

Исследование процессов диэлектрической релаксации в сополимерах винилиденфторида и гексафторпропилена

© И.А. Малышкина, Г.В. Маркин, В.В. Кочервинский*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

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

E-mail: kochval@org.ru

В сополимерах винилиденфторида (ВДФ) и гексафторпропилена (ГФП) с разным соотношением компонент в области температур $-100-150^\circ$ обнаружены четыре релаксационных процесса и один фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик. Самый низкотемпературный из них связывается с локальной подвижностью, а более высокотемпературный — с микроброуновским движением сегментов аморфной фазы в области стеклования. В области $50-70^\circ\text{C}$ обнаружен размытый релаксационный фазовый переход полярной модификации α -фазы блоков ВДФ в параэлектрическое состояние. В области еще более высоких температур отмечен интенсивный процесс, связываемый с релаксацией пространственного заряда или с проявлением нормальной моды релаксации.

PACS: 77.22.-d, 77.22.Gm, 77.84.Jd, 77.80.Bh

Поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры привлекают внимание исследователей по ряду причин. Сегнетоэлектричество, обнаруженное в них [1,2], и высокая пьезо- и пироактивность в этих соединениях, наряду со специфическими свойствами полимеров позволяют их рекомендовать как материал для различных преобразователей энергии [3,4]. В механизмах сегнетоэлектричества и пьезоэлектричества полимерных материалов остается много неясного [2,5], и потому представляет интерес исследовать молекулярные механизмы подвижности как в неупорядоченной фазе, так и в кристалле рассматриваемых полимеров. В настоящей работе исследуется один из сополимеров ВДФ — с гексафторпропиленом (ГФП).

1. Образцы и методика эксперимента

Исследованы сополимеры ВДФ/ГФП составов 93/7 и 86/14, микроструктура цепей которых ранее охарактеризована методом ЯМР высокого разрешения [6]. Пленки готовили экструдированием. Анализ данных рентгеновской дифракции показывает, что кристаллизация протекает преимущественно в α - или α_p -фазе. Диэлектрические свойства исследуемых пленок сополимеров исследованы в изотермическом режиме с помощью установки Novocontrol в диапазоне частот $10^{-1}-10^7$ Hz и в интервале температур $-100-150^\circ\text{C}$.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при различных частотах для обоих рассматриваемых сополимеров. В данной области температур можно наблюдать проявление 3–4 типов подвижности. В порядке повышения температуры они были обозначены как β , α_a , α_c и α .

Температурные зависимости средних частот переориентации соответствующих кинетических единиц показаны на рис. 2 в аррениусовских координатах. Для процессов, которые подчиняются уравнению Аррениуса, подвижность характеризовали величиной энтальпии ΔH и энтропии активации ΔS . В этом случае использовали приближение теории абсолютных скоростей реакций, согласно которой частота максимума потерь f определяется соотношением

$$f = \frac{kT}{2\pi h} \exp(-\Delta H/RT) \exp(\Delta S/R). \quad (1)$$

В этом случае ΔH и ΔS искали по соотношениям

$$E_a = \Delta H + RT, \quad (2)$$

$$E_a = RT' [1 + \ln(kT'/2\pi h)] + T'\Delta S, \quad (3)$$

где $E_a = -Rd \ln f/d(1/T)$, а частота переориентации движущихся единиц 1 Hz определяет условную температуру размораживания T' . Эти параметры наблюдаемых релаксационных процессов показаны в таблице. Из нее следует, что самый низкотемпературный β -переход, подчиняющийся уравнению Аррениуса, практически не чувствителен к составу сополимера, так как T' и активационные параметры оказываются одинаковыми в обоих сополимерах.

Активационные параметры подвижности в сополимерах ВДФ/ГФП различного состава

Состав	93/7				86/14		
	β	α_a	α_c	α	β	α_a	α
$\Delta H, \text{kJ/mol}$	47	78.1	111.6	151	47	97.1	80.5
$\Delta S, \text{J/mol}$	39.9		173.2	168.4	36.9		5.1
T', K	177		278	379	179		341

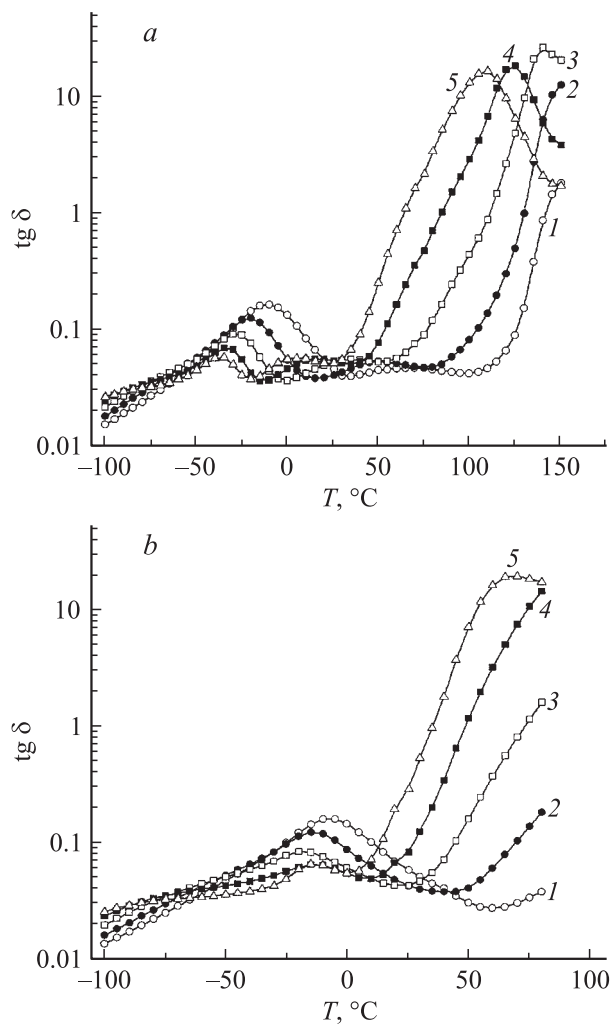


Рис. 1. Изохорные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в пленке сополимера ВДФ/ГФП состава 93/7 (а) и 86/14 (б) на частотах 10^4 (1), $1.3 \cdot 10^3$ (2), $1.2 \cdot 10^2$ (3), 10^1 (4) и 1.3 Hz (5).

Из рис. 2 следует, что в области более высоких температур, чем β -релаксация, наблюдается другой переход α_a , для которого справедливо уравнение Фогеля–Фульчера

$$\log f = \log f_{\infty} - U/(T - T_0),$$

где T_0 — характеристическая температура, U — константа, f_{∞} — частота при $T \rightarrow \infty$. Эти параметры сведены в таблицу, откуда следует, что они оказываются чувствительными к составу сополимера. Значения T' для α_a -процесса близки к температуре стеклования T_g ПВДФ [7], и потому его следует связывать с микроробуновской подвижностью цепей аморфной фазы в области стеклования. Повышение T' при увеличении доли ГФП с 7 до 14 mol.% в рассматриваемом сополимере связывается с ростом вклада в кинетическую гибкость цепей доли массивных фторпропиленовых групп.

Как следует из рис. 1, в области температур выше α_a -перехода в сополимере с малым содержанием ГФП отмечается еще один процесс, который, согласно литературным [7] и нашим данным, следует связывать с подвижностью в кристаллической фазе (α_c -переход). С учетом данных [6] он объясняется перегруппировкам в кристалле $TGTG^- \rightarrow G^-TGT$ [8]. Самый высокотемпературный (α) релаксационный процесс (рис. 1) по природе может быть связан с проявлением нормальной моды релаксации [9,10] полимеров, однако нельзя исключать проявление и приэлектродных процессов.

Температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости, как видно из рис. 3, в обоих сополимерах при 50–70 °C обнаруживают поведение, характерное для переходов сегнетоэлектрик–параэлектрик. Для рассматриваемых полимеров отмечено два типа сегнетоэлектрической фазы [2], причем переход мало совершенной (QL) сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическое состояние приходится на названную область температур. В этой связи названная QL-фаза может быть образована участками полярной α_p -модификации, хотя экспериментальная идентификация названной фазы представляется затруднительной [7]. Существенное понижение максимума ϵ' с ростом частоты поля и размытость фазового перехода характерны для релаксационных сегнетоэлектриков, что отмечено и для других сополимеров. Оценки константы S разложения свободной энергии по поляризации показывают, что уменьшение доли ГФП в сополимере с 14 до 7 mol.% приводит к ее снижению. Таким образом, переход становится менее диффузным с одновременным смещением его к более высоким температурам (рис. 3). Поэтому можно констатировать, что повышение совершенства сегнетоэлектрической фазы (которое следует из данных рентгеновской дифракции) приво-

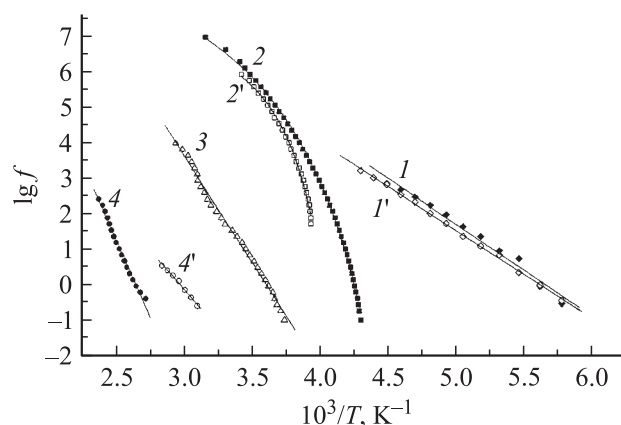


Рис. 2. Корреляционные диаграммы релаксационных процессов в сополимерах ВДФ/ГФП состава 93/7 (1–4) и 86/14 (1', 2', 4'): 1, 1' — β -процесс; 2, 2' — α_a -процесс; 3 — α_c -процесс; 4, 4' — высокотемпературный процесс. Кривые 2, 2' и 3 получены по изохорным, остальные — по изотермическим зависимостям тангенса угла диэлектрических потерь.

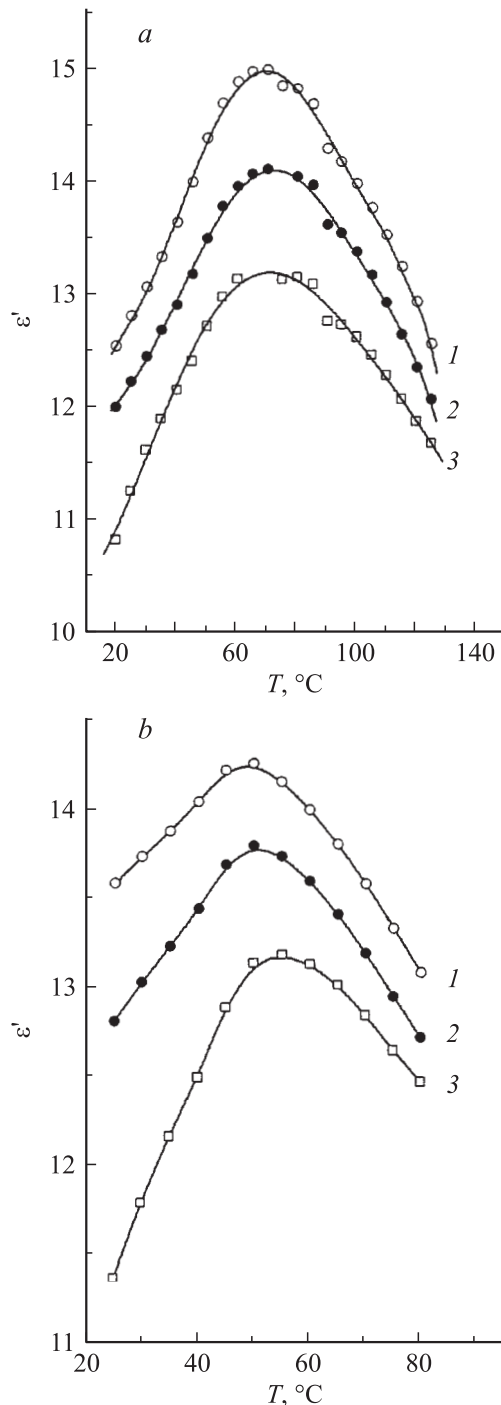


Рис. 3. Температурные зависимости реальной части линейной диэлектрической проницаемости для сополимера ВДФ/ГФП состава 93/7 (а) и 86/14 (б) на частотах 1.3 (1), 10 (2) и 120 кГц (3).

дит как к снижению диффузности фазового перехода, так и к смещению его к более высоким температурам.

Существенно подчеркнуть, что упомянутый выше релаксационный α -переход реализуется при температурах выше области максимума на рис. 3, когда сегнетоэлек-

трические кристаллы полярной α_p -модификации переходят в параэлектрическую фазу. При этом наблюдается не только переход полярной ячейки в неполярную, но и снижение плотности упаковки кристаллов [2]. Очевидно, это обстоятельство будет способствовать повышению подвижности свободных носителей в рассматриваемой гетерогенной среде и тем самым создавать благоприятные условия для релаксации пространственного заряда.

Список литературы

- [1] H.S. Nalva. JMS—Rev. Macromol. Chem. Phys. C **31**, 341 (1991).
- [2] В.В. Кочервинский. Успехи химии **68**, 904 (1999).
- [3] В.В. Кочервинский. Успехи химии **63**, 383 (1994).
- [4] Ferroelectric Polymers—Chemistry, Physics and Applications / Ed. H.S. Nalva. Marcel Dekker Inc., N. Y. (1995).
- [5] В.В. Кочервинский. Кристаллография **48**, 649 (2003).
- [6] В.В. Кочервинский. Высокомолекуляр. соединения А **40**, 1636 (1998).
- [7] В.В. Кочервинский. Успехи химии **65**, 936 (1996).
- [8] Y. Miamoto, H. Miyaji, K. Asai. J. Polym. Sci. Polym. Phys. **18**, 597 (1980).
- [9] T. Konaka, K. Adachi. Macromol. Symp. **124**, 3 (1997).
- [10] G.D. Smith, D.Y. Yoon, C.G. Wade, D. O'Leary, A. Chen, R.L. Jaffe. J. Chem. Phys. **106**, 3798 (1997).