

7. Луцейкин Г. А. и др. Высокомолекулярное соединение, 1980, т. Б22, № 10, с. 751.
 8. Файнштейн Е. Б. и др. Высокомолекулярное соединение, 1974, т. А16, № 7, с. 1677.
 9. Файнштейн Е. Б. и др. Высокомолекулярное соединение, 1976, т. А18, № 3, с. 580.

УДК 678.743.45-13-416:621.3

Токи термостимулированной деполяризации в изотропных пленках на основе сополимера ВДФ + ТФЭ

В. В. КОЧЕРВИНСКИЙ, Г. А. ЛУЦЕЙКИН,
Л. И. ВОЙТЕШОНОК, В. Ф. РОМАДИН, В. Г. СОКОЛОВ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) является эффективным пьезоэлектриком [1]. Пьезоэлектрические свойства пленки на основе ПВДФ существенно улучшаются после ориентационной вытяжки, которая сопровождается переходом кристаллической α -модификации, образующейся при получении пленки из расплава, в более полярную кристаллическую β -модификацию. Элементарная ячейка в кристаллической β -модификации имеет собственный дипольный момент, равный $\approx 7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. При воздействии сильного постоянного электрического поля в кристаллической β -модификации происходит ориентация диполей, причем одновременно ориентируются большие отрезки цепей, включающие ≤ 10 мономерных звеньев.

Технология изготовления пьезополимерных пленок на основе ПВДФ сложна, так как предусматривает их вытяжку при пониженной температуре. Кроме того, этот процесс не позволяет получать пьезоэлементы большой толщины (> 50 мкм). В связи с этим для разработки технологии изготовления пьезоэлементов большей толщины необходимо применение новых полимерных диэлектриков, в том числе на основе сополимеров ПВДФ.

В качестве объектов исследования использовали изотропные пленки на основе сополимера винилиденфторида (ВДФ) с тетрафторэтиленом (ТФЭ), полученные кристаллизацией из расплава. Анализ спектров ЯМР ^{19}F высокого разрешения показал, что содержание ТФЭ в сополимере составляет 6%, а количество звеньев в блоке ВДФ, присоединенных по типу «голова к голове», — 9%. Структуру пленок изучали методом малоуглового рассеяния поляризованного света при скрещенных поляроидах (H_v -рассеяние). ИК-спектры пленок коротковолновой области снимали на спектрометре ИКС-29, а в длинноволновой области — на Фурье-спектрометре. Радиус сферолитов ($R_{сф}$) пленок рассчитывали по формуле: $(4\pi R_{сф}^3/\lambda \sin^3(\theta_{макс}/2)) = 4,1$ где λ — длина волны в вакууме; $\theta_{макс}$ — радиальный угол при максимальной интенсивности H_v -рассеяния ($\mu = 45^\circ$).

Известно [2], что для исследования структуры пьезоэлектрических материалов пригоден метод термостимулированной деполяризации (ТСД). При использовании этого метода определяли взаимосвязь характеристик ТСД со структурными параметрами пленок на основе сополимера ВДФ + ТФЭ, в котором возможно образование сегнетоэлектрической фазы [3, 4].

Установлено (рис. 1), что при кристаллизации в обычных условиях данный сополимер образует полиморфную β -модификацию с конформацией цепи $(-tt-)_n$. Об этом свидетельствует высокая интенсивность полос поглощения в его ИК-спектре при 442, 509 и 840 см^{-1} , характерных для β -модификации. Полосы поглощения при 530, 612 и 765 см^{-1} , соответ-

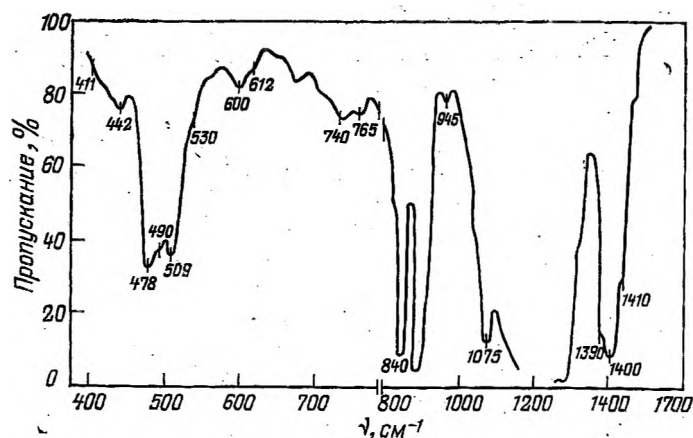


Рис. 1. ИК-спектр пленки на основе сополимера ВДФ+ТФЭ с соотношением мономеров 94:6.

ствующие α -модификации с конформацией цепи $tgtg^-$, имеют слабую интенсивность. Следовательно, сополимер ВДФ+ТФЭ с соотношением мономеров 94:6 кристаллизуется преимущественно в полярной β -форме [5]. Полосы поглощения при 411, 287, 214 и 100 см^{-1} в длинноволновой области спектра сополимера указывают на наличие в его структуре конформеров вида $tgtg^-$, а полосы при 431 и 300 см^{-1} — конформеров вида $t_3gt_3g^-$ [6]. Сопоставление этих данных с результатами рентгеновской дифракции позволяет сделать вывод, что часть «дефектных» конформеров содержится в межламеллярных прослойках.

Долю конформеров вида $t_3gt_3g^-$ в смеси с конформерами вида $tgtg^-$ определяли по формуле [7]: $C(\gamma) = D_{431}/D_{411} + D_{431}$, где D_{431} и D_{411} — оптическая плотность полос поглощения при 431 и 411 см^{-1} .

Для получения кривых ТСД пленки толщиной 70—85 мкм с напыленными алюминиевыми электродами поляризовали в течение 10 мин при температуре 90 $^\circ\text{C}$ и напряженности электрического поля 70 кВ/см; при деполяризации пленки нагревали с постоянной скоростью 1,5 град/мин. Анализ кривых ТСД (рис. 2)

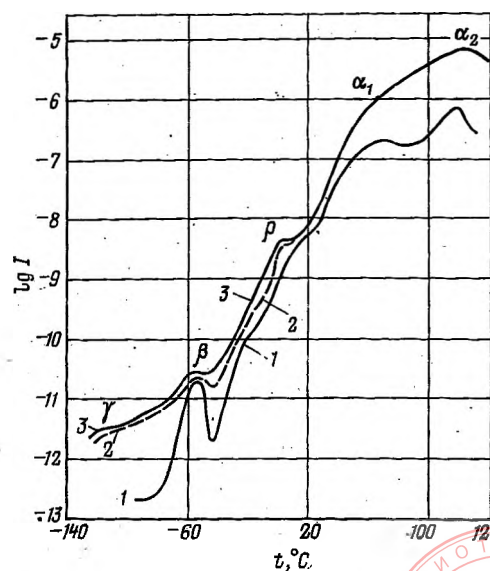


Рис. 2. Кривые ТСД изотропных пленок на основе сополимера ВДФ+ТФЭ. Номер кривой соответствует номеру образца. 1 — в А.



показал, что во всех образцах пленок независимо от условий их получения протекают γ -, β -, ρ -, α_1 - и α_2 -процессы релаксации, четыре из которых наблюдались ранее [8] в сополимере аналогичной структуры. Низкотемпературный γ -процесс, по-видимому, связан с дефектами кристаллической фазы. Интенсивность γ -процесса в образцах № 2 и № 3 значительно выше, чем в образце № 1. Сопоставление этих данных с результатами анализа образцов пленок методом ИК-спектроскопии (таблица) позволяет сделать вывод, что таким дефектом является конформер вида $t_3gt_3g^-$, входящий в кристалл с конформацией плоского зигзага. Конформеры вида $t_3gt_3g^-$, очевидно, ответственны и за упругие свойства пленок, так как продольная скорость звука образца № 1 составляет 1018 м/с, у образца № 2 — 1066 м/с, а у образца № 3 — 1070 м/с, что коррелирует с увеличением доли конформера $t_3gt_3g^-$ в этих образцах (см. таблицу). В образце № 1 с максимальной долей конформеров вида $tgtg^-$ наиболее четко проявляется β -релаксация, связанная с сегментальной подвижностью. Следовательно, в области β -релаксации происходит интенсивное «размораживание» участков аморфной фазы с конформациями $tgtg^-$. В образцах № 2 и № 3 ярче выражен ρ -процесс, обусловленный пространственным зарядом. По-видимому, подвижность носителей заряда в образцах пленок снижают гетерогенные области большого размера, которыми в частично кристаллических полимерах являются надмолекулярные структуры (стержни, сферолиты).

В образце № 1 формируется надмолекулярная структура в виде агрегатов стержней с межчастичной интерференцией [9], в образцах № 1 и № 3 — структура в виде сферолитов (см. таблицу). С учетом этого можно сделать вывод, что сферолиты представляют собой более эффективные ловушки свободных носителей, чем стержни. В образцах № 2 и № 3, в которых доля конформеров вида $(-tt-)_n$ выше, чем в образце № 1, α_1 -процесс проявляется в большей степени. Поэтому механизм этого процесса связан, очевидно, с поворотом цепи внутри ламели. Поворот цепи, состоящей преимущественно из конформеров в плоской транс-форме с большим значением поперечной составляющей дипольного момента, обуславлива-

ет большую величину тока ТСД. Поскольку плавление сополимера ВДФ+ТФЭ происходит в интервале 140—150 °С, α_2 -процесс, наблюдаемый в области ≈ 120 °С, по-видимому, связан с более кооперативным движением.

Сополимер ВДФ+ТФЭ в изотропном состоянии кристаллизуется преимущественно в пьезоактивной β -форме. В связи с этим представляло интерес оценить его пьезоэлектрические свойства. Поляризацию проводили контактным методом в течение 30 мин при температуре 150 °С и напряженности электрического поля 330 кВ/см. Пьезомодуль сополимера (d) измеряли квазистатическим методом. При этом величина пьезомодуля при растяжении (d_{31}) и (d_{32}) оказалась равной $1,2 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Следовательно, большая объемная доля β -фазы в сополимере не обеспечивает высоких значений d , что согласуется с литературными данными [10, 11]. У сополимера в изотропном состоянии величина d равна d_{31} одних кристаллов и d_{32} других. С учетом того что значение d_{32} может быть отрицательным [11], а $d_{31} > 0$, легко объяснить такой низкий пьезомодуль исследованного сополимера.

Таким образом, характер кривых токов термостимулированной деполимеризации сополимеров ВДФ+ТФЭ в значительной степени определяется конформационным составом цепей изотропных пленок.

Авторы благодарят за помощь в работе Б. В. Локшина.

Литература

1. Луцкейкин Г. А., Джуманбаев Х. Л. Пласт. массы, 1977, № 10, с. 7.
2. Луцкейкин Г. А. Полимерные электреты. М., Химия, 1984.
3. Lovinger A. J. Macromolecules, 1983, v. 16, No 9, p. 1529.
4. Lovinger A. J. Macromolecules, 1986, v. 19, No 5, p. 1491.
5. Lando J. B., Doll W. W. J. Macrom. Sci. Phys., 1968, v. 2, No 2, p. 205.
6. Latour M. e. a. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, No 7, p. 1121.
7. Scrvet B. e. a. Rev. Techn. Thomson. CSF., 1980, v. 12, No 4, p. 761.
8. Хун В. Д., Такамацу Т. Кобунси Ромбунсю, 1983, т. 40, № 3, с. 135.
9. Hashimoto T. e. a. J. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, No 1, p. 59.
10. Furusawa T., Wen J. X. J. Appl. Phys., 1984, v. 23, No 9, p. 677.
11. Wen J. X. J. Appl. Phys., 1984, v. 23, No 11, p. 1434.

УДК 678.743.45-13-416:577.228.1

Исследование стабильности пьезоэлектрических свойств пленки из сополимера ВДФ + ТФЭ

В. Ф. РОМАДИН, В. Г. СОКОЛОВ, В. В. КОЧЕРВИНСКИЙ, Ю. В. ЗЕЛЕНЕВ

В настоящее время имеется много сведений о влиянии условий получения пьезополимерной пленки из поливинилиденфторида (ПВДФ) на стабильность ее пьезоэлектрических свойств. Пьезоэлектрический отклик ПВДФ зависит от большого числа параметров [1, 2], изменяющихся в широком интервале, что ус-

Результаты анализа пленок на основе сополимера ВДФ+ТФЭ методом ИК-спектроскопии

Номер образца	Условия получения образца	Характер надмолекулярной структуры	D_{448}/d , см ⁻¹	D_{881}/d , см ⁻¹	D_{1418}/D_{448}	C (φ), %
1	Нагрев при 200 °С с последующим охлаждением водой температурой 20 °С	Агрегаты стержней	112	67	0,60	49,5
2	Изотермическая кристаллизация в течение 15 мин	Сферолиты с $R_{сф}=5,5$ мкм	139	92	0,33	66,7
3	Изотермическая кристаллизация в течение 10 ч	Сферолиты с $R_{сф}=6,4$ мкм	132	113	0,12	72,0

Примечания: 1. Температура кристаллизации — 145 °С. 2. d — толщина пленки.

