

Роль внутрицепных дипольных взаимодействий при формировании надмолекулярной структуры кристаллизующихся сегнетоэлектрических полимеров

© В.В. Кочервинский, В.В. Волков*, К.А. Дембо*

Государственный научный центр „Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований“, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, 119333 Москва, Россия

E-mail: kochval@orc.ru

На примере ряда статистических сополимеров винилиденфторида с неполярной компонентой исследовалась роль внутрицепных дипольных взаимодействий в формировании ламелярной морфологии. Показано, что величина большого периода и межламелярного промежутка закономерно повышается при уменьшении величины внутрицепного дипольного взаимодействия.

PACS: 77.84.-s, 77.84.Jd, 68.55.Jk

Класс сегнетоэлектрических кристаллизующихся полимеров на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) привлекает большое число исследователей по причине обнаружения у них ценных электрофизических свойств. Эти полимеры обнаруживают сегнетоэлектричество [1] и благодаря высоким значениям пьезо- и пирозлектрических констант [2] используются в качестве всевозможных сенсоров [3]. Значения названных констант не в последнюю очередь контролируются характером морфологии, и поэтому представляет интерес ее исследование при изменении химической структуры. В работе сосредоточено внимание на изменении величины большого периода, возникающего в кристаллизующихся полимерах, при направленном изменении внутрицепных дипольных взаимодействий.

1. Образцы и условия эксперимента

Объектами исследования служили гомополимер винилиденфторида (ВДФ) марки Ф2Э и его статистические сополимеры с тетрафторэтиленом (ТФЭ) и гексафторпропиленом (ГФП), охарактеризованные методом ЯМР ^{19}F [4–6]. Изучены сополимеры ВДФ/ТФЭ состава 94/6 и 71/29. Сополимеры ВДФ/ГФП имели долю последнего сомономера 7 и 14 mol.%. С учетом неполярности групп ТФЭ и ГФП в обоих сополимерах менялось среднее расстояние по цепи между сильно полярными звеньями ВДФ. Исследованы изотропные пленки сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6 и экструдированные пленки сополимеров ВДФ/ГФП.

Морфологию в рассматриваемых сополимерах изучали методом малоуглового рентгеновского рассеяния на дифрактометре конструкции СКБ института кристаллографии РАН. Использовали щелевую коллимацию, которая пересчитывалась на точечную. Данные представлялись в координатах $I-s$, где I — интенсивность, а $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ — вектор рассеяния. Величину большого

периода L искали в виде отношения $L = 2\pi/s_{\max}$, где s_{\max} — вектор рассеяния, соответствующий максимуму интенсивности.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны сравнительные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для пленок сополимеров ВДФ/ТФЭ состава 94/6 и 71/29, кристаллизованных в различных условиях. В обоих сополимерах выявлены интерференционные максимумы, по которым оценивали большой период L . Для сополимера с более высоким содержанием ТФЭ он оказывается выше более чем в 2 раза. Известно, что термическая предыстория может существенно менять величину большого периода как вообще в кристаллизующихся полимерах [7], так

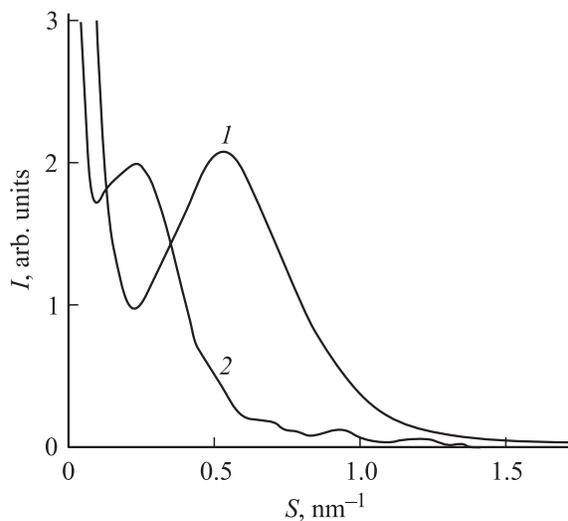


Рис. 1. Сравнение малоугловой рентгеновской дифракции для изотропных пленок сополимеров ВДФ/ТФЭ состава 94/6 (1) и 71/29 (2), полученных соответственно кристаллизацией из растворов в диметилфамиде и ацетоне.

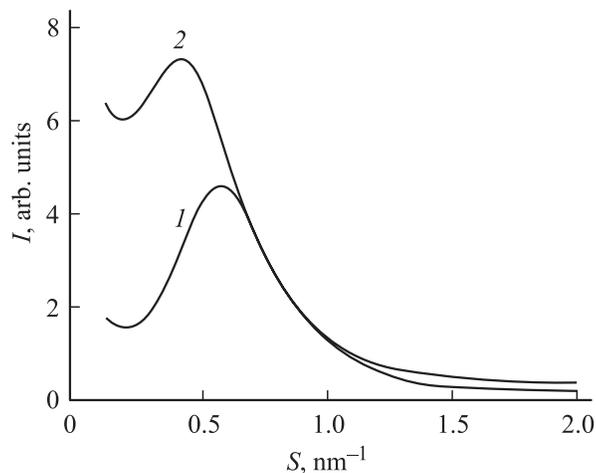


Рис. 2. Сравнение малоугловой рентгеновской дифракции для экструдированных пленок сополимеров ВДФ/ГФП состава 93/7 (1) и 86/14 (2).

и в рассматриваемом классе цепных молекул [8,9]. Для большого периода в последних критичен отжиг в параэлектрической фазе, который может приводить к более чем двукратному его повышению [9]. Еще существеннее (более чем на порядок) большой период может повышаться за счет кристаллизации при повышенных давлениях [8]. В этой связи было исследовано большое число образцов (больше 10) сополимеров ВДФ/ТФЭ состава 94/6, которые различались условиями кристаллизации. Тем не менее оказалось, что величина большого периода L в них оказывается практически одинаковой с учетом погрешности измерений, а на рис. 1 (кривая 1) приведены данные для одного из многочисленных образцов. Следует подчеркнуть, что природа отмеченного явления отлична от той, что наблюдается, например в работах [8,9], где рост L вызван повышением степени кристалличности. Действительно, сравниваемые на рис. 1 образцы имеют примерно одинаковые степени кристалличности, но сильно различающиеся большие периоды. Таким образом, представляется удивительным, что несмотря на различную термическую предысторию все рассматриваемые образцы сополимеров ВДФ/ТФЭ состава 94/6 характеризуются сходным значением L .

Если главная причина роста L при увеличении доли ТФЭ в рассматриваемом сополимере — ослабление внутрицепных дипольных взаимодействий, то отмеченный факт должен наблюдаться и в сополимерах с промежуточным составом компонент. Мы не располагали такими сополимерами, но можно сослаться на данные работы по сходному сополимеру (ВДФ/ТФЭ состава 80/20), где также анализировались результаты малоуглового рентгеновского рассеяния [8]. Для образца со схожей степенью кристалличности ($\phi = 0.6$) значение большого периода составляет 20 нм, что укладывается в рассматриваемую схему рассуждений. Действительно, для сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6 и 71/29 L

составляет соответственно 12 и 30 нм. Справедливость излагаемой гипотезы независимо можно проверить и на другом гомологическом ряду — сополимерах ВДФ/ГФП разного состава. На рис. 2 показаны кривые малоуглового рентгеновского рассеяния от пленок сополимеров ВДФ/ГФП. Видно, что увеличение доли ГФП в отмеченном сополимере приводит к смещению дифракционного максимума к меньшим углам. Таким образом, как и в случае сополимера ВДФ/ТФЭ, (рис. 1) увеличение доли неполярного сомономера в цепи ПВДФ приводит к росту величины большого периода. Наконец, можно сослаться на данные рис. 3, где сопоставлены дифракционные кривые для пленок двух различных сополимеров ВДФ. Они характеризуются разной природой неполярного сомономера (ТФЭ и ГФП) при примерно равной молярной доле (соответственно 6 и 7 mol.%). Видно, что угловое положение дифракционного максимума (и как следствие L) для обоих сополимеров оказывается близким. Это лишний раз подтверждает гипотезу о том, что внутрицепные диполь-дипольные взаимодействия играют важную роль в процессах структурообразования при кристаллизации сегнетоэлектрических полимеров.

Еще одна характеристика формирующейся при кристаллизации морфологии — это расстояние l_a между соседними ламелярными кристаллами (уложенными в стопы) в направлении нормали к их торцевой поверхности. В качестве первого приближения величину l_a рассчитывали по формуле $l_a = L - l_{001}$, где l_{001} — продольный размер кристалла в направлении оси макромолекулы. При кристаллизации пленки в β -фазе упомянутый размер определяли по уширению рефлекса 001, а при кристаллизации в α -фазе — по уширению рефлекса 002 [10]. Оценки показывают, что снижение внутрицепных дипольных взаимодействий всегда приводит к росту величины l_a .

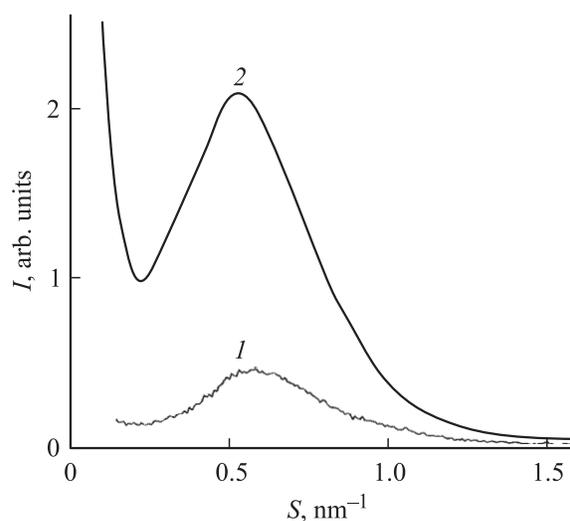


Рис. 3. Сравнение кривых малоугловой рентгеновской дифракции в пленках сополимеров ВДФ/ГФП состава 93/7 (1) и ВДФ/ТФЭ состава 94/6 (2).

Список литературы

- [1] The Application of Ferroelectric Polymers / Eds T.T. Wang, J.M. Herbert, A.M. Glass. Blackie, Glasgow–London (1987).
- [2] Ferroelectric Polymers—Chemistry, Physics and Applications / Eds H.S. Nalva. Marcel Dekker Inc, N.Y. (1995).
- [3] В.В. Кочервинский. Успехи химии **63**, 383 (1994).
- [4] В.В. Кочервинский, В.А. Глухов, В.Г. Соколов, В.Ф. Ромадин, Е.М. Мурашева, Ю.К. Овчинников, Н.А. Трофимов, Б.В. Локшин. Высокомолек. соед. А **30**, 1969 (1988).
- [5] В.В. Кочервинский, Е.М. Мурашева. Высокомолек. соед. А **33**, 2096 (1991).
- [6] В.В. Кочервинский. Высокомолек. соед. А **40**, 1636 (1998).
- [7] A. Marigo, C. Mariga, R. Zannetti, G. Ajroldi, A. Staccione. *Macromolecules* **30**, 7862 (1997).
- [8] S. Tasaka, S. Miyata. *J. Appl. Phys.* **57**, 906 (1985).
- [9] J.F. Legrand. *Ferroelectrics* **91**, 303 (1989).
- [10] В.В. Кочервинский, С.Н. Сульянов. ФТТ **48**, 6, 1016 (2006).