

# Исследование подвижности в пленках сегнетоэлектрического поливинилиденфторида различной структуры

© В.В. Кочервинский<sup>1</sup>, И.А. Малышкина<sup>2</sup>, Д.В. Воробьев<sup>1</sup>, Н.П. Бессонова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: kochval@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 5 февраля 2010 г.)

Методом широкополосной диэлектрической спектроскопии изучена молекулярная подвижность в двух изотропных образцах поливинилиденфторида, кристаллизованных в  $\alpha$ -фазе из расплава, различающихся кристалличностью и совершенством решетки. Получено, что параметры локальной подвижности нечувствительны к особенностям структуры. Средние времена релаксации микроброуновского движения в неупорядоченной фазе оказались одинаковыми в рассматриваемых образцах, что может быть следствием локализации указанной подвижности в межфазном слое на границе кристалл–аморфная фаза. Для описания движения в кристалле ( $\alpha_c$ -переход) использовали солитонный механизм релаксации. Обнаружено ожидаемое повышение среднего времени релаксации при росте продольного размера кристалла, но строгой количественной корреляции при этом не отмечается. По данным метода малоуглового рентгеновского рассеяния причина заключается в различной микроструктуре межламелярных аморфных областей. Показано, что в образцах с повышенной степенью кристалличности отмечена более высокая разность электронных плотностей между кристаллом и аморфной фазой при одновременном увеличении аморфного промежутка. Предполагается, что увеличение концентрации химических дефектов в межламелярных слоях при одновременном увеличении их длин создает повышенную вероятность затухания солитонной волны (конформационного дефекта) при ее прохождении между соседними ламелярными кристаллами.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 07-03-01034.

## 1. Введение

Поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры изучаются многими исследователями ввиду обнаружения в них сегнетоэлектричества, а также сильного пьезо- и пироэффекта [1,2]. ПВДФ может кристаллизоваться по крайней мере в четырех полиморфных модификациях ( $\alpha$ ,  $\alpha_p$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ), которые различаются как типом решетки, так и конформацией цепи [3]. Исследование релаксационных процессов в исследуемом полимере необходимо вследствие их влияния на конечные сегнето-, пьезо- и пироэлектрические характеристики [1,2,4]. Механизм некоторых релаксационных процессов в ПВДФ до последнего времени остается дискуссионным. В этой связи требуется углубленная постановка экспериментов, когда образцы, на которых проводится исследование релаксации (например, как в нашем случае методом диэлектрической спектроскопии), были бы изучены такими классическими (для полимеров) структурными методами, как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), ИК-спектроскопия, рентгеновская дифракция при больших и малых углах.

ПВДФ относится к классу кристаллизующихся полимеров, где есть, как минимум, две фазы — упорядоченная и аморфная, и поэтому перечисленные выше методы являются наиболее подходящими для получения информации о структуре. Доля кристаллической фазы в данном полимере обычно составляет 0.5 и ниже.

Известно, что в кристаллизующихся полимерах точка стеклования  $T_g < T_m$  (температура плавления). Поэтому при переходе аморфной фазы из стеклообразного состояния в высокоэластическое (где сильно выражены кооперативные эффекты) наличие кристаллов (с жесткими стенками) в жидкоподобной матрице должно создавать особенности ее подвижности. Такая специфика строения кристаллизующихся полимеров инициировала большую серию работ по исследованию в них особенностей молекулярной подвижности в области  $\alpha_a$ -релаксации, т. е. в области расстеклования аморфной фазы (см., например, работы [5–7]). Основной результат этих исследований заключается в том, что увеличение доли кристаллической фазы в аморфной матрице приводит к увеличению времен релаксации в последней с одновременным уширением спектра времен релаксации. В этой связи задача настоящей работы сводилась к проверке справедливости такого вывода применительно к данному полимеру.

Более высокотемпературная область релаксации ( $\alpha_c$ -переход), которая локализуется в кристаллической фазе, также изучалась рядом исследователей в связи с ее возможным влиянием на процесс плавления. Применительно к сегнетоэлектрическим полимерам на основе ПВДФ такая подвижность может определять и особенности перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик. Ранее было показано, что диэлектрическим методом можно отчетливо выделить  $\alpha_c$ -релаксацию в случае, когда ПВДФ кристаллизуется в неполярной  $\alpha$ -фазе с конформацией

цепи  $TGT\bar{G}$  [8,9]. Сильная анизотропия интенсивности такого процесса в ориентированном ПВДФ позволила автору работы [10] связать наблюдаемую подвижность с перемещением по оси цепи  $c$  кристалла продольной компоненты дипольного момента  $\mu_{||}$  групп  $CF_2$ . Такая гипотеза позднее получила подтверждение как в эксперименте по рентгеновской дифракции [11], так и в расчетах [12,13]. Механизм перемещения  $\mu_{||}$  в присутствии поля по цепи предполагает возникновение в ней конформационного дефекта, движение которого описывается солитонной волной [14–16]. Такая модель строго рассчитана для идеального полимерного кристалла, и поэтому для ее обоснования нужны дополнительные эксперименты на реальных кристаллизующихся полимерах с гетерогенной структурой. Проверка влияния роли этой гетерогенной структуры на характеристики  $\alpha_c$ -перехода является необходимым звеном в уточнении молекулярного механизма рассматриваемой модели. Поэтому в настоящей работе изучены характеристики  $\alpha_c$ -релаксации на образцах ПВДФ с закономерно меняющейся и контролируемой микроструктурой аморфной фазы между соседними кристаллами  $\alpha$ -фазы.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Для экспериментов использовался гомополимер ВДФ эмульсионного способа полимеризации марки Ф2Э (Россия). Пленки для исследований готовили кристаллизацией из расплава под давлением 15 МПа двумя способами. В первом из них (I) расплав при температуре 200°C при указанном давлении выдерживался в течение 5 min, а затем кристаллизовался неизотермически путем закали в воду при комнатной температуре (образец I). Во втором способе (II) пленка готовилась путем изотермической кристаллизации при  $T_{cr} = 423$  К в течение 1.5 h с последующим охлаждением до комнатной температуры под давлением (образец II). Установки для исследования диэлектрических свойств, ДСК и рентгеновской дифракции при больших и малых углах описаны ранее [17–19]. Размер кристаллов оценивался по формуле Шерера

$$l_c = \frac{0.9\lambda}{\cos\theta\sqrt{\beta^2 - \beta_r^2}}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны,  $\beta$  и  $\beta_r$  — ширина дифракционной кривой для образца и эталона соответственно. Большой период  $L$  оценивали по угловому положению максимума интенсивности для дифракции при малых углах.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены дифрактограммы для образца I, угловые положения рефлексов на которых указывают, что он, как и образец II, кристаллизуется в  $\alpha$ -полиморфной модификации [5,6]. Однако в образце I

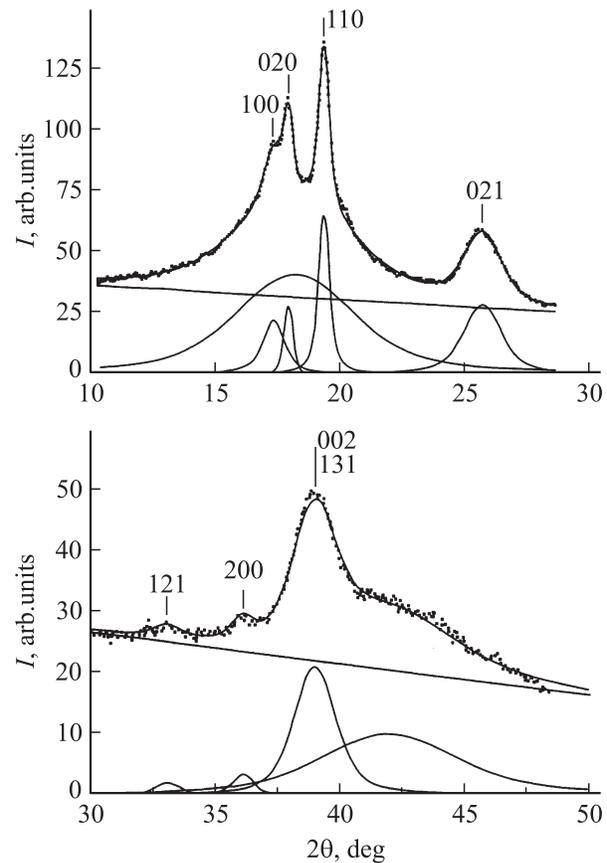


Рис. 1. Дифрактограммы изотропной пленки ПВДФ, полученной неизотермической кристаллизацией из расплава путем закали в воду при комнатной температуре (образец I).

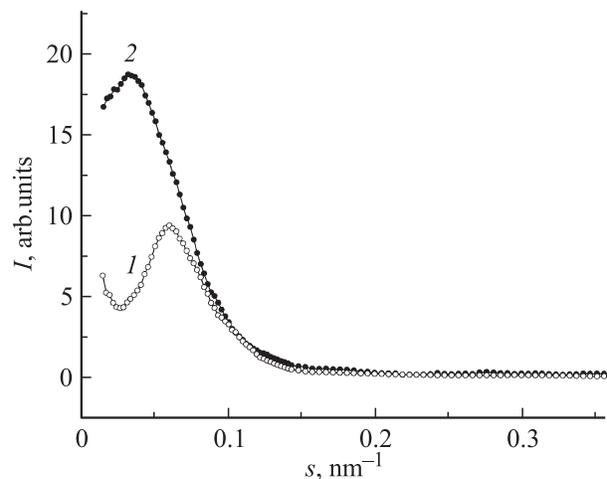


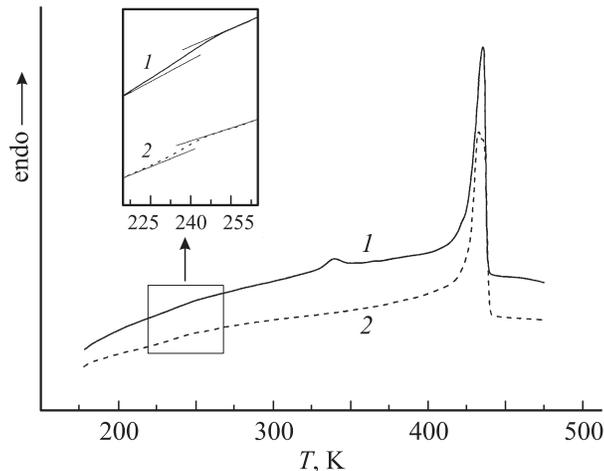
Рис. 2. Малоугловые дифрактометрические кривые в изотропных образцах I (1) и II (2) ПВДФ.

$\alpha$ -фаза получается менее совершенной, о чем свидетельствует отсутствие в явном виде ряда характерных для нее рефлексов [17]. Кроме того, размер кристаллов в этом образце заметно ниже (табл. 1). Дифракционные кривые при малых углах показаны на рис. 2. Видно,

**Таблица 1.** Структурные характеристики образцов I и II ПВДФ, полученных различными способами кристаллизации

| Образец | $l_{100}$ , nm | $l_{020}$ , nm | $l_{110}$ , nm | $l_{021}$ , nm | $L$ , nm | $l_{002}$ , nm | $l_a$ , nm | $\phi_{X\text{-ray}}$ | $\phi_{\text{dsc}}$ | $I_{100}/I_{110}$ | $2\theta_m^{\text{am}}$ , deg |
|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------|----------------|------------|-----------------------|---------------------|-------------------|-------------------------------|
| I       | 8.1            | 17.3           | 14.7           | 4.3            | 10.7     | 4.1            | 6.6        | 0.36                  | 0.43                | 0.62              | 18.77                         |
| II      | 11.7           | 19.1           | 13.6           | 7.7            | 19.7     | 6.1            | 13.6       | 0.49                  | 0.53                | 0.33              | 18.52                         |

Примечание.  $l_{100}$ ,  $l_{020}$ ,  $l_{110}$ ,  $l_{021}$ ,  $l_{002}$  — размеры кристаллов по нормали к соответствующим плоскостям;  $l_a$  — размер аморфной прослойки между соседними кристаллами в направлении их осей  $c$ ;  $\phi_{X\text{-ray}}$ ,  $\phi_{\text{dsc}}$  — степени кристалличности, полученные из рентгеновского метода и метода ДСК;  $I_{100}/I_{110}$  — отношение интегральных интенсивностей соответствующих рефлексов;  $2\theta_m^{\text{am}}$  — угловое положение аморфного гало.

**Рис. 3.** Кривые ДСК для образца I ПВДФ для первого (1) и второго (2) циклов нагрева.

что при изотермической кристаллизации (образец II) максимум рассеяния выше по интенсивности и смещен к более низкому углу. Последнее означает, что величина большого периода  $L$  в нем должна быть выше (табл. 1). Кривые ДСК в двух циклах нагрева для одного из образцов показаны на рис. 3. Для температур выше комнатной есть два эндотермических процесса, где высокотемпературный пик относится к основному процессу плавления. Более низкотемпературный пик с малой энтальпией связывается, согласно данным работы [20], с движениями в разупорядоченных кристаллах (condiscrystal). Согласно более поздним данным, упомянутый пик следует связывать с плавлением кристаллов, образованных при вторичной кристаллизации [21]. Наши данные согласуются с последним выводом. Действительно, величина ступеньки тепловыделения в области стеклования (вставка на рис. 3) для второго цикла нагрева оказывается всегда выше, что указывает на увеличение доли неупорядоченной фазы в образце, где отсутствует низкотемпературный эндотермический процесс. Можно подчеркнуть, что отсутствие последнего во втором цикле (который следовал сразу за первым) указывает на низкую скорость образования вторичных кристаллов. В табл. 1 приведены структурные характеристики рассматриваемых пленок. Степень кристалличности рассчитывалась как рентгеновским методом

$\phi_{X\text{-ray}}$ , так и методом ДСК  $\phi_{\text{dsc}}$ . В последнем случае исходили из величины теплоты плавления кристаллов  $\alpha$ -фазы ПВДФ, равной 104.5 J/g, используемой обычно в литературе. Размер кристаллитов вдоль разных направлений решетки оказывается заметно ниже в образце I. Особенно это касается межмолекулярного рефлекса 100 и внутримолекулярных рефлексов 021 и 002. Более того, увеличение отношения интегральных интенсивностей рефлексов 100 и 110 указывает на то, что здесь частично могут присутствовать и кристаллы параэлектрической фазы [22].

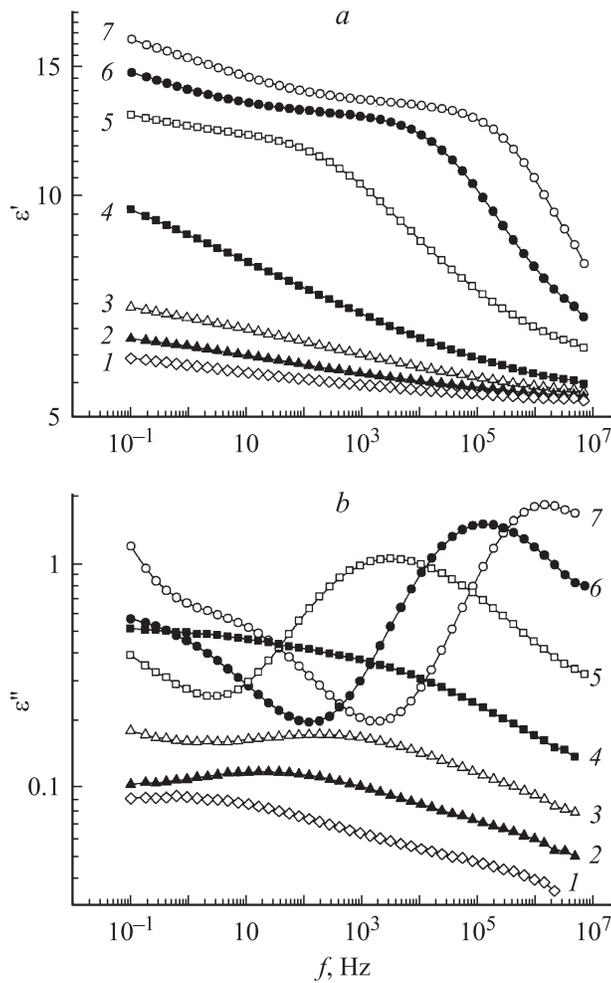
Кривые ДСК (рис. 3) в низкотемпературной области характеризуются ступенькой в изменении теплового потока, что обычно наблюдается при переходе аморфной фазы в стеклообразное состояние. Следует, однако, отметить две особенности этих кривых. Величина декремента мала, хотя, как следует из табл. 1, доля аморфной фазы составляет 0.6. Другая особенность заключается в том, что процесс стеклования оказывается сильно растянутым по температуре. Все это указывает на то, что аморфная фаза может находиться в некотором структурированном (жестком) состоянии.

С позиций отмеченных структурных особенностей и рассмотрим данные по диэлектрической релаксации в указанных объектах. На рис. 4 показаны температурно-

**Таблица 2.** Значения энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$ , условной температуры стеклования (размораживания)  $T'$ , „хрупкости“ (fragility)  $m$ , энергии активации  $E_a$  для релаксационных процессов в образцах ПВДФ I и II ( $T_0$ ,  $B$  и  $f_0$  — параметры уравнения Фогеля–Фульчера)

| Параметр               | Образец I |            |            | Образец II |            |            |
|------------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                        | $\beta$   | $\alpha_a$ | $\alpha_c$ | $\beta$    | $\alpha_a$ | $\alpha_c$ |
| $T_0$ , K              | —         | 199        | —          | —          | 200        | —          |
| $B$                    | —         | 800        | —          | —          | 800        | —          |
| $\lg f_0$              | —         | 9.9        | —          | —          | 9.9        | —          |
| $\Delta H$ , kJ/mol    | 53        | 53*        | 80         | 53         | 53*        | 84         |
| $\Delta S$ , J/mol · K | 99        | —          | 54         | 99         | —          | 51         |
| $T'$ , K               | 195       | 233        | 282        | 195        | 234        | 298        |
| $m$                    | —         | 70         | —          | —          | 70         | —          |
| $E_a$ , kJ/mol         | 55        | —          | 82         | 55         | —          | 86         |

\* Значения получены для температур, при которых происходит слияние  $\alpha_a$ - и  $\beta$ -процессов.



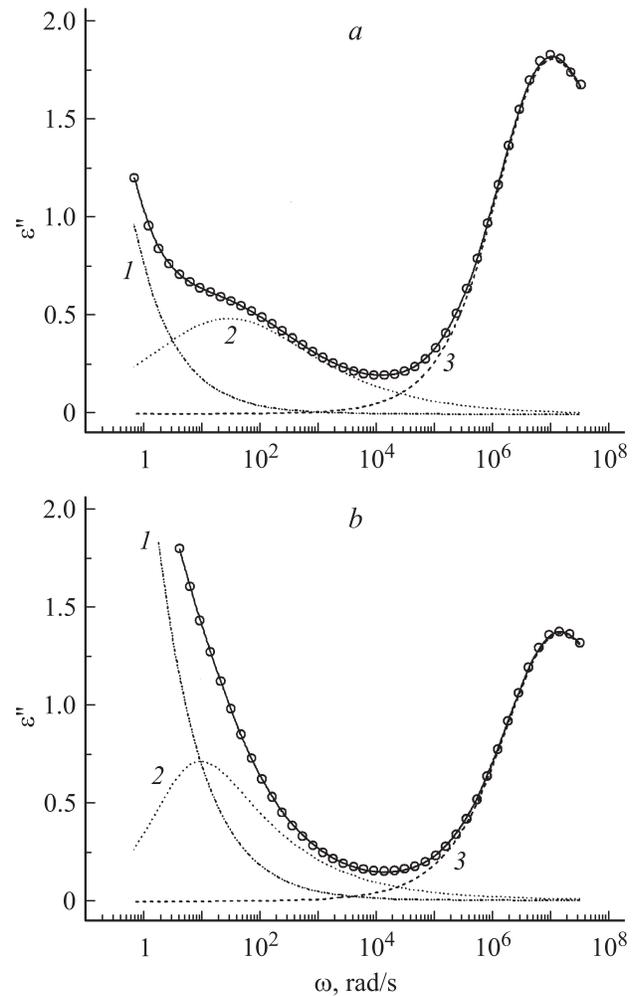
**Рис. 4.** Частотные зависимости действительной  $\epsilon'$  (a) и мнимой  $\epsilon''$  (b) частей комплексной диэлектрической проницаемости образца I при температурах 173 (1), 193 (2), 213 (3), 233 (4), 253 (5), 273 (6) и 293 К (7).

частотные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для одного из образцов. В данном температурно-частотном интервале наблюдаются три процесса релаксации, которые в порядке повышения температуры (понижения частоты) обозначены как  $\beta$ ,  $\alpha_a$  и  $\alpha_c$ . Анализ показывает, что представленные данные можно описать эмпирической функцией Гаврильяка–Негами

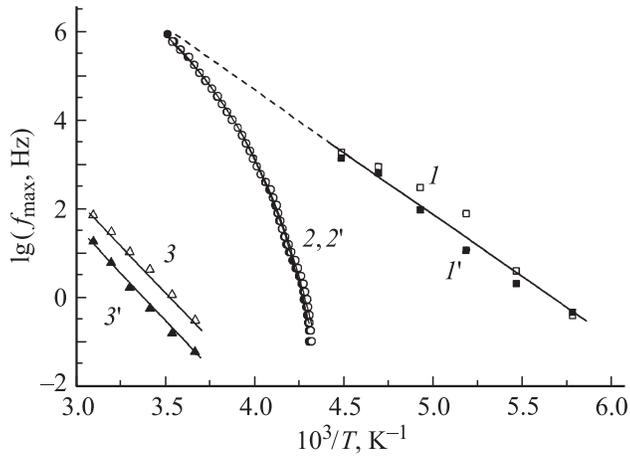
$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \sum_k \frac{\Delta\epsilon_k}{[1 + (i\omega\tau_k)^{1-a_k}]} - iA\omega^{-s}. \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое справа описывает суммарный отклик  $k$  релаксационных процессов, относящихся к движению связанных зарядов (диполей), а второе — свободных (квазисвободных) зарядов;  $\Delta\epsilon_k = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$  — сила  $k$ -й релаксации ( $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  — статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемость);  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота электрического поля;  $a_k$  и  $b_k$  ( $0 \leq a_k, b_k \leq 1$ ) — параметры, описывающие асимметрию и

ширину распределения времен релаксации  $\tau_k$ ;  $A$  — константа;  $s \leq 1$  — экспоненциальный фактор. Поскольку процессы релаксации являются перекрывающимися, они в предположении справедливости (2) разделялись. Пример такого разделения для  $T = 293$  К приведен на рис. 5. Как показано далее, выше  $T = 258$  К следует говорить о совместном  $\alpha_a\beta$ -процессе [23], поэтому для данной температуры было принято, что  $k = 2$ . После такого разделения все процессы были охарактеризованы прежде всего временами релаксации (частотами максимума потерь), температурные зависимости которых приведены на рис. 6. Из него следует, что самый низкотемпературный процесс релаксации (кривые 1, 1'), связываемый с локальной подвижностью и подчиняющийся закону Аррениуса, оказывается нечувствительным к отмеченным структурным различиям в пленках I и II. Более подробно активационные параметры наблюдаемых процессов релаксации представлены в табл. 2. При более высоких температурах наблюдается  $\alpha_a$ -релаксационный



**Рис. 5.** Пример разделения перекрывающихся экспериментальных кривых  $\epsilon''(\omega)$  на вклад от свободных зарядов (1) и от релаксационных  $\alpha_c$ - (2) и  $\alpha_a$ -процессов (3) в соответствии с формулой (2) в образцах I (a) и II (b) ПВДФ.  $T = 293$  К.



**Рис. 6.** Корреляционные диаграммы для релаксационных процессов в пленках ПВДФ. 1–3 — образец I, 1'–3' — образец II. 1, 1' —  $\beta$ -процесс, 2, 2' —  $\alpha_a$ -процесс, 3, 3' —  $\alpha_c$ -процесс.

процесс (кривые 2, 2'), который обычно связывают с микроброуновским движением сегментов в аморфной фазе, возникающим при ее расстекловывании. Температурная зависимость частоты максимума тангенса угла диэлектрических потерь ( $f_{\max} = 1/(2\pi\tau)$ ) для такого типа релаксации описывается соотношением Фогеля–Фулчера

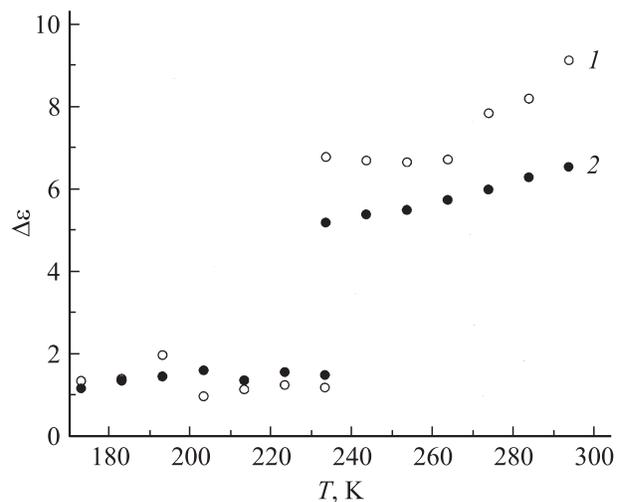
$$f_{\max} = f_0 \exp(-B/(T - T_0)), \quad (3)$$

где  $f_0$ ,  $B$  — подгоночные параметры, а  $T_0$  — характеристическая температура. В исследованном температурном диапазоне времена релаксации оказываются идентичными для обоих образцов, которые, как отмечалось, заметно различаются долей неупорядоченной фазы. Это удивительно, так как повышение кристалличности обычно сказывается на временах релаксации отмечаемого процесса [5,6]. Из рис. 6 можно видеть, что при температуре  $\sim 258$  К средние частоты релаксации  $\alpha_a$ - и  $\beta$ -процессов становятся одинаковыми, а выше этой температуры процессы невозможно разделить аналитически. Так как интенсивность  $\alpha_a$ -перехода значительно выше, чем  $\beta$ -, то характеристики такого единого процесса будут определяться в первую очередь параметрами первого. Еще раз подчеркнем, что температурные зависимости средних частот переориентации (времен релаксации) для этого перехода в образцах I и II не различаются. Такой факт отсутствия влияния кристалличности на времена релаксации  $\alpha_a$ -процесса отмечен также и другими авторами как в ПВДФ [8], так и в его совместимых смесях с ПММА [24,25]. В последних работах было высказано мнение, что  $\alpha_a$ -переход связан с подвижностью не в изотропной аморфной фазе, а в переходном слое на границе кристалл–аморфная фаза. Такой слой характеризует присутствие анизотропной аморфной фазы, имеющей промежуточную форму упорядоченности. О наличии подвижности в такой фазе для сополимера ВДФ с трифторэтиленом можно судить, например, по данным ЯМР [26]. Если считать, что

время релаксации  $\alpha_a$ -перехода определяется размером кооперативно-перестраиваемой области, то в терминах выдвинутой гипотезы оно будет зависеть от величины переходного слоя между кристаллом и аморфной фазой. Согласно данным рентгеновской дифракции при малых углах, для гибкоцепных полимеров его размер лежит в пределах 2–3 нм и слабо зависит от термической предыстории [27]. Термодинамический подход к оценке характеристик  $\alpha_a$ -процесса подтверждает обсуждаемый механизм этого перехода. Как следует из рис. 7, рост температуры в области  $\alpha_a$ -процесса (так же как и в работах [8,9,28]) сопровождается увеличением диэлектрического поглощения  $\Delta\varepsilon$ . Это равносильно повышению при этом  $\varepsilon_0$ , так как  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ , а  $\varepsilon_\infty$  можно считать не зависящей от температуры. Известно, что энтропия диэлектрика  $S_0$  при помещении его в поле с напряженностью  $E$  изменяется до значения  $S$  согласно соотношению [29]

$$S = S_0 + \frac{E^2}{8\pi} \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T}. \quad (4)$$

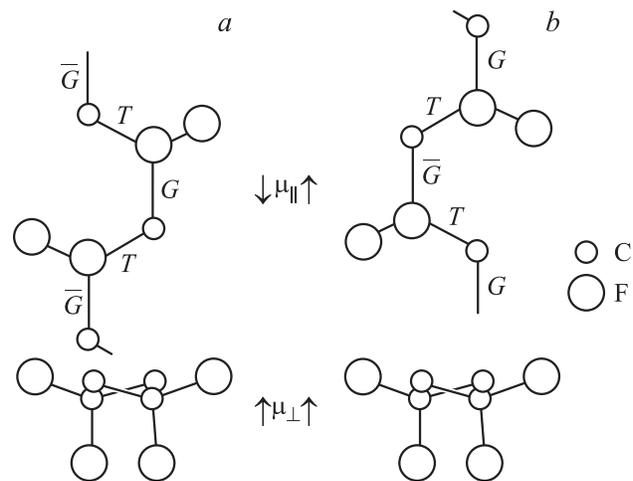
Для рассматриваемого случая  $\alpha_a$ -релаксации второе слагаемое оказывается положительным, и поэтому приложение поля приводит к росту энтропии. Повышение меры беспорядка в поле может наблюдаться в тех системах, которые в его отсутствие характеризуются определенным дальним порядком [29]. Он может реализоваться в структуре обсуждаемого межфазного слоя. Действительно, переход от кристалла (с трехмерным порядком) к изотропной аморфной фазе (с отсутствием дальнего порядка) может проходить через формирование областей с промежуточной формой упорядоченности [30], например по типу обычного жидкокристаллического нематика. Если принимать такую картину строения аморфной фазы в рассматриваемом полимере, то



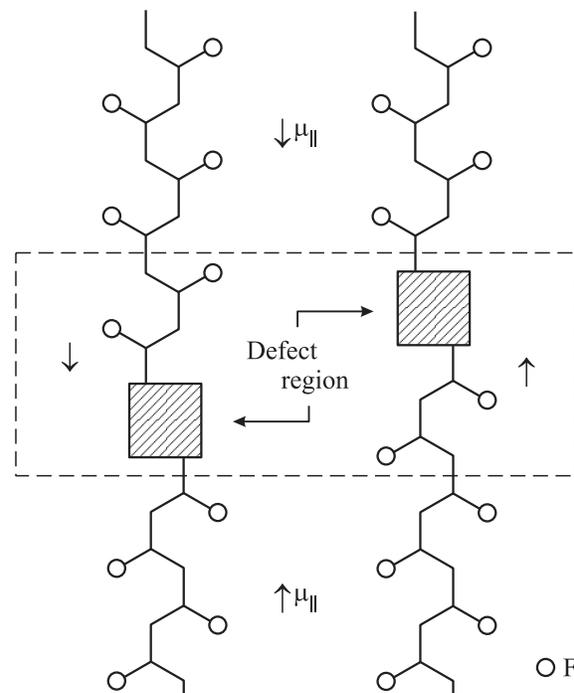
**Рис. 7.** Температурные зависимости интенсивности диэлектрического поглощения  $\Delta\varepsilon$  в области  $\beta$ - и  $\alpha_a$ -релаксационных процессов в образцах I (1) и II (2).

становится объяснимым характер изменения его тепловых характеристик в области стеклования. Как отмечалось, малая величина ступеньки поглощения тепла и ее растянутость по температурной шкале (рис. 3) косвенно указывают на „структурированность“ аморфной фазы. Это может проявляться именно в локализации такой фазы преимущественно по границам с кристаллами. Таким образом, рассматриваемая гипотеза о механизме  $\alpha_a$ -перехода представляется обоснованной, так как ни степень кристалличности, ни фазовый состав ПВДФ в работе [8], равно как та же степень кристалличности и средний размер кристаллитов в нашем случае (табл. 1), не сказываются на времени релаксации рассматриваемого перехода. Из табл. 2 также можно видеть, что характерный параметр  $T_0$  в (3) оказывается близким к значению условной температуры размораживания  $T'$  локального  $\beta$ -процесса. Этот факт указывает на то, что локальная подвижность инициирует появление микроброуновского движения сегментов в аморфной фазе ( $\alpha_a$ -процесс).

Из рис. 5 и 6 следует, что времена релаксации более высокотемпературного  $\alpha_c$ -процесса оказываются чувствительными к степени кристалличности. Ее повышение приводит к увеличению средних времен релаксации. Из табл. 2 видно, что активационные параметры данного перехода различаются слабо, но температура его размораживания в образце I оказывается на 16 К ниже, чем в образце II. Видно, что в образце II время релаксации  $\alpha_c$ -перехода во всем диапазоне температур оказывается в 4 раза выше такового для образца I. К настоящему времени большинство авторов при анализе подвижности в кристаллической фазе полимеров принимают механизм диэлектрической  $\alpha_c$ -релаксации, предложенный авторами работ [10–13]. Для  $\alpha$ -кристаллов ПВДФ, где цепи имеют конформацию  $TGT\bar{G}$ , суть этого механизма иллюстрируется на рис. 8 и 9. На рис. 8 показаны проекции двух цепей ПВДФ в этой конформации. При указанной конформации дипольный момент  $\mu$  фрагмента цепи характеризуется продольной  $\mu_{\parallel}$  и перпендикулярной  $\mu_{\perp}$  составляющими. Первая из них направлена вдоль оси  $c$  решетки, а вторая — вдоль оси  $a$  решетки. Как следует из рисунка, переход атомов фтора из верхнего положения в нижнее (up  $\rightarrow$  down) сопровождается изменением компоненты дипольного момента  $\mu_{\parallel}$  на противоположное при неизменности  $\mu_{\perp}$ . Такого рода переходы могут иметь место при локальных обратимых перегруппировках типа  $TGT\bar{G} \rightarrow T\bar{G}TG$  за счет теплового движения внутри цепи. При наличии электрического поля (т.е. в диэлектрическом эксперименте) для кристаллов с некоторыми выбранными направлениями такие переходы оказываются энергетически выгодными, так как при этом происходит снижение энергии дипольного момента. Распространение такой молекулярной перегруппировки (конформационного дефекта) по кристаллу (рис. 9) обычно приписывают движению вдоль оси  $c$  конформационного дефекта [13]. При конечной скорости перемещения такого дефекта

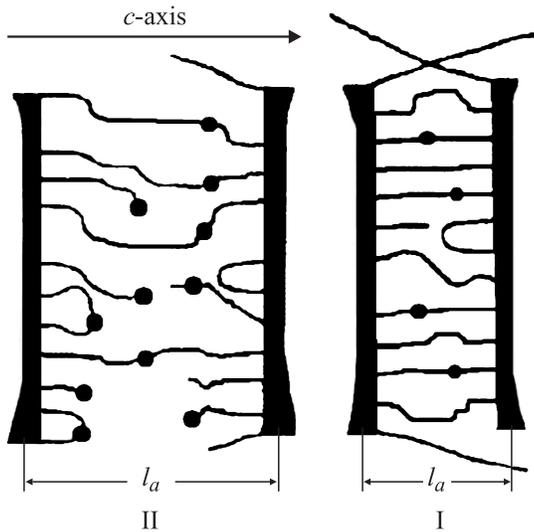


**Рис. 8.** Схема поведения компонент дипольного момента для цепи ПВДФ в конформации  $TGT\bar{G}$  при изменении положения связей групп  $CF_2$  up (a)  $\rightarrow$  down (b).



**Рис. 9.** Схематическое представление механизма  $\alpha_c$ -релаксации в кристаллах  $\alpha$ -модификации ПВДФ с позиций распространения конформационного дефекта вдоль оси  $c$  решетки [12].

вдоль оси  $c$  кристалла можно ожидать, что время релаксации  $\alpha_c$ -перехода будет зависеть от его продольной толщины  $l_{002}$ . Это и проверялось в нашем эксперименте. Значения  $l_{002}$  для обоих образцов представлены в табл. 1. Из нее видно, что в изотермически закристаллизованной пленке (II) продольный размер кристалла оказывается в 1.5 раза выше, чем в закаленной пленке (I). Если принять равенство скоростей движения конформацион-



**Рис. 10.** Схематическое изображение изменения длины и микроструктуры межламельных промежутков аморфной фазы в образцах I и II ПВДФ. Темными кружками обозначены химические дефекты (концевые группы, разветвления цепи, химические дефекты присоединения „голова к голове“ и „хвост к хвосту“ и др.).

ного дефекта в кристаллах обеих пленок, то время релаксации  $\alpha_c$ -перехода в пленке II должно быть выше, чем в пленке I, тоже в 1.5 раза. Данные корреляционной диаграммы показывают, что в реальности разница оказывается значительно выше. Это означает, что продольный размер кристалла в данном механизме релаксации не является единственным фактором, определяющим его характеристики. Представляется, что важная роль должна принадлежать при этом морфологии. Если исходить из солитонного механизма движения конформационного дефекта по кристаллу, то для реального кристаллизующегося полимера микроструктура межламельных промежутков стопы ламелей, вдоль оси которых движется отмеченный дефект, будет играть особую роль [15].

Информацию о микроструктуре таких промежутков можно получить из рассеяния рентгеновских лучей при малых углах, где одномерная дифракция реализуется именно в указанном направлении. На рис. 2 показаны кривые рентгеновской дифракции для обоих образцов. Известно, что интегральная интенсивность малоуглового максимума

$$Q = \phi(1 - \phi)(\rho_c - \rho_a)^2, \quad (5)$$

где  $\phi$  — объемная доля кристаллической фазы, а  $\rho_c$  и  $\rho_a$  — электронные плотности последовательных слоев кристалла и межламельной аморфной фазы соответственно. Согласно (5), одна из причин роста интенсивности должна быть связана с повышением степени кристалличности. С учетом данных табл. 1 увеличение  $\phi$  при переходе от образца I к образцу II должно давать повышение интегральной интенсивности на 10%. Это явно

меньше, чем отмечаемое в нашем эксперименте (рис. 2). Таким образом, основной вклад в наблюдаемое повышение интенсивности должен быть связан с изменением разности электронных плотностей  $\rho_c$  и  $\rho_a$  совершенства кристалла. При изотермической кристаллизации это может осуществляться за счет вытеснения химических дефектов из кристалла в аморфную фазу, за счет чего  $\rho_c$  будет увеличиваться. Одновременно повышение концентрации отмеченных дефектов в межламельном аморфном слое будет снижать плотность его упаковки. Определенное указание на это в наших образцах получено по угловому положению первого аморфного гало (рис. 1 и табл. 1). Из рис. 2 следует, что для образца II одновременно с увеличением интенсивности малоуглового максимума происходит его смещение к более низким углам. Как следует из табл. 1, это соответствует повышению большого периода  $L$  (образец II). С учетом того, что  $L = l_{002} + l_a$ , где  $l_{002}$  — продольный размер кристалла, а  $l_a$  — длина аморфной прослойки вдоль оси стопы ламелярных кристаллов, были получены значения  $l_a$ , которые оказались ниже в закаленном образце (I), чем в изотермически кристаллизованном (образец II). Таким образом, изотермическая кристаллизация ПВДФ сопровождается увеличением размера межламельной аморфной фазы с одновременным уменьшением плотности ее упаковки. Схематически это показано на рис. 10. Качественно такая же ситуация отмечена и при отжиге кристаллизующихся полимеров [31]. С позиции солитонного механизма движения конформационного дефекта вдоль оси  $c$  решетки это приведет к снижению вероятности прохождения солитонной волны через создаваемый этим слоем потенциальный барьер [15,16]. Отмеченные обстоятельства будут приводить к тому, что аморфные промежутки между соседними ламелярными кристаллами в случае образца II будут эффективно гасить движение конформационных дефектов, выходящих на границы кристаллов. Таким образом, в этой ситуации будет требоваться дополнительное время для зарождения нового конформационного дефекта. Согласно данным работ [10–12], именно эта стадия процесса может определять макроскопическое время релаксации в  $\alpha_c$ -переходе, что и подтверждается в нашем эксперименте.

## 4. Заключение

Методом диэлектрической релаксации исследована молекулярная подвижность в образцах ПВДФ, различающихся термической предысторией. Повышение степени кристалличности несущественно сказывается на параметрах микроброуновского движения в аморфной фазе, которое частично локализовано на межфазных границах кристалла с аморфной фазой. Термодинамический анализ показывает, что макромолекулы на таких границах находятся в мезоморфном состоянии. Для подвижности в кристаллах  $\alpha$ -фазы не обнаружено количественного соответствия между их продольным размером и вре-

менем релаксации. Сделан вывод, что микроструктура межламельных прослоек (их размер и плотность упаковки цепей в них) может существенно сказываться на временах релаксации отмеченного процесса.

## Список литературы

- [1] The application of ferroelectric polymers / Eds T.T. Wang, J.M. Herbert, G.A.M. Blackie. Glasgow, London (1987). 387 p.
- [2] Ferroelectric polymers — chemistry, physics and applications / Ed. H.S. Nalva. Marcel Dekker Inc., N.Y. (1995). 912 p.
- [3] В.В. Кочервинский. Успехи химии **65**, 936 (1996).
- [4] В.В. Кочервинский. Успехи химии **68**, 904 (1999).
- [5] C. Alvarez, I. Sics, A. Nogales, Z. Denchev, S.S. Funari, T.A. Ezguerra. *Polymer* **45**, 3953 (2004).
- [6] K. Fukao, Y. Miyamoto. *Polymer* **34**, 238 (1993).
- [7] Y. Termonia. *Macromolecules* **28**, 7667 (1995).
- [8] S. Yano. *J. Polym. Sci. A-2* **8**, 1057 (1970).
- [9] K. Nakagawa, Y. Ishida. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **11**, 2153 (1973).
- [10] Y. Miyamoto, H. Miyaji, K. Asai. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **18**, 597 (1980).
- [11] Y. Takahasi, K. Miyaji. *Macromolecules* **16**, 1789 (1983).
- [12] J.D. Carbeck, G.C. Rutledge. *Macromolecules* **29**, 5190 (1996).
- [13] S.W. Mowry, G.C. Rutledge. *Macromolecules* **35**, 4539 (2002).
- [14] J.L. Skinner, H.P. Park. *Macromolecules* **17**, 1735 (1984).
- [15] В.В. Кочервинский. *Высокомолекуляр. соединения С* **48**, 1263 (2006).
- [16] E.A. Zubova, N.K. Balabaev, L.I. Manevitch. *Polymer* **48**, 1802 (2007).
- [17] В.В. Кочервинский, С.Н. Сулянов. *ФТТ* **48**, 1016 (2006).
- [18] В.В. Кочервинский, В.В. Волков, К.А. Дембо. *ФТТ* **48**, 1019 (2006).
- [19] V.V. Kochervinskii, I.A. Malyshkina, G.V. Markin, N.D. Gavrilova. *J. Appl. Polymer Sci.* **105**, 1101 (2007).
- [20] K. Loufakis, B. Wunderlich. *Macromolecules* **20**, 2474 (1987).
- [21] M. Neidhoffer, F. Beaume, L. Ibos, A. Bernes, C. Lacabanne. *Polymer* **45**, 1679 (2004).
- [22] V.V. Kochervinsky, N.V. Kozlova, A.Yu. Khnykov, M.A. Shcherbina, S.N. Sulyanov. *J. Appl. Polym. Sci.* **V. 116**, 695 (2010).
- [23] D. Gomez, A. Alegria, A. Arbe, J. Colmenero. *Macromolecules* **34**, 503 (2001).
- [24] B. Hahn, J.H. Wendorff, D.Y. Yoon. *Macromolecules* **18**, 718 (1985).
- [25] B. Hahn, O. Herrmann-Schonher, J.H. Wendorff. *Polymer* **28**, 201 (1987).
- [26] K. Aimi, S. Ando, P. Avalle, K. Harris. *Polymer* **45**, 2281 (2004).
- [27] U. Siemann, W. Ruland. *Colloid Polym. Sci.* **260**, 999 (1982).
- [28] Н.Д. Гаврилова, В.В. Кочервинский, И.А. Малышкина, А.М. Лотонов, Н.И. Кузнецова. *Высокомолекуляр. соединения А* **41**, 1473 (1999).
- [29] Г. Фрелих. *Теория диэлектриков*. ИЛ, М. (1960). 219 с.
- [30] P. Flory, D.J. Yoon, K. Dill. *Macromolecules* **17**, 862 (1984).
- [31] G.S. Yeh, R. Hosemann, Y. Loboda-Cackovic, H. Cackovic. *Polymer* **17**, 309 (1976).