

УДК 541.64:539.199

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДЕ

© 2002 г. В. В. Кочервинский

Государственный научный центр  
“Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований”  
142092 Троицк Московской обл.

Поступила в редакцию 11.01.2001 г.

Принята в печать 13.08.2001 г.

Методом диэлектрической спектроскопии исследована молекулярная подвижность в ПВДФ, полученном эмульсионной полимеризацией. Формирование пленок из ацетона приводило к кристаллизации без образования сферолитов, что не характерно для ПВДФ. В области стеклования отмечены два процесса релаксации, которые из-за различий энергии активации при высокой температуре переходят в один комбинированный процесс. Для него отмечены высокие значения как энтальпии, так и энтропии активации, что согласуется с ранее полученными данными для сополимера винилиденфторид : тетрафторэтилен со сходной морфологией. Показано, что активационные параметры отмеченного комбинированного процесса лимитируют процесс формирования остаточной поляризации при воздействии на пленку поля высокой напряженности. Предполагается, что в области более высоких температур существует еще один интенсивный релаксационный процесс. Анализ структурных данных приводит к выводу о возможности формирования при использованном способе кристаллизации полярной  $\alpha_p$ -модификации, которая может быть ответственна за необычный рост интенсивности этого процесса с температурой.

ПВДФ является удобным объектом для исследования закономерностей молекулярной подвижности в кристаллизующихся полимерах, тем более, что в нем сильно выражены эффекты полиморфизма [1]. Особенностью ПВДФ и его сополимеров является также обнаружение в нем сегнетоэлектричества [2, 3]. При этом ряд сегнетоэлектрических характеристик определяется не только параметрами кристаллической фазы, но и состоянием динамики кооперативных форм движения неупорядоченной фазы [2]. Такие характеристики аморфной фазы проявляют себя и в механизме возникающего в указанных полимерах пьезоэлектричества [4]. В этой связи изучение закономерностей кооперативной подвижности цепей в исследуемых объектах представляется актуальным.

Несмотря на то что динамика молекулярных движений в данных полимерах исследована в ряде работ [5, 6], в рассматриваемой проблеме остается много неясного. Акцент в данной работе был сделан на выяснение роли типа надмолекулярной организации ПВДФ в области стеклования. Процессы релаксации в ПВДФ, как правило, исследуют на образцах, полученных кристаллизацией из расплава [1, 5–8]. Реже исследуют пленки, закри-

сталлизованные из раствора в том или ином растворителе. В нашем случае изучен образец ПВДФ, полученный осаждением из нетрадиционного для ПВДФ растворителя – ацетона. Невысокое сродство последнего к полимеру позволило сформировать пленки со специфической (несферолитной) морфологией. Ранее на примере сополимера винилиденфторид (ВДФ) : тетрафторэтилен (ТФЭ) состава 94 : 6, полученного со сходной морфологией, было обнаружено увеличение активационных параметров комбинированного  $\alpha_a$ - $\beta$ -процесса подвижности [9]. Отмеченные активационные характеристики представляются важными, так как они определяют, с одной стороны, параметры вынужденно эластической деформации, а с другой, – характеристики сегнетоэлектрического гистерезиса [9]. Изучение этих процессов позволяет обосновать выдвинутую ранее концепцию о том, что аморфная фаза в исследуемых объектах локализована преимущественно в виде межфазного слоя с мезоморфным типом порядка [9].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил гомополимер ПВДФ марки Ф2Э (ОНПО “Пластполимер”, Санкт-Петербург), который охарактеризован ранее [10] и имел долю “неправильных” присоеди-

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

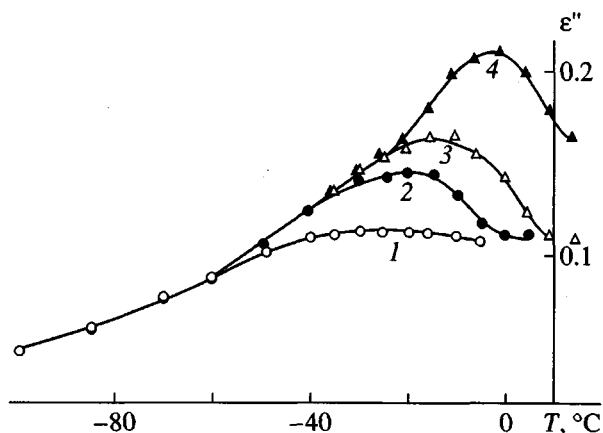


Рис. 1. Изохронные зависимости фактора диэлектрических потерь изотропного образца ПВДФ. Частота 40 (1), 120 Гц (2), 1 (3) и 10 кГц (4).

нений 5 мол.%. Пленки готовили кристаллизацией из раствора в ацетоне с последующей сушкой под вакуумом. Структурные исследования осуществляли методами ИК-спектроскопии [11], рентгеновской дифракции [12] и малоуглового рассеяния поляризованного света [10]. Диэлектрические свойства исследовали с помощью установки TR-9701 в диапазоне частот 30 Гц–100 кГц. Измерения проводили в изотермическом режиме с точностью поддержания температуры 0.5°C. Измерения электрического гистерезиса проводили на установке, собранной по схеме Сойера–Тауэра при использовании в качестве питания переменного напряжения частотой 50 Гц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изохронные зависимости фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$ . Для них характерна асимметрия и совпадение низкотемпературных ветвей кривых фактора потерь для разных частот электрического поля. Последнее было отмечено и в сополимере ВДФ : ТФЭ состава 94 : 6 [9], причем этот эффект не характерен для одиночных релаксационных процессов. Форма линий частотных зависимостей  $\epsilon''$  при низких температурах (рис. 2, кривые 1–3) характеризуется низкочастотной асимметрией. Анализ формы кривых фактора потерь как на изохронных (рис. 1), так и на частотных зависимостях (рис. 2) указывает на присутствие вблизи стеклования двух процессов релаксации. Их температурно-частотное положение получали путем графического разделения асимметричных экспериментальных кривых. Указание на присутствие двух процессов с

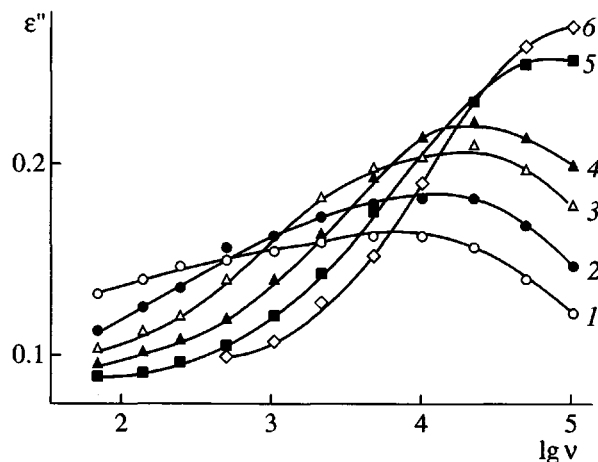


Рис. 2. Частотные зависимости фактора диэлектрических потерь для изотропного образца ПВДФ.  $T = -20$  (1),  $-15$  (2),  $-9$  (3),  $-4$  (4),  $8$  (5) и  $12^\circ\text{C}$  (6).

близкими параметрами было получено и из диаграмм  $\epsilon''-\epsilon'$  на комплексной плоскости. Вблизи стеклования экспериментальные точки лучше всего описываются в предположении о присутствии двух перекрывающихся областей дисперсии, каждая из которых характеризуется симметричным распределением времен релаксации.

Из параметров дуговых сегментов, которые образуют экспериментальные точки на комплексных диаграммах, определяли наиболее вероятные времена релаксации (частоты переориентации) отмеченных процессов. Их температурные зависимости в аррениусовских координатах представлены на рис. 3б. Как видно, оба процесса характеризуются различной энергией активации. Более низкочастотные движения (с большей энергией активации) относили микроброуновскому движению в неупорядоченной фазе ( $\alpha_a$ -дисперсия), так как температура их замораживания приходится на область стеклования [1]. Известно, что для данного процесса в аррениусовских координатах характерны нелинейные зависимости [13]. Как видно из рис. 3б экспериментально это не подтверждается.

Причин для этого может быть несколько [9]. Одна из них обусловлена тем, что наблюдения проводили при недостаточно широком интервале температур, когда кривая может быть аппроксимирована прямолинейной зависимостью. Слабая нелинейность отмеченной зависимости связана с особым состоянием аморфной фазы в кристаллизующихся полимерах [14]. Это обстоятельство сказывается и на характеристиках диэлектрической релаксации в кристаллизующихся полимерах

в области стеклования [15–17]. Кристаллизация вызывает снижение свободного объема с одновременным расширением его распределения по размерам [18]. Поскольку величина свободного объема сказывается на временах релаксации микроброуновского движения, это приводит к смещению  $\alpha_a$ -процесса к более высоким температурам [15, 17]. Можно полагать, что поверхность кристалла создает определенные стерические препятствия для роста локального свободного объема в аморфной фазе при повышении температуры [18].

Так как для  $\alpha_a$ -процесса характерны кооперативные перегруппировки, требующие свободного объема [13, 19, 20], то в кристаллизующихся полимерах понижение размера кооперативно перестраиваемой области при росте температуры должно быть выражено в меньшей степени. Кроме того, по некоторым данным [9, 21] аморфная фаза в ПВДФ частично может реализоваться в виде межфазного слоя с мезоморфным типом порядка. Динамика цепей в таких областях должна напоминать динамику в полимерном кристалле. Для кристаллизующихся полимеров релаксационные движения в кристаллической фазе всегда описываются уравнением Аррениуса. Тогда подвижность в мезоморфных областях некристаллической фазы может описываться сходным уравнением (рис. 3б и эксперимент [22]).

Более высокочастотный  $\beta$ -процесс, как видно из рис. 3б, также подчиняется уравнению Аррениуса, но характеризуется меньшей энергией активации. Ранее было отмечено, что его интенсивность повышается с ростом степени кристалличности [9, 23]. В этой связи кинетические единицы, ответственные за  $\beta$ -релаксацию, локализируются или в кристаллах, или в областях, примыкающих к ним. Справедливо скорее всего последнее. Природа отмеченных областей должна отражать специфику аморфной фазы в кристаллизующихся полимерах [14]. К настоящему моменту многочисленными экспериментами, и в том числе методом диэлектрической спектроскопии [15, 17], показано, что должны существовать два вида аморфной фазы – изотропная и анизотропная. Последнюю часто называют жесткой аморфной фазой, и по своему динамическому поведению она напоминает кристалл. Определенным индикатором ее присутствия в кристаллизующихся полимерах служит повышенный акустический модуль  $E_s$  выше точки стеклования [14]. В случае сополимера ВДФ : ТФЭ состава 94 : 6 именно в образцах с повышенным значением  $E_s$  (3.6 ГПа при 20°C) была отмечена максимальная интенсивность  $\beta$ -процесса. В исследованном гомополимере  $E_s$  для той же температуры оказывается еще выше:

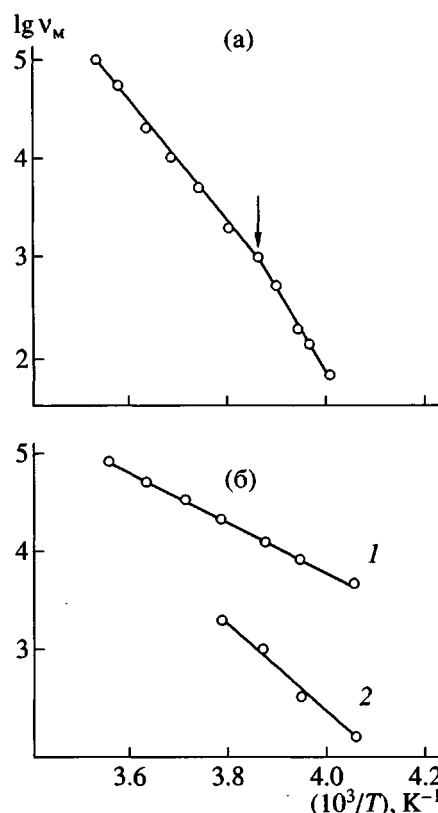


Рис. 3. Релаксационные карты для изотропного образца ПВДФ, полученные по изохронным (а) и частотным (б) зависимостям фактора потерь. 1 –  $\beta$ -процесс, 2 –  $\alpha_a$ -процесс. Пояснения в тексте.

5 ГПа [11]. Если считать, что степень кристалличности и упругие характеристики в сополимере и гомополимере одинаковы, то это означает, что доля жесткой аморфной фазы в последнем должна быть выше. На рис. 4 показаны сравнительные кривые частотных зависимостей  $\epsilon''$  обоих образцов для температур, при которых  $\alpha_a$ - и  $\beta$ -дисперсионные области сосуществуют. Несмотря на сильно различающиеся значения  $\epsilon''$  в обеих пленках, переход от сополимера к гомополимеру сопровождается закономерным перераспределением формы кривых. Если в сополимере  $\epsilon''_{\max}$  для низкочастотного  $\alpha_a$ -процесса оказывается выше, чем для высокочастотного  $\beta$ -перехода, то в гомополимере наблюдается обратная картина. Как уже отмечено, для ПВДФ увеличивается и доля жесткой аморфной фазы.

Таким образом, в области стеклования протекают два релаксационных процесса: один из них связан с изотропной (подвижной) аморфной фазой, а другой (высокочастотный) – с анизотропными (жесткими) неупорядоченными областями. Последние, скорее всего, располагаются по гра-

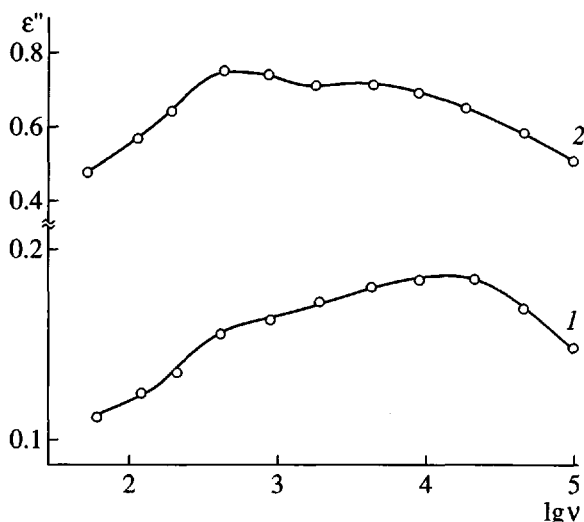


Рис. 4. Сравнительные кривые частотных зависимостей фактора потерь в области температур сосуществования  $\alpha_a$ - и  $\beta$ -переходов для гомополимера (1) и сополимера ВДФ : ТФЭ состава 94 : 6 (2) при  $-15$  (1) и  $-35^\circ\text{C}$  (2).

ницам с кристаллами, поверхности которых создают стерические ограничения [14]. Понижение конформационной энтропии для цепей в этих областях не создают предпосылки для кооперативных перегруппировок, и движения становятся более локализованными, требующими меньшей энергии активации (рис. 3б).

Так как температурная зависимость времен релаксации  $\alpha_a$ -дисперсии для широкого интервала температур характеризуется конечной кривизной, то при определенной температуре времена релаксации обоих процессов движения окажутся равными и экспериментально неразличимыми [19, 20, 24]. Для кооперативного  $\alpha_a$ -перехода повышение температуры из-за ослабления межмолекулярного взаимодействия сопровождается снижением размера кооперативности [13, 20], и в области выше точки стеклования, когда его активационные параметры становятся соизмеримыми с таковыми для локализованной подвижности, можно говорить о некотором едином (комбинированном)  $\alpha_a$ - $\beta$ -процессе [19]. Характеристики

Активационные параметры низкотемпературных релаксационных процессов в пленках изотропного ПВДФ

Процесс	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta S, \text{э.е.}$
		кДж/моль		
$\alpha_a$	-37	146	144	383
$\alpha_a\beta$	-44	115	113	267

этого процесса из-за ограниченного частотно-температурного диапазона по частотным зависимостям  $\epsilon''$  найти не удастся. Однако определенную информацию о нем можно получить из изохронных зависимостей фактора потерь (рис. 1). Из-за близости времен релаксации обоих процессов их присутствие обнаруживается только по "аномальному" слиянию низкотемпературных ветвей кривых  $\epsilon''(T)$  для различных частот электрического поля. Такое слияние не характерно для одиночных релаксационных процессов [25] и косвенно указывает на присутствие двух неразделяемых процессов. По изохронным зависимостям можно построить релаксационные карты, которые представлены на рис. 3а. Из него видно, что при определенной температуре (стрелка на рисунке) линейная зависимость испытывает излом, что соответствует изменению энергии активации. Это происходит потому, что низкотемпературный (высокочастотный)  $\beta$ -процесс становится соизмеримым по времени релаксации с  $\alpha_a$ -переходом. Выше этой температуры существует единый  $\alpha_a$ - $\beta$ -процесс, который можно характеризовать активационными параметрами, приведенными в таблице.

По отмеченным выше диаграммам  $\epsilon''-\epsilon'$  на комплексной плоскости были определены значения интенсивности релаксации  $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ , где  $\epsilon_0$  — статическая, а  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. На рис. 5 представлены температурные зависимости  $\Delta\epsilon$  для обоих процессов. Здесь же приведены значения  $\Delta\epsilon$  и еще одного (высокотемпературного)  $\alpha_c$ , о котором удобнее сказать ниже. Из рис. 5 видно, что  $\Delta\epsilon$  для  $\alpha_a$ -процесса очень низкие (в несколько раз ниже чем, например, в сополимере ВДФ : ТФЭ [9]) и сопоставимы с таковыми для  $\beta$ -процесса. Вследствие этого точки, хотя и с большим разбросом, укладываются на единую зависимость. Она напоминает по своему виду таковую для сополимера ВДФ : ТФЭ состава 94 : 6 [9]. Примерно линейные зависимости имеют две точки излома. Одну при стекловании, а другую — в области температур, где  $\alpha_a$ - и  $\beta$ -процессы перекрываются.

Изменение угла наклона на зависимости  $\Delta\epsilon(T)$  в области стеклования соответствует размораживанию качественно новых степеней свободы с высокой кооперативностью кинетической единицы [13, 19, 20]. Появление характерной точки на отмеченной зависимости при более высокой температуре может указывать на появление определенного перехода. Учитывая, что в данной области температур возникает единый (не различающийся по временам релаксации)  $\alpha_a$ - $\beta$ -процесс, то этот переход может носить динамический харак-

тер [19]. Две характерные точки на зависимостях  $\Delta\epsilon(T)$  качественно соответствуют данным работы [26], где примерно в тех же температурных областях наблюдали изменения угла наклона на температурных зависимостях удельного объема ПВДФ. Как и в нашем случае, одна из них приходилась на стеклование, а вторая связывалась с появлением нового типа движения в кристаллических областях ( $\alpha_c$ -дисперсия). Таким образом, высокотемпературный переход здесь также может рассматриваться как динамический.

Можно думать, что между характеристиками комбинированного  $\alpha_c$ - $\beta$ -перехода и температурой размораживания  $\alpha_c$ -дисперсии должна существовать связь. Локализованные движения ( $\beta$ -процесс) протекают в приграничных с кристаллами областях анизотропной аморфной фазы. В этой связи достижение определенной интенсивности  $\alpha_c$ - $\beta$ -процесса может вызывать возбуждение качественно новых мод движения в кристалле ( $\alpha_c$ -дисперсия). Как показывают предварительные данные, определенные диэлектрические аномалии в области высокотемпературного перехода наблюдаются и на сверхтонких пленках ПВДФ, полученных с помощью техники Ленгмюра–Блодже. Не исключено, что и здесь это может быть следствием отмеченного динамического перехода.

Ниже будет рассмотрено влияние особенностей формирующейся в пленке морфологии на характеристики наблюдаемых релаксационных процессов. Низкая величина  $\Delta\epsilon$  для  $\alpha_c$ -перехода в рассматриваемом образце ПВДФ может быть понята из рис. 6, где представлены кривые рентгеновской дифракции для образцов, полученных разными способами. Для пленок, кристаллизованных из расплава, наблюдаются все характерные рефлексы  $\alpha$ -фазы. Для образца, полученного закалкой расплава, должна повышаться доля аморфной фазы. Как отмечено выше, часть аморфной фазы в ПВДФ (в виде межфазного слоя) имеет мезоморфную природу с решеткой, соответствующей параэлектрическим кристаллам [2]. Так как характерный для них межмолекулярный рефлекс приходится на область рефлекса 100 собственно кристаллов  $\alpha$ -фазы, увеличение доли аморфной фазы в закаленном образце приводит к увеличению интенсивности отмеченного рефлекса при некотором его расширении (кривая 2 на рис 6). Как видно из того же рисунка (кривая 3), исследуемый образец характеризуется практически отсутствием максимума в области гало-рефлекса 100. Это означает, что доля аморфной фазы здесь ниже, чем в образцах, полученных кристаллизацией из расплава. Отмеченное может быть

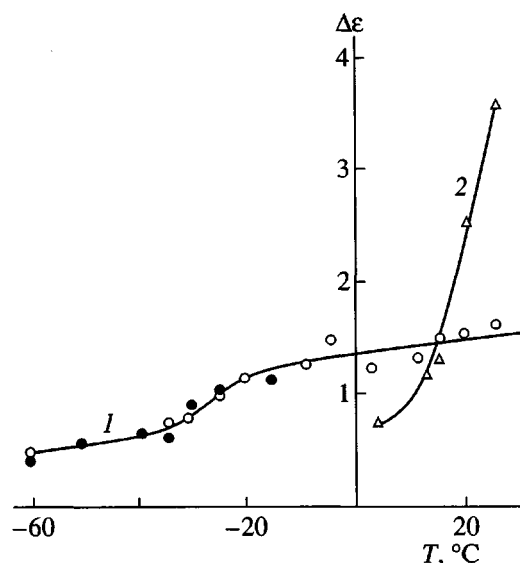


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности релаксации для изотропного образца ПВДФ. 1 —  $\alpha_c$ -процесс (светлые точки),  $\beta$ -процесс (темные), 2 —  $\alpha_c$ -процесс.

следствием невысокого сродства растворителя к полимеру, когда образуется повышенная концентрация центров зародышеобразования при кристаллизации из раствора. Вследствие стерических препятствий со стороны соседей кристаллы  $\alpha$ -фазы могут не достигать больших размеров, когда термодинамически выгодным становится образование складчатых поверхностей.

Указанием на это служат данные метода малоуглового рассеяния поляризованного света. Для пленок, закристаллизованных из расплава, всегда возникает деполаризованное рассеяние, характерное для сферолитов [10]. Для пленок, исследованных в данной работе, индикатрисы  $H_V$ - и  $V_V$ -типа указывают на принципиально другой тип морфологии. Повышенное число небольших кристаллов может приводить к специфическому состоянию цепей в некристаллических областях. В частности, можно ожидать увеличения в них проходных напряженных цепей, образующих области анизотропной аморфной фазы, о чем говорилось выше. Упомянутый ранее высокий акустический модуль, который весьма чувствителен к присутствию участков проходных напряженных цепей в исследуемой пленке, подтверждает такое соображение. Поскольку эти участки находятся в зоне повышенных механических напряжений, применительно к ПВДФ это может привести к изменению конформационного состояния в них. С ростом механического напряжения в цепях ПВДФ предпочтительнее становится конформация плоского зигзага [1]. Согласно спектроскопическим данным [11, 27], в исследованных

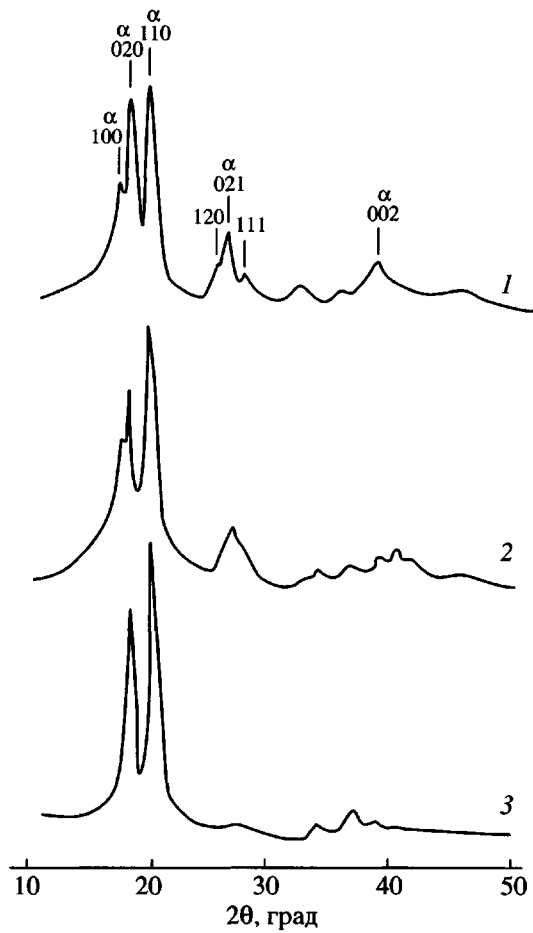


Рис. 6. Кривые рентгеновской дифракции для изотропных образцов ПВДФ, полученных медленной кристаллизацией (1), закалкой из расплава (2) и осаждением из раствора в ацетоне (3).

пленках действительно обнаружены полосы 510 и 840  $\text{см}^{-1}$ , характерные для отмеченной конформации [1] при том, что кристаллическая фаза имеет полиморфную  $\alpha$ - ( $\alpha_p$ -) модификацию с конформацией цепи  $TGTG^-$  (рис. 5 в работе [27]). Кроме того, в исследуемом полимере отмечается и повышенное содержание цепей в конформации  $T_3GT_3G^-$  [11, 27], которая является промежуточной между плоским зигзагом и конформацией  $TGTG^-$ . Таким образом, часть цепей аморфной фазы при температуре выше  $T_c$  может быть иммобилизованной по указанной выше причине и не участвовать в процессе релаксации. Это означает, что концентрация  $N$  подвижных кинетических единиц низка, и в соответствии с формулой (1) это приводит к заниженным значениям  $\Delta\epsilon$ :

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi\xi N\mu_e^2}{3kT}, \quad (1)$$

где  $\xi$  – фактор локального поля, а  $\mu_e$  – эффективный дипольный момент на мономерное звено. Таким образом, в гомополимере ситуация оказывается похожей на отмеченную в сополимере ВДФ : ТФЭ состава 94 : 6 [9], так как в обоих случаях рост температуры способствует повышению  $\Delta\epsilon$ , что можно отнести, в соответствии с выражением (1), к увеличению действующей концентрации диполей.

Задачей дальнейшего анализа является проверка полученного ранее вывода о роли типа надмолекулярной структуры для активационных параметров  $\alpha_a$ - $\beta$ -процесса. Ранее было показано, что в случае несферолитной морфологии, получаемой при кристаллизации из раствора в растворителе с невысоким сродством к полимеру, наблюдается существенное повышение энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  активации отмеченного процесса [9]. Тем же способом эти параметры были рассчитаны и для гомополимера. Они представлены в таблице. Видно, что значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для комбинированного  $\alpha_a$ - $\beta$ -процесса оказываются весьма высокими и приближающимися к таковым для кооперативного  $\alpha_a$ -процесса. Особо обращает на себя внимание тот факт, что отмеченные параметры практически совпадают с таковыми для сополимера ВДФ : ТФЭ состава 94 : 6, имеющего сходную морфологию. Таким образом, формирование кристаллов из раствора с невысоким сродством растворителя к полимеру и формирующих несферолитную морфологию сопровождается существенным повышением активационных параметров комбинированного  $\alpha_a$ - $\beta$ -процесса.

Для отмеченного выше сополимера было показано, что именно высокие значения энтальпии и энтропии активации рассматриваемого процесса могут лимитировать некоторые сегнетоэлектрические характеристики, в частности, значение остаточной поляризации  $P_r$  [9], что было проверено и на образце исследуемого гомополимера. С этой целью поляризующее поле подавали на пленку при 20°C, когда подвижность характеризовалась единым  $\alpha_a$ - $\beta$ -процессом, активационные параметры которого приведены в таблице. На рис. 7а представлена кривая диэлектрического гистерезиса для данной пленки. Прежде всего можно заметить, что пробойные напряжения в ней почти в 2 раза превышают таковые для обычных (экструдированных и ориентированных) пленок [28]. Это еще раз подчеркивает высокую долю цепей с повышенной заторможенностью движения при температуре поляризации. Как следует из рис. 7а, несмотря на высокое поляризующее поле (2.1 МВ/см), значение остаточной и

максимальной  $P_s$  поляризации здесь оказывается ниже, чем в образцах с другой морфологией [28]. Таким образом, как и в сополимере ВДФ : ТФЭ, повышение активационных параметров процесса подвижности, реализуемого при температуре воздействия поля высокой напряженности, приводит к снижению конечных значений возникающей поляризации.

Представляет интерес сравнить структурные характеристики гомополимера и упомянутого сополимера. В последнем случае кристаллизация идет в сегнетоэлектрической  $\beta$ -фазе [1] с конформацией плоского зигзага. Как следует из спектроскопических данных [11, 27], в пленке гомополимера цепи имеют преимущественно конформацию  $TGTG^-$ . Последняя является характерной для решетки как неполярной ( $\alpha$ -), так и для ее полярной ( $\alpha_p$ -) модификации [1], поэтому спектроскопически их идентифицировать нельзя. Возможности рентгеновского метода для этого более предпочтительны. Хотя параметры решеток обеих фаз одинаковы, но для  $\alpha_p$ -формы характерно погашение некоторых рефлексов и, в частности, одного из наиболее интенсивных  $-100$  [1]. Как видно на рис. 6 (кривая 3), именно этот рефлекс и отсутствует на кривой рентгеновской дифракции исследуемого образца. Таким образом, кристаллизация гомополимера в описанных выше условиях сопровождается формированием полярной ( $\alpha_p$ -) модификации. Косвенным образом это подтверждается и возникновением гистерезисных кривых (рис. 7), так как их появление вызвано наличием областей со спонтанной поляризацией, которые отсутствуют в случае кристаллизации в  $\alpha$ -модификации с неполярной ячейкой [1].

Другим указанием на кристаллизацию в  $\alpha_p$ -модификации могут служить данные по параметрам высокотемпературной релаксации. На рис. 8 показаны комплексные диаграммы для этой области температур. Видно, что значение  $\epsilon_0$  для низкочастотной  $\alpha_c$ -дисперсии растет с повышением температуры. С учетом этого для отмеченного процесса наблюдается рост и интенсивности релаксации (рис. 5). Анализ литературных данных [1, 5] показывает, что указанная область подвижности связана с кристаллической фазой. Если кристаллизация осуществляется в неполярной  $\alpha$ -фазе, то  $\Delta\epsilon$  для этой области дисперсии с повышением температуры не меняется [5]. Как видно, в нашем случае наблюдается другая закономерность. Отмеченный необычный рост  $\Delta\epsilon$  с температурой также может быть следствием кристаллизации цепей ПВДФ в полярной  $\alpha_p$ -фазе.

Еще одним доказательством присутствия последней в исходном состоянии может служить со-

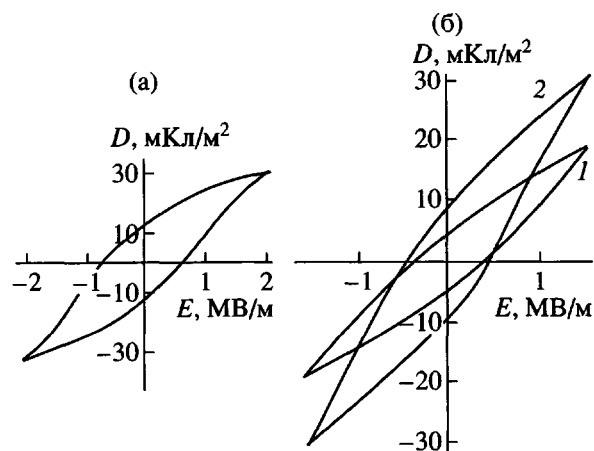
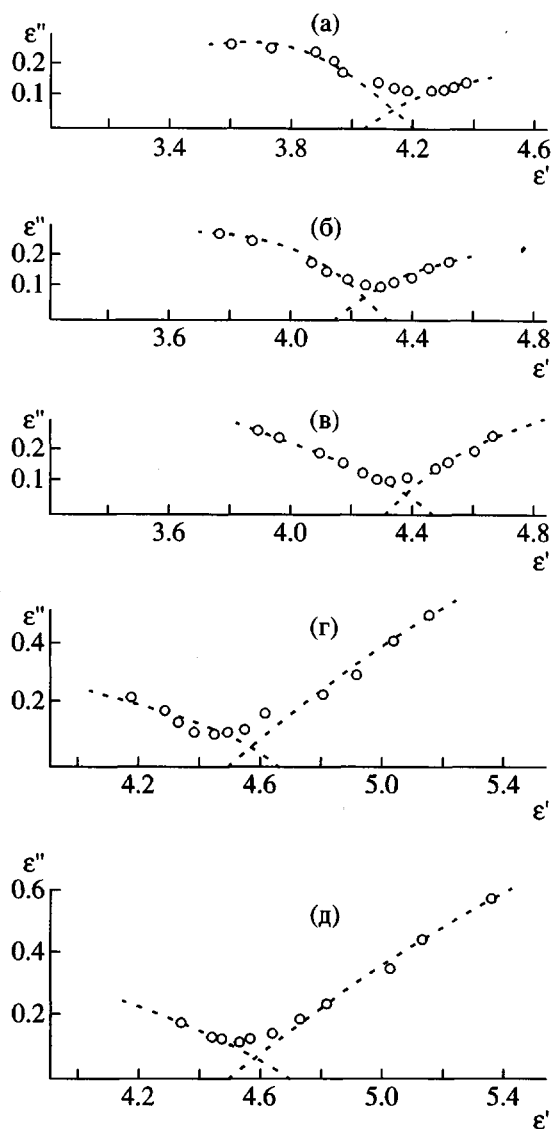


Рис. 7. Кривая электрического гистерезиса для образца изотропного ПВДФ (а) и сравнительные кривые электрического гистерезиса (б) для изотропных пленок гомополимера (1) и сополимера ВДФ : ТФЭ состава 94 : 6 (2), полученные в условиях одинакового поляризующего поля.

поставление параметров электрического гистерезиса для пленок гомополимера и ранее исследованного сополимера ВДФ : ТФЭ состава 94 : 6 [9]. На рис. 7б приведены сравнительные кривые гистерезиса обеих пленок в условиях постоянства поляризующего поля. Гистерезисные кривые по форме далеки от классических, так как в них не достигается спонтанная поляризация, что часто имеет место в полимерах данного класса [2]. Видно, что несмотря на более низкое коэрцитивное поле, значения  $P_r$  и  $P_s$  для гомополимера оказываются ниже, чем для сополимера. Как показано ранее [9], характеристики подвижности  $\alpha_a$ - $\beta$ -перехода (реализуемого при температуре поляризации образцов) сказываются на появлении и росте доменов нового направления. Сопоставление активационных параметров для отмеченного перехода в сополимере [9] и гомополимере (таблица) указывает на их сходство.

Таким образом, этот фактор не может объяснить упомянутую разницу между сегнетоэлектрическими характеристиками сравниваемых образцов. Следует, однако, учесть, что кристаллизация в обоих сопровождается образованием разных решеток. Если в сополимере формируется полярная  $\beta$ -модификация, то в гомополимере, как было отмечено выше, образуется преимущественно полярная  $\alpha_p$ -форма. Последняя характеризуется менее плотной упаковкой, а характерная для нее конформация цепи  $TGTG^-$  имеет более низкий дипольный момент, нежели конформация плоского зигзага в  $\beta$ -фазе [1]. Все вместе взятое и объясняет более низкие значения  $P_r$  и  $P_s$  в исследо-



**Рис. 8.** Диаграммы Коул-Коула на комплексной плоскости для  $\alpha_c$ -дисперсии при 8 (а), 12 (б), 15 (в), 20 (г) и 26°C (д).

ванных пленках гомополимера по сравнению с отмеченным сополимером.

Остается вопрос о возможности формирования в изотропном состоянии ПВДФ  $\alpha_p$ -модификации. Известно, что для пленок, получаемых кристаллизацией из расплава, такая структура получается только путем многостадийной термополевой обработки [1]. Анализ литературных данных показывает, что при формировании пленок из раствора кристаллизация ПВДФ в  $\alpha_p$ -форме возможна. Так, например, если кристаллизация идет в смеси неполярной  $\alpha$ - и полярной  $\gamma$ -фаз, то соотношение той и другой в формирующейся пленке зависит от проводимости используемого растворителя [1, 29]. Это обстоятельство было независимо

подтверждено и в работе [30] для гомополимера, кристаллизующегося из раствора в хорошем растворителе (ДМСО). Здесь даже в пределах одной формирующейся пленки образуются области, кристаллизующиеся как в сегнетоэлектрической  $\beta$ -, так и в неполярной  $\alpha$ - или полярной  $\alpha_p$ -фазах [30].

Выражаю признательность Л.Я. Мадорской и С.Н. Гнеушеву за предоставление образцов и проведение ряда измерений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 68. № 10. С. 936.
2. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 71. № 10. С. 904.
3. Kepler R.G., Andersen R.A. // Adv. Phys. 1992. V. 41. № 1. P. 1.
4. Furukawa T., Aiba J., Fukada E. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 5. P. 3615.
5. Ishida Y., Watanabe M., Yamafuji K. // Kolloid-Z. 1964. V. 200. № 1. P. 48.
6. Nakagawa K., Ishida Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. № 8. P. 1503.
7. Miyamoto Y. // Polymer. 1984. V. 25. № 1. P. 69.
8. Saito H., Stuhn B. // Polymer. 1994. V. 35. P. 475.
9. Кочервинский В.В. / Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1669.
10. Кочервинский В.В., Данилюк Т.Е., Мадорская Л.Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 619.
11. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Мадорская Л.Я., Локишин Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2590.
12. Кочервинский В.В., Задорин А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 2. С. 358.
13. Matsuoka S., Quan X. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2770.
14. Aharoni S.M. // Polym. Adv. Technology. 1998. V. 9. № 3. P. 169.
15. Ezquerro T.A., Majschyk J., Balta-Calleja F.J., Lopez-Cobarcos E., Gardner K.H., Hsiao B.S. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 9. P. 6023.
16. Fukao K., Miyamoto Y. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. № 23. P. 4613.
17. Nogales A., Denchev Z., Sics I., Ezquerro T.A. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 9367.
18. Kakizaki M., Hideshima T. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1. 1999. V. 38. № 9a. P. 5189.
19. Schonhals A., Kremer F. // J. Non-Cryst. Solids. Pt 1. 1994. V. 172-174. P. 336.
20. Donth E. // Acta Polymerica. 1999. V. 50. P. 240.
21. Hahn B.R., Herrmann-Schounherr O., Wendorff J.H. // Polymer. 1987. V. 28. № 2. P. 201.
22. Никанорова Р.А., Борисова Т.И., Стаханов А.И., Костромин С.Г., Шибяев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 673.



23. Zhang X., Furukawa T. // *Acta Polymerica Sinica*. 1995. V. 4. № 2. P. 161.
24. Электрические свойства полимеров / Под ред. Са- жина Б.И. Л.: Химия, 1977.
25. Steemann P.A.N., von Turnhout J. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 19. P. 5421.
26. Фторополимеры / Под ред. Кнунянца И.Л., Поно- маренко В.А. М.: Мир, 1975.
27. Гаврилова Н.Д., Кочервинский В.В., Мальши- на И.А., Латонов А.М., Кузнецова Н.И. // *Высоко- молек. соед. А*. 1999. Т. 41. № 9. С. 1473.
28. Кочервинский В.В. // *Высокомолек. соед. А*. 1991. Т. 33. № 10. С. 2106.
29. Grubb D.T., Chebe P., Choi K.W. // *Ferroelectrics*. 1984. V. 57. № 1. P. 12.
30. Кочервинский В.В., Локишин Б.В., Палто С.П., Ан- дреев Г.Н., Блинов Л.М., Петухова Н.Н. // *Высо- комолек. соед. А*. 1999. Т. 41. № 8. С. 1290.

## Low-Temperature Relaxation and Transitions in Poly(vinylidene fluoride)

V. V. Kochervinskii

*Troitsk Institute of Innovation and Fusion Research, State Research Center, Troitsk, Moscow oblast, 142092 Russia*

**Abstract**—Molecular mobility in PVDF prepared through emulsion polymerization was studied with the use of dielectric spectroscopy. The formation of films from acetone resulted in crystallization without the produc- tion of spherulites, which is untypical of PVDF. Two processes were detected in the glass transition region, which merge at a high temperature into one combined process due to a difference in the activation energy. High values of both the enthalpy and the entropy of activation were found for the latter process, which are consisted with the data obtained previously for a vinylidene fluoride–tetrafluoroethylene copolymer with a similar mor- phology. It was shown that the activation parameters of this combined process limit the process of inducing remanent polarization in a film exposed to a high-strength field. It was assumed that another intense relaxation process exists in the region of higher temperatures. The analysis of structural data led to the conclusion that the polar  $\alpha_p$ -modification could be formed upon crystallization in the given mode, which might be responsible for the unusual rise in the intensity of this process with temperature.