при увеличении кратности фильерной вытяжки. Влияние ориентации при формировании пленок приводит к повышению степени кристалличности и одновременно к увеличению доли напряженных цепей в аморфной части полимера. У таких цепей существенно снижается подвижность и, как следствие, способность к движению диполей, что и вызывает уменьшение ϵ' до значения 3.5 при кратности фильерной вытяжки 30.

В работе [3] установлено, что при увеличении степени ориентации возрастает доля полярной кристаллической полиморфной модификации (β -формы), которая ответственна за пьезоэлектрические свойства ПВДФ, в то время как изотропные образцы содержат только неполярную α -форму. В связи с этим в настоящей работе выбраны изотропные и ориентированные (анизотропные) образцы с различным полиморфным составом и исследовано влияние ориентации и отжига на структуру этих образцов на основании данных по их молекулярной подвижности.

На рис. 1 представлены температурно-частотные зависимости фактора потерь (рис. 1а) и диэлектрической проницаемости (рис. 1б) для ори-

ентированного образца ПВДФ (температура вытяжки 50°C , степень растяжения 250%). Пониженные значения ϵ' , наблюдаемые для ориентированных образцов, объясняются наличием пустот, которые возникают в образце в процессе структурных перестроек (перехода из α - в β -модификацию) при ориентационной вытяжке. Такое объяснение подтверждается результатами измерений плотности, которая заметно снижается при увеличении степени ориентации: изотропный (прессованный) образец имел плотность 1.85, экструдированный – 1.82, после ориентационной вытяжки – 1.78 и после отжига – 1.77 г/см³. Изометрический отжиг не устраняет пустоты, так как при нем структурные перестройки продолжаются и содержание β -фазы увеличивается [3].

Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 2а) и диэлектрической проницаемости (рис. 2б) для изотропного, экструдированного, ориентированного и отожженного образцов при частоте 1 кГц приведены на рис. 2. Для анизотропных (экструдированного и ориентированных) образцов (рис. 2а, кривые 1–3) отмечали только один максимум $\operatorname{tg}\delta_d$, который расположен в низкотемпературной области. В то же время для изотропного образца (кривая 4) наблюдали две области релаксации дипольной поляризации.

Представленные на рис. 3 зависимости времени релаксации процессов от обратной температуры нелинейны и хорошо описываются эмпирическим уравнением Фогеля–Фульчера–Таммана–Гессе [7]

$$\tau_{\max} = \tau_0 \exp(B/T - T_0), \quad (1)$$

где τ_0 , B и T_0 – расчетные параметры (τ_0 – предэкспоненциальный множитель, B – активационный параметр, T_0 – так называемая температура Фогеля, которая, как правило, ниже температуры стеклования на несколько десятков градусов).

Нелинейный характер кривых $\lg \tau$ от $1/T$ на рис. 3 означает следующее: энергия активации процессов зависит от температуры, что указывает на их кооперативную природу. Экстраполяция к $\lg \tau = 0$ (рис. 3) позволяет определить температуру стеклования (таблица).

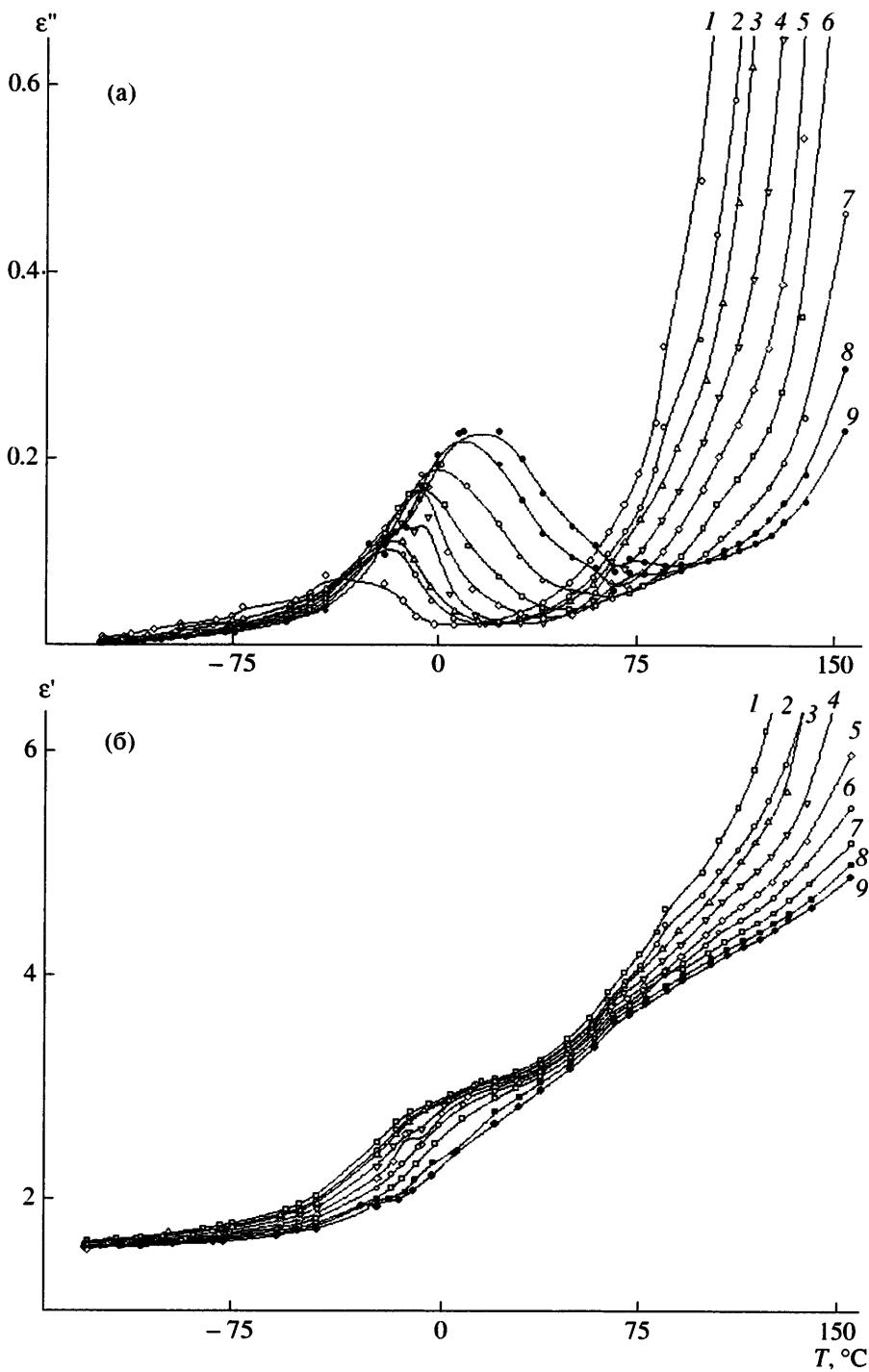


Рис. 1. Температурная зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' (а) и диэлектрической проницаемости ϵ' (б) для ориентированной пленки ПВДФ при частоте 0.2 (1), 0.6 (2), 1 (3), 3 (4), 10 (5), 30 (6), 100 (7), 300 (8) и 600 кГц (9).

Основываясь на литературных данных [2], можно сделать вывод о том, что все исследуемые образцы обнаруживают область диэлектрических релаксационных потерь α_a , а изотропный

образец показывает подвижность еще и в области α_c . Отметим, что локальный β -процесс на зависимости $\text{tg} \delta_d$ от T (рис. 2а) отчетливо не проявляется, однако асимметричный характер α_a -процесса

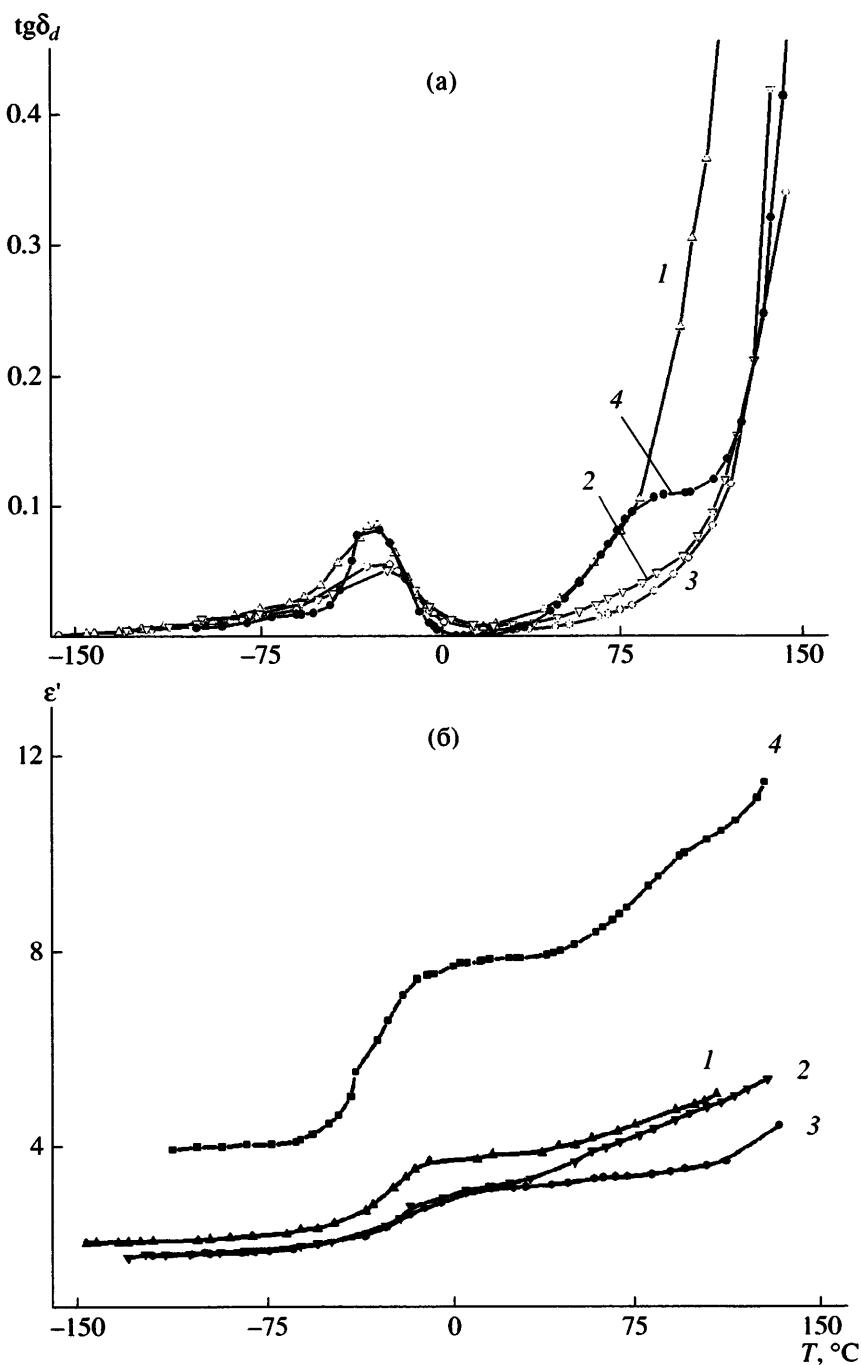


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_d$ (а) и диэлектрической проницаемости ϵ' (б) для экструдированной (1), ориентированной при 50°C до 250% (2) и подвергнутой термообработке при 140°C (3) пленок, а также для изотропного образца ПВДФ (4).

свидетельствует о его наличии. Что касается отсутствия α_c -процесса в экструдированных и ориентированных пленках, то можно говорить об уменьшении его интенсивности, поскольку уровень потерь при температурах выше комнатной достаточно высок для предположения,

что α_c -процесс существует, но интенсивность его невелика.

Возрастание $\text{tg}\delta_d$ в области выше 50–70°C (рис. 2а) обусловлено проводимостью полимера. Это особенно выражено при низких частотах, что соответствует уравнению

$$\operatorname{tg} \delta_d = 1.8 \times 10^{10} \gamma / f \epsilon', \quad (2)$$

где γ – удельная электропроводность, $\Omega^{-1} \text{ м}^{-1}$; f – частота, Гц.

Заметное проявление α_c -процесса в спектре тангенса потерь изотропного образца (рис. 2а, кривая 4) связано с более высоким содержанием в нем дефектов кристаллической фазы, чем в анизотропных образцах. Для кристаллической структуры изотропных пленок характерно наличие сферолитных образований разного размера. Взаимная упаковка ламелей в сферолитах предполагает высокую концентрацию дефектов, связанных с наличием граничных межсферолитных областей, а также широкого распределения по толщине кристаллитов. Экструдированные пленки ПВДФ были получены при значительных фильтерных вытяжках, поэтому их структура анизотропна. Более плотная упаковка ламелей в этих образцах обеспечивает понижение содержания дефектов, а следовательно, и снижение интенсивности α_c -перехода.

Выбранные условия ориентационной вытяжки экструдированных пленок (температура вытяжки 50°C) способствуют появлению высокополярных кристаллитов β -фазы [3]. Однако диэлектрические данные свидетельствуют о снижении ϵ' (по сравнению с экструдированными образцами) во всем температурном диапазоне (рис. 2б, кривые 1 и 2). Кроме того, наблюдались понижение интенсивности низкотемпературного сегментального процесса ориентированных образцов по сравнению с экструдированными (рис. 2а, кривые 1 и 2) и тенденция к повышению температуры стеклования (таблица). Все отмеченные факты позволяют предположить, что ориентационная вытяжка пленок ПВДФ кроме полиморфных превращений в кристаллической фазе иници-

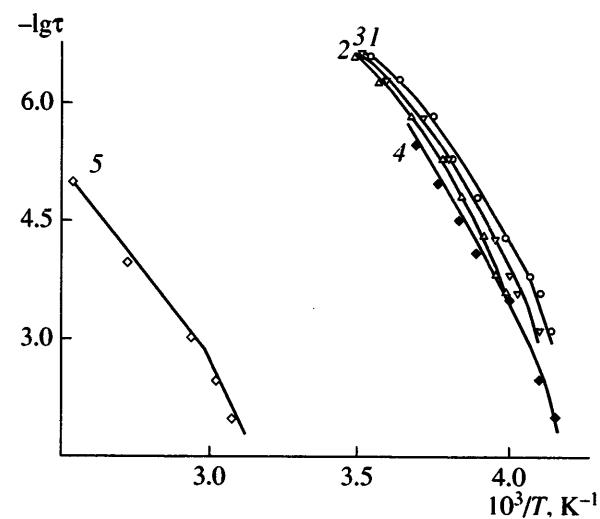


Рис. 3. Температурная зависимость времен релаксации процессов α_a (1–4) и α_c (5) в экструдированных (1), ориентированных (2), отожженных (3) и изотропных (4, 5) пленках ПВДФ.

ириует также и некоторые изменения в неупорядоченных областях полимера.

Методом рентгеновской дифракции установлено, что вытяжка приводит к понижению интенсивности рассеяния в малых углах, что указывает на увеличение плотности аморфных зон (рис. 4, кривые 1 и 2). Согласно выводам работы [8], большая плотность аморфных областей обеспечивается высоким содержанием проходных напряженных цепей преимущественно в конформации плоского зигзага (TTTT), в то время как наличие разуплотненных неупорядоченных зон предполагает содержание в них спиральных конформаций типа TGTG' с низким дипольным моментом. Увеличение диффузного рассеяния (рис. 4, кривая 2) свидетельствует о появлении микродефектной структуры. Таким образом, причинами отмеченного снижения ϵ' пленок после ориентационной вытяжки могут являться за-

Энергия активации E_a , температура стеклования T_g , большой период L и степень кристалличности χ образцов ПВДФ

Образец	Полиморфный состав	$E_a, \text{ кДж/моль}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$L, \text{ нм}$	$\chi, \%$
Экструдированный	α	113.4	-43	12	40
Ориентированный	$\alpha + \beta$	117.6	-37	8	38
Ориентированный и отожженный	β	117.6	-40	12	80

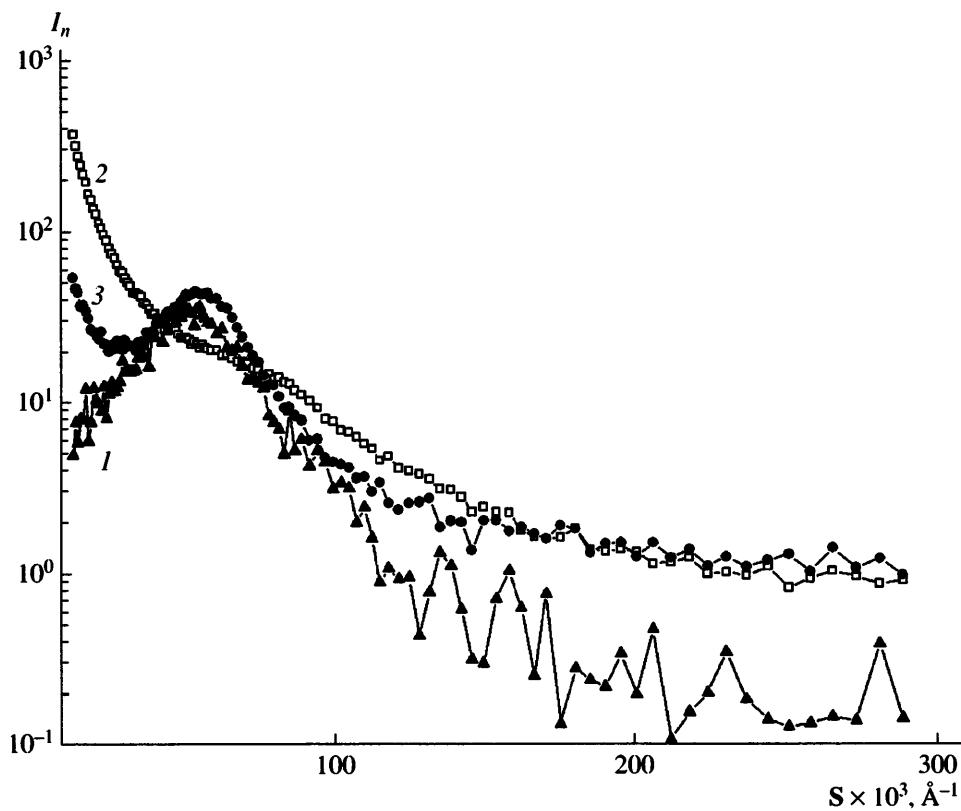


Рис. 4. Кривые рентгеновского рассеяния для экструдированных (1), ориентированных при 50°C до 250% (2) и подвергнутых отжигу при 140°C (3) образцов ПВДФ. S – волновой вектор.

трудненность подвижности цепей аморфной фазы вследствие перехода их в более напряженное состояние, а также понижение плотности неупорядоченных областей из-за образования большого количества микротрещин [3], что подтверждается приведенными выше данными по изменению плотности образцов после вытяжки. Это соответствует выводу работы [6], согласно которому существует связь между ϵ' экструдированных пленок ПВДФ, степенью ориентации и плотностью аморфных областей.

Изометрический отжиг вытянутых пленок приводит к полному переходу кристаллической фазы в β -модификацию [3]. После отжига пленок наблюдается увеличение рентгеновского большого периода и снижение температуры стеклования (таблица). Указанные характеристики оказываются близкими по величине к характеристикам экструдированных пленок. В то же время, как видно на рис. 2б, ϵ' для отожженных пленок (кривая 3) совпадает с ϵ' для вытянутой пленки (кривая 2) в температурной области ниже 50°C, но

оказывается меньше при более высоких температурах. Этот факт можно было бы объяснить увеличением степени кристалличности с 38 до 80%, т.е. общим понижением концентрации подвижных диполей в полимере [6]. Однако результаты малоугловой рентгеновской дифракции показывают (рис. 4, кривая 3), что интенсивность рассеяния в малых углах после отжига повышается, т.е. происходит разуплотнение аморфных прослоек. Снижение плотности неупорядоченной фазы может осуществляться за счет перехода молекул из аморфных зон в кристаллические вследствие увеличения толщины ламелей. Поскольку изометрический отжиг пленки приводит к возрастанию степени ориентации кристаллитов [3], вероятной дополнительной причиной ограничения подвижности может оказаться переход значительной доли цепей аморфной фазы в более напряженное состояние [6].

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что диэлектрические процессы α_c и α_a яв-

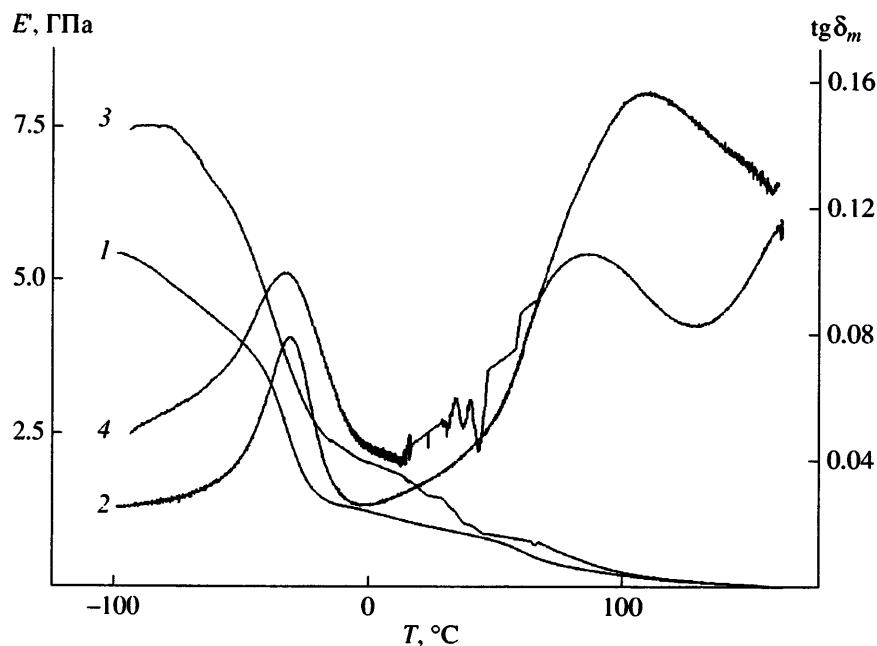


Рис. 5. Температурные зависимости динамического модуля упругости E' (1, 3) и тангенса механических потерь $\operatorname{tg}\delta_m$ (2, 4) для пленки, экструдированной (1, 2) и ориентированной при температуре вытяжки 50°C до 250% с отжигом при 140°C (3, 4).

ляются структурно-чувствительными, т.е. существенно зависят от условий ориентационной вытяжки и термической обработки. Указанные факторы влияют как на величину диэлектрических потерь, так и на температурно-частотное положение соответствующих пиков. Следовательно, наблюдаемые зависимости отражают изменения таких молекулярных характеристик, как эффективный дипольный момент и времена релаксации, т.е. времена движения тех или иных участков макроцепей.

Из большого числа конкурирующих факторов, влияющих на молекулярную подвижность ориентированного ПВДФ, наибольшую роль играет плотность аморфной фазы, причем даже при значительном объемном содержании полярной кристаллической фазы макроскопическая диэлектрическая проницаемость образцов может оказаться сравнительно невысокой. Диэлектрические свойства ориентированных пленок ПВДФ зависят также и от подвижности молекул в пограничных аморфно-кристаллических областях [9], на которую влияет степень ориентации полимера.

Механическая релаксация ориентированного ПВДФ

Очевидно, что механизм релаксации в механическом и электрическом полях может различаться. Особую роль здесь играет наличие анизотропии, поскольку влияние механического поля в α_a -процессе (стеклование) оказывается наиболее заметным при параллельном расположении вектора силы к оси ориентации, тогда как в электрическом поле наиболее интенсивная релаксация наблюдается в перпендикулярном направлении.

Для анализа структурных превращений, происходящих при вытяжке пленок ПВДФ, релаксационные процессы были исследованы методом динамического механического анализа. На рис. 5 показаны температурные зависимости E' и $\operatorname{tg}\delta_m$ для экструдированного образца с содержанием α -фазы 100% (кривые 1, 2) и ориентированного отожженного полимера с содержанием β -фазы 100% (кривые 3 и 4). На спектре экструдированного образца можно обнаружить оба описанных выше релаксационных перехода: α_a (-35...-40°C) и α_c (~80°C). Ориентационная вытяжка экструдиро-

ванной пленки и ее последующий отжиг, как видно на рис. 5, не влияют на температуру стеклования, однако второй переход перемещается в область более высоких температур ($\sim 110^{\circ}\text{C}$), а его интенсивность заметно увеличивается (кривые 2 и 4). Столь значительное повышение интенсивности α_c -процесса можно объяснить двукратным утолщением кристаллитов (таблица) и очень высоким содержанием проходных цепей. Из рис. 5 (кривая 4) видно, что ориентированная пленка подвержена сильным усадочным воздействиям в области $50\text{--}80^{\circ}\text{C}$, которые вызывают "шумы" на температурной зависимости тангенса механических потерь. Отметим, что величина E' для ориентированного образца оказывается больше, чем модуль исходной экструдированной пленки, причем эта разница наблюдается в области температур ниже 80°C (кривые 1 и 3). Рост модуля в указанном температурном диапазоне связан с значительным возрастанием количества вытянутых цепей в плоской конформации при ориентационной вытяжке и отжиге образцов [3].

На температурной зависимости E' (рис. 5) можно выделить три области, которые соответствуют трем механизмам деформации в ПВДФ [10, 11]. Ниже температуры стеклования (α_a -процесс при $\sim -40^{\circ}\text{C}$) полимер ведет себя как хрупкое стеклообразное тело. В диапазоне от температуры стеклования до температуры α_a -перехода ($-40\text{...}+80^{\circ}\text{C}$) неупорядоченная фаза является жидкоподобной, однако промежуточная аморфно-криSTALLическая прослойка еще не проявляет подвижности и накладывает ограничение на податливость образца, что приводит к интенсивному образованию микродефектов при вытяжке пленок [3]. Наконец, выше $\sim 80^{\circ}\text{C}$ в поведении образцов наблюдаются признаки, типичные для вязкоупругого тела.

Интересно, что оптимальная с точки зрения полиморфного $\alpha \longrightarrow \beta$ -превращения температура (50°C [3]) находится вблизи области α_c -перехода. Вероятно, подвижность пограничных аморфно-криSTALLических областей в этих условиях способствует наиболее эффективной передаче механического напряжения от аморфных зон к кристаллическим. Таким образом, аморфные области с разной степенью молекулярной упорядо-

ченности ответственны не только за диэлектрические, но и за механические свойства ПВДФ.

Экспериментальные данные позволяют сделать следующий вывод: молекулярная подвижность в неупорядоченных областях зависит от характеристик кристаллической фазы, плотности неупорядоченных зон и структуры переходного слоя между кристаллической и аморфной областями, которые могут регулироваться с помощью ориентирующих воздействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00177) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН "Синтез и исследование новых полимерных систем, содержащих полисопряженные полимеры и обладающих полупроводниковыми и электропроводящими свойствами" (направление "Электропроводящие и электроактивные полимеры").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M. *The Applications of Ferroelectric Polymers*. Glasgow; London: Blackie and Son Ltd., 1988.
2. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
3. Дмитриев И.Ю., Лаврентьев В.К., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 447.
4. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. С. 2006. Т. 48. № 7. С. 1263.
5. Clark E.S., Scott L.S. // Polym. Eng Sci. 1974. № 14. P. 682.
6. Дмитриев И.Ю., Гладченко С.В., Лаврентьев В.К., Праслова О.Е., Ельяшевич Г.К. // Журн. прикл. химии. 2006. № 4. С. 650.
7. Moura-Ramos J.J., Mano J.F., Lacey D., Nestor G. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1996. V. 34. № 12. P. 2067.
8. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 11. С. 1922.
9. Gregorio R., Ueno E.M. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 18. P. 4489.
10. Andre-Castagnet S., Tence-Girault S. // Polymer. 2000. V. 41. № 20. P. 7523.
11. El Mohajir B.-E., Heymans N. // Polymer. 2001. V. 42. № 13. P. 5661.

Molecular Mobility of Poly(vinylidene fluoride) in Anisotropic State

I. Yu. Dmitriev^a, S. V. Gladchenko^a, N. V. Afanas'eva^a, V. K. Lavrent'ev^a,
V. Bukošek^b, J. Baldrian^c, and G. K. Elyashevich^a

^a Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

^b University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering
Snežniška 5, 1001 Ljubljana, Slovenia

^c Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic
Heyrovský sq. 2, 16206 Prague 6, Czech Republic
e-mail: elya@hq.macro.ru

Abstract—The effect of uniaxial orientational drawing and subsequent isometric annealing on the molecular mobility of poly(vinylidene fluoride) was studied by the means of dielectric spectroscopy and dynamic mechanical analysis. The influence of orientation, the polymorphic composition of the crystalline phase, and the structure of disordered regions on dielectric and mechanical relaxation in isotropic and oriented samples was investigated.