

УДК 541.64:539.2:537.3

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА В ПОЛЯХ ВЫСОКОЙ НАПРЯЖЕННОСТИ

© 2008 г. В. В. Кочервинский

Федеральное государственное унитарное предприятие “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Проанализированы закономерности твердофазных полиморфных превращений под действием сильных электрических полей в кристаллизующихся гибкоцепных сегнетоэлектрических полимерах на основе ПВДФ. Методом ИК-спектроскопии для пленок гомополимера, которые кристаллизовались в смеси неполярной  $\alpha$ - и полярной  $\beta$ -фаз обнаружено протекание двух переходов:  $\alpha \longrightarrow \alpha_p$  и  $\alpha \longrightarrow \beta$ . Если такие пленки закристаллизованы в сегнетоэлектрической  $\beta$ -фазе, то действие поля сводится к процессам переориентации сегментов цепей с конформацией плоского зигзага. При этом возможно обратимое и необратимое изменение кристалличности. Сдвиг положения ряда полос скелетных колебаний по частоте указывает на изменение механических напряжений на атомных связях. Для сополимеров на основе винилиденфторида в полярных кристаллах поле может инициировать молекулярные перегруппировки, которые приводят к повышению межцепной плотности упаковки цепей в решетке. Предположено, что замедленная кинетика твердофазных превращений, инициированных полем, контролируется двумя факторами. С одной стороны, зарождение новой фазы протекает по флуктуационному механизму появления в исходных кристаллах конформационных дефектов типа кинк-связей. Важную роль в таких процессах играет динамика приграничных с кристаллами проходных цепей аморфной фазы, когда уменьшение их активационной энергии в процессах микроброуновской подвижности повышает вероятность появления в кристалле конформационного дефекта. С другой стороны, существенна роль пространственного заряда (в том числе и за счет инжектированных из металла электродов носителей) в формировании локального электрического поля. Учет роли обоих факторов может качественно объяснить особенности кинетики рассмотренных структурных превращений в поле.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимерные диэлектрики за последнее время образовали класс материалов, который может быть перспективным при конструировании различных сенсоров и элементов оптических систем [1]. Одно из возможных применений названных веществ – создание на их основе новых материалов с нелинейными оптическими свойствами. При введении в полимер хромофорных групп они должны образовывать нецентросимметричную структуру. Это достигается поляризацией рассматриваемых материалов в электрических полях высокой напряженности. Для получения стабильных и воспроизводимых физических харак-

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

теристик важно исследовать механизмы поляризации [2–12], что особенно интересно для полимерных сегнетоэлектриков, так как они позволяют повысить и стабилизировать оптическую анизотропию, формируемую в материале [13]. Ряд полимерных сегнетоэлектриков именно после поляризации обнаруживает высокие значения пьезо- и пироактивности [14–30], что позволяет использовать их непосредственно при создании различного рода сенсоров [31]. Величина пьезо- и пироотклика этих материалов определяется остаточной поляризацией [32, 33], поэтому условия поляризации могут сильно сказываться на характеристиках, например, пиродетекторов [34] или сенсоров регистрации ударных волн [35].

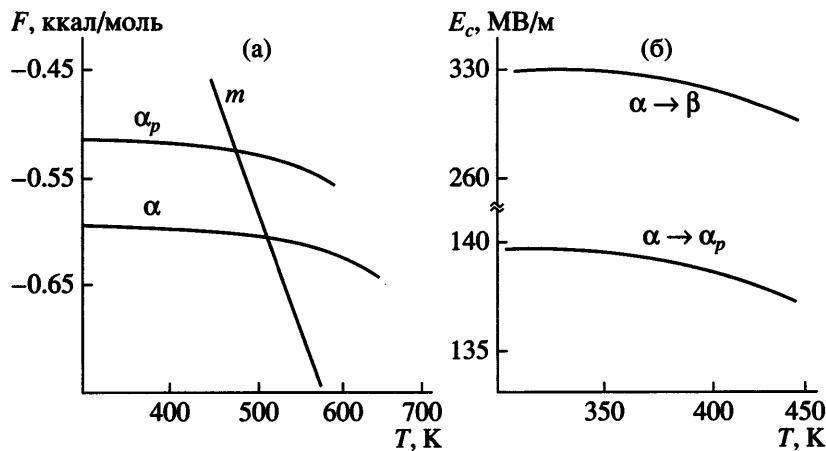


Рис. 1. Температурные зависимости минимума локальной свободной энергии от температуры для расплава ( $m$ ),  $\alpha$ - и  $\alpha_p$ -фаз (а) и критических полей переходов  $\alpha \rightarrow \alpha_p$  и  $\alpha \rightarrow \beta$  (б) в ПВДФ [44].

Предложено много различных способов поляризации [36–41], но есть общая фундаментальная проблема оценки структурных изменений в полимерных электретах, которые инициируются полями высокой напряженности. В настоящей работе для решения этой задачи был выбран класс сегнетоэлектрических материалов на основе кристаллизующихся полимеров. Наиболее изученными в структурном отношении среди них являются ПВДФ и его сополимеры [42], которые могут рассматриваться как модельные соединения. В предыдущем сообщении [43] рассмотрены результаты работ, в которых структурные изменения при поляризации ПВДФ исследованы методом рентгеновской дифракции в больших углах. Акцент был сделан на роль сильно выраженного для этого полимера полиморфизма кристаллов. Показано, что существование предсказанных переходов между полиморфными модификациями под действием поля [44] качественно подтверждается экспериментом. В настоящей работе детали таких твердофазных превращений в ПВДФ анализируются на основании данных ИК-спектроскопии. На примере сополимеров ВДФ с другими сомономерами показано, что их поляризация может сопровождаться особыми структурными изменениями, которые не отмечены в гомополимере. Выделены результаты ряда интересных и редких работ, посвященных кристаллизации из расплава в поле. Рассмотрены также кинетические особенности индуцированных полем фазовых превращений в исследуемых полимерах.

### СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПВДФ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Кристаллизация ПВДФ может осуществляться в четырех различных модификациях, которые различаются как типом решетки, так и конформацией цепи [42]. Кристаллизация из расплава обычно протекает в  $\alpha$ -фазе с моноклинной решеткой. Две цепи на ячейку с конформацией  $TGTG^-$  имеют противоположные дипольные моменты, так что в целом она получается неполярной.  $\alpha_p$ -Модификация отличается от предыдущей только тем, что ячейка получается полярной из-за одинакового направления отмеченных дипольных моментов.  $\beta$ -Модификация характеризуется орторомбической решеткой с полярной ячейкой, в которой цепи имеют конформацию плоского зигзага. Наконец  $\gamma$ -модификация также содержит полярную ячейку при конформации цепи  $T_3GT_3G^-$ . Возможность переходов между отмеченными модификациями была теоретически предсказана ранее [44], что отражено на рис. 1.

Для одноосно-вытянутых пленок ПВДФ, где кристаллы находятся в полярной  $\beta$ -модификации, колебательная спектроскопия может прояснить целый ряд деталей в механизме структурных превращений в полях высокой напряженности [45–49]. Одна из характерных особенностей изменения ИК-спектров при поляризации отмеченных пленок показана на рис. 2а [47]. Видно, что в области изгибных ( $510\text{ cm}^{-1}$ ) и маятниковых ( $445\text{ cm}^{-1}$ ) колебаний групп  $\text{CF}_2$  поле оказывается на интенсивности соответствующих полос поглощения

противоположным образом. Такая же закономерность была отмечена ранее [50, 51]. На рис. 2б показана схема прохождения света через образец. Здесь на пленку толщиной  $d$  под углом  $\beta'$  падает поляризованное излучение, характеризуемое вектором  $E_I$ . Дипольный момент  $\mu$  мономерного звена (создаваемый двумя связями CF) в общем случае образует угол  $\theta$  с нормалью к поверхности пленки, вдоль которой приложено электрическое поле. В серии работ [45–48] использовали текстурированные пленки ПВДФ, в которых, согласно данным рентгеновского метода, азимутальное распределение интенсивности рефлекса 001 приводит к значению среднеквадратичного косинуса угла оси  $c$  решетки (ось макромолекулы)  $\langle \cos^2 \theta_c \rangle = 0.983$ . Близкое значение  $\langle \cos^2 \theta_c \rangle \approx 0.97$  получается из дихроичного отношения полосы поглощения  $470 \text{ см}^{-1}$ , характерной для конформации плоского зигзага [42].

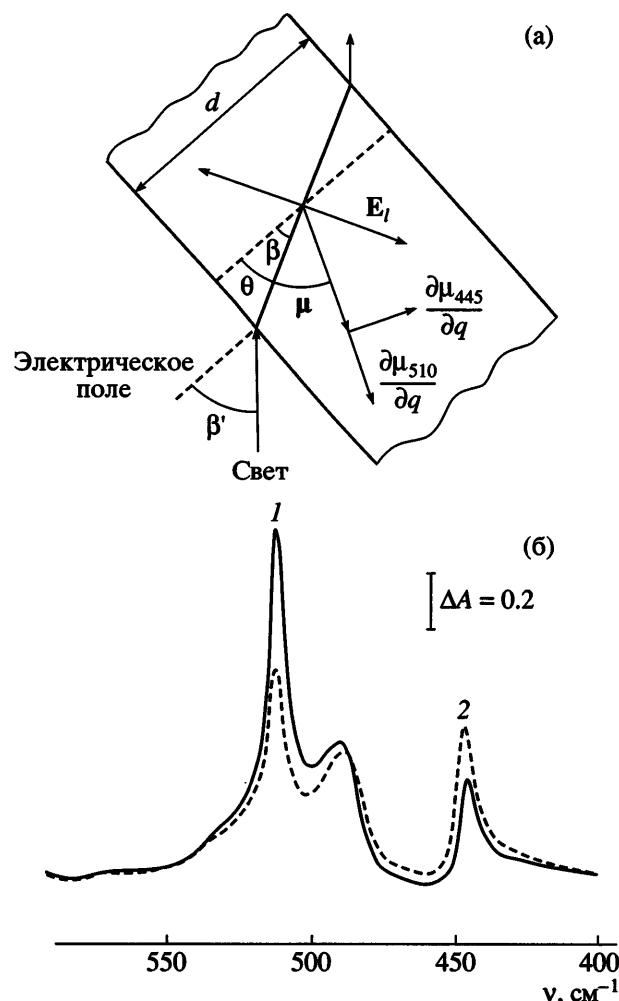
Таким образом, можно принять, что все дипольные моменты перпендикулярны оси вытяжки. Предполагали также, что перпендикулярно поляризованный свет распространяется с одинаковой скоростью независимо от угла падения, т.е. принимали, что показатели преломления  $n_x$  и  $n_y$  равны. В данном случае, в отличие от точного рассмотрения [52] для поглощения  $A$  использовали упрощенное выражение [47]

$$A \approx \int_0^{2\pi} f(\mu) \left( \frac{\partial \mu}{\partial q} E_I \right)^2 d\theta, \quad (1)$$

где  $f(\mu)$  – ориентационная функция распределения дипольного момента,  $E$  – амплитуда падающего света, а  $\partial \mu / \partial q$  – производная от дипольного момента по нормальной координате. Для колебания с полосой поглощения  $510 \text{ см}^{-1}$  вектор переходного момента  $\partial \mu / \partial q \parallel \mu$ , в то время как для колебания с полосой  $445 \text{ см}^{-1}$  вектор  $\partial \mu / \partial q \perp \mu$ . Тогда для света, поляризованного перпендикулярно направлению вытяжки, справедливы соотношения

$$A_{510} = K_{510} d \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_{510}(\theta) \sin^2 \theta d\theta \quad (2)$$

$$A_{445} = K_{445} d \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_{445}(\theta) \cos^2 \theta d\theta \quad (3)$$



**Рис. 2.** Схема взаимодействия поляризованного излучения с дипольным моментом  $\mu$  для колебаний разного типа в пленке, находящейся в поле высокой напряженности, (а) и изменение спектра поглощения в области  $400$ – $600 \text{ см}^{-1}$  для односторонне-вытянутой пленки ПВДФ с кристаллической  $\beta$ -фазой до (1) и после поляризации (2) в поле напряженностью  $240 \text{ МВ/м}$  (б) [47].

Здесь  $f_{510}$  и  $f_{445}$  – ориентационные функции распределения дипольных вкладов в соответствующее поглощение,  $K_{510}$  и  $K_{445}$  – феноменологические коэффициенты, учитывающие эффекты внутреннего поля. При вращении образца относительно оси вытяжки в предположении, что  $\sin \beta = n_x^{-1} \sin \beta' = n_y^{-1} \sin \beta'$ , справедливо выражение

$$A_{510}(\beta) = \frac{K_{510} d}{2 \cos \beta} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_{510}(\theta - \beta) d\theta \quad (4)$$

Учитывая ряд тригонометрических соотношений, можно записать

$$A_{510}(\beta) = \frac{K_{510}d}{2\cos\beta} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_{510}(\theta) \times \\ \times [1 - (\cos 2\theta \cos 2\beta + \sin 2\theta \sin 2\beta)] d\theta \quad (5)$$

В дальнейшем использована симметричная функция распределения  $f_v(\theta) = f_v(-\theta)$ , которая подчиняется условию нормировки

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_v(\theta) d\theta = 1$$

С учетом этого равенства поглощение для обеих рассмотренных полос имеет вид

$$A_{510}(\beta) = \frac{K_{510}d}{2\cos\beta} (1 - \cos 2\beta \langle \cos 2\theta \rangle_{510}) \quad (6)$$

$$A_{445}(\beta) = \frac{K_{445}d}{2\cos\beta} (1 + \cos 2\beta \langle \cos 2\theta \rangle_{445}) \quad (7)$$

$$\text{где } \langle \cos 2\theta \rangle_v = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_v(\theta) \cos 2\theta d\theta.$$

Из соотношений (6) и (7) отчетливо видна зависимость поглощения  $A$  как от угла падения излучения на пленку, так и от ориентации дипольного момента относительно нормали. Таким образом, при известном угле падения ( $\beta'$  и соответственно  $\beta$ ) можно проследить, как поле высокой напряженности влияет на ориентационное состояние диполей по отношению к нормали пленки. Исходные экспериментальные данные показаны на рис. 3 для обоих типов колебаний. Видно, что поле существенно оказывается на поглощении обеих полос. При выбранном угле падения излучения в соответствии с соотношениями (6) и (7) это можно объяснить только изменением ориентации дипольного момента групп  $\text{CF}_2$  относительно подаваемого на пленку поля. Кривые имеют явно гистерезисный характер, где коэрцитивное поле оказывается того же порядка, что и при наблюдении в данных объектах диэлектрического гистерезиса [53]. Такой результат однозначно указывает на то, что отмечаемое сегнетоэлектричество в рассматриваемом классе полимеров имеет в основе структурную природу, т.е. обязано проявлению связанных зарядов. Из рис. 3

следует, что в полях выше коэрцитивных наблюдается противоположный характер изменения поглощения для рассматриваемых полос. Этот эффект предсказывается формулами (6) и (7) и имеет причиной различие векторов переходного момента для названных типов колебаний. Существенно отметить, что увеличение циклов поляризации (поле + —→ поле -) закономерно изменяет характер кривых, указывая на постепенное накопление отмеченных структурных изменений.

Поскольку соотношения (6) и (7) позволяют оценить средние значения угла  $\bar{\theta}$ , их можно получить из данных, представленных на рис. 4 [45]. Видно, что в неполяризованной пленке ( $E = 0$ ) угол  $\theta$  составляет  $52.4^\circ$ . Повышение поля в первом цикле (со знаком “минус”), как видно из кривой 1, приводит к снижению  $\bar{\theta}$ , что отвечает повороту дипольного момента  $\mu$  мономерного звена в направлении приложенного поля (нормали к поверхности пленки). Второй цикл поляризации (повышение поля +) отражает, согласно кривой 2, ту же тенденцию. Следует, однако, подчеркнуть, что здесь даже в условиях поля одной напряженности (по модулю)  $\bar{\theta}$  оказывается ниже, чем в первом цикле поляризации. Причина этого заключается в том, что определенную роль в рассматриваемых явлениях играет инжекция носителей из электродов [53], механизм которой может различаться при разной полярности [54].

Из сравнения кривых 1, 1' и 2, 2' видно, что выключение поля после проведения обоих циклов поляризации значительно повышает рассматриваемый угол. Поэтому поворот дипольного момента в поле носит в существенной степени обратимый характер. Отмеченный факт приводит к ряду следствий. Сопоставление данных рис. 4 и описанного в аналогичном эксперименте [55] повышения степени кристалличности при поляризации ПВДФ показывает, что при этом снижается средний угол между дипольным моментом группы  $\text{CF}_2$  и вектором напряженности. Экспериментальные данные демонстрируют обратимость отмеченных структурных изменений. Поскольку удельный объем кристалла ниже, чем аморфной фазы, обсуждаемые факты могут прояснить причину обнаруженной в последнее время гигантской электрострикции в рассматриваемом классе полимеров [56]. Как следует из рис. 4, после вы-

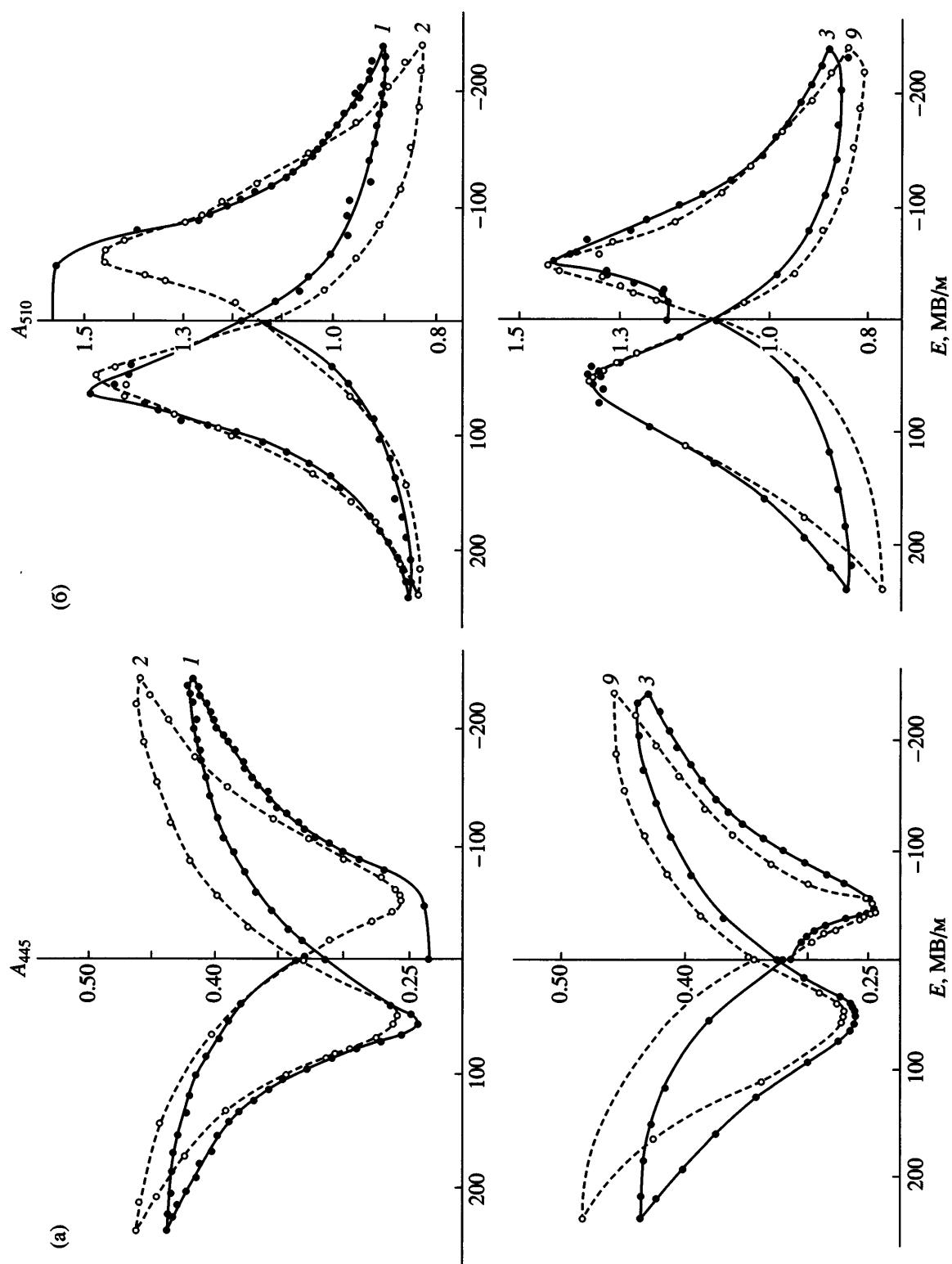


Рис. 3. Полевые зависимости поглощения в области маятниковых  $445\text{ cm}^{-1}$  (а) и изгибных  $510\text{ cm}^{-1}$  (б) колебаний группы  $\text{CF}_2$  в одноосно-вытянутой пленке ПВДФ, поляризованной с разным числом циклов (цифры у кривых); светлые кружки – повышение поля, темные кружки – снижение поля [48].

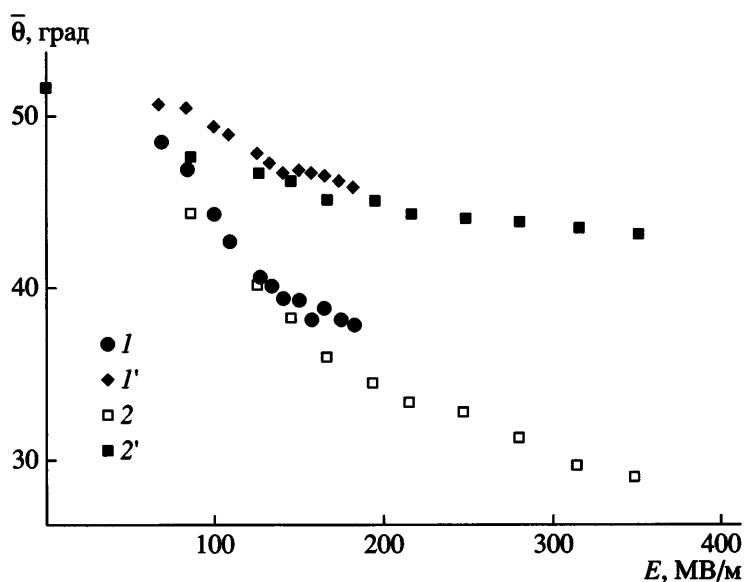


Рис. 4. Полевые зависимости средней ориентации диполей в первом ( $I, I'$ ) и втором ( $2, 2'$ ) циклах поляризации.  $I, 2$  – при подаче поля,  $I', 2'$  – после снятия поля [45].

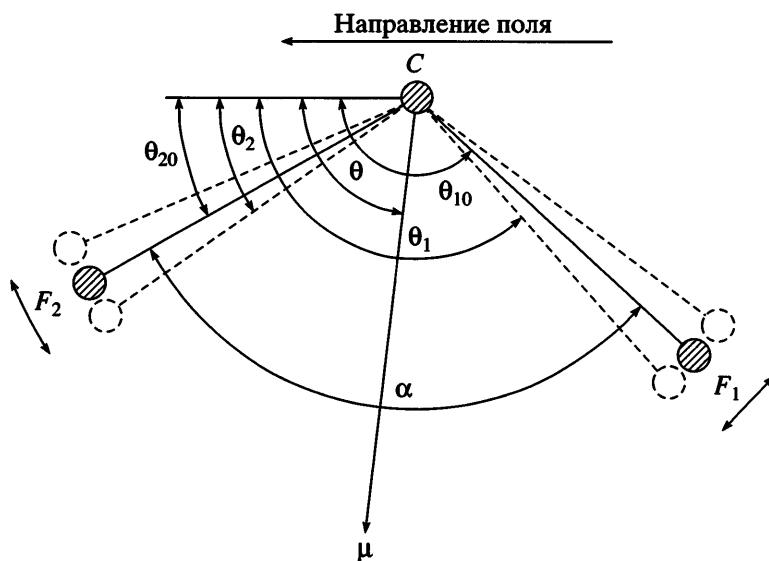
ключения поля  $\bar{\theta}$  оказывается все же ниже, чем исходное значение для обоих циклов поляризации. Очевидно, что такие изменения среднего угла способствуют повышению остаточной поляризации, которая играет важную роль, например, в пьезоэлектрической активности [33].

Другая характеристика колебательных спектров – частотное положение структурно-чувствительных полос поглощения. Ниже будет проанализировано влияние поля высокой напряженности на эту характеристику. Для примера можно сослаться на результаты работы [57], данные из которой сведены в табл. 1. В цитируемой работе исследовали пленки, в которых присутствовали

кристаллы  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, и потому сдвиг по частоте при поляризации можно проследить для полос, характерных для обеих фаз. Из таблицы следует, что полосы, характеризующие конформацию  $TGTG^+$  ( $\alpha$ -фаза), в большинстве своем при поляризации смещаются в сторону более низких частот. В то же время полосы поглощения, характерные для конформации плоского зигзага ( $\beta$ -фаза) под действием поля смещаются, наоборот, в сторону более высоких частот. Для текстурированных пленок ПВДФ, закристаллизованных в чистой  $\beta$ -фазе, это явление более подробно изучено в работе [47]. Были исследованы смещения частоты отмеченных выше полос поглощения 445 и 510  $\text{см}^{-1}$ . На рис. 5 показаны угловые соот-

Таблица 1. Влияние процесса поляризации на частотное положение конформационно чувствительных полос поглощения в пленках ПВДФ, кристаллизованных в смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз [57]

Полоса, $\text{см}^{-1}$	Фаза	Тип колебания	Частота, $\text{см}^{-1}$		
			перед поляризацией	в процессе поляризации	после поляризации
976	$\alpha$	$l(\text{CH}_2)$	975.9	974.8	975.8
796	$\alpha$	$r(\text{CH}_2)$	796.4	796.3	796.3
765	$\alpha$	$\delta(\text{CF}_2) + \delta(\text{CCC})$	765.1	764.3	764.1
614	$\alpha$	$\delta(\text{CF}_2) + \delta'(\text{CCC})$	614.7	614.0	614.3
530	$\alpha$	$\delta(\text{CF}_2)$	532.3	533.5	532.7
845	$\beta$	$r(\text{CH}_2) - v_a(\text{CF}_2)$	843.5	846.0	844
510	$\beta, \gamma$	$\delta(\text{CF}_2)$	510.1	510.9	510.4



**Рис. 5.** Углы, определяющие положение колеблющихся атомов группы  $\text{CF}_2$  по отношению к внешнему электрическому полю [47]. Пояснения в тексте.

ношения в группе  $\text{CF}_2$ , в которой атомы фтора совершают маятниковые колебания. Для такой геометрии будут справедливы соотношения  $\theta_{1,0} = \theta + \alpha/2$ ,  $\theta_{2,0} = \theta - \alpha/2$ ,  $\theta_i = \theta_{i,0} + \Delta\theta_i$ . Потенциальная энергия  $M_i$ , запасаемая вследствие влияния однородного локального электрического поля  $E_l$  на дипольный момент, образованный зарядами  $\pm q$ , находящимися на расстоянии  $l$ , выражается как  $M_i = M_0 \sin \beta$  ( $M_0 = qlE_l$ , а  $\beta$  – угол между дипольным моментом и полем).

Уравнения движения двух связанных вращательных колебаний атомов фтора в пренебрежении эффектами затухания имеют вид [47]

$$M_1 \frac{d^2\theta_1}{dt^2} + k_1 \Delta\theta_1 + M_0 \sin \theta_1 + k_{12}(\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2) = 0 \quad (8)$$

$$M_2 \frac{d^2\theta_2}{dt^2} + k_2 \Delta\theta_2 + M_0 \sin \theta_2 - k_{12}(\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2) = 0, \quad (9)$$

где  $M_i$  – момент инерции, а  $k_i$  и  $k_{12}$  – силовые постоянные. В случае малых значений  $\Delta\theta_i$  и в предположении, что  $M_1 = M_2 = M$  и  $k_1 = k_2 = k$ , из соотношений (8) и (9) следует

$$M \frac{d^2\Delta\theta_1}{dt^2} + (k + M_0 \cos \theta_{1,0}) \Delta\theta_1 + k_{12}(\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2) = -M_0 \sin \theta_{1,0} \quad (10)$$

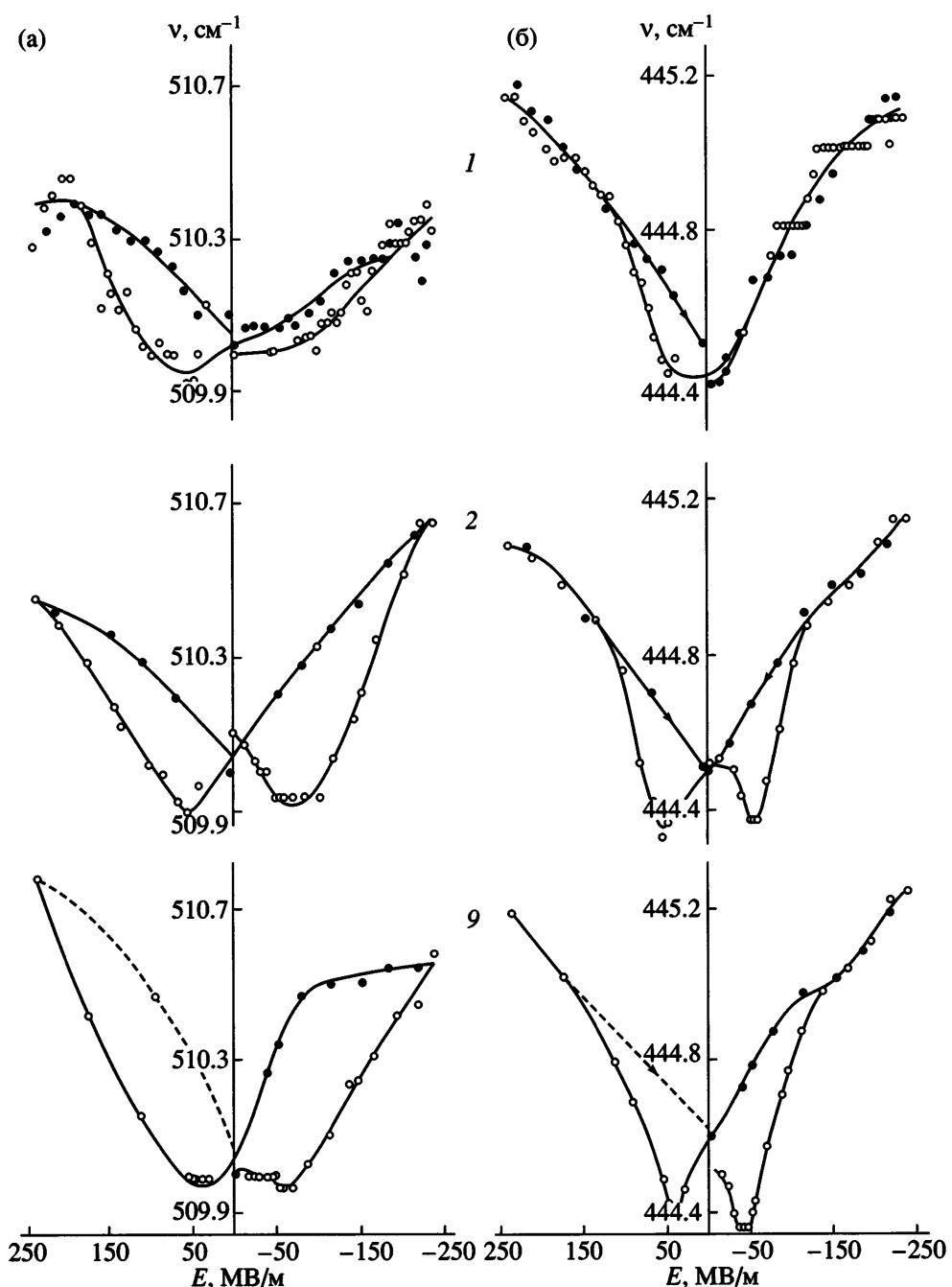
$$\begin{aligned} M \frac{d^2\Delta\theta_2}{dt^2} + (k + M_0 \cos \theta_{2,0}) \Delta\theta_2 - k_{12}(\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2) &= \\ &= -M_0 \sin \theta_{2,0} \end{aligned} \quad (11)$$

Решение дифференциальных уравнений (10) и (11) приводит к следующим выражениям для двух фундаментальных частот колебаний [47]:

$$\begin{aligned} v_1(M_0(E_l), \theta) &= \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{1}{M} \left( k + M_0(E_l) \cos \theta \cos \frac{\alpha}{2} + k_{12} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \sqrt{M_0^2(E_l) \sin^2 \theta \sin^2 \frac{\alpha}{2} + k_{12}^2} \right)^{1/2} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} v_2(M_0(E_l), \theta) &= \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{1}{M} \left( k + M_0(E_l) \cos \theta \cos \frac{\alpha}{2} + k_{12} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sqrt{M_0^2(E_l) \sin^2 \theta \sin^2 \frac{\alpha}{2} + k_{12}^2} \right)^{1/2} \right]^{1/2}, \end{aligned} \quad (13)$$

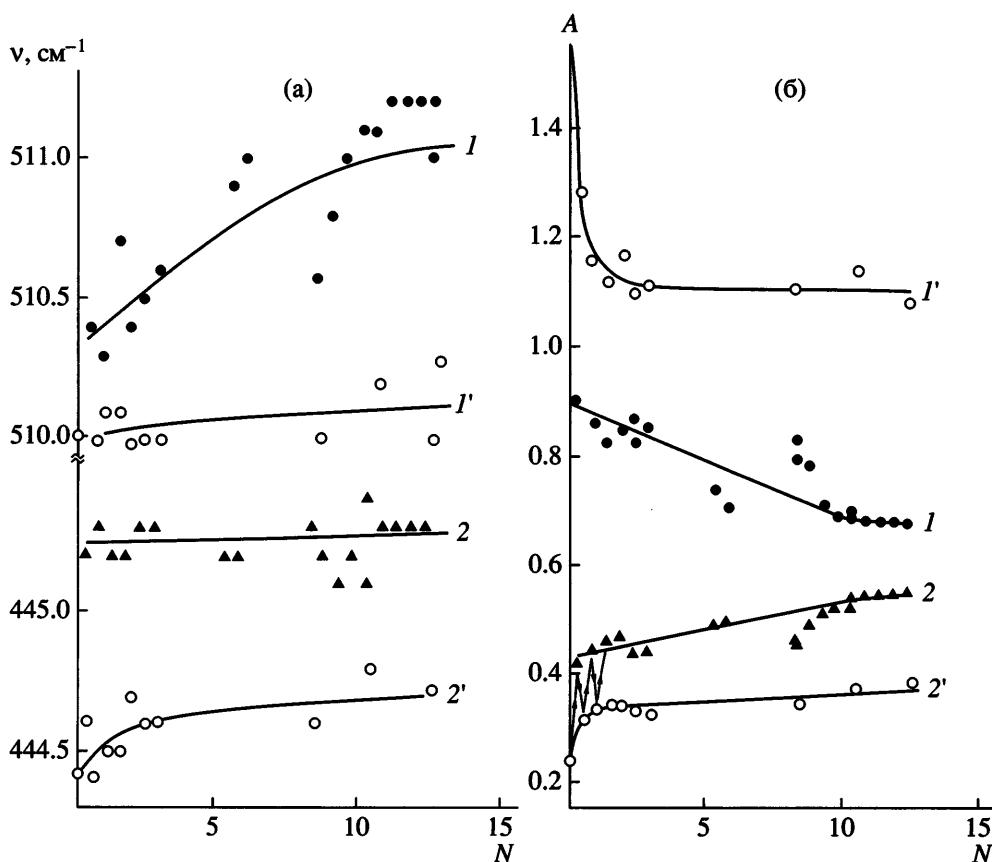
где первая частота соответствует маятниковым ( $r$ ), а вторая – изгибным ( $\delta$ ) колебаниям групп  $\text{CF}_2$ . Из полученных соотношений видна зависимость частот отмеченных колебаний от приложенного поля, так как первый член соотношений (12) и (13) включает  $\cos \theta$ . Если под действием вращающего момента, создаваемого полем, угол  $\theta$ , образованный дипольным моментом связи  $\text{CF}_2$ , уменьшается, то частота колебаний должна повышаться. Экспериментальные данные на рис. 6 и 7,



**Рис. 6.** Полевые зависимости положения полос поглощения маятниковых (а) и изгибных (б) колебаний групп  $\text{CF}_2$  в одноосно-вытянутой пленке ПВДФ, поляризованной с разным числом циклов (цифры у кривых); светлые точки – повышение напряженности поля, темные – понижение [47].

полученные для обеих рассматриваемых частот колебаний, подтверждают такое заключение. Это также наблюдается на рис. 8, где цифры у кривых характеризуют различные отношения  $M_0(E_{\max})/M$ . Кривые, представленные на рис. 6, как видно, имеют гистерезисный характер, как и поглощение для рассматриваемых полос (рис. 3).

Приведенное выше аналитическое описание сдвига частот выбранных полос поглощения при действии полей высокой напряженности записано в гармоническом приближении. Учет эффектов ангармонизма может дать дополнительную информацию о механизме рассматриваемых структурных изменений. В этой связи полезно восполь-



**Рис. 7.** Влияние числа циклов поляризации  $N$  (в поле с напряженностью  $\pm 240$  МВ/м) на частоту (а) и поглощение (б) полос изгибных ( $1, 1'$ ) и маятниковых ( $2, 2'$ ) колебаний.  $1, 2$  – поле приложено,  $1', 2'$  – поле отключено [47, 48].

зоваться данными по изменению частот скелетных колебаний в полимерах при их механическом нагружении [58–67]. Было показано, что при деформации полимера на величину  $\epsilon$  под действием внешней силы всегда происходит смещение  $i$ -й полосы поглощения на величину  $\Delta v_i$  в сторону низких частот. При этом оказывается справедливым соотношение [59–61]

$$\frac{\Delta v_i(\epsilon)}{v_i(0)} = -G_i \epsilon, \quad (14)$$

где  $G_i$  – модовый коэффициент Грюнайзена,  $\Delta v_i(\epsilon) = v_i(\epsilon) - v_i(0)$ , а  $v_i(\epsilon)$  и  $v_i(0)$  – частоты полос поглощения соответственно деформированного и исходного полимера. С этих позиций можно высказать определенные соображения о возможных структурных изменениях в процессах поляризации рассматриваемых сегнетоэлектрических полимеров. В исходном (неполяризованном) образце часть связей может находиться в напряженном

состоянии. Такое предположение особенно справедливо применительно к текстурированным пленкам [67], которые находятся в метастабильном состоянии. Приложенное электрическое поле может понижать потенциальную энергию диполей вследствие их частичного поворота. При этом внутренние напряжения и деформации  $\epsilon$  химических связей с дипольным моментом должны снижаться. В соответствии со сказанным и согласно соотношению (14) это должно приводить к смещению колебательных полос поглощения таких связей в сторону более высоких частот поглощения. Данные рис. 6 и 7а качественно согласуются с таким утверждением.

Если выбранный подход использовать при анализе спектроскопических данных в пленках ПВДФ, кристаллизованных в виде смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, то можно отметить целый ряд интересных следствий. Из табл. 1 следует, что поле высокой напряженности по-разному сказывается на частотном положении полос поглощения, характер-

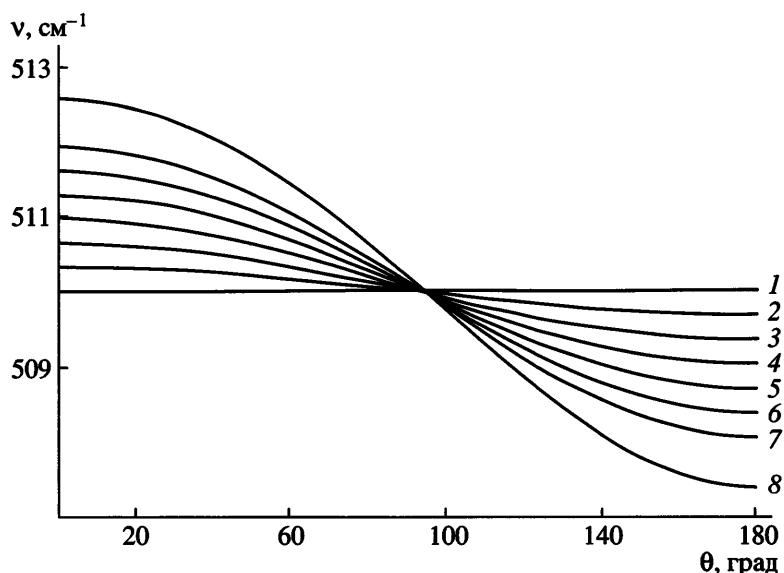


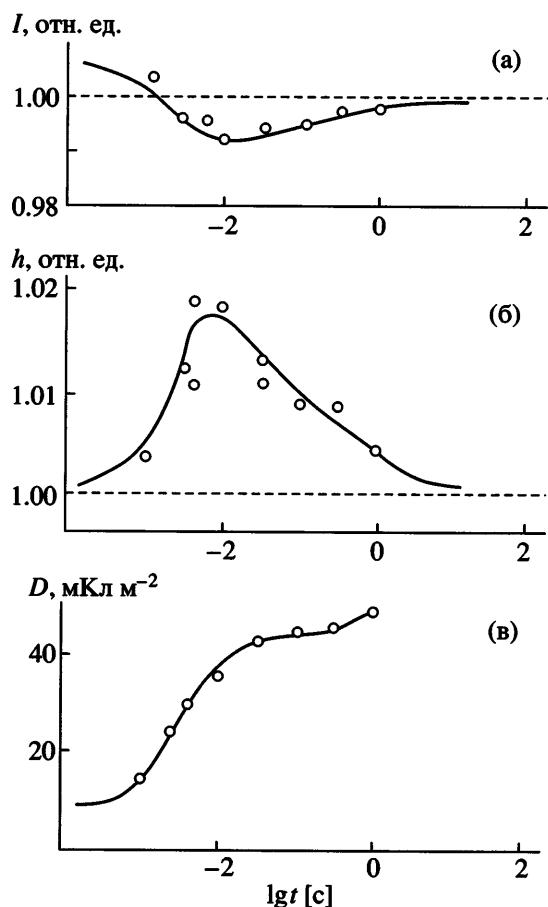
Рис. 8. Зависимости частоты изгибных колебаний группы  $\text{SF}_2$  в ПВДФ от угла  $\theta$  между дипольным моментом и полем при соотношении  $M_0(E_{\max}) : M = 0$  (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1.0 (6), 1.2 (7) и 1.6 (8) [47].

ных для  $\alpha$ - и  $\beta$ -полиморфных модификаций. Если для полос первой из этих модификаций поле приводит в той или иной степени к снижению частоты, то для полос, чувствительных к конформации плоского зигзага ( $\beta$ -фаза), оно, наоборот, дает повышение частот. В соответствии с соотношением (14) это означает, что связи в цепях, находящихся в кристаллах  $\alpha$ -фазы, под действием приложенного поля оказываются под действием повышенных механических напряжений. В то же время такие напряжения в кристаллах  $\beta$ -фазы, наоборот, снижаются. Это обстоятельство показывает, что в ПВДФ индуцированное электрическим полем полиморфное превращение  $\alpha \rightarrow \beta$  (предсказанное авторами работы [44]) инициируется механическими напряжениями на связях цепей  $\alpha$ -фазы.

Такой подход может оказаться продуктивным и при рассмотрении процесса переключения спонтанной поляризации при подаче на пленку поля противоположной полярности. Как следует из рис. 6, для пленок с большим числом циклов предварительной поляризации приложение поля ниже коэрцитивного с противоположной полярностью сопровождается заметным понижением частот обоих колебаний. Уравнения (12) и (13) формально объясняют такое поведение, если предположить, что углы  $\theta$  могут принимать значения больше  $\pi/2$  (рис. 8) [47]. В соответствии с выражением (14) этому соответствует появление внутренних напряжений на колеблющихся свя-

зах. Если считать, что переключение поляризации происходит по механизму 60-градусных вращений цепей в кристалле, то напряжения могут возникать вследствие образования активированного состояния, когда энергии поля (ниже коэрцитивного) не хватает для перехода системы в новое равновесное положение. Определенным свидетельством в пользу таких представлений могут служить результаты изучения кинетики структурных превращений при переключении спонтанной поляризации в пленках сополимера ВДФ-трифтогорэтилен (ТрФЭ) состава 65 : 35 [68]. Эти материалы, как и пленки ПВДФ, кристаллизуются в полярной  $\beta$ -фазе [42].

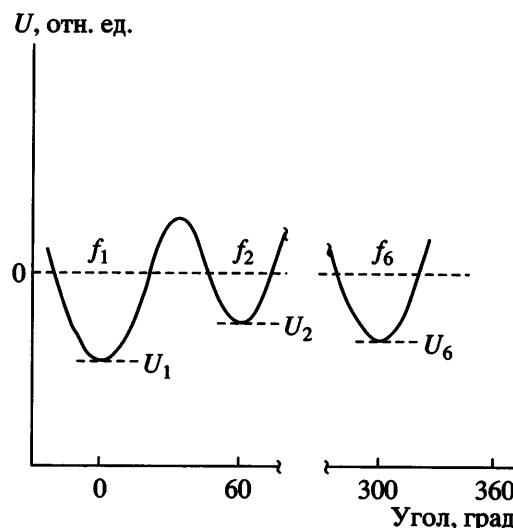
На рис. 9 сопоставлены временные зависимости электрической индукции в переключаемой сегнетоэлектрической пленке, а также сопутствующие ей структурные изменения. Видно, что при появлении доменов нового направления в области времен  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  с интегральная интенсивность снижается с одновременным уширением рефлекса 110, 200. Эти обстоятельства указывают на тенденцию к снижению в отмеченном процессе объемной доли кристаллов из-за уменьшения их размера и дефектности в указанном направлении. Такие структурные перестройки могут в отмеченном временном диапазоне сопровождаться ростом внутренних напряжений, которые снимаются при формировании полярных кристаллов нового направления. О последнем



**Рис. 9.** Кинетика изменения интегральной интенсивности (а) и ширины (б) рефлекса 110, 200, а также процесса переключения спонтанной поляризации (в) в пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 65 : 35 [68].

можно судить по тому, что при достаточно больших временах происходит восстановление как исходного размера кристаллов (рис. 9б), так и их объемной доли (рис. 9а).

Спектроскопические данные, полученные при гистерезисном изменении интенсивности полос поглощения 445 и 510  $\text{см}^{-1}$  в поле высокой напряженности (рис. 3), также в определенной степени подтверждают гипотезу о 60-градусном вращении цепей при поляризации. Это доказывалось в работе [69], в которой использовали кооперативное приближение для среднего поля при переходе первого рода [70]. Принимали, что в соответствии с гипотезой [71] угловая зависимость потенциальной энергии  $U$  описывается кривой с шестью минимумами, которые разделяются углами в  $60^\circ$  (рис. 10). В выбранном приближении  $U_i = -U_0 f_i$ , где  $U_0$  – разность энергий между заполненным и



**Рис. 10.** Изменение потенциальной энергии решетки кристалла  $\beta$ -фазы ПВДФ в зависимости от угла вращения цепи [69].

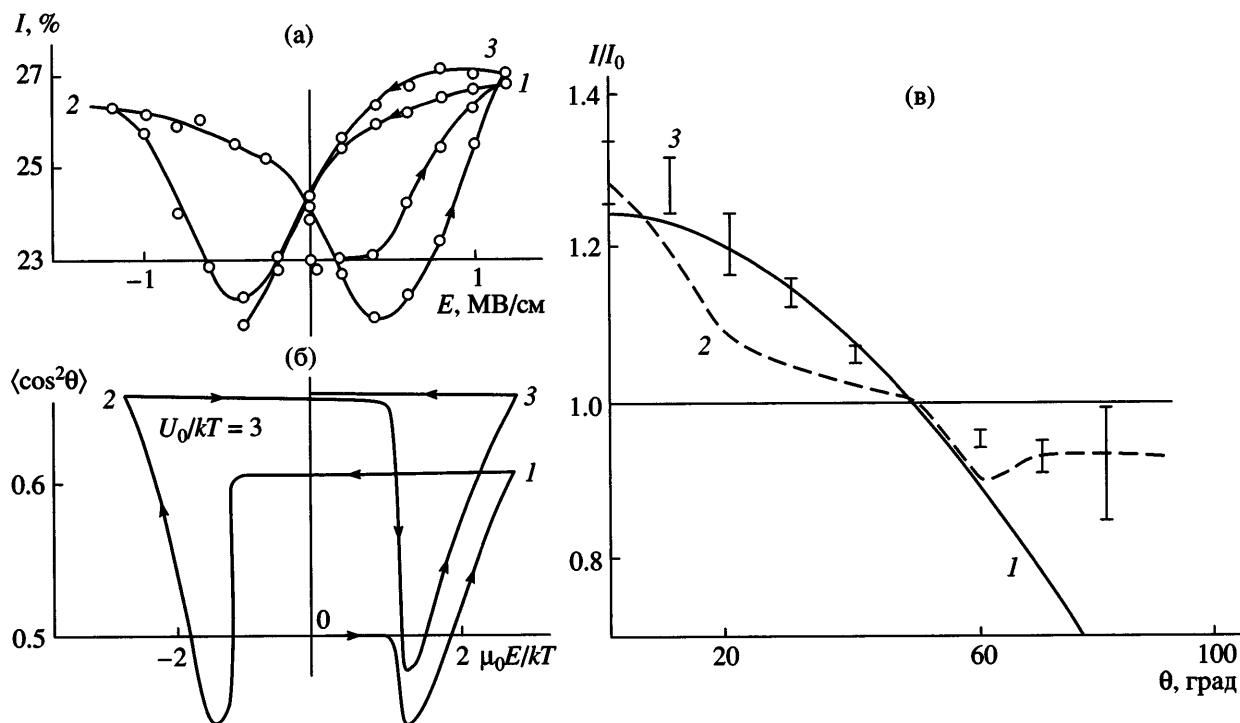
незаполненным состояниями, а  $f_i$  – доля сегментов в этом состоянии. Без учета диполь-дипольных взаимодействий для  $i$ -состояния свободная энергия  $F_i$  кристалла с дипольным моментом  $m_0$ , образующим угол  $\theta_i$  с полем  $E$ , записывается в виде [69]

$$(F_i - F_0) = -U_0 \sum f_i^2 - m_0 E \sum f_i \cos \theta_i + kT \sum f_i \ln f_i \quad (15)$$

Второе слагаемое учитывает изменение энергии полярной решетки с дипольным моментом  $m_0$ , образующим угол  $\theta_i$  с полем  $E$ , а третье слагаемое характеризует энтропийный вклад. Условие минимизации свободной энергии приводит к выражению [69]

$$-2U_0 f_i - m_0 E \cos \theta_i + kT(1 + \ln f_i) - \lambda = 0 \quad (16)$$

Численное решение уравнения (16) в предположении, что энергия решетки  $U_0/kT = 3$ , позволило рассчитать ряд зависимостей, которые наблюдались в многочисленных экспериментах. Полевые зависимости электрического гистерезиса в терминах предложенной модели считали в приближении сферических кристаллов, содержащих  $n$  мономерных единиц. Сопоставление с экспериментом показывает, что расчетные значения согласуются с результатами измерений в отношении как коэрцитивного поля, так и максимальной



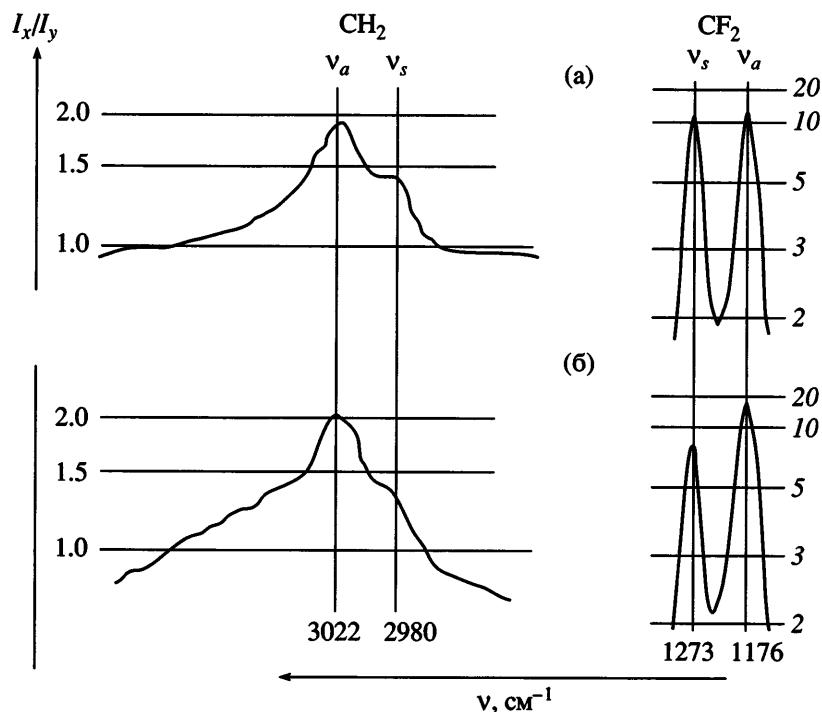
**Рис. 11.** Экспериментальные зависимости интенсивности пропускания полосы  $510 \text{ см}^{-1}$  [51] (а) и расчетные (б) полевые зависимости среднего угла ориентации полярной оси кристалла для первых трех циклов поляризации, а также сравнение расчетных (1, 2) и экспериментальных (3) [69] нормированных интенсивностей рентгеновского рассеяния для рефлекса  $110, 200$  от угла между полем и нормалью к указанной плоскости (в) [71].

поляризации ( $\sim 100 \text{ мКл/м}^2$ ). Одновременно были рассчитаны полевые зависимости средних углов образуемых полярной осью кристаллов с полем (рис. 11б). При сопоставлении с экспериментальными кривыми наблюдается удовлетворительное согласие как со спектроскопическими данными [51] для полосы  $510 \text{ см}^{-1}$  (рис. 11а), так и с рентгеновскими данными (рис. 11в) [71].

Другое направление работ при использовании метода ИК-спектроскопии для исследования процессов поляризации связано с анализом характеристик текстуры рассматриваемых пленок. Так, авторы работы [49] сосредоточили внимание на величине дихроичного отношения полос деформационных колебаний. При исследовании поляризации вытянутых пленок ПВДФ с кристаллической  $\beta$ -фазой анализировали дихроичное отношение полос  $I_x/I_y$  ( $x$  – направление оси макромолекулы вдоль направления вытяжки,  $y$  – направление, перпендикулярное к нему в плоскости пленки) симметричных ( $v_s$ ) и антисимметричных ( $v_a$ ) деформационных колебаний различных групп.

На рис. 12 в качестве примера показаны полосы двух типов колебаний для групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2$ . Видно, что при приложении электрического поля дихроичное отношение полос симметричных колебаний уменьшается, в то время как для асимметричных колебаний оно, наоборот, повышается. Для полос поглощения  $1273$  и  $1176 \text{ см}^{-1}$  направление вектора переходного момента для колебаний  $v_s$  совпадает с дипольным моментом группы  $\text{CF}_2$ , а для колебаний  $v_a$  оно перпендикулярно ему.

До наложения электрического поля отмеченные дипольные моменты располагаются равновероятно относительно оси макромолекулы. Если в электрическом поле происходит поворот диполей относительно оси цепи, то рассматриваемые дихроичные отношения должны изменяться, что и наблюдается экспериментально (рис. 12). Поэтому авторы работы [49] предложили характеризовать структурные изменения, связанные с поворотом диполей, величиной дихроичного отношения отмеченных симметричных и антисимметричных деформационных колебаний. Особое



**Рис. 12.** Изменение дихроичных отношений в области деформационных симметричных  $v_s$  и антисимметричных  $v_a$  колебаний групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2$  в цепи ПВДФ в исходном состоянии (а) и после поляризации в поле с напряженностью 60 МВ/м (б) [49].

внимание надо обратить на полосу  $1273 \text{ см}^{-1}$ , которая к тому же является структурно-чувствительной, поскольку характеризует колебания в длинных последовательностях с конформацией плоского зигзага [42]. На рис. 13а и 13б сопоставлены кривые диэлектрического гистерезиса и полевые зависимости дихроичного отношения отмеченной полосы. Из последнего рисунка видно, что кривые  $I_x/I_y(E)$  имеют вид “баттерфляй”. Это означает, что вращение диполей  $\text{CF}_2$  в процессе поляризации носит гистерезисный характер. Положение максимумов на рассматриваемых кривых должно характеризовать коэрцитивное поле, требуемое для переориентации диполей в противоположном направлении. По данным спектроскопического метода отмеченное поле оказывается более высоким, чем по данным диэлектрических измерений (рис. 13а). Причина расхождения кроется, скорее всего, в том, что характер кривых  $D(E)$  определяется откликом диполей, находящихся в полярных кристаллах. Метод ИК-спектроскопии чувствителен к конформации цепей безотносительно к тому, в какой фазе находятся полярные группы – в упорядоченной или неупорядоченной. Если часть длинных *транс*-последо-

вательностей находится в анизотропной аморфной фазе (например, по границам с кристаллами), то для их переключения потребуются более высокие коэрцитивные поля. Это обусловлено тем, что отмеченные участки цепей участвуют в интенсивном движении при температуре поляризации [72–74], в связи с чем требуется дополнительная энергия электрического поля для кооперативного переключения спонтанной поляризации в анизотропной аморфной фазе. Косвенным подтверждением справедливости такой гипотезы могут служить данные о том, что увеличение доли неупорядоченной фазы в ПВДФ всегда приводит к росту коэрцитивного поля [53, 75].

Как видно из рис. 13а, для сегнетоэлектрической пленки ПВДФ даже при высоких полях не наблюдается насыщения поляризации. Причину этого авторы работы [49] связывают с зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля (рис. 13в). Видно, что повышение напряженности электрического поля сверх определенного значения приводит к существенному снижению линейной диэлектрической проницаемости. Тогда, следуя формальным соотношениям, измеряемую в

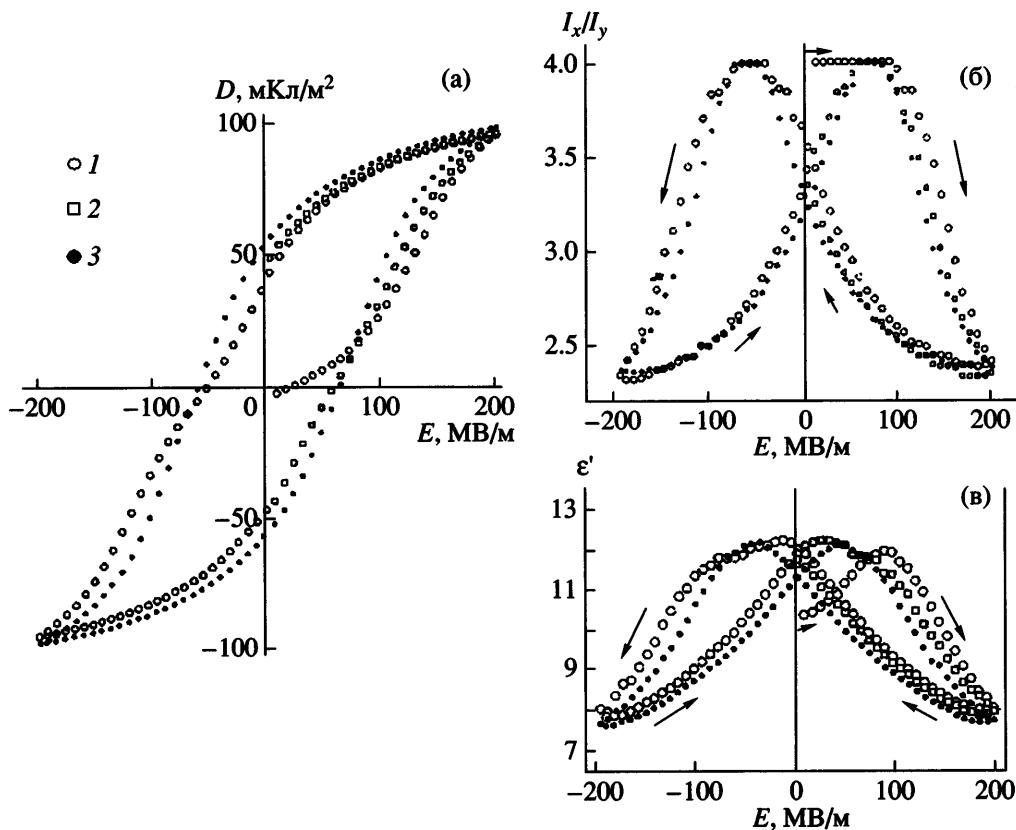


Рис. 13. Полевые зависимости электрической индукции (а), дихроичного отношения полос 1273 и 1176 см<sup>-1</sup> (б) и линейной диэлектрической проницаемости (в) в текстурированных пленках ПВДФ с полярной  $\beta$ -фазой в первом (1), втором (2) и одиннадцатом (3) цикле поляризации.  $T = -5^\circ\text{C}$  [49].

эксперименте электрическую индукцию  $D$  можно записать как [49]

$$D = \epsilon_0 E + P_l + P_h, \quad (17)$$

где  $P_l$  и  $P_h$  – соответственно линейная и гистерезисная части поляризации. Электрическая индукция  $D_l$  для линейной поляризации имеет вид

$$D_l = \epsilon_0 E + P_l = \epsilon_0 \int_0^E \epsilon(E) dE \quad (18)$$

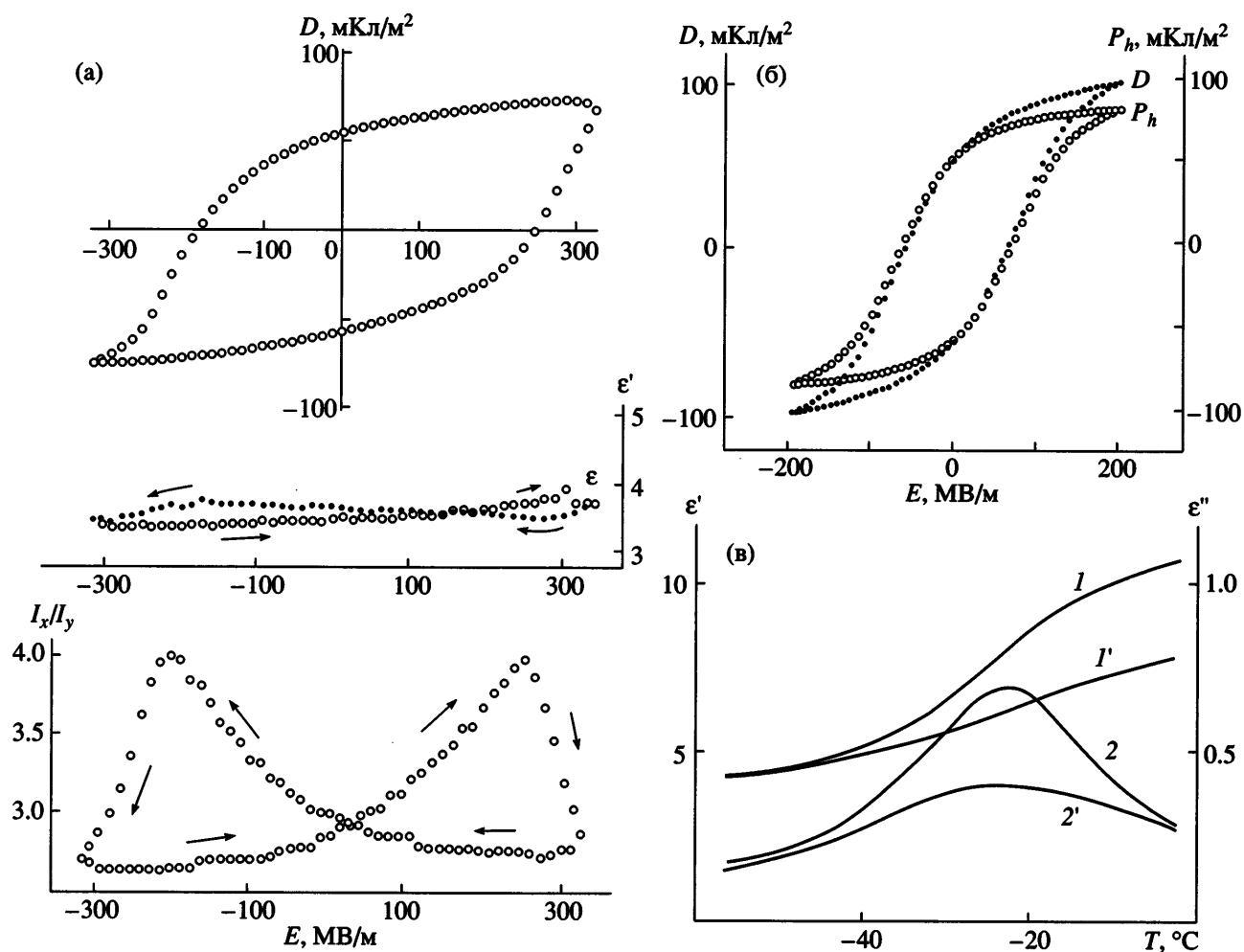
Зная из эксперимента (рис. 13в) функцию  $\epsilon(E)$ , по соотношению (18) можно оценить  $D_l$ , а с учетом уравнения (17) – получить гистерезисную часть поляризации

$$P_h = D - D_l \quad (19)$$

Полевые зависимости рассчитанных по соотношению (19) значений  $P_h$  показаны на рис. 14б. Из него следует, что в отличие от экспериментально полученных кривых  $D(E)$  на зависимостях

$P_h(E)$  наблюдается явно выраженное насыщение. Справедливость сделанных выводов следует из сравнения рис. 13а и 14а. В последнем случае измерения проведены при температуре  $-80^\circ\text{C}$ , при которой, как видно, изменения диэлектрической проницаемости очень малы. Соответственно и на зависимости  $D(E)$  в большей степени проявляется эффект насыщения.

На рис. 14а прослеживается роль динамики цепей в аморфной фазе в процессе переключения поляризации в полярных кристаллах, которая ранее обсуждалась в работе [53]. При феноменологическом рассмотрении механизма поляризации в исследуемых системах аморфная фаза часто принимается как инертная матрица, в которую погружены полярные кристаллы. Сопоставление гистерезисных кривых на рис. 13а и 14а показывает, что такое предположение относительно роли аморфной фазы в сегнетоэлектрических характеристиках данного класса полимеров неверно. Как видно, снижение температуры с  $-5$  до  $-80^\circ\text{C}$  приводит к повышению коэрцитивного по-



**Рис. 14.** Полевые зависимости электрической индукции, линейной диэлектрической проницаемости и дихроичного отношения полос 1273 и 1176 см<sup>-1</sup> при температуре -80°C (а), электрический гистерезис при -5°C (б), а также температурные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости на частоте 10 Гц для пленок ПВДФ в исходном состоянии (1, 2) и при наложении поля 220 МВ/м (1', 2') (в) [49].

ля более чем в 2 раза. Так как температура стеклования ПВДФ  $\sim -40^\circ\text{C}$  [42, 73, 74], то при  $-80^\circ\text{C}$  кооперативная микроброуновская подвижность в неупорядоченных областях оказывается замороженной. Подавление при этом ориентационной поляризации сегментов приводит к тому, что компоненты комплексной диэлектрической проницаемости при низкой температуре существенно уменьшаются (кривые 1 и 2 на рис. 14в). Именно это обстоятельство ответственно за наблюдаемое повышение коэрцитивного поля. Действительно, согласно солитонным представлениям о механизме поляризации в рассматриваемых полимерах [76–78], вероятность возникновения кинк-дефекта в кристалле контролируется кооперативной подвижностью в приграничных с ним областях аморфной фазы [79]. Если при низких тем-

пературах она оказывается замороженной, то уменьшается вероятность зарождения конформационного дефекта в полярном кристалле. Согласно представлениям [76–78], это приводит к повышению коэрцитивного поля, что и обнаружено в обсуждаемом эксперименте (рис. 13а и 14а).

Торможение кооперативной сегментальной динамики должно, согласно представлениям [79], сказаться и на максимально получаемой поляризации. Действительно, сопоставление зависимостей  $D(E)$  на рис. 13а и 14а показывает, что ниже точки стеклования максимальная электрическая индукция уменьшается. Воспроизведенность данного экспериментального факта не вызывает сомнений, поскольку он отмечен в ряде других работ [80–82]. Более того, сопоставление количе-

ственных характеристик обсуждаемого явления указывает на справедливость высказанного в работе [79] утверждения о том, что величина поляризации контролируется активационным барьером при движении приграничных с кристаллами цепей аморфной фазы. На это указывают следующие факты. Термическая предыстория приготовления испытуемых пленок в работах [49, 80–82] была разной, что должно приводить к различию потенциального барьера при сегментальной подвижности. Поэтому, если в работах [49, 80, 81] понижение максимальной поляризации при температуре  $-80^{\circ}\text{C}$  достигает  $\sim 20\text{--}30\%$  (рис. 13а и 14а), то в работе [82] уменьшение составляет уже порядок. Анализ скорости переключения поляризации при варьировании температуры в пленках ПВДФ также свидетельствует в пользу представлений о лимитирующей роли подвижности в аморфной фазе для зарождения доменов нового направления через генерацию конформационного дефекта в кристалле. Действительно, согласно данным [80–82], охлаждение пленок ниже точки стеклования при использовании поля одной напряженности сопровождается увеличением времени переключения спонтанной поляризации на порядки.

Рисунок 14в иллюстрирует важную роль электрического поля в измеряемых характеристиках подвижности аморфной фазы. Учитывая, что пленка анизотропна вследствие процесса текстурирования, приведенные значения диэлектрической проницаемости при выбранной геометрии электродов характеризуют компоненту тензора  $\epsilon_{33}$ . При частоте поля 10 Гц с учетом того, что в ПВДФ  $T_g \sim -40^{\circ}\text{C}$ , высокие значения действительной составляющей  $\epsilon_{33}$  в исходной (неполяризованной) пленке при комнатной температуре (кривая 1 на рис. 14в) следует связывать с повышенной ориентационной поляризацией полярных сегментов в аморфной фазе. Из обсуждаемого рисунка следует, что наложение поля в 200 МВ/м при комнатной температуре приводит к существенному понижению  $\epsilon'$  ( $\epsilon_{33}$ ). Это указывает на значительное понижение ориентационной поляризации. Учитывая, что кооперативная подвижность в ПВДФ при комнатной температуре характеризуется временами релаксации  $10^{-6}\text{--}10^{-7}$  с [42, 73, 74], при частоте 10 Гц измеряемая  $\epsilon' \sim \epsilon_0$  (статическая диэлектрическая проницаемость). В этом случае снижение в поляризующем поле  $\epsilon'$

равносильно уменьшению диэлектрического инкремента  $\Delta\epsilon_{33}$  в направлении нормали к плоскости пленки. Такой же вывод о понижении  $\Delta\epsilon_{33}$  следует и из сравнения температурных зависимостей фактора потерь (кривые 2 и 2' на рис. 14в), так как площадь под кривой  $\epsilon''(T)$  при наложении поля существенно уменьшается.

Известно, что  $\Delta\epsilon_{33} \sim N\mu_e^2$ , где  $N$  – концентрация подвижных сегментов аморфной фазы с эффективным дипольным моментом  $\mu_e$ . Пленка в направлении нормали к поверхности является как минимум двухфазной системой. Поэтому концентрация  $N$  зависит от объемной доли кристаллической фазы в рассматриваемом направлении. Снижение  $\Delta\epsilon_{33}$  при наложении поля можно в таком случае связать с повышением степени кристалличности. Данное предположение представляется достаточно обоснованным, поскольку рентгеновский метод показывает, что поле индуцирует рост доли кристаллической фазы [55]. Подчеркнем, что отмеченные структурные изменения преимущественно обратимы по отношению к полю. Так как плотности упаковки цепей в аморфной фазе и в кристалле существенно различны, повышение степени кристалличности в поле (отмеченное по обоим методам) должно сопровождаться заметным изменением размера пленки в направлении нормали к поверхности. Это воспринимается как проявление обратного пьезоэффеクта, а обсуждаемые структурные изменения могут помочь в объяснении эффекта гигантской электрострикции в исследуемых полимерах [56].

#### *Особенности структурных изменений при поляризации сополимеров ВДФ*

Сополимеры ВДФ как класс сегнетоэлектрических полимеров удобно рассмотреть отдельно, так как они по своим структурным параметрам отличаются от гомополимера [42]. Чаще всего имеют дело с сополимерами ВДФ с тетрафторэтиленом (ТФЭ), ТрФЭ и гексафтормонопреном (ГФП). Для сополимеров ВДФ–ТФЭ и ВДФ–ТрФЭ при достаточно большой доле второго сомономера кристаллизация из расплава, как правило, протекает в полярной  $\beta$ -фазе [42, 83], в то время как гомополимер ВДФ образует при этом неполярную  $\alpha$ -фазу [42]. Другая особенность структуры отмеченных сополимеров сводится к тому, что формируемая сегнетоэлектрическая фаза харак-

теризуется менее плотной упаковкой в *a*- и *b*-направлениях решетки [42]. Это видно на примере сополимеров ВДФ с ТФЭ. Из табл. 2 следует, что повышение доли ТФЭ в сополимере сопровождается существенным ростом межплоскостного расстояния в направлении нормали к плоскости 110, 200, которая характеризует дальний порядок в направлении, перпендикулярном к оси цепи [84]. Аналогичные данные по таким сополимерам получены ранее и другими авторами [85]. При низком содержании сомономера ТФЭ и ТрФЭ также наблюдаются определенные особенности структурообразования. Например, в сополимерах ВДФ : ТФЭ состава 94 : 6 в зависимости от условий возможна кристаллизация в смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз [86]. Еще более критична концентрация сомономера ТрФЭ при формировании структуры в сополимерах ВДФ–ТрФЭ. В них, например, при содержании ТрФЭ до 10 мол. % кристаллизация идет в чистой  $\alpha$ -фазе, а при содержании этого сомономера в пределах 10–18% образуется смесь кристаллов  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз [85, 87]. Воздействие полей

Таблица 2. Межплоскостные расстояния в ориентированных сополимерах ВДФ–ТФЭ с различным соотношением сомономеров [84]

ПВДФ, мол. %	Межплоскостные расстояния (нм) для рефлексов		
	200, 110	001	201, 111
100	0.428	0.256	0.222
89	0.438	0.255	0.221
79	0.448	0.256	0.223
71	0.461	0.256	0.224
64	0.475*	0.257	0.226
54	0.482*	0.258	0.227

\* Неразделенный дублет.

высокой напряженности на структурообразование в этих сополимерах следует анализировать с учетом таких данных.

На рис. 15 показано влияние циклической поляризации на структурные и электрические характеристики сополимеров ВДФ–ТрФЭ. Как сле-

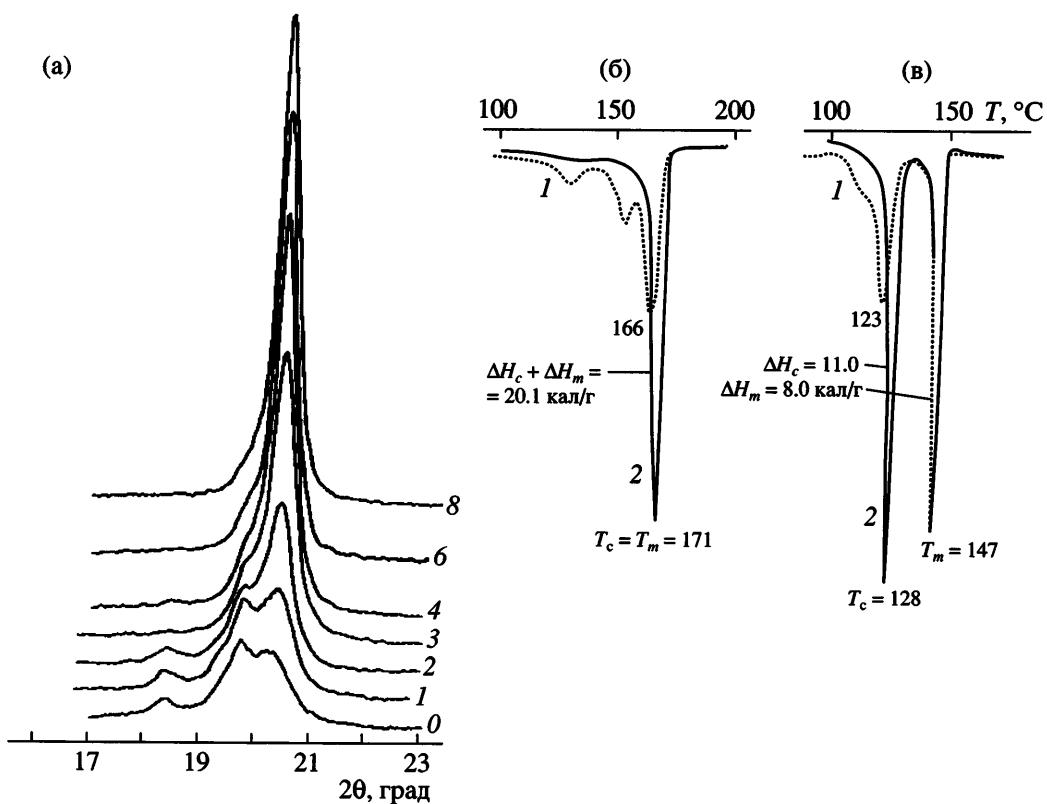


Рис. 15. Структурные изменения в неориентированных отожженных образцах сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 88 : 12 (а, б) и 74 : 26 (в) при поляризации в поле с напряженностью 160 МВ/м по результатам методов рентгеновской дифракции (а) и ДСК (б, в). 1 – исходные образцы, 2 – образцы после поляризации [87]. Цифры у кривых – число циклов поляризации.

**Таблица 3.** Изменение размера области когерентного рассеяния для рефлекса 110, 200 в процессе поляризации в ориентированных образцах сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 65 : 35 [68]

Образец	<i>E</i> , МВ/м	<i>l</i> , нм	<i>g</i> , %
A	60	19	0.034
B	90	33	0.032
C	200	39	0.030

**Таблица 4.** Структурные характеристики в изотропных образцах сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 73 : 27, полученных медленным охлаждением из расплава до (A) и после поляризации в поле 100 МВ/м (B) [88]

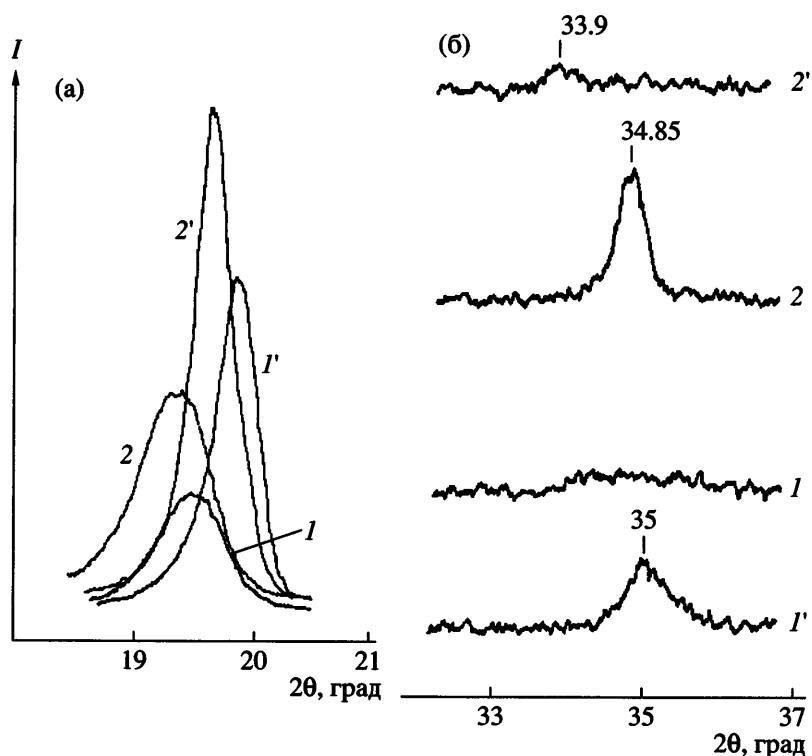
Образец	Трикрезилфосфат, %	$\phi$ , %	$2\theta$ , град	<i>d</i> , нм	$\beta_{0.5}$ , град
A	0	73	19.85	0.447	0.56
A	5	63	19.87	0.447	0.44
A	10	55	19.90	0.446	0.41
B	0	—	20.10	0.442	0.41
B	5	—	20.10	0.442	0.45
B	10	—	20.03	0.443	0.62

дует из рис. 15а, сополимер с 12 мол. % ТрФЭ в исходном состоянии ( $N = 0$ ) кристаллизуется в смеси  $\alpha$ - $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз. По мере увеличения числа циклов поляризации дифракционная кривая трансформируется таким образом, что остается один рефлекс, соответствующий отражению от плоскости 110, 200  $\beta$ -фазы. Такой же вывод следует и из рис. 15б, где представлены термограммы для этого же сополимера. Три эндотермических пика в исходной пленке (кривая 1) отвечают плавлению трех различных фаз. После поляризации (кривая 2) остается только одна эндотерма, которая соответствует плавлению и предполагаемому переходу Кюри в полярной  $\beta$ -фазе. Таким образом, как и для гомополимера, в сополимере ВДФ–ТрФЭ под действием поля высокой напряженности протекают твердофазные превращения по типу  $\alpha \rightarrow \beta$  и  $\gamma \rightarrow \beta$ . Вследствие этого образуются кристаллы только одной полиморфной сегнетоэлектрической модификации. Из рис. 15в следует, что повышение доли ВДФ в рассматриваемом сополимере приводит к тому, что кристаллизация протекает только в сегнетоэлектрической фазе. Первая (низкотемпературная) эндотерма на кривой 1 связана с переходом Кюри в этой фазе, в то время как высокотемпературная эндотерма отражает процесс плавления. Видно, что процесс по-

ляризации (кривая 2) заметно изменяет состояние сегнетоэлектрической фазы.

Повышение энталпии перехода Кюри свидетельствует предположительно об увеличении доли такой фазы после воздействия поля высокой напряженности. Смещение этого перехода на 5 К в сторону более высоких температур косвенно указывает на повышение размера сегнетоэлектрического кристалла в форме полярной  $\beta$ -фазы. Прямые структурные данные в пользу такой гипотезы представлены авторами работ [68, 88] на примере сополимеров ВДФ–ТрФЭ сходного состава. Из табл. 3 следует, что увеличение поляризующего поля приводит к существенному повышению поперечного размера кристаллов. Та же тенденция отмечена и при поляризации образцов без пластификатора трикрезилфосфата сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 73 : 27, так как при этом наблюдается уменьшение полуширины рефлекса ( $\beta_{0.5}$ ) [88] (табл. 4). Важная роль в таких структурных превращениях принадлежит степени кристалличности  $\phi$ . Видно, что снижение в сополимере  $\phi$  за счет введения в него пластификатора нарушает такую тенденцию. Более того, при большой концентрации трикрезилфосфата при поляризации наблюдается даже обратный процесс – снижение размера сегнетоэлектрического домена (рост  $\beta_{0.5}$ ).

Поляризация приводит к некоторому снижению дефектности  $g$  кристаллов (табл. 3). Можно предположить, что это должно сказаться на средних межплоскостных расстояниях. Характер изменения угловых положений ( $2\theta$ ) основного межцепного рефлекса (табл. 4) подтверждает сказанное. Для сополимера без пластификатора поляризация приводит к более высоким значениям угла, что соответствует уменьшению межплоскостных расстояний  $d$  на ~1%. Еще более отчетливо этот эффект можно наблюдать на сополимерах ВДФ–ТФЭ разного состава [89]. На рис. 16а показаны кривые рентгеновской дифракции в области межцепного рефлекса 200, 110 сегнетоэлектрической фазы в пленках этого сополимера до и после поляризации. Видно, что после воздействия поля высокой напряженности обсуждаемые рефлексы существенно смещаются в сторону более высоких углов. Как следует из табл. 5, этому соответствует уменьшение межплоскостных расстояний  $d$  полярной решетки на 2%. На рис. 16б также видно, что наложение поля может также



**Рис. 16.** Дифракционные кривые в области проявления рефлексов 110, 200 (а) и 001 (б) для исходных (1, 2) и поляризованных (1', 2') образцов сополимеров ВДФ–ТФЭ с содержанием ТФЭ 25.1 (1, 1') и 30.7 мол. % (2, 2') [87].

сказываться на формируемой структуре через изменение параметров внутримолекулярных рефлексов. Для неполяризованных пленок обоих сополимеров (кривые 1, 2) пик в области  $2\theta = 35^\circ$  (характерный для рефлекса 001 [42]) фактически отсутствует. Поэтому в отсутствие ориентации исходные кристаллы сегнетоэлектрической фазы имеют форму тонких пластин с малым размером в направлении расположения оси цепи. Появление указанного рефлекса после поляризации (рис. 16б) свидетельствует о том, что поле заметно индуцирует рост полярных кристаллов в продольном направлении. Снижение полуширины рефлексов 200, 110 (рис. 16а) указывает на то, что повышение степени кристалличности в таких со-

полимерах при поляризации может осуществляться по механизму роста как продольных, так и поперечных размеров сегнетоэлектрических кристаллов.

На примере сополимеров ВДФ–ТФЭ показано (рис. 17), что характеристики перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик и степень структурных превращений при наложении поля могут зависеть от характера упаковки цепей в сегнетоэлектрической фазе. Термограммы переходов в этих сополимерах (рис. 17а) показывают, что низкотемпературная и высокотемпературная эндотермы связаны соответственно с переходом Кюри и плавлением кристаллов. Увеличение доли ТФЭ

**Таблица 5.** Полевые зависимости углового положения рефлекса 110, 200 и поперечного размера кристалла в сополимерах ВДФ–ТФЭ различного состава; А – исходный образец, Б – образец после поляризации [89]

ТФЭ, мол. %	Образец	$2\theta_{\max}$ , град	$d_{110, 200}$ , нм	$l_{110, 200}$ , нм	$\Delta l/l$ , %
25.1	А	19.5	0.455	13.2	59
	Б	19.87	0.446	21.0	
30.7	А	19.37	0.458	12.0	96
	Б	19.75	0.450	23.5	

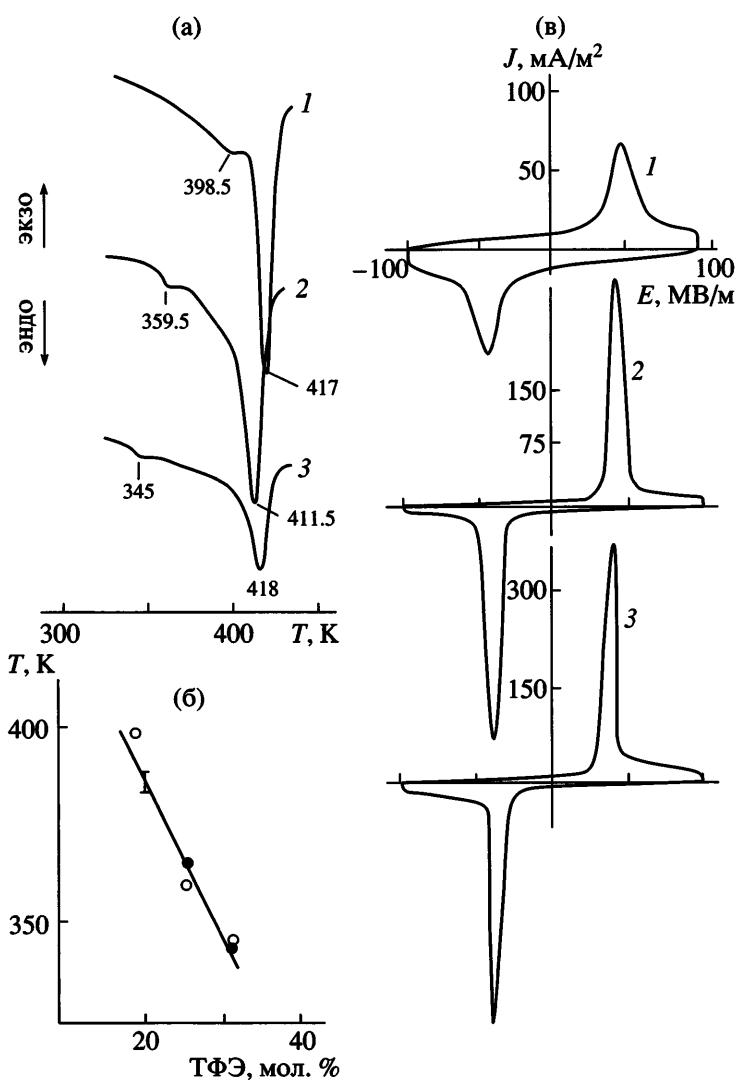


Рис. 17. Кривые ДТА (а), температура Кюри в функции состава сополимера ВДФ–ТФЭ (б) и полевые зависимости тока переключения (в) в образцах сополимера ВДФ–ТФЭ с содержанием ТФЭ 17.8 (1), 25.1 (2) и 30.7 мол. % (3) [89].

приводит к незначительному и незакономерному изменению точки плавления. В то же время переход Кюри при этом существенно смещается к более низким температурам (рис. 17б). Представляется, что такой факт есть следствие повышения межплоскостного расстояния при росте доли ТФЭ в сополимере (табл. 2 и 5). Увеличение параметров  $a$ - и  $b$ -решетки понижает электростатическую энергию решетки сегнетоэлектрической фазы. Вследствие этого температура фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик должна снижаться, что и наблюдается в эксперименте. На рис. 17в видно закономерное изменение кривых токов переключения по мере увеличения доли ТФЭ в рассматриваемых сополимерах. При этом

усиливается дискретность переключения спонтанной поляризации и заметно возрастает ток в максимуме.

Характер кривых токов переполяризации следует связать с описанными выше структурными изменениями, происходящими при наложении поля. Согласно рис. 17в, при одном и том же поле переключение поляризации наиболее интенсивно протекает в сополимере ВДФ с содержанием с ТФЭ 30.7 мол. %. Если исходить из описанных выше структурных изменений, то в этом сополимере они должны быть выражены также более заметно. Доказательством такого утверждения служит табл. 5, где представлены изменения размера сегнетоэлектрического кристалла (вдоль норма-

ли к плоскости 110, 200) в двух сополимерах с содержанием ТФЭ 25.1 и 30.7 мол. %. В обоих случаях поле индуцирует увеличение размера области когерентного рассеяния. Разница, однако, состоит в том, что изменение размера кристалла в сополимере с более высоким содержанием ТФЭ оказывается существенно больше (96%), нежели в сополимере с 25.1 мол. % ТФЭ (59%). Отмеченное обстоятельство может быть связано, в частности, с ослаблением внутрицепочных диполь-дипольных взаимодействий, в результате чего повышается длина некристаллизуемых промежутков между соседними ламелярными кристаллами, укладывающихся в стопы [90]. Вследствие этого изменяется динамика цепей в аморфных областях, что влияет на структурообразование при поляризации. Снижение плотности упаковки кристаллов в *a*- и *b*-направлениях при росте доли ТФЭ в сополимере тоже может быть важным фактором при структурных изменениях в поле высокой напряженности. Не исключено, что именно это обстоятельство приводит к неожиданному для авторов работы [91] выводу об особенностях поляризации рассматриваемых сополимеров по результатам метода ЯМР. Многочисленные результаты исследования поляризации гомополимера ВДФ доказывают справедливость 60-градусных переориентаций цепей в решетке. В то же время для сополимеров ВДФ-ТФЭ методом ЯМР показано, что преимущественно это должны быть переориентации на 180° [91].

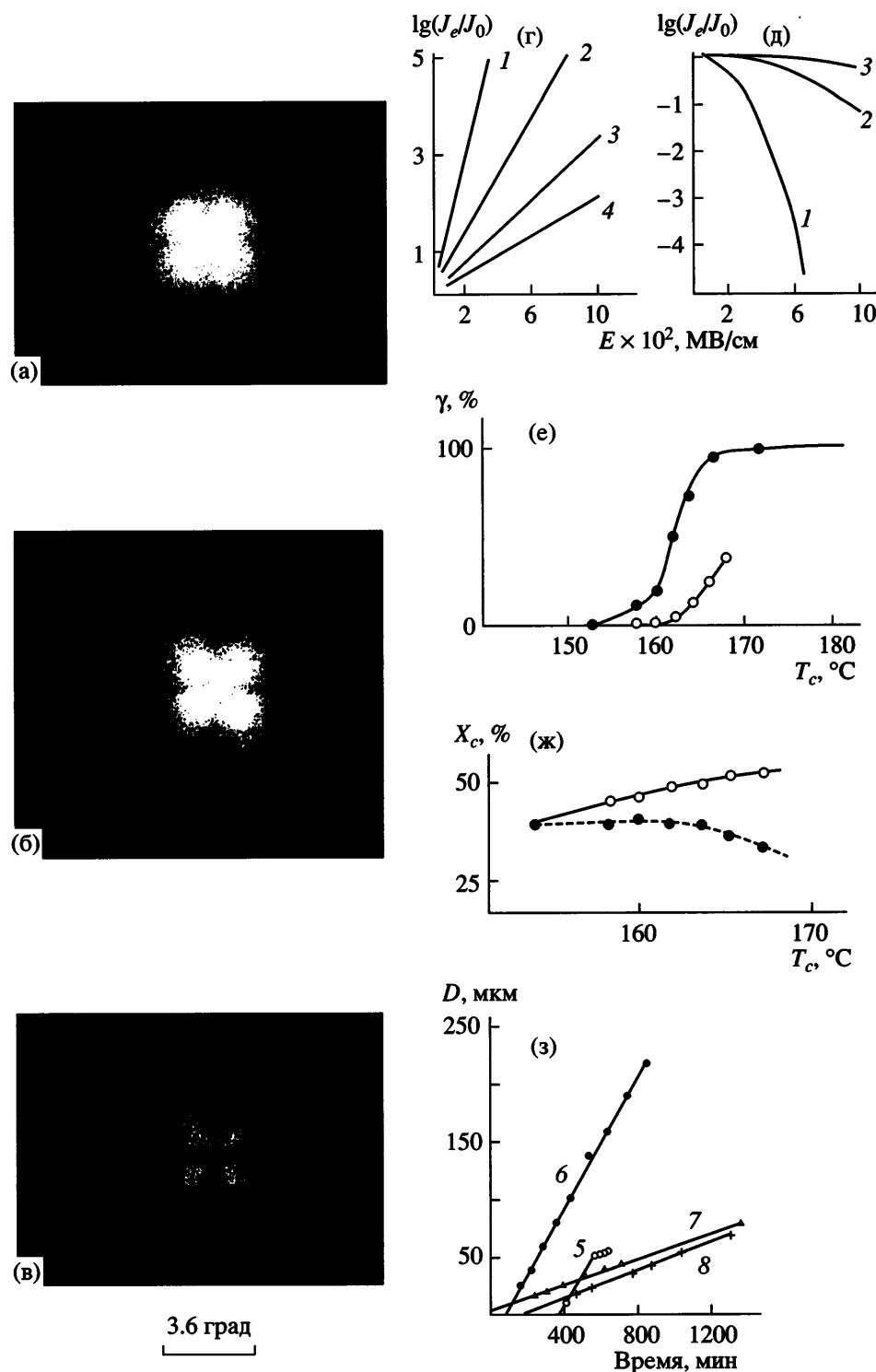
### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПВДФ ИЗ РАСПЛАВА В ПОЛЯХ ВЫСОКОЙ НАПРЯЖЕННОСТИ

С учетом рассмотренного интересно проанализировать, как скажется наложение поля на кристаллизации ПВДФ из расплава. Существуют технические сложности проведения таких экспериментов, поскольку в расплаве из-за высокой подвижности носителей трудно реализовать высокие напряженности поля. Тем не менее, в ряде работ эта проблема была преодолена и были получены интересные данные, результаты которых изложены ниже. Так как в блочном состоянии ПВДФ под действием высоких полей протекают твердофазные переходы по типу  $\alpha \rightarrow \alpha_p$  и  $\alpha \rightarrow \beta$ , можно было ожидать, что кристаллизация из расплава при наложении поля также будет приводить к образованию полярных  $\alpha_p$ - и  $\beta$ -модифика-

ций. Хотя повышенная проводимость расплава ограничивает создание в нем полей высокой напряженности, тем не менее, оказалось, что можно практически реализовать напряженность всего на порядок ниже той, которую можно создать в твердом ПВДФ.

В отличие от отмеченных выше переходов  $\alpha \rightarrow \alpha_p$  и  $\alpha \rightarrow \beta$  в блочном ПВДФ кристаллизация из расплава при наложении поля приводит к появлению наряду с обычной  $\alpha$ -фазой полярной  $\gamma$ -модификации [92, 93]. Об этом свидетельствуют данные ИК-спектроскопии, согласно которым интенсивность полос поглощения, характерных для конформации  $TGTG$ - $\alpha$ -формы, уменьшалась. Одновременно появлялись полосы поглощения 815, 776, 510 и 430  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к конформации  $T_3GT_3G$ - $\gamma$ -фазы [42]. Было обнаружено, что доля последней фазы (при кристаллизации в поле 7 МВ/м) линейно повышалась с ростом температуры кристаллизации [93]. Напомним, что высокотемпературная кристаллизация из расплава ПВДФ в отсутствие поля сопровождается подобными эффектами. В этом случае при больших переохлаждениях кристаллизация гомополимера протекает в  $\alpha$ -фазе, в то время как при небольшом переохлаждении отмечен твердофазный переход по типу  $\alpha \rightarrow \gamma$  [42].

Роль приложенного электрического поля для рассматриваемых процессов кристаллизации из расплава исследовалась в работах [94–96]. Из рис. 18e следует, что высокотемпературная кристаллизация ПВДФ в отсутствие поля действительно характеризуется образованием полиморфной  $\gamma$ -модификации, доля которой возрастает с уменьшением переохлаждения расплава. Наложение электрического поля приводит к качественно сходному поведению при некотором изменении количественных характеристик кристаллизации. Видно, что наложение поля сдвигает процесс образования полярной  $\gamma$ -фазы в область более низких температур кристаллизации. Поле существенно интенсифицирует твердофазное превращение  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Действительно, последняя фаза появляется при более низких температурах кристаллизации, нежели при обычной кристаллизации. Кроме того, при одном и том же переохлаждении доля  $\gamma$ -формы (в смеси с  $\alpha$ -формой) при кристаллизации в поле оказывается выше, достигая 100% при малых степенях переохлаждения.



**Рис. 18.** а–в – Индикаторы  $H_v$ -рассеяния поляризованного света от пленок ПВДФ, кристаллизованных в поле 4 (а), 6 (б) и 8 МВ/м (в) в течение 25 ч при 166°C; г–д – полевые зависимости приведенной скорости зародышебразования при различных переохлаждениях в  $\gamma$ - (г) и  $\alpha$ -фазе (д); е, ж – зависимости доли  $\gamma$ -фазы (е) и полной степени кристалличности (ж) от температуры кристаллизации при наличии и отсутствии поля [95];  $E = 0$  (светлые точки) и 10 МВ/м (темные); з – кинетические кривые роста сферолитов  $\gamma$ -фазы при температуре кристаллизации 158°C и поле 12 МВ/м: дискоидальные сферолиты при блокированном (5) и неблокированном (6) отрицательном электроде, трехмерные сферолиты при наличии поля с блокированными электродами (7) и при отсутствии поля (8) [96].

Авторы работ [94–96] обсуждали роль поля в характере образующейся морфологии ПВДФ, в частности в особенностях формирующихся сферолитов. Для наблюдения сферолитов часто используют метод малоуглового рассеяния поляризованного света. Результаты такого метода применительно к рассматриваемой проблеме показаны на рис. 18а–18в. Индикатриса  $H_v$  рассеяния, как видно, представляет четырехлепестковую фигуру, характерную для рассеяния на сферических оптически анизотропных частицах микронного размера, у которых радиальная  $\rho_r$  и тангенциальная  $\rho_t$  поляризуемости различны [97]. Приведенные индикатрисы получены при одинаковом рассеивающем объеме и интенсивности падающего лазерного луча  $I_0$ . Фоторегистрация картин рассеяния на рис. 18а–18в получена соответственно при времени выдержки 1, 3 и 9 с. С учетом этих факторов снижение интенсивности рассеяния при росте напряженности поля в процессе кристаллизации надо связывать с существенным уменьшением рэлеевского фактора рассеяния  $R'_{H_v}$ . Если кристаллизация в поле проекает в смеси сферолитов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз с объемными долями соответственно  $\Phi_\alpha$  и  $(1 - \Phi_\alpha)$ , то справедливо соотношение [95]

$$R'_{H_v} = \Phi_\alpha R_{H_v}(\alpha) + (1 - \Phi_\alpha) R_{H_v}(\gamma), \quad (20)$$

где  $R_{H_v}(\alpha)$  и  $R_{H_v}(\gamma)$  – рэлеевские факторы для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -сферолитов. Поляризационная микроскопия показывает, что сферолиты занимают весь объем пленки и потому  $R_{H_v}$  произвольной  $i$ -й фазы выражается как

$$R_{H_v}(U, \mu, i) = KR_s^3(i)(\rho_r - \rho_t)^2(i)f(U, \mu) \quad (21)$$

Здесь  $U = (4\pi R_s/\lambda_0)\sin(\theta/2)$  – нормированный вектор рассеяния,  $\theta$  и  $\mu$  – соответственно радиальный и азимутальный угол рассеяния,  $R_s$  – средний радиус сферолита,  $f(U, \mu)$  – функция, учитывающая угловые зависимости рэлеевского отношения,  $K$  – константа.

Анизотропия поляризуемости сферолита в общем случае имеет вид [95]

$$\begin{aligned} (\rho_r - \rho_t) &= \Phi_{cs}f_{cs}(\rho_r - \rho_t)_c^0 + \\ &+ (1 - \Phi_{cs})f_{as}(\rho_r - \rho_t)_a^0 + F_b \end{aligned} \quad (22)$$

В этом выражении  $(\rho_r - \rho_t)_c^0$  – собственная анизотропия кристаллических ламелей, образующих сферолит и характеризуемых фактором ориентации  $f_{cs}$  (по отношению к радиальному направлению сферолита),  $(\rho_r - \rho_t)_a^0$  – собственная анизотропия аморфной фазы сферолита с фактором ориентации  $f_{as}$ ,  $\Phi_{cs}$  – объемная степень кристалличности сферолита, а  $F_b$  – анизотропия формы за счет границ аморфной фазы–кристалла. Предполагая, что ламели располагаются строго вдоль радиуса сферолита ( $f_{cs} = 1$ ), а аморфная фаза находится в неориентированном состоянии ( $f_{as} = 0$ ), и пренебрегая анизотропией формы, соотношение (21) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} R'_{H_v}(U, \mu) &= \\ &= Kf(U, \mu)\{R^3(\alpha)[(\rho_r - \rho_t)_c^0]^2(\alpha)\Phi_{cs}^2(\alpha) + \quad (23) \\ &+ R^3(\gamma)[(\rho_r - \rho_t)_c^0]^2(\gamma)\Phi_{cs}^2(\gamma)\} \end{aligned}$$

Полученная формула позволяет ответить, за счет каких процессов наложение поля при кристаллизации ПВДФ приводит к снижению интенсивности рассеяния (рис. 18а–18в). Первое слагаемое в формуле (23) описывает вклад в интенсивность рассеяния от сферолитов  $\alpha$ -фазы с объемной долей  $\Phi_{cs}(\alpha)$ , в то время как второе слагаемое – от сферолитов  $\gamma$ -фазы с объемной долей  $\Phi_{cs}(\gamma)$ . Если при наложении поля в процессе кристаллизации снижается  $\Phi_{cs}(\alpha)$  и растет  $\Phi_{cs}(\gamma)$  (рис. 18е), то это скажется на  $R'_{H_v}(U, \mu)$ . Более существенный вклад в интенсивность рассеяния может дать размер анизотропных частиц той или иной фазы, поскольку их вклад пропорционален третьей степени от радиуса сферолита.

Изучение высокотемпературной кристаллизации ПВДФ в смеси  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз показывает, что скорость роста сферолитов последней фазы, как и их оптическая анизотропия  $(\rho_r - \rho_t)_c^0(\gamma)$  оказывается ниже, чем в сферолитах  $\alpha$ -фазы [42, 98]. В этой связи именно меньший размер сферолитов  $\gamma$ -фазы с малой оптической анизотропией оказывается главным фактором, определяющим уменьшение интенсивности рассеяния при повышении электрического поля (рис. 18а–18в). Более низкая скорость роста кристаллов  $\gamma$ -фазы, чем кристаллов  $\alpha$ -фазы, может быть причиной еще

одного фактора влияния поля на кристаллизацию ПВДФ. На рис. 18ж показаны кривые изменения полной степени кристалличности (для смеси  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз) в зависимости от температуры кристаллизации. Повышение последней при кристаллизации в отсутствие поля приводит к ожидаемому увеличению степени кристалличности. Как видно, наложение поля при высоких температурах кристаллизации создает противоположную тенденцию, т.е. степень кристалличности уменьшается. Это может произойти только вследствие снижения со временем скорости роста кристаллов  $\gamma$ -фазы [96], доля которых в таких условиях повышается (рис. 18е).

В работе [94] описанные экспериментальные факты были теоретически обоснованы. Расчеты основываются на концепции гомогенного зародышеобразования  $N$  цилиндрических частиц длиной  $L$  и сечением  $A$ , когда в отсутствие поля изменение свободной энергии  $\Delta F_0$  можно найти по соотношению

$$\Delta F_0 = -NLA\Delta f + 2NA\sigma_e + 2L\sqrt{NA\pi\sigma}, \quad (24)$$

где  $\Delta f$  – свободная энергия плавления кристалла единичного объема, а  $\sigma_e$  и  $\sigma$  – соответственно торцевая и боковая поверхностная энергия зародыша. При наложении на полимер электрического поля  $E$  изменение свободной энергии выражается как [94]

$$\Delta F = -NLA(\Delta f + PE) + 2NA\sigma_e + 2L\sqrt{NA\pi\sigma}. \quad (25)$$

Для  $\alpha$ -фазы с неполярной ячейкой присутствует только индуцированная поляризация  $P$

$$P = P_i = \epsilon_0 \epsilon_a \frac{\epsilon_c - \epsilon_a}{\epsilon_c + \epsilon_a} \quad (26)$$

Здесь  $\epsilon_a$  и  $\epsilon_c$  – диэлектрическая проницаемость соответственно аморфной фазы и кристалла. Если при высоких температурах кристаллизации формируется еще и  $\gamma$ -фаза, решетка которой имеет спонтанную поляризацию  $P_s$ , то для нее справедливо соотношение

$$P = \frac{2\epsilon_a}{\epsilon_a + \epsilon_c} P_s \quad (27)$$

С учетом того, что  $P_i \ll P_s$ , из выражения (24) следует, что зародышеобразование  $\gamma$ -фазы характе-

ризуется существенным снижением изменения свободной энергии. Скорость зародышеобразования кристаллов критического размера  $J \sim \Delta F/kT$ , поэтому при прочих равных условиях следует ожидать увеличения концентрации зародышей полярной  $\gamma$ -фазы. Расчет удобно провести для отношения  $J_e/J_0$ , где  $J_e$  и  $J_0$  – скорость зародышеобразования при наличии поля и в его отсутствие. Указанное соотношение имеет вид [94]

$$\lg(J_e/J_0) = \frac{8\pi\sigma_e\sigma^2}{2.3kT} \left[ \left( \frac{1}{\Delta h\Delta T/T_m^0} \right)^2 - \left( \frac{1}{(\Delta h\Delta T/T_m^0) + PE} \right)^2 \right], \quad (28)$$

где  $\Delta h$  – энталпия плавления бесконечно большого кристалла,  $T_m^0$  – равновесная температура плавления, а  $\Delta T = T_m^0 - T$  – переохлаждение. Полевые зависимости относительного изменения скорости зародышеобразования для обеих фаз, полученные с помощью соотношения (28), представлены на рис. 18г и 18д. Как видно, для полярной  $\gamma$ -модификации рост напряженности электрического поля приводит к повышению скорости зародышеобразования, причем тем в большей степени, чем ниже переохлаждение, а для неполярной  $\alpha$ -фазы – к подавлению зародышеобразования. Как это следует из рис. 18е, предсказанное поведение действительно наблюдается в эксперименте.

Предложенная модель расчета и сделанные предположения являются достаточно грубым приближением, поскольку в эксперименте отмечен целый ряд закономерностей, которые не следуют из термодинамического рассмотрения. Например, оптические наблюдения показывают, что сферолиты  $\gamma$ -фазы, полученные в отсутствие поля и при его наложении, различаются по внутренней структуре. Это проявляется в том, что при одном и том же размере сферолита интенсивность деполяризованного рассеяния оказывается выше при кристаллизации в отсутствие поля. Возможно, поле понижает степень кристалличности сферолита или(и) приводит к большей разупорядоченности осей кристаллов вдоль радиуса сферолита. Теория совсем не предсказывает влияния электродов на формирование структуры. Оказалось, что сферолиты, формирующиеся вблизи отрицательного электрода, имеют дискообразную форму из-за некоторого преимуще-

ственного направления роста вдоль поверхности формирующейся пленки. Плотность зародышеобразования вблизи положительного электрода всегда выше, чем у отрицательного. Причина таких эффектов не ясна, но они могут иметь отношение к тому, что для исследованных полимеров поляризация образца вблизи анода всегда выше, чем вблизи катода. При кристаллизации в смеси  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз полярной оказывается только последняя, поэтому описанный факт формально можно приписать тому, что скорость зародышеобразования кристаллов  $\gamma$ -фазы вблизи положительного электрода выше [95].

Наблюдение за кинетикой роста сферолита при кристаллизации в поле показывает, что если в объеме сферолиты растут линейно во времени, то вблизи положительного электрода отмечена явная нелинейность [96]. В цитируемой работе получены также интересные данные о влиянии процесса блокирования электродов при кристаллизации в поле. Частично они отражены на рис. 18з. Прежде всего было найдено, что формирующаяся в поле  $\gamma$ -фаза образует сферолиты двух видов – трехмерные и дискообразные в зависимости от условий на границе металл–диэлектрик. Если образец не находится в контакте с положительным электродом, то образуются только трехмерные сферолиты и преимущественной нуклеации вблизи положительного электрода не наблюдается. При сопоставлении кривых 7 и 8 видно, что трехмерные сферолиты  $\gamma$ -формы растут с той же скоростью и получаются такого же размера, что и при кристаллизации без наложения поля (кривая 8). Если образец находится в прямом контакте с обоими электродами (кривая 5 на рис. 18з), то скорость роста образующихся дискообразных сферолитов выше. При блокировании только отрицательного электрода (кривая 6) скорость роста остается такой же высокой, но размер сферолита оказывается в несколько раз больше. Таким образом, количественные характеристики формирования вторичной структуры при получении ПВДФ из расплава в условиях наложения поля не следуют из развитой в работах [94, 95] теории первичной кристаллизации.

Описанное влияние контакта электродов с расплавом полимера, очевидно, указывает на важную роль явлений на границе металл–диэлектрик. При подаче поля высокой напряженности в первую очередь следует учитывать инжекцию за-

ряда из электрода в полимер. Представляется, что именно инжектированные носители влияют на рассмотренные особенности структурообразования. Определенным доказательством такой гипотезы могут служить данные работы [99] по кристаллизации ПВДФ из растворов. Было показано, что увеличение концентрации ряда ионов в растворе сопровождается тенденцией к формированию в образующихся кристаллах полярных модификаций:  $\gamma$ - и даже  $\beta$ -фаз.

### КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИНДУЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

На рис. 3 показаны гистерезисные кривые изменения оптической плотности структурно-чувствительных полос поглощения 510 и 445  $\text{cm}^{-1}$ . Их характер изменяется в зависимости от числа циклов поляризации. Это относится, в частности, к изменению среднего угла ориентации диполей при повышении числа циклов поляризации (рис. 4). Как видно на рис. 6, 7, число циклов поляризации оказывается и на частоте структурно-чувствительных полос поглощения. Из рис. 13а и 13в следует, что при этом изменяются и такие макроскопические характеристики, как электрическая индукция и диэлектрическая проницаемость. Кинетика структурных полиморфных превращений в электрическом поле отчетливо наблюдается при изменении числа циклов поляризации и в сополимерах ВДФ–ТрФЭ (рис. 15а).

Кинетические аспекты индуцированных полем фазовых превращений удобно начать обсуждать с наиболее легко интерпретируемых данных, относящихся к образцам, которые кристаллизуются в смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Как показано выше, такой структурой обладают двусосно-ориентированные пленки ПВДФ. На рис. 19 показаны зависимости пьезоконстанты  $e_{31}$  такой пленки от времени поляризации при различных внешних полях. Как видно, вне зависимости от поляризующего поля выход на равновесное значение пьезоконстанты требует десятков минут. Известно, что величина рассматриваемой константы пропорциональна остаточной поляризации  $P_r$  [33]. Если в исходной пленке находится смесь полярных ( $\beta$ -) и неполярных ( $\alpha$ -) кристаллов, то, как показано выше, при наложении поля протекают переходы  $\alpha \rightarrow \alpha_p$  и  $\alpha \rightarrow \beta$ . Если величина  $P_r$ , опре-

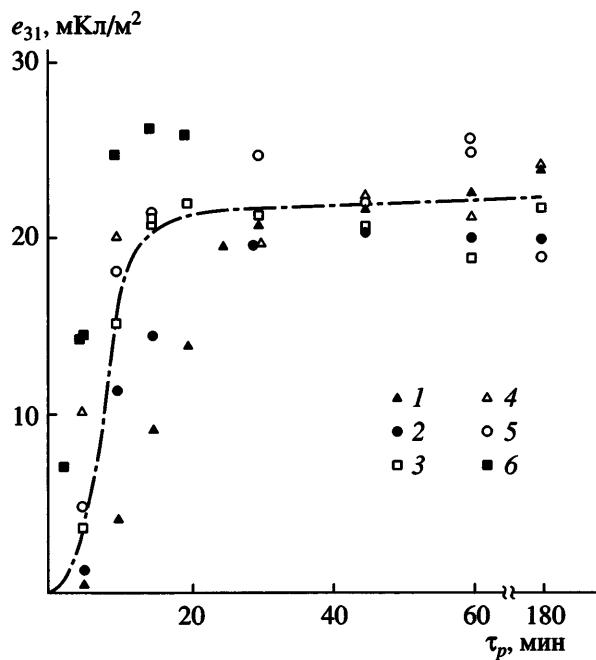


Рис. 19. Кинетические кривые изменения пьезоконстанты  $e_{31}$  при поляризации с диэлектрической прокладкой двуосно-ориентированной пленки ПВДФ. Напряжение между обкладками конденсатора 10 (1), 15 (2), 18.5 (3), 21.5 (4), 24.5 (5) и 30 кВ (6) [100].

деляется долей полярной  $\beta$ -( $\alpha_p$ )-фазы, то отмеченные полиморфные превращения должны характеризоваться такой же кинетикой. Подтверждение этому было получено методом ИК-спектроскопии [43, 101], где та же двуосно-ориентированная пленка ПВДФ (с кристаллами в  $\alpha$ - и  $\beta$ -форме) поляризовалась в коронном разряде. Было показано, что снижение доли  $\alpha$ -фазы (о чем можно судить по уменьшению интенсивности характерных для нее полос поглощения 975, 855, 795, 765, 612, 530 и 410  $\text{cm}^{-1}$ ) и накопление  $\beta$ -фазы (с характерными полосами 840, 510, 470 и 442  $\text{cm}^{-1}$ ) также требует времени порядка минут и десятков минут. Структурные изменения при поляризации можно обнаружить и по рентгеновским данным (рис. 20). Как видно, увеличение числа циклов поляризации (с длительностью 10–20 с и изменением знака потенциала) сопровождается закономерным снижением интенсивности  $\alpha_p$ -рефлекса и, наоборот, ростом интенсивности рефлекса  $\beta$ -фазы. Это следует рассматривать как указание на протекание полиморфного  $\alpha_p \rightarrow \beta$ -перехода, который интенсифицируется полями большей напряженности. Более высокая поперечная состав-

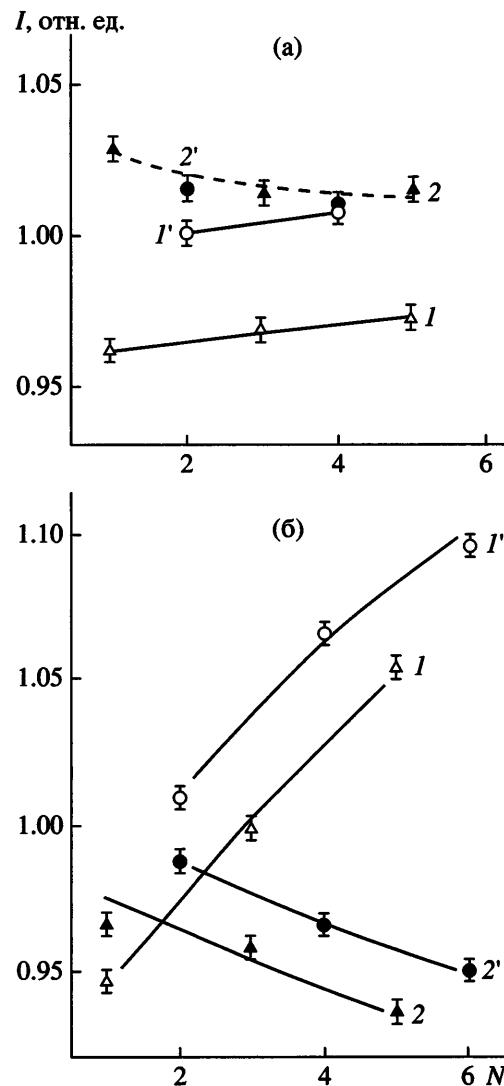


Рис. 20. Изменение интенсивности рефлекса 110 для  $\beta$ - (1, 1') и  $\alpha_p$ -фаз (2, 2') в зависимости от числа циклов поляризации  $N$  в поле с напряженностью 200 (а) и 280 МВ/м (б). 1, 2 – положительный потенциал, 1', 2' – отрицательный [102].

ляющая дипольного момента в цепях последней фазы и может быть причиной повышения пьезоконстанты  $e_{31}$  (рис. 19) при поляризации рассматриваемой пленки.

Сопоставление данных рис. 19 и 20 указывает на определенные различия в кинетике фазовых превращений. Как отмечено выше, характерные времена переходов, согласно рис. 19, – это минуты и десятки минут. Напряженность поля при этом равна 900–1100 МВ/м [100]. Однако, согласно работе [102] (как видно из рис. 20), структурные изменения эффективно протекают в гораздо

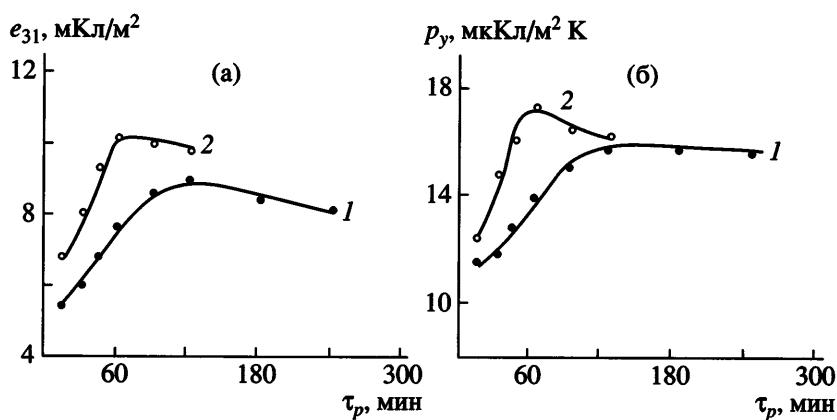


Рис. 21. Кинетика процессов изменения пьезокоэффициента  $e_{31}$  (а) и пирокоэффициента (б) для пластифицированной пленки ПВДФ при температуре поляризации 75 (1) и 90°C (2) [103].

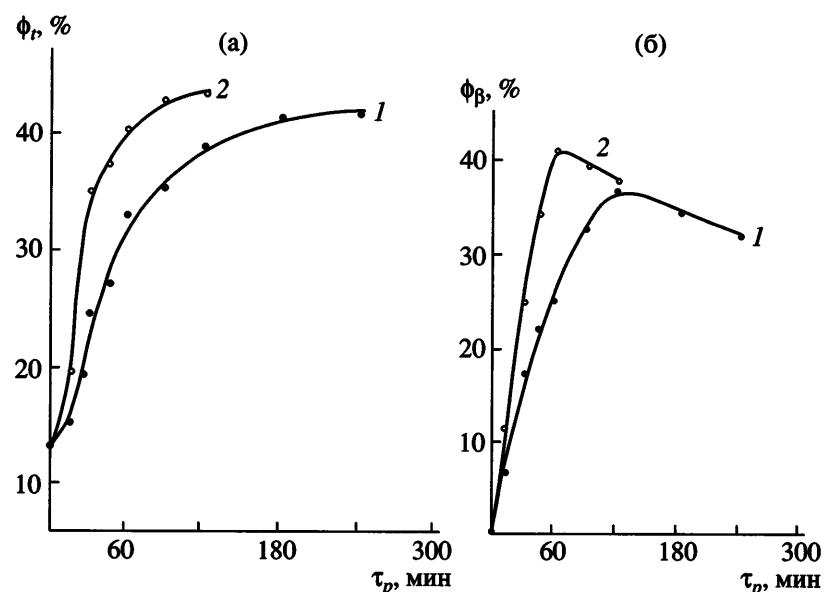


Рис. 22. Кинетика изменения полной степени кристалличности (а) и доли сегнетоэлектрической  $\beta$ -фазы для поляризации пластифицированной пленки ПВДФ при 75 (1) и 90°C (2) [103].

более слабых полях с характерными временами на порядок меньше. Причину следует искать в различных условиях поляризации в сопоставляемых случаях. В работе [100] поляризацию проводили с диэлектрической прокладкой, что позволяло получать высокие напряженности поля. При этом исключались процессы инжекции носителей в полимер из материала электрода, вследствие чего можно было существенно поднять пробойные напряжения. В работе [102] поляризацию проводили на пленках с напыленным алюминием. Инжектируемые носители из металла могут участвовать в формировании пространственного заряда. Последний изменяет локальное поле

вблизи кристаллов. Оно может оказаться выше, чем задаваемое внешним источником напряжения и потому кинетика полиморфных превращений будет ускоряться, что и отмечено экспериментально.

Указанный фактор, по-видимому, не является единственным, сказывающимся на кинетике обсуждаемых превращений. Это следует из данных рис. 21 и 22. На первом рисунке представлены кинетические кривые изменения пьезо- и пирокоэффициентов в пластифицированной пленке ПВДФ [103]. Характерные времена выхода называемых констант на стационарные значения со-

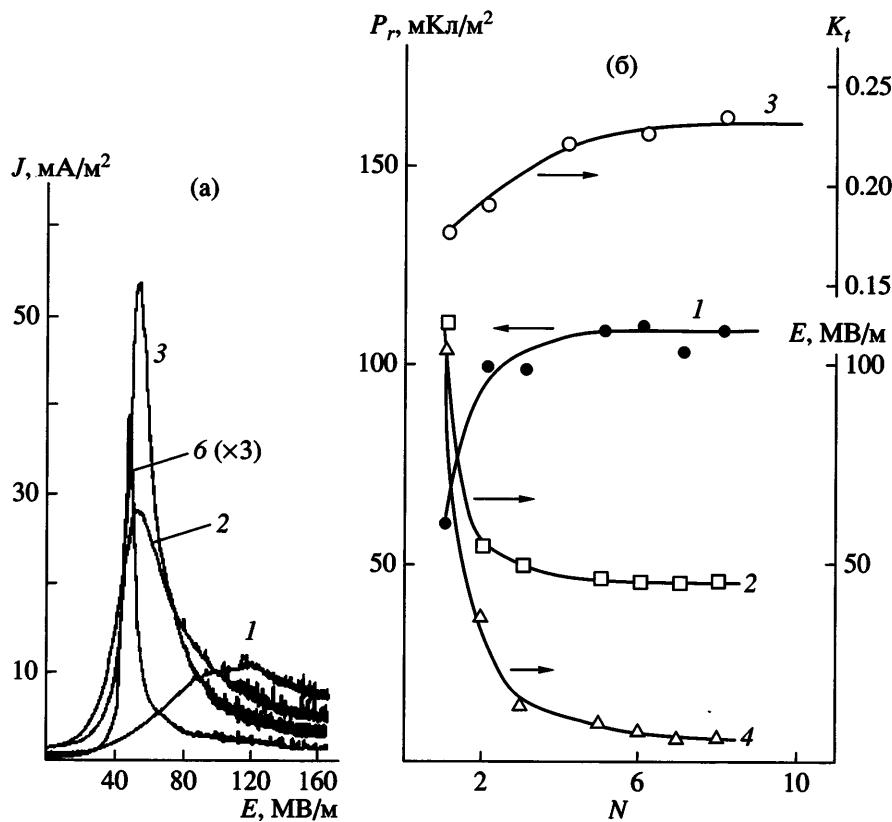
ставляют часы. Структурные изменения в пленке, которые сопровождают процесс поляризации, сводятся к повышению, во-первых, степени кристалличности (рис. 22а), а во-вторых, к накоплению в кристаллической фазе полярной  $\beta$ -модификации (рис. 22б). Как следует из последнего рисунка, характерные времена выхода параметров на равновесные значения также составляют часы. Таким образом, введение пластификатора в поляризуемую пленку замедляет кинетику полиморфных превращений.

Известно, что пластификатор, располагаясь между цепями аморфной фазы, повышает средние расстояния между соседними сегментами макромолекул. Данное обстоятельство, с одной стороны, сильно понижает критические поля при твердофазном превращении [103], а с другой – существенно замедляет кинетику рассматриваемых переходов. Отсюда следует вывод, что для индуцированных полем фазовых превращений в кристаллической фазе совсем не безразличен характер межцепных взаимодействий в аморфной фазе. Возможно причина кроется в фундаментальных закономерностях строения кристаллизующихся полимеров. Цепи в аморфной фазе из-за отсутствия четких границ между кристаллами и аморфными областями могут косвенным образом оказываться на кинетике полиморфных превращений собственно кристаллической фазы. Затронутый вопрос имеет отношение к более общей проблеме сложной иерархической системы формирования порядка в полимерах. Фазовые превращения, например в процессах плавления или кристаллизации, также требуют длительных времен [104].

Представляет интерес рассмотреть кинетические аспекты структурных превращений в поле сополимеров ВДФ–ТрФЭ, которые являются модельными соединениями при изучении сегнетоэлектричества в полимерах [53]. Вначале следует остановиться на данных, полученных для этого сополимера критического состава компонентов, когда он кристаллизуется в неполярной  $\alpha$ -фазе [42]. Из сопоставления рис. 15а и 23а следует вывод о прямой связи между микроструктурными превращениями и характером кривой переключения спонтанной поляризации. Видно, что увеличение числа циклов поляризации приводит, с одной стороны, к твердофазному превращению  $\alpha \rightarrow \beta$  (рис. 15а), а с другой, – к существенному

изменению кривой тока переключения (рис. 23а). Из рис. 23б следует, что при увеличении числа циклов поляризации возрастает остаточная поляризация, коэффициент электромеханической связи и понижается коэрцитивное поле. Одновременно дискретность процесса переключения поляризации значительно повышается, так как полуширина кривой  $J(E)$  уменьшается на порядок (кривая 4 на рис. 23а).

Если рассматриваемые сополимеры в исходном состоянии (до поляризации) кристаллизуются в сегнетоэлектрической  $\beta$ -фазе, то отмеченного изменения кривых переключения спонтанной поляризации может и не наблюдаться. Рассмотрим данные по кристаллизуемому в полярной  $\beta$ -модификации сополимеру ВДФ : ТрФЭ состава 73 : 27 [105]. Пленки сополимера готовили кристаллизацией из расплава с последующей закалкой в воду при 20°C. Рентгеновские данные показывают, что исходная изотропная пленка сополимера при таком способе приготовления сразу кристаллизуется в полярной  $\beta$ -фазе, как это отмечено в литературе [42]. На рис. 24 показаны кривые переключения спонтанной поляризации при изменении числа циклов поляризации в поле частотой 10<sup>-3</sup> Гц и амплитудой 150 МВ/м. Если сравнить эти данные с рис. 23б, то, как видно, получено “аномальное” снижение остаточной поляризации при увеличении числа циклов поляризации. Похожие “аномалии” были отмечены и ранее [106, 107], но они были обнаружены при повышенных температурах поляризации. Трактовка такого необычного явления здесь сводилась к роли инжектированных носителей, которые могут экранировать кристалл со спонтанной поляризацией. Авторы работы [105] не склонны связывать отмечаемую “аномалию” с действием инжектированных носителей, поскольку результаты были получены при поляризации в комнатных условиях. Предполагалось, что причина кроется в особых структурных изменениях под действием поля, однако убедительных доказательств такого утверждения нет. Действительно, на рис. 25а показано слабое влияние процесса поляризации на кривые рентгеновской дифракции, т.е. не видно изменения ни размера кристаллитов, ни их объемной доли. Такой вывод подтверждается и данными ДСК (рис. 25б). После поляризации характеристики эндотермы плавления не меняются. Отмечено, правда, некоторое

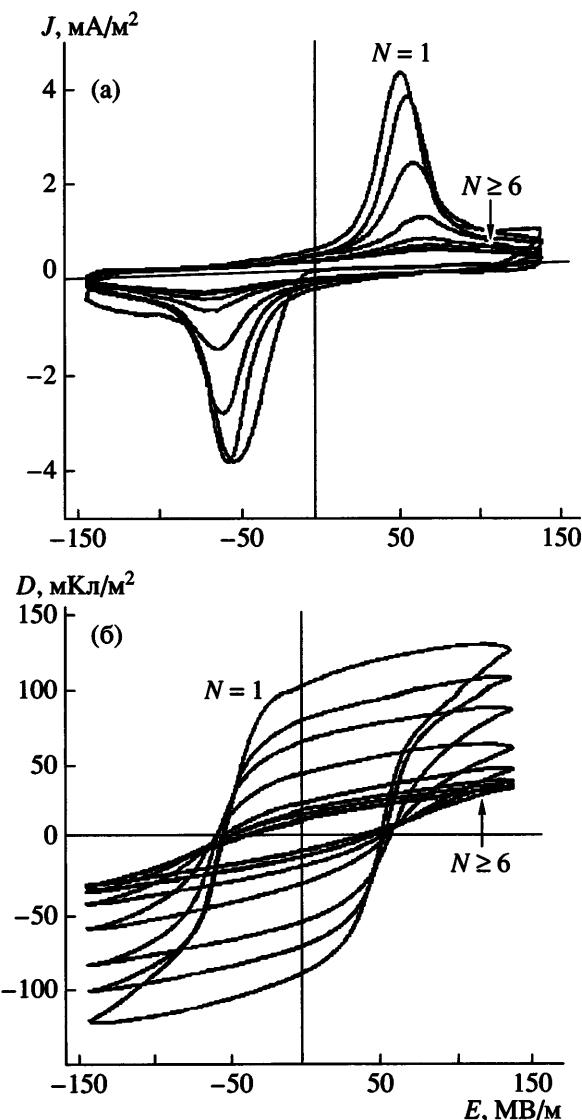


**Рис. 23.** Полевые зависимости тока переключения спонтанной поляризации в изотропных пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 88 : 12 при различном числе циклов поляризации  $N$  (цифры у кривых) (а); показаны также зависимости остаточной поляризации (1), коэрцитивного поля (2), поперечного коэффициента электромеханической связи (3) и полуширины кривой переключения (4) для того же сополимера состава 86:14 от числа циклов поляризации (б) [87]. При значении  $N = 0$  увеличение в 3 раза.

изменение параметров перехода Кюри (низкотемпературная эндотерма), который смещается на 7 К в сторону более низких температур. Увеличение числа циклов поляризации  $N$ , согласно рис. 24б, приводит к существенному снижению  $P_r$ , но не меняет характера низкотемпературной эндотермы (рис. 25б).

Возможные причины отмеченной “аномалии” могут следовать из модели процесса поляризации, основываясь на модели распространения солитонных волн по кристаллам с конформацией плоского зигзага [76–79]. С позиций такой модели лимитирующим фактором для переключения поляризации является стадия зарождения конформационного дефекта в цепях кристаллов. Согласно изложенным в работе [79] представлениям, вероятность зарождения такого кинк-дефекта определяется параметрами подвижности цепей аморфной фазы по границам с кристаллами. Экспериментально показано, что более заторможен-

ное движение таких цепей приводит к снижению вероятности зарождения упомянутого конформационного дефекта в кристалле и, как следствие, к уменьшению остаточной поляризации [79]. Можно предположить, что подвижность в приграничных с кристаллом областях аморфной фазы исходной (неполяризованной) закаленной пленки сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 73 : 27 в работе [105] характеризовалась малыми значениями активационных параметров, как и в закаленной пленке сополимера ВДФ : ТФЭ состава 94 : 6 [72]. В соответствии с солитонной моделью в первом цикле поляризации сополимера ВДФ–ТрФЭ тогда следует ожидать высокой остаточной поляризации (рис. 24). В терминах обсуждаемой модели снижение остаточной поляризации в последующих циклах поляризации означает, что молекулярное движение аморфных сегментов по границам с кристаллами становится более заторможенным. Подтверждение этому следует из рис. 14в, на котором видно, что наложение поля 220 МВ/м



**Рис. 24.** Полевые зависимости плотности тока (а) и электрической индукции (б) для изотропной закаленной пленки сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 73 : 27 от числа циклов поляризации [105].

на пленку значительно снижает интенсивность релаксационного  $\alpha_{\text{g}}$ -процесса, связанного с микроброуновской подвижностью в аморфных областях. Аналогичное торможение динамики аморфных областей при подаче на пленку ПВДФ поля высокой напряженности отмечено также в работе [108].

Таким образом, наблюдаемое на рис. 24 “аномальное” снижение остаточной поляризации при увеличении числа циклов воздействия поля можно объяснить изменением характера динамики аморфных сегментов по границам с сегнетоэлек-

трическими кристаллами. В этой связи становится понятным, что рост числа циклов поляризации практически никак не сказывается на параметрах кристаллической фазы, по данным как метода рентгеновской дифракции (рис. 25а), так и ДСК (рис. 25б). Если изменения при поляризации касаются аморфной фазы, то при использовании рентгеновского метода это должно проявиться в параметрах аморфного гало ( $2\theta \sim 19^\circ$ ). Из рис. 25а следует, что после трех циклов поляризации оно характеризуется меньшей полушириной. Это указывает на увеличение длины корреляций флюктуаций в аморфной фазе. В рассматриваемой гипотезе нельзя, конечно, исключить роли инжектированных носителей в снижении  $P$ , при росте числа циклов поляризации, как это предложено в работах [106, 107]. Ясно, что при таких полях инжекция носителей имеет место, но их действие будет преимущественно сказываться на характеристиках аморфной фазы. Действительно, поскольку последняя характеризуется повышенным свободным объемом, носители будут локализоваться именно в неупорядоченных областях. Вследствие низкой дрейфовой подвижности носителей времена установления равновесного состояния образованного ими пространственного заряда могут быть достаточно большими [53].

Увеличение числа циклов поляризации повышает количество инжектированных носителей и способствует формированию равновесного пространственного заряда. Это означает, что полярные и неполярные кристаллы в процессе поляризации оказываются под действием двух полей: внешнего и поля пространственного заряда. Поэтому длительная кинетика в структурных превращениях кристаллов может быть следствием больших времен формирования равновесного пространственного заряда. Тем не менее, так как носители локализуются и дрейфуют в аморфной фазе, не исключены эффекты сольватации, которые должны сказываться на подвижности аморфных сегментов. На границах с полярными кристаллами они могут находиться в промежуточной форме упорядоченности [79], и потому торможение их движения приводит к снижению вероятности возникновения конформационного дефекта в кристалле. С позиций солитонного механизма поляризации это должно ухудшать сегнетоэлектрические характеристики, что и отмечается в эксперименте.

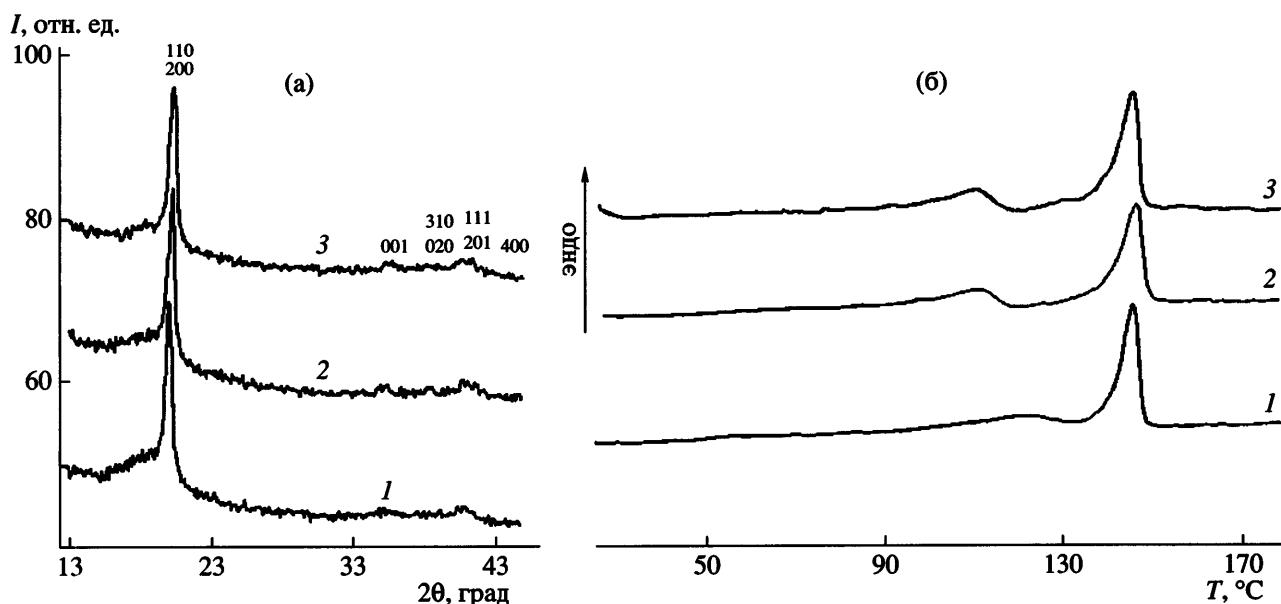


Рис. 25. Кривые рентгеновской дифракции (а) и ДСК (б) для изотропной закаленной пленки сополимера ВДФ–ТрФЭ в исходном состоянии (1), а также после одного (2) и  $N$  циклов поляризации (3) [105].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены различные аспекты структурных изменений в классе сегнетоэлектрических полимеров на основе ПВДФ под действием поля высокой напряженности. Проанализированы закономерности инициированных полем полиморфных превращений, которые могут существенно зависеть от исходного фазового состояния. В ряде случаев отмечено более низкое по сравнению с теоретически предсказанным критическое поле для перехода неполярной  $\alpha$ -фазы в полярную модификацию. Этот эффект объясняется особой ролью динамики полимерных сегментов на границах кристалл–аморфная фаза. Структурные превращения в рассматриваемых полимерах под действием сильного поля сопровождаются изменением локальных механических напряжений на скелетных связях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bauer S. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. № 10. P. 5531.
2. Wang C.H., Guan H.W., Gu S.H. // J. Non Cryst. Solids. 1994. V. 172–174. P. 705.
3. Firestone M.A., Ratner M.A., Marks T.J. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 6296.
4. Pauley M.A., Wang C.H., Jen A.K.-J. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 7064.
5. Jiang X.L., Li L., Kumar J., Tripathy S.K. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. № 24. P. 3629.
6. Ванников А.В., Гришина А.Д., Рихвальский Р.В., Пономаренко А.Т. // Успехи химии. 1997. Т. 67. № 6. С. 507.
7. Saal S., Haase W. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 278. P. 127.
8. Tirelli N., Suter U.W., Altomare A., Solaro R., Giardelli F., Follonier S., Bossard Ch., Gunter P. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 2152.
9. Dureiko R.D., Schuele D.E., Singer K.D. // J. Opt. Soc. Am. B. 1998. V. 15. P. 338.
10. Joung J.A., Farmer B.L., Hinkley J.A. // Polymer. 1999. V. 40. P. 2787.
11. Borsenberger P.M., Gruenbaum W.T., Magin E.H., Visser S.A., Schildkraut D.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 349.
12. Zhang C., Wang C., Yang J., Dalton L.R., Sun G., Zhang H., Steier H. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 235.
13. Knabke G., Franke H. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. № 7. P. 678.
14. Kawai H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1969. V. 8. P. 975.
15. Furukawa T., Date M., Nakajima K., Kosaka K., Seo I. // Jpn. J. Appl. Phys. 1986. V. 25. P. 1178.

16. Tasaka S., Inagaki N., Okutani N., Miyata S. // Polymer. 1989. V. 30. P. 1639.
17. Zou D., Iwasaki S., Tsutsui T., Saito S., Kishimoto M., Seo I. // Polymer. 1990. V. 31. P. 1888.
18. Ohta Y., Chujo R., Kishimoto M. // Polymer. 1990. V. 31. P. 1581.
19. Inoue Y., Murayama Y., Sakurai M., Jo Y.S., Chujo R. // Polymer. 1990. V. 31. P. 1594.
20. Inoue Y., Murayama Y., Sakurai M., Jo Y.S., Chujo R. // Polymer. 1990. V. 31. P. 850.
21. Mathur S.C., Newman B.A., Scheinbeim J.I. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. P. 447.
22. Newman B.A., Scheinbeim J.I. // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. P. 1779.
23. Scheinbeim J.I., Lee J.W., Newman B.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 3729.
24. Von Berlepsch, Kunstler W., Wedel A., Danz R., Geiss D. // IEEE Trans. Elec. Insul. 1989. V. 24. P. 357.
25. Takahashi Y., Uchimura S., Ijima M., Fukada E. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 11. P. 6983.
26. Tasaka S., Shouko T., Inugaki N. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2. 1992. V. 3. P. L1086.
27. Su J., Fhang Q.M., Kim C.H., Ting R., Caps R. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 65. P. 1363.
28. Tajitsu Y., Ishida K., Kanbara S., Ohigashi H., Date M., Fukada E. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 5375.
29. Tsutsumi N., Okabe Y., Sakai W. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 3249.
30. Fukada E. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 2775.
31. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 62. № 4. С. 383.
32. Wen J.X. // Polym. J. 1985. V. 17. P. 399.
33. Кочервинский В.В. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 4. С. 699.
34. Day J.W., Hamilton C.A., Peterson R.L., Phelan R.J., Mullen L.O. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 24. № 10. P. 456.
35. Bauer F. // Ferroelectrics. 1983. V. 49. P. 231.
36. Giacometti J.A., Fedosov S., Costa M.M. // Braz. J. Phys. 1999. V. 29. P. 269.
37. Кравцов А.Г., Brunig H. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 6. С. 1074.
38. Fukada T., Matsuda H., Kimura T., Shiraga T., Kata M., Nakanishi H. // Polym. Adv. Technol. 2000. V. 11. P. 583.
39. Ong C.K., Song Z.G., Gong H. // J. Phys., Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 9289.
40. Sessler G.M., Yang G.M. // Braz. J. Phys. 1999. V. 29. P. 233.
41. Ide J., Tasaka S., Inagaki N. // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. 2049.
42. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
43. Kochervinskii V.V. // Crystallogr. Reports. Suppl. 1. 2006. V. 51. № 6. P. S88.
44. Banic N.C., Taylor P.L., Hopfinger A.J. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 37. № 1. P. 49.
45. Buchtemann A., Stark W., Geiss D. // Acta Polymerica. 1988. V. 39. P. 171.
46. Buchtemann A., Geiss D. // Polymer. 1991. V. 32. P. 215.
47. Buchtemann A., Muller I., Stark W. // Acta Polymerica. 1992. V. 43. P. 1.
48. Buchtemann A., Stark W., Kunstler W. // Vibrat. Spectrosc. 1993. V. 4. P. 231.
49. Takahashi T., Date M., Fukada E. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. P. 73.
50. Southgate R.D. // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 28. № 5. P. 250.
51. Naegle D., Yoon D.Y. // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 33. № 2. P. 132.
52. Jarvis D.A., Hutchinson I.J., Bower D.I., Ward I.M. // Polymer. 1980. V. 21. P. 41.
53. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 10. С. 821.
54. Takahashi K., Lee H., Salomon R.E., Labes M.M. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 11. P. 4694.
55. Geiss D., Ruscher C. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 119.
56. Zhang Q.N., Bharti V., Zhao X. // Science. 1998. V. 280. P. 2101.
57. Liu F.J., Hsu S.L. // Polymer. 1984. V. 25. P. 1247.
58. Журков С.Н., Веттегренъ В.И., Корсуков В.И., Новак И.И. // Физика твердого тела. 1969. Т. 11. С. 290.
59. Веттегренъ В.И., Кусов А.А. // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. С. 1598.

60. Веттегрен В.И. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. С. 1699.
61. Галь А.Э., Веттегрен В.И., Перепелкин К.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 615.
62. Wool R.P., Boyd R.H. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 10. P. 5116.
63. Wool R.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1981. V. 19. P. 449.
64. Bretzlaaff R.S., Wool. R.P. // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1907.
65. Fina L.J., Bower D.J., Ward I.M. // Polymer. 1988. V. 29. P. 2136.
66. Kip B.J., van Eijk C.P., Meier R.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1991. V. 29. P. 99.
67. Ingemey R.A., Strohe G., Veeman W.S. // Appl. Spectrosc. 1996. V. 50. P. 1360.
68. Takahashi Y. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt I. 1994. V. 33. P. 202.
69. Broadhurst M.G., Davis G.T. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. P. 177.
70. Mason W.P. // Phys. Rev. 1947. V. 72. P. 854.
71. Kepler R.J., Anderson R.A. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 1232.
72. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1669.
73. Гаврилова Н.Д., Кочервинский В.В., Малышкина И.П., Лотонов А.М., Кузнецова Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 9. С. 1473.
74. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 27.
75. Tasaka S., Miyata S. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 906.
76. Dvey-Aharon H., Sluckin T.J., Taylor P.L., Hopfmger A.J. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 3700.
77. Clark J.D., Taylor P.L., Hopfmger A.J. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 10. P. 5903.
78. Clark J.D., Taylor P.L. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. № 20. P. 1532.
79. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. С. 2006. Т. 48. № 7. С. 1263.
80. Furukawa T., Johnson G.E. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 38. № 12. P. 1027.
81. Furukawa T., Date M., Johnson G.E. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 3. P. 1540.
82. Matsushige K., Imada S., Takemura T. // Polym. J. 1981. V. 13. P. 493.
83. Chan H.L.W., Zhao Z., Kwok K.W., Choy C.L., Alcuie C., Boue C., Lewiner J. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. № 2. P. 541.
84. Lovinger A.J., Davis D.D., Cais R.E., Kometani J.M. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 78.
85. Lando J.B., Doll W.W. // J. Macromol. Sci., Phys. 1968. V. 2. P. 205.
86. Kochervinskii V.V., Sulyanov S.N., Dembo K.A. // J. Appl. Polym. Sci. (in press).
87. Koga K., Nakano N., Hattori T., Ohigashi H. // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. № 2. P. 965.
88. Winsor D.L., Scheinbeim J.I., Newman B.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 29.
89. Murata Y. // Polym. J. 1987. V. 19. P. 337.
90. Кочервинский В.В., Волков В.В., Дембо К.А. // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. С. 1019.
91. Doverspike M.A., Conradi M.S., DeReggi A.S., Cais R.E. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. № 2. P. 541.
92. Hsu S.L., Lu F.J., Waldman A., Mathukumar M. // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 2583.
93. Lu F.J., Hsu S.L. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 326.
94. Marand H.L., Stein R.S., Stack G.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys.. 1988. V. 26. P. 1361.
95. Marand H.L., Stein R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. P. 1089.
96. Sajkiewicz P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. P. 313.
97. Stein R.S., Rhodes M.B. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 11. P. 1873.
98. Кочервинский В.В., Данилюк Т.Е., Мадорская Л.Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 619.
99. Grubb D.T., Cebe P., Choi K.W. // Ferroelectrics. 1984. V. 57. P. 121.
100. Wang T.T., West J.E. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. № 8. P. 6552.
101. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1978.
102. Takahashi Y., Nakagawa Y., Miyaji H., Asai K. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1987. V. 25. P. 153.

103. Scheinbeim J.I., Newman B.A., Sen A. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 1454.
104. Dai P.S., Cebe P., Capel M., Alamo R.G., Mandelkern L. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 4042.
105. Christie M.C., Scheinbeim J.I., Newman B.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. P. 2671.
106. Suzuki M., Nakanishi T., Ohigashi H. // Reports Progr. Polym. Phys. Jpn. 1982. V. 25. P. 505.
107. Davis G.T., Broadhurst M.G., Lovinger A.J., Furukawa T. // Ferroelectrics. 1984. V. 57. P. 73.
108. Arisawa H., Yano O., Wada Y. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. P. 39.

## Specifics of Structural Transformations in Poly(vinylidene fluoride)-Based Ferroelectric Polymers in High Electric Fields

**V. V. Kochervinskii**

*Karpov Institute of Physical Chemistry,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia  
e-mail: korchval@orc.ru*

**Abstract**—The behavior of polymorphic transformations in the solid phase under the action of strong electric fields in crystallizable ferroelectric polymers based on PVDF was analyzed. The occurrence of two transitions,  $\alpha \longrightarrow \alpha_p$  and  $\alpha \longrightarrow \beta$ , was revealed by means of IR spectroscopy in homopolymer films crystallized as a mixture of the nonpolar  $\alpha$  phase and the polar  $\beta$  phase. If such films were crystallized into the ferroelectric  $\beta$  phase, the action of the field reduced to the processes of reorientation of chain segments in the all-trans (planar zigzag) conformation. Reversible and irreversible changes in the crystallinity are possible in this case. A shift in the frequency of some skeletal-vibration bands indicates a change in the mechanical stress on atomic bonds. For vinylidene fluoride copolymers in polar crystals, the field can initiate molecular rearrangements, which lead to an increase in the interchain density of chain packing in the lattice. It was assumed that the delayed kinetics of field-induced solid-state transformations is controlled by two factors. On the one hand, the nucleation of the new phase follows the fluctuation mechanism of appearance of conformation defects of the kink link type in the initial crystal. An important role is played in such processes by the dynamics of amorphous-phase tie chains bordering the crystals, when a decrease in their activation energy in micro-Brownian motion processes increases the probability of appearance of a conformational defect in the crystal. On the other hand, the role of space charge (including the charge due to carrier injection from the electrode metal) in the formation of a local electric field is substantial. Allowance for both factors may provide qualitative explanation of the specifics of the kinetics of these structural transformations in an electric field.