

Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе

В.В.Кочервинский

*Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
142092 Троицк, Московская обл., факс (095)334–5776*

Рассмотрено влияние внешних факторов на формирование различных полиморфных модификаций поливинилиденфторида (ПВДФ), сополимеров и смесей на его основе. Показано, что формированием той или иной конформационной структуры цепей ПВДФ можно управлять, регулируя, например, долю неправильных присоединений по типу «голова к голове» («хвост к хвосту»), выбирая подходящий сомономер или компонент смеси. Показано, что полярные модификации ПВДФ можно получить путем его кристаллизации из растворов в специфических растворителях. При блочной кристаллизации отмечена важная роль высоких давлений. Твердофазные превращения можно инициировать с помощью деформаций растяжения и сжатия (в определенных температурных режимах), высоких электрических полей и радиационных воздействий. Показано, что при кристаллизации в смеси с аморфным полиметилметакрилатом меняются как тип решетки, так и вид морфологии ПВДФ. Закономерности динамики цепей блочного ПВДФ, полученные преимущественно с помощью метода диэлектрической спектроскопии, оказываются чувствительными к полиморфизму, виду морфологии и могут давать дополнительную информацию о структуре некристаллизующихся областей рассмотренного полимера. Библиография — 383 ссылки.

Оглавление

I. Введение	936
II. Специфическое действие растворителей на конформационные характеристики цепей поливинилиденфторида, полученного полимеризацией или кристаллизацией из раствора	939
III. Влияние различных факторов на полиморфизм поливинилиденфторида в изотропном состоянии	942
IV. Закономерности твердофазных превращений в условиях деформаций растяжения	948
V. Особенности кристаллизации поливинилиденфторида в условиях одноосного сжатия и высоких давлений	954
VI. Полиморфизм поливинилиденфторида, индуцированный электрическими полями высокой напряженности	956
VII. Влияние радиационного воздействия на структуру поливинилиденфторида и его сополимеров	964
VIII. Характеристики динамики цепей в блочном состоянии изотропных и анизотропных образцов поливинилиденфторида	967
IX. Особенности структуры при кристаллизации поливинилиденфторида в смеси с другими полимерами	973
X. Заключение	982

I. Введение

Поливинилиденфторид характеризуется высокими пьезоэлектрическими и пироэлектрическими свойствами,^{1,2} поэтому систематизация данных о его структуре и свойствах представляет интерес. Поливинилиденфторид — один из наиболее перспективных полимерных сегнетоэлектриков. В практических целях он используется в поляризованном состоянии (например, в различного рода преобразователях³), поэтому знание механизма структурных изменений в сильных электрических полях является обязательным. Анализ опубликованных работ показывает, что процессы поляризации зависят от особенностей структуры и характера

молекулярной подвижности в кристаллических и аморфных областях.

Одним из наиболее информативных методов исследования микроструктуры цепи ПВДФ является ядерный магнитный резонанс высокого разрешения, спектры которого снимают для растворов полимера. Для ядер ¹⁹F можно выделить ряд пиков, связанных с дефектами присоединения по типу «голова к голове» или «хвост к хвосту».⁴ По мере совершенствования аппаратуры появилась возможность получать спектры на более высоких частотах,^{5–8} что дает подробную информацию о микроструктуре цепи ПВДФ. В частности, в работе⁷ обсуждено влияние суспензионного (или эмульсионного) способа полимеризации на микроструктуру цепи ПВДФ. Для получения дополнительной информации часто привлекают данные по резонансу на ядрах ¹³C (см.^{9–10}) или же сразу на всех трех ядрах, входящих в состав цепи, — ¹H, ¹³C и ¹⁹F.¹¹ Применение двумерной ЯМР-спектроскопии^{12,13} также расширяет представление о микроструктуре цепи ПВДФ. Данный метод используется при исследовании микроструктуры цепей в сополимерах винилиденфторида (ВДФ) с перфторалкилтрифторвиниловыми эфирами,¹⁴ трифторэтиленом (ТрФЭ),¹⁵ тетрафторэтиленом (ТФЭ) или

В.В. Кочервинский. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ТРИНИТИ. Телефон: (095)334–0444. Область научных интересов: полимерные электроактивные материалы и датчики на их основе.

Дата поступления 23 октября 1995 г.

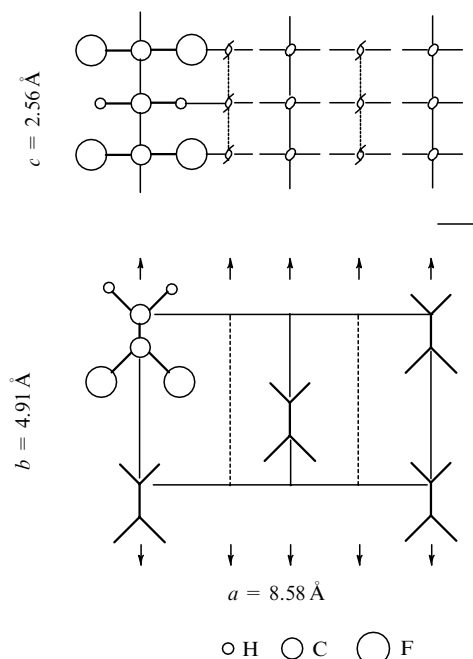


Рис. 1. Структура кристаллической решетки β -модификации ПВДФ.^{19, 36}

гексафторпропиленом.^{16, 17} Оценив константы спин-спинового взаимодействия для соседних участков ПВДФ в *транс*-(*T*) или *гош*-(*G*) конформациях, можно оценить их относительные доли. Например, для смеси растворителей монохлорбензол – диметилсульфоксид доля конформаций *TT*

существенно возрастает при снижении доли монохлорбензола.¹⁸ Принимается, что должна существовать корреляция между конформациями цепи ПВДФ в растворе и в блочном состоянии.

Кристаллическая фаза ПВДФ и его сополимеров характеризуется наличием как минимум четырех полиморфных модификаций: α (II), β (I), γ (III) и α_p (IV). Названные модификации различаются конформационной структурой цепи и характером упаковки макромолекул в элементарной ячейке кристаллитов. Характерная конформационная структура цепи для трех из перечисленных модификаций представлена на рис. 1–3. Видно, что для α -фаз характерна конформация типа $TGTG^-$, для γ -фаз — $T_3GT_3G^-$, а для β -фаз — конформация «плоского зигзага».¹⁹ Можно отметить, что за счет явления поворотной изомерии для углеродного скелета цепи переход от конформации «плоского зигзага» к конформации $TGTG^-$ сопровождается почти двукратным увеличением периода идентичности вдоль цепи (ось *c* ячейки).

Известно, что методы комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии «чувствительны» к ближайшему порядку, т.е. они должны быть информативны по отношению к конформации цепи. Многочисленные литературные данные по колебательным спектрам ПВДФ подтверждают это.^{19–35} В табл. 1 представлены результаты исследования ПВДФ, кристаллизованного в трех различных модификациях, — симметрия и характерные частоты колебаний. Из данных таблицы следует, что для каждой из конформаций существует ряд характерных полос поглощения, и это можно использовать для идентификации той или иной модификации ПВДФ.

В табл. 1 приведены в основном характеристики локализованных колебаний, поэтому ее следует дополнить сведениями о низкочастотных колебаниях характеризующих, как правило, решеточные моды движения. Так, согласно данным

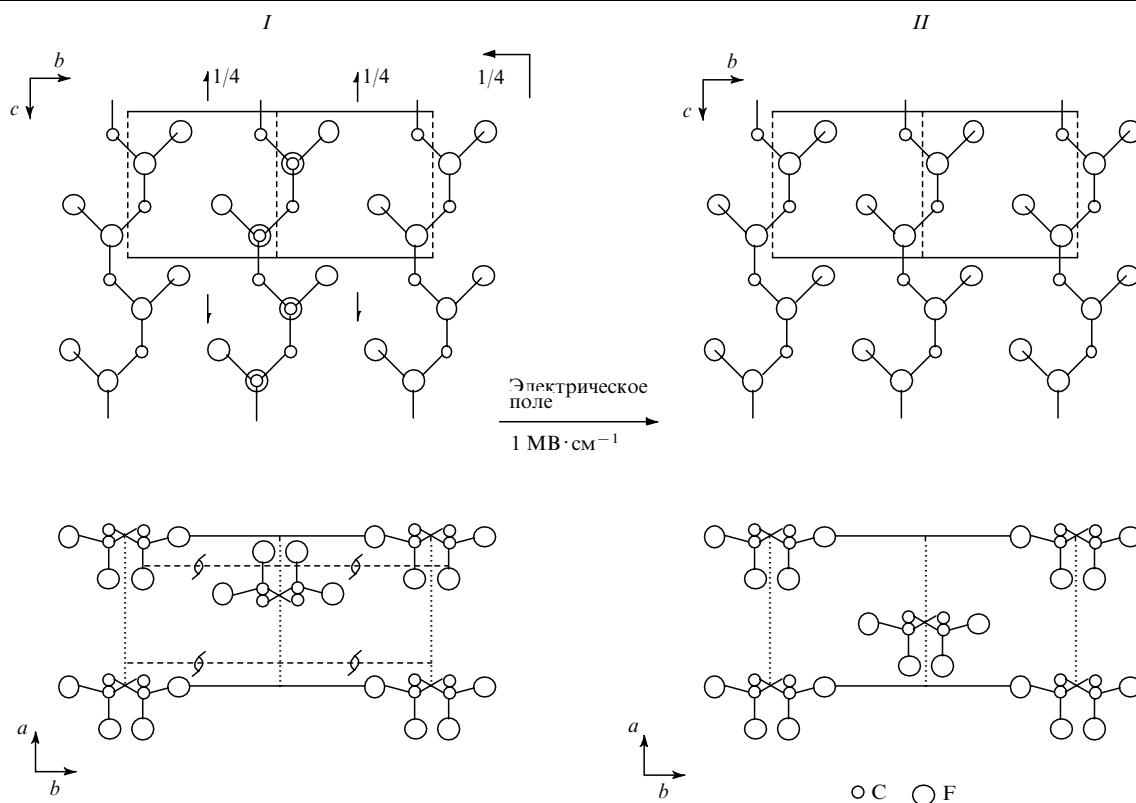


Рис. 2. Структура кристаллической решетки α -модификации ПВДФ с параллельными цепями (I) и фазовый переход в α_p -фазу при повороте на 180° и трансляции на $c/2$ центральной цепи (II).¹⁹

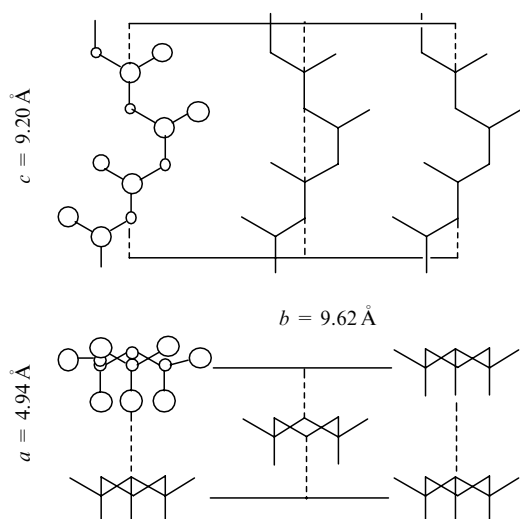


Рис. 3. Структура кристаллической решетки γ -модификации ПВДФ.¹⁹

работы²⁸, эти моды для ПВДФ, кристаллизованного в α -, β - и γ -фазах, характеризуются полосами поглощения соответственно 100, 70 и 90 см^{-1} .

Часто возникает потребность характеризовать ПВДФ и его сополимеры величиной степени кристалличности α . С этой целью в спектроскопической практике для кристаллизующихся полимеров обычно находят так называемые полосы «кристалличности» или «аморфности». Такие полосы найдены и для ПВДФ. К аморфным относятся

полосы 600, 740 и 905 см^{-1} , а к кристаллическим — 1180, 1235 см^{-1} (см.^{34,35}). Согласно данным работы²⁵, для ПВДФ, закристаллизованного в β - или γ -модификации, полоса 489 см^{-1} также должна характеризовать неупорядоченную фазу. Полоса 442 см^{-1} характеризует колебания цепей в конформации «плоского зигзага», находящихся в кристалле, в то время как полоса 510 см^{-1} характерна для таких конформеров в кристаллической и аморфной фазах.²⁵ Полезным для практических использований является вывод о наличии полос, чувствительных к присутствию фрагментов с длинными *транс*-последовательностями: это колебания с частотами 840 и 1275 см^{-1} (см.²⁷). Путем расчетов плотности колебательных состояний в цепях ПВДФ выделены области, которые могут дать информацию о дефектах присоединения типа «голова к голове».³¹

Рассмотрим некоторые кристаллографические аспекты упаковки цепей в элементарной ячейке. На рис. 1 представлены параметры элементарной ячейки для кристаллов β -фазы. Согласно данным работ^{19,36} эта ячейка орторомбическая, пространственная группа $Cm2m$, плотность кристалла составляет 1.97 $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$. На рис. 2 приведена схема элементарной ячейки α -фазы при параллельном расположении цепей в решетке. В этом случае ячейка моноклинная с пространственной группой Cs , а при антипараллельных цепях — орторомбическая с пространственной группой $P2_1cn$. В обоих случаях ячейка получается неполярной, так как две цепи на повторяющуюся единицу имеют противоположный дипольный момент. α_p -Фаза[†] отличается от α -фазы только тем, что суммарный дипольный момент на ячейку оказывается не равным нулю. Появление дополнительных погасаний рефлексов в случае α_p -фазы указывает на ее более высокую симметрию по сравнению с α -фазой.

[†] О механизмах образования этой формы будет сказано ниже.

Таблица 1. Отнесение полос ИК-поглощения для α -, β -, γ -фаз.¹⁹

α -Фаза ($TGTG^-$)			γ -Фаза ($T_3GT_3G^-$)			β -Фаза (TT)		
I	II	III	I	II	III	I	II	III
3026	A'	$\nu_a \text{CH}_2$	3023	A'	$\nu_a \text{CH}_2$	3020	B_1	$\nu_a \text{CH}_2$
	A''			A''				
2986	A''	$\nu_s \text{CH}_2$	2981	A''	$\nu_s \text{CH}_2$	2978	A_1	$\nu_s \text{CH}_2$
	A'			A'				
1425	A	$\delta \text{CH}_2 - \omega \text{CH}_2$	1431	A'	$\delta \text{CH}_2 - \omega \text{CH}_2$	1430	A_1	δCH_2
1404	A'	$\delta \text{CH}_2 + \omega \text{CH}_2$	1406	A'	$\delta \text{CH}_2 + \omega \text{CH}_2$	1400	B_1	$\omega \text{CH}_2 - \nu_a \text{CC}$
1385	A''	$\delta \text{CH}_2 + \omega \text{CH}_2$						
1294	A'	$\nu_a \text{CF}_2 - r \text{CF}_2$						
1213	A''	$\nu_a \text{CF}_2 + \omega \text{CH}_2$	1234	A''	$\nu_a \text{CF}_2 + \omega \text{CH}_2$			
1185	A''	$\nu_s \text{CF}_2 + l \text{CH}_2$	1176	A''	$\nu_s \text{CF}_2 + l \text{CH}_2$	1180	B_2	$\nu \text{CF}_2 - r \text{CF}_2 + r \text{CH}_2$
1150	A''	$\nu_a \text{CC} - \nu_s \text{CF}_2$	1140	A''	$\nu_a \text{CC} - \nu_s \text{CF}_2$			
976	A'	$l \text{CH}_2$						
874	A'	$\nu_a \text{CC} + \nu_s \text{CF}_2$	880	A''	$\nu_a \text{CC} + \nu_s \text{CF}_2$	880	A_1	$\nu_s \text{CF}_2 + \nu_s \text{CC}$
855	A'	$r \text{CH}_2$	838	A'	$r \text{CH}_2$	840	B_2	$r \text{CH}_2 - \nu_a \text{CF}_2$
			813	A'	$r \text{CH}_2$			
796	A'	$r \text{CH}_2$	792	A''	$r \text{CH}_2$			
765	A''	$\delta \text{CF}_2 + \delta \text{CCC}$	776	A'	δCF_2			
			723	A''	δCF_2			
			688	A''	δCF_2			
			656	A''	δCF_2			
615	A'	$\delta \text{CF}_2 - \delta' \text{CCC}$						
			552	A'	δCF_2			
532	A''	δCF_2	511	A''	δCF_2	508	A'_1	δCF_2
490	A'	$\delta \text{CF}_2 + \omega \text{CF}_2$	482	A'	$\delta \text{CF}_2 + \omega \text{CF}_2$	490		
410	A'	$r \text{CF}_2$	430	A'	$r \text{CF}_2$	470	B_1	ωCF_2
			400	A''	$r \text{CF}_2$	445	B_2	$r \text{CF}_2 + r \text{CH}_2$
355	A'	$l \text{CF}_2 + r \text{CF}_2$	348	A''	$l \text{CF}_2 + r \text{CF}_2$			
287	A'	$l \text{CF}_2 + \omega \text{CF}_2$	300	A'	$l \text{CF}_2 + \omega \text{CF}_2$			

Примечание. Приняты следующие обозначения: I — полоса, см^{-1} ; II — симметрия; III — тип колебания.

Таблица 2. Рентгеновские рефлексы и структурные факторы F_{hkl} β -фазы ПВДФ.³⁸

hkl	d' , Å	θ , град	F_{hkl}
200	4.29	10.35	9.31
110	4.26	10.42	16.6
001	2.56	17.53	7.2
310	2.47	18.18	5.15
020	2.46	18.3	5.4
201	2.20	20.53	1.1
411	2.19	20.57	5.7
400	2.15	21.06	1.5
220	2.13	21.21	0.24
311	1.78	25.69	
021	1.77	25.79	
401	1.64	27.96	

Характер упаковки цепей в γ -фазе ПВДФ иллюстрирует рис. 3. Между авторами, систематически работающими в области изучения структуры ПВДФ, существуют разногласия по поводу кристаллографической идентификации γ -фазы. Одна из причин — сложность получения γ -фазы в ориентированном состоянии. Другая причина — возможность формирования двух модификаций γ -фазы. По мнению авторов работы³⁷, это и может быть причиной отнесения γ -фазы, с одной стороны, к орторомбической системе с пространственной группой $C2cm$, а с другой стороны — к моноклинной системе с пространственной группой Cc . В табл. 2–4 представлены угловые положения основных рефлексов с их идентификацией и структурные факторы (F_{hkl}) для всех четырех рассмотренных полиморфных модификаций ПВДФ.

Таблица 3. Рентгеновские рефлексы и структурные факторы F_{hkl} для фаз α - и α_p -ПВДФ.³⁸

hkl	d' , Å	θ , град	F_{hkl}	
			α	α_p
100	4.96	8.94	36	0
020	4.82	9.20	52	52
110	4.41	10.07	83	100
011	4.17	10.66		
120	3.46	12.89	56	0
021	3.34	13.36	72	72
111	3.19	13.98	48	52
121	2.77	16.17	39	0
130	2.7	16.61	45	56
031	2.64	16.99		
200	2.48	18.11	42	64
040	2.41	18.66	9	9
210	2.4	18.72	49	0
131	2.33	19.33		
002	2.31	19.49	47	47
012	2.25	20.07		
220	2.21	20.46		
140	2.17	20.83		
041	2.14	21.15		
211	2.13	21.21		
102	2.09	21.6		
022	2.08	21.72		
112	2.05	22.13		
221	1.99	22.79		
230	1.96	23.12		
141	1.96	23.13		
122	1.92	23.66		
032	1.88	24.27		

Таблица 4. Расчетные и экспериментальные межплоскостные расстояния и индексация рефлексов для кристаллов γ -фазы.¹⁹

hkl	d , Å		hkl	d , Å	
	эксперимент	расчет		эксперимент	расчет
020	4.81	4.81	024	2.07	2.07
110	4.38	4.39	114		2.04
			133		2.04
021		4.26	150	1.76	1.79
022	3.34	3.32	223		1.79
			151		1.76
130	2.69	2.69	134		1.75
			240		1.72
023	2.58	2.59			
131		2.58	241	1.63	1.69
			204		1.68
200	2.46	2.47	152		1.67
			044		1.66
041	2.30	2.32	310		1.62
132		2.32	241		1.61
004		2.30	060		1.60
221	2.14	2.14	311		1.60
042		2.13	224		1.59
			061		1.58

II. Специфическое действие растворителей на конформационные характеристики цепей поливинилиденфторида, полученного полимеризацией или кристаллизацией из раствора

В работе³⁹ была предпринята попытка получения монокристаллов ПВДФ путем кристаллизации из раствора. В качестве растворителя использовали смесь монохлорбензола и диметилформамида в соотношении 90/10. При концентрации растворов 0.01–0.1% и их медленном охлаждении получали кристаллы α -фазы с толщиной ламели 90 Å, причем ось цепи располагалась перпендикулярно поверхности кристалла. Согласно отнесению кристаллы с моноклинной решеткой в β -модификации получались в результате осаждения из диметилсульфоксида. Это вряд ли можно считать достоверным, так как позднее на том же растворителе такой вывод никем не подтвердился. Кристаллизация из такого хорошего растворителя как диметилсульфоксид протекает скорее всего в γ -фазе. К этому выводу пришли, например, независимо друг от друга авторы работ^{35,40}. Условия кристаллизации играют, по-видимому, не последнюю роль. Так, согласно данным исследования⁴⁰, γ -модификация ПВДФ при кристаллизации из раствора в хорошем растворителе (диметилсульфоксид или диметилформамид) получается только при температуре подложки ниже 140–150°C. Анализ формирования пленок из растворов при варьировании растворителей показал, что кристаллы γ -фазы получаются из растворов в ацетоне, диметилсульфоксиде, этилметилкетоне, а α -фазы — из растворов в пропилометилкетоне, дипропилкетоне, бутилметилкетоне, ацетофеноне, циклогексаноне или в их смесях.³⁵ Наличие α -фазы при кристаллизации из раствора в циклогексаноне (на поверхности воды) подтверждается косвенным образом по наличию сферолитов в кристаллизованных пленках,⁴¹ которые чаще всего образуются кристаллами данной модификации.

Вывод о формировании γ -фазы при кристаллизации из смеси хорошего и плохого растворителей для ПВДФ³⁹ подтвержден данными работы⁴², где в качестве плохого растворителя использовался все тот же монохлорбензол, а в

качестве хорошего — диметилацетамид. Согласно результатам исследования³⁹, γ -фаза кристаллизуется при концентрации 0.1%, но при концентрации $\sim 0.5\%$ образуется уже α -модификация. Отмечено, что кристаллы γ -фазы оказываются очень устойчивыми к электронному пучку, т.е. они не аморфизуются в течение 10 мин и более (для сравнения, кристаллы α -фазы сохраняются 0.5 мин, а полиэтилена — 1.5 мин).

На примере растворов ПВДФ в циклогексаноне можно проследить влияние ионогенных примесей (в полимере и растворителе) на особенности процесса кристаллизации. Так, кристаллизация из 0.02%-ного раствора ПВДФ в циклогексаноне сопровождается образованием псевдогексагональной структуры.⁴³ Об этом судили по отношению параметров ячейки: $a/b = 1.73$ (для псевдогексагональной структуры $a/b = \sqrt{3}$). С учетом литературных данных, авторы работы⁴³ (в противоположность авторам статьи³⁵) сделали вывод о том, что ПВДФ кристаллизуется в смеси β - и γ -фаз. Однако с помощью ряда методов контроля кристаллической структуры установлено: для того же растворителя кристаллизация сопровождается формированием α -фазы или ее смеси с γ -фазой.⁴⁴ В последнем случае рентгеновский метод не давал возможности оценить вклад каждой из фаз, поэтому их долю рассчитывали по данным ИК-спектроскопии: γ -фазу связывали с присутствием полос поглощения 430; 776 см^{-1} и др.

Сопоставление опубликованных данных позволяет сделать вывод о плохой воспроизводимости полиморфных модификаций у разных исследователей для растворов ПВДФ в одних и тех же растворителях. Это заставило авторов работы⁴⁴ высказать предположение о важной роли ионогенных примесей в процессах кристаллизации. Выдвинутую гипотезу эти же авторы проверили позднее⁴⁵ на примере слабоконцентрированного (0.01%) и концентрированного (5–9%) растворов ПВДФ в диметилацетамиде (или в его смеси с моноклорбензолом). Обнаружено, что увеличение концентрации ионогенных примесей приводит к увеличению доли γ -фазы, если полимер кристаллизуется в смеси α - и γ -фаз. Объясняется это тем, что в условиях образования кристаллов, обладающих собственной поляризацией, у них значительна электростатическая энергия. Например, для орторомбической решетки кристалла γ -фазы в предположении перпендикулярной и параллельной составляющих дипольного момента $4 \cdot 10^{-30}$ и $3.4 \cdot 10^{-30}$ Кл·м соответственно поверхностная плотность заряда на плоскостях 100 и 001 равна $P_a = 0.073$ и $P_c = 0.062$ Кл·м⁻². Увеличение концентрации ионогенных примесей приводит к тому, что последние садятся на плоскость, имеющую противоположный заряд, и создают деполяризующее поле. Заметное снижение электростатической энергии будет, таким образом, благоприятно сказываться на кристаллизации полимера в полярной фазе.

Высокая энергия электростатического взаимодействия между цепями ПВДФ, по-видимому, является одной из причин необычного явления — вытеснения растворителя из объема в опытах по набуханию ПВДФ в различных растворителях, в том числе имеющих высокое сродство к полимеру (например, в диметилформамиде).⁴⁶ Эксперименты по набуханию двусосно-ориентированной пленки ПВДФ в разных растворителях (или их смесях) показывают, что равновесное набухание имеет тенденцию к снижению по мере увеличения количества осадителя в смесях диметилформамид–вода и ацетонитрил–вода. Отмечено, что даже наилучшие растворители имеют невысокое сродство к полимеру, которое оказывается примерно одинаковым для α - и β -модификаций. Существенно указание авторов статьи⁴⁶ на то, что все растворители спонтанно десорбируются из пленки после извлечения ее из среды (жидкой или газообразной) за счет более высокой энергии взаимодействия полимер–полимер.

Влиянием ионогенных примесей на характер образующейся полиморфной модификации при кристаллизации ПВДФ из раствора можно, вероятно, объяснить и еще одно противоречие, отмеченное при сопоставлении данных по кристаллизации ПВДФ из ацетона. По данным авторов работы³⁵, в результате такого процесса получается γ -фаза, а по данным авторов работы⁴⁷, это должна быть α -фаза, так как обнаружены типичные полосы в ИК-спектре для конформеров $TGTG^-$: 100; 214; 287; 411; 530 см^{-1} и др. Следует отметить, что кристаллизация из ацетона в работе⁴⁷ сопровождалась также существенным изменением характера морфологии. Если полимер кристаллизуется из расплава, то образуются сферолиты с высоким значением коэффициента двойного лучепреломления. В противоположность этому в пленке, закристаллизованной из ацетона, сферолитов практически не обнаружено.

Еще одной из причин противоречий, отмечаемых в разных работах, может быть и неучет других факторов, например, молекулярной массы, характеристики молекулярно-массового распределения (ММР), числа дефектов «голова к голове», вида концевых групп и др., данные о которых не всегда сообщаются. Отдельно, по-видимому, надо рассматривать особенности кристаллизации из растворов не гомополимера, а сополимера ВДФ с ТФЭ состава 94/6, который в обычных условиях в отличие от гомополимера кристаллизуется из расплава сразу преимущественно в β -фазе.^{32, 48} Обнаружено, что кристаллизация указанного сополимера из 8%-ного раствора в чистом диметилформамиде приводит к формированию β -фазы с морфологией в виде сферолитов со средним размером 2–3 мкм.⁴⁸ Кристаллизация того же сополимера из раствора в смеси диметилформамид–этилацетат (состава 76/24) приводит к заметному изменению морфологии для образующейся β -фазы. Здесь сферолиты уже не образуются, а пленка (в противоположность пленке, полученной из чистого диметилформамида) характеризуется в несколько раз более высокой оптической прозрачностью. Анализ данных рентгеновского анализа показывает,³² что размеры кристаллитов для сосуществующих сегнетоэлектрической и паразлектрической фаз оказываются ниже в случае кристаллизации из смеси растворителей, доля паразлектрической фазы тоже снижается.

Представляется заманчивым использовать явление эпитаксии для формирования нужной полиморфной модификации ПВДФ. В этой связи следует рассмотреть результаты нескольких работ, в которых изучалась кристаллизация ПВДФ из раствора на подложку того или иного кристалла. Так, кристаллизация гомополимера типа Kynar 460 ($M_w = 451000$, $M_n = 160000$) из 6.3%-ного (по объему) раствора в диметилацетамиде на поверхность кристалла КВг при 60°C приводит к образованию неориентированной γ -фазы,²⁶ а кристаллизация на тот же кристалл (плоскость 001) из слабоконцентрированного раствора (0.1%) ПВДФ в диметилформамиде при температуре подложки 165°C приводит к образованию ламелярных кристаллов β -фазы, ориентированных по двум направлениям плоскости 110 подложки.⁴⁹ Точное соответствие решеток при эпитаксиальной кристаллизации не обязательно, так как разница в периодах идентичности субстрата и подложки составляет от 4.3 до 5.6%. Анализ электронограмм показывает, что плоскость bc ячейки β -фазы ПВДФ растет параллельно плоскости подложки, направление преимущественного роста — ось b . Кристаллизация из слабоконцентрированного раствора ПВДФ в диметилформамиде на поверхность мусковита или NaCl с плоскостью 001 при температуре 180°C изучалась в работе⁵⁰. Возникающая γ -фаза характеризуется моноклинной ячейкой с углом 93° и конформацией цепи $T_3GT_3G^-$. Показана возможность формирования на NaCl двух решеток, обладающих зеркальной симметрией относительно плоскости 001 субстрата. Согласно развиваемым представ-

лениям, не исключается возможность образования модификации γ -фазы с антипараллельной упаковкой диполей в ячейке. Эпитаксиальная кристаллизация сополимера винилиденфторида с винилфторидом (молярное отношение 95/5) изучалась в работе⁵¹. Кристаллизация осуществлялась из 0.1%-ного раствора в нитробензоле при 90–105°C на плоскость 001 кристаллов NaCl и KCl. В обоих случаях (по данным электронной микроскопии) формируются ламеллярные кристаллы со стержневидной морфологией. Электронограммы показывают, что на подложке KCl получаются более совершенные кристаллы, чем на подложке NaCl, хотя их размер во втором случае больше.

Различия объясняют неодинаковой концентрацией специфических дефектов поверхности подложки, которые являются местом зародышеобразования. Указанный сополимер кристаллизуется в орторомбической β -фазе, что подтверждено данными электронограмм. Рефлексы индексируются как $0kl$, а это означает, что плоскость bc ячейки растет параллельно плоскости подложки.

В свете рассмотренных данных следует проанализировать работы по влиянию условий синтеза ПВДФ на его кристаллографические и конформационные характеристики. В одной из ранних работ⁵² сопоставлены характеристики получающегося полимера при различных способах инициирования полимеризации ВДФ. Показано, что переход от химического инициирования к радиационному сопровождается переходом от кристаллов β -фазы к кристаллам малоупорядоченной α -фазы. Позднее было обнаружено, что определяющим фактором для формирования той или иной полиморфной модификации является все-таки не способ инициирования, а среда.⁵³ Действительно, если радиационное иницирование в газовой фазе характеризуется образованием малосовершенной α -фазы, то переход к водной среде сопровождается появлением уже β -кристаллов, т.е. для полярной конденсированной среды, в которой проходит полимеризация, для цепи оказывается более выгодной конформация «плоского зигзага».

Изучение влияния способа инициирования на характер морфологии пленок, получаемых при кристаллизации из раствора продуктов полимеризации, показало, что при химическом иницировании независимо от молекулярной массы полимера всегда образуются сферолиты со средним размером 1–12 мкм.⁵³ При радиационном иницировании сферолиты в пленке образуются только при молекулярных массах ниже $2 \cdot 10^5$. При увеличении молекулярной массы сначала появляются дендритные кристаллы, а далее структуры типа «шиш-кебаб». Более подробно ПВДФ, полученный радиационным сшиванием, охарактеризован в работе⁵⁴. Анализ показывает, что условия полимеризации существенно не сказываются на числе дефектов «голова к голове», которое менялось в пределах от 6.8 до 9.7%, но заметно могут отражаться на молекулярной массе образующейся цепи. Например, радиационная полимеризация ВДФ в ацетоне сопровождается заметным снижением характеристической вязкости продукта по сравнению с вязкостью коммерческого полимера, получаемого суспензионной полимеризацией. Одновременно это приводит в первом к повышению температуры плавления на 15–17°.

Полимеризация в диметилацетамиде, диметилформамиде и диметилсульфоксиде сопровождается кристаллизацией полимера с конформацией «плоского зигзага» (β -фаза), однако полимеры отличаются нестабильностью и деструктурируют при термообработке. Полимеризация во фторсодержащих растворителях (трифторуксусная кислота и др.) приводит к высокомолекулярному продукту, который может обеспечивать получение хорошо ориентированного состояния в процессах одноосной вытяжки. Достаточно необычные свойства сообщаются для ПВДФ, полученного особым типом полимеризации, обеспечивающим единообразное присоединение повторяющихся единиц в цепи.⁵⁵ Полу-

чающийся полимер обладает низким влагопоглощением и повышенными значениями электрических параметров (удельное объемное сопротивление, пробойное напряжение и др.). К числу совсем необычных свойств (которые позднее, правда, никем не подтвердились) относятся высокие электретные характеристики пленок, полученных из указанного полимера. Так, отмечается, что электретный заряд (с поверхностной плотностью 10–20 ед.заряда CGSE·см⁻²) может сохраняться до 10 лет и не потребует предохранения путем «закорачивания» заряженных поверхностей. Электретный заряд оказывается также стабильным к действию температуры и различных сред (воздух, масло, растворители).

В работе⁵⁶ сообщается о некоторых свойствах полимера, имеющего в цепях пониженное содержание дефектов типа «голова к голове» (2.7–3.2%). В исследовании использовались новые виды инициаторов и катализаторов (например, Циглера–Натта). Сравнение характеристик такого полимера с характеристиками коммерческого ПВДФ (имеющего 6% неправильных присоединений) показало, что экстинкция полос поглощения, характерных для разных полиморфных модификаций полимера меняется в ряду $\alpha > \beta > \gamma$, в то время как для коммерческого продукта — в ряду $\alpha < \beta < \gamma$. По данным авторов работы⁵⁶, при кристаллизации нового полимера из горячего диметилформамида образуются кристаллы α -фазы,⁵ а при кристаллизации коммерческого ПВДФ — β -фазы. Таким образом, при снижении концентрации химических нерегулярностей по цепи ПВДФ энергетически более выгодной становится конформация $TGTG^-$, чем $T_3GT_3G^-$ или «плоский зигзаг».

В работах^{57–61} внимание было сконцентрировано на изучении влияния концевых групп в цепях ПВДФ на свойства полимера и в том числе в блочном состоянии. Отмечено, что проведение радикальной полимеризации ВДФ в водной среде под действием двух различных инициаторов — персульфата калия (ПСК) и β -окси-этилтретбутилпероксида (ОЭТП) — сопровождается существенным изменением свойств получаемого полимера. В последнем при использовании ПСК количество летучих веществ оказывалось на порядок выше,⁵⁸ что проявлялось в пониженной термостабильности полимера.⁵⁹ Результаты аналитических методов, в том числе и изотопного анализа,⁶¹ показывают, что при полимеризации с участием ОЭТП преобладают концевые CH_3 -группы, а с участием ПСК на концах возможно образование гидроксильных групп. В варианте присоединения $\sim CH_2-CF_2-OH$ последние оказываются неустойчивыми и могут протекать реакции дегидрофторирования с образованием NF по схеме $\sim CF_2-OH \rightarrow NF \sim CF=O$.⁵⁹ При этом у полимера ухудшаются термостабильность и электрофизические характеристики. Согласно развиваемым представлениям,⁵⁹ такое различие в макросвойствах можно объяснить именно видом концевых групп, так как другие характеристики микроструктуры в обоих полимерах (число неправильных присоединений, молекулярная масса цепи) практически не различались.

Различия отмеченных концевых групп в ПВДФ может проявлять себя и в более тонких деталях при формировании полимера путем кристаллизации из расплава. Показано,⁶² что при изотермической кристаллизации полимеров в одинаковых условиях для ПВДФ с ПСК возникающие сферолиты оказывались более совершенными и имели больший размер, чем для ПВДФ с ОЭТП. В режиме неизотермической кристаллизации в ПВДФ с ПСК образовывались только «нормальные» сферолиты, в то время как для другого инициатора можно было найти и «аномальные» сферолиты, отличающиеся от первых способом упаковки ламелей вдоль

* В данном случае и во всех других, где речь идет о кристаллизации из раствора в горячем диметилформамиде сополимера ВДФ/ТФЭ, следует отметить, что процесс сопровождается протеканием реакций дегидрофторирования с образованием в цепи новых функциональных групп типа $-CH=CF-$, $-CH=CF_2$, $C=O$.

радиуса сферолита. Пленки на основе ПВДФ с ОЭТБП, полученные при быстрой неизотермической кристаллизации в противоположность пленкам на основе ПВДФ с ПСК могли образовывать сферолиты с бимодальным распределением по размерам. Косвенным образом различие концевых групп и соответственно морфологии пленок сказывалось и на характеристиках молекулярной подвижности в неупорядоченной фазе для области стеклования.⁶² Если средние времена релаксации различались в обоих полимерах незначительно, то этого нельзя сказать ни о форме кривой распределения по временам релаксации, ни о величине полного диэлектрического поглощения.

В нескольких работах был затронут вопрос о влиянии температуры полимеризации на свойства получающегося полимера. Так, по данным авторов работы⁶³ для полимеризации сополимера ВДФ с ТФЭ увеличение температуры синтеза с 303 до 373 К создает тенденцию к увеличению дефектов «голова к голове» (с 3.5 до 4.7%)⁸ при примерно сходной молекулярной массе цепи. Это приводит к небольшому снижению равновесной температуры плавления, энтальпии плавления и почти к двукратному увеличению времени половинной кристаллизации. Повышение температуры полимеризации приводит к росту не только числа химических нерегулярностей в цепи, но и числа разветвлений в них. Для другого сополимера ВДФ (с фторвиниловым эфиром) повышение температуры эмульсионной полимеризации приводит к еще более разительным изменениям: если при низких температурах синтеза сополимер характеризуется унимодальным ММР, то при высоких температурах — уже бимодальным распределением. Делается заключение о том, что повышение температуры синтеза увеличивает долю низкомолекулярной фракции. Изучение различных факторов, влияющих на микроструктуру гомополимера ВДФ, с использованием методов гель-проникающей хроматографии, электронной микроскопии и седиментационного анализа показало, что кинетические параметры процесса полимеризации, ММР и размеры латексных частиц зависят в первую очередь от наличия в реакционной среде эмульгатора. Полимер, синтезированный в присутствии последнего, является линейным в отличие от хаотически разветвленного, образующегося в системе без эмульгатора.⁶⁵

III. Влияние различных факторов на полиморфизм поливинилиденфторида в изотропном состоянии

Для практического использования ПВДФ, например в различного рода датчиках,³ важным является выбор условий кристаллизации, которые обеспечивали бы получение нужной полиморфной модификации. Выше показано, что этого можно добиться, подобрав подходящий растворитель при кристаллизации из раствора. В настоящей главе основное внимание уделено анализу закономерностей кристаллизации из расплава (в условиях не очень высоких давлений) с упором на выявление роли дефектов химического присоединения звеньев в цепи и термической предыстории кристаллизующегося образца.

Долл и Ландо несколько своих работ по исследованию полиморфизма в ПВДФ^{36, 37, 66–70} посвятили выявлению влияния дефектов по типу «голова к голове» (ННТТ) на особенности его кристаллизации. Долю отмеченных дефектов варьировали за счет сополимеризации с ТФЭ или с ТрФЭ. Было показано, что сополимер ВДФ/ТФЭ состава 93/7 при кристаллизации из расплава уже в изотропном состоянии имеет полиморфную β -модификацию, в то время как гомополимер в тех же условиях кристаллизации имеет

Таблица 5. Индексация рефлексов и соответствующие межплоскостные расстояния β -фазы ПВДФ в виде ориентированных волокон.³⁶

hkl	$d, \text{\AA}$ (эксперимент)	hkl	$d, \text{\AA}$ (эксперимент)
110	4.24	600	1.41
200	4.24	121	1.36
001	2.56	511	1.36
020	2.45	530	1.36
310	2.45	002	1.28
111	2.19	040	1.24
201	2.19	112	1.24
220	2.13	202	1.24
400	2.13	331	1.24
021	1.77	601	1.24
221	1.64	240	1.18
401	1.64	530	1.18
330	1.41		

всегда α -фазу. Здесь, очевидно, надо подчеркнуть особую роль сомономера ТФЭ, так как сополимер ВДФ/ТрФЭ состава 91/9 все еще кристаллизуется, как и гомополимер, в α -фазе. Различные авторы относят за счет более легкой сокристаллизации групп CF_2CF_2 с таковыми для ПВДФ, для которого те же группы входят и в состав обычных химических нерегулярностей цепей гомополимера. В табл. 5 и 6 приведены межплоскостные расстояния d и индексация рефлексов для β -фазы гомополимера и сополимера ВДФ/ТФЭ состава 93/7. Из таблиц видно, что значения d , в частности для межмолекулярного рефлекса 200, в них заметно различаются.

В табл. 7 представлены параметры элементарной ячейки для ПВДФ и трех его сополимеров. Видно, что именно для β -фазы введение в цепь сомономера ТФЭ приводит к заметному разрыхлению решетки в базисной плоскости.

Равновесная плотность упаковки в кристалле зависит от числа отмеченных дефектов, поэтому можно ожидать и их влияния на кинетические параметры кристаллизации. Подробно такое влияние было изучено при кристаллизации α -фазы.^{71–73} Кинетика кристаллизации на большом числе ПВДФ, различающихся как числом дефектов «голова к

Таблица 6. Индексация рефлексов для изотропных образцов β -фазы сополимера ВДФ/ТФЭ состава 93/7.³⁶

hkl	$d, \text{\AA}$ (эксперимент)	hkl	$d, \text{\AA}$ (эксперимент)
200	4.42	021	1.78
001	2.55	221	1.67
310	2.50	401	1.67
020	2.20	420	1.67
111	2.20	510	1.49
201	2.20	600	1.21
400	2.20	112	1.21
311	1.81	240	1.21
		520	1.21

Таблица 7. Постоянные решеток для ПВДФ и его сополимеров.³⁶

Состав	Фаза	Параметры ячейки, $\text{\AA}$		
		a	b	c
ПВДФ	α	9.63	5.02	4.62
ПВДФ/ПТрФЭ 91/9	α	9.59	4.98	4.66
ПВДФ	β	8.47	4.90	2.56
ПВДФ/ПТФЭ 93/7	β	8.85	5.00	2.55
ПВДФ/ПТФЭ 83/17	β	8.84	5.03	2.54

⁸ К такому же выводу приходят и авторы статьи⁶⁴ при анализе спектров ЯМР двух типов ПВДФ с разным числом химических нерегулярностей в цепи.

голове», так и молекулярной массой, исследована в работе ⁷⁴. Доля первых варьировалась в пределах 3.3–6.1%, а молекулярная масса менялась более чем на порядок — от 52 000 до 703 000. Обработка данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) осуществлялась в терминах соотношения Гоффмана–Уикса в модели с зародышеобразованием на складчатых цепях. Для нее справедливо соотношение

$$T = T_0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f l} \right), \quad (1),$$

где T — экспериментально регистрируемая температура плавления, T_0 — равновесная температура плавления для совершенного кристалла с бесконечной толщиной, σ_e — свободная энергия «поверхности складывания» зародыша, ΔH_f — теплота плавления на единицу объема кристалла, l — толщина ламели.

Одной из задач работы ⁷⁴ было выяснение вопроса о месте локализации дефектов «голова к голове», а именно входят ли они в состав ламели или вытесняются при кристаллизации в межламеллярные области. Очевидно, справедливо первое, так как термодинамическая стабильность кристаллитов снижается по мере роста доли отмеченных дефектов. Для гипотетического образца без дефектов получается значение $T_0 = 481.3$ К. Отмечено, что линейность зависимости в координатах T –доля ННТТ согласуется с предсказанием по теории Флори ⁷⁵ и по модели Санчеса, ⁷⁶ если предположить, что дефект «голова к голове» можно рассматривать как сомономерную единицу. Значения степени кристалличности, рассчитанные из теплот плавления в предположении $\Delta H_f = 1570$ кал·моль^{–1}, также линейно снижаются с ростом доли отмеченных дефектов. Значения степеней кристалличности по данным ДСК, скорректированных линейной зависимостью ΔH_f от доли дефектов, очень хорошо согласуются со значениями степеней кристалличности, полученными из данных по плотности. Значение степени кристалличности для образца без отмеченных дефектов, найденное экстраполяцией, составляет 82.5%. Изучение образцов ПВДФ примерно с одинаковым содержанием числа неправильных соединений, но различающихся молекулярной массой, приводит к выводу о том, что степень кристалличности может при прочих равных условиях зависеть и от молекулярной массы.

Отмеченные экспериментальные факты, свидетельствующие о влиянии дефектов типа ННТТ на характер упаковки цепей в решетке, инициировали развитие работ по теоретическому обоснованию данного явления. С этой целью подробно проанализирован ⁷⁷ характер изменения потенциальной энергии как изолированных цепей ПВДФ, так и блочного ПВДФ при варьировании числа дефектов в форме ННТТ или сомомера ТФЭ. Для изолированной цепи с конформацией $TGTG^-$ увеличение числа обоих типов дефектов приводит к росту потенциальной энергии по линейному закону. Для изолированной цепи в конформации «плоского зигзага» с увеличением числа дефектов в форме сомомера ТФЭ потенциальная энергия так же линейно возрастает, в то время как для дефектов ННТТ она уменьшается. Поэтому для цепи ПВДФ с конформацией «плоского зигзага» при содержании дефектов ННТТ выше 10% потенциальная энер-

гия изолированной цепи оказывается ниже, чем цепи с конформацией $TGTG^-$ (в противоположность бездефектным цепям). Однако использование только данных по внутримолекулярным взаимодействиям (изолированная цепь) может вызвать серьезные ошибки в выводах о влиянии числа дефектов на свойства реального блочного полимера, так как обязательно надо учитывать еще и изменение характера упаковки (межмолекулярных взаимодействий). Для ПВДФ с 5% дефектов типа ННТТ показано, что в обеих формах полимера наблюдается некоторое увеличение минимума потенциальной энергии. Более полные данные приведены в табл. 8.

Видно, что введение в цепь 5 % дефектов ННТТ более существенно сказывается именно на межмолекулярной составляющей энергии. Сопоставление характера изменения полной энергии для β - и α -фаз в моноклинной сингонии (чаще принимаемой большинством исследователей) показывает, что в первом случае изменения значительнее. Это качественно согласуется с выводом о более слабом разрыхлении решетки α -фазы в сравнении с β -фазой при введении в цепь ПВДФ сомономеров (см. табл. 7).

Авторы работы ⁷⁴ для развития своей концепции изучили влияние концентрации дефектов ННТТ на особенности твердофазного превращения $\alpha \rightarrow \gamma$. Рассмотрим основные закономерности (по данным разных авторов) такого превращения. К числу первых, кто сообщил о возможности данного процесса, по-видимому, надо отнести авторов статей ^{78–80}, опубликованных примерно в одно время. При изучении эффектов отжига в ПВДФ было показано, ⁷⁸ что в кристаллизованных из расплава образцах ПВДФ в α -фазе при высокотемпературном отжиге появляется γ -фаза, а точнее, даже две ее модификации. ⁷⁹ Идентификацию названных фаз осуществляли по специфическим полосам поглощения: для α -фазы это полосы 530, 767, 796 и 855 см^{–1}, а для γ -фазы — 510, 779, 809 и 833 см^{–1} (см. табл. 1). На кривых ДСК, одна из которых представлена на рис. 4, наблюдали в общем случае три эндотермы плавления. Спектроскопическими методами показано, что самый низкотемпературный пик (P_3) плавления связывается с α -фазой, а два более высокотемпературных (P_2 и P_1) — с γ -фазой. Долю последней предложено оценивать по соотношению оптических плотностей полос поглощения 510 и 530 см^{–1}

$$F(\gamma) = \frac{D_{510}}{0.81D_{530} + D_{510}}. \quad (2)$$

Уравнение (2) было получено при обработке результатов экспериментов с различными толщинами пленок. Такие эксперименты позволили определить молярные коэффициенты поглощения названных полос: $K_\alpha = 10 \cdot 10^3$ и $K_\gamma = 8.1 \cdot 10^3$ см²·моль^{–1}. На рис. 4, б показано изменение соотношения доли α - и γ -фаз в функции температуры отжига T_a . Видно, что в интервале $T_a = 160–170^\circ\text{C}$ доля первой фазы резко падает, а второй — заметно повышается. Это связывают с протеканием высокотемпературного твердофазного превращения $\alpha \rightarrow \gamma$. Равновесные температуры плавления для α - и γ -фаз, найденные с помощью зависимостей Гоффмана–Уикса, составляют 188 и 218 $^\circ\text{C}$ соответственно. Авторами работы ⁸⁰ исследовалась высокотемпературная

Таблица 8. Значения энергий для двух полиморфных модификаций ПВДФ с учетом и без учета дефектов типа ННТТ. ⁷⁷

Модификация ПВДФ	β -Фаза			Моноклинная α -фаза			Триклинная α -фаза		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Без ННТТ	–16.4	–64.5	–80.9	–21.6	–57.7	–79.3	–21.6	–63.9	–85.5
С 5% ННТТ	–16.6	–58.6	–75.2	–19.5	–56.5	–76	–19.5	–56.3	–76.4

Примечание. Приняты следующие обозначения энергии, ккал·моль^{–1}: I — внутримолекулярная; II — межмолекулярная; III — полная.

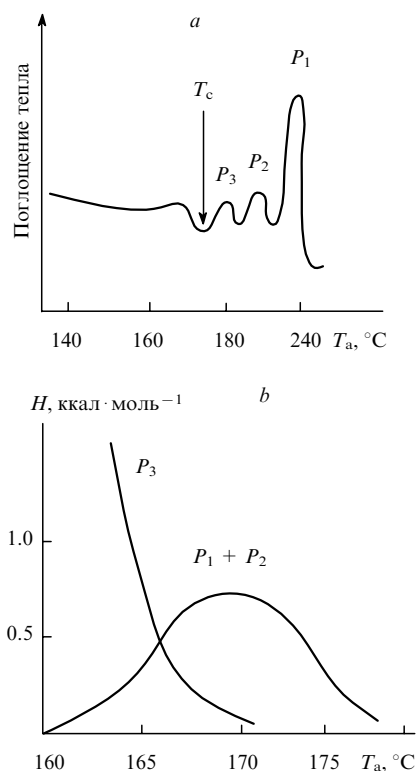


Рис. 4. Эндотерма плавления для кристаллизованного в α -фазе ПВДФ после высокотемпературного отжига (a) и изменение соотношения пиков на эндотерме плавления в функции температуры отжига (b).⁷⁹

кристаллизация ПВДФ, при этом наряду с фазовым анализом изучалась и морфология ПВДФ. По данным работы⁸⁰, эндотерма плавления характеризуется также тремя пиками плавления, но (в отличие от статьи⁷⁹) пик с промежуточной температурой относят к плавлению β -фазы. Морфология образцов характеризуется наличием сферолитов (с отрицательным двулучепреломлением (ДЛП)) с бимодальным распределением по размерам. Самые крупные сферолиты (с высоким ДЛП) связывают с α -фазой, а мелкие (с низким ДЛП) — с β -фазой. Кристаллы γ -фазы образуют структуры, которые дают в скрещенных поляризаторах не мальтийский крест, а специфическую картину, названную авторами работы⁸⁰ «wagon-wheel».

Несколько позднее те же авторы заключили,⁸¹ что ускорение процесса кристаллизации при превращении $\alpha \rightarrow \gamma$ можно обеспечить введением поверхностно-активных добавок. Предполагаемый механизм их действия связывается с тем, что при плавлении α -фазы молекулы добавок замедляют диффузию цепей в расплаве и тем самым увеличивают вероятность стабилизации флуктуационных зародышей γ -фазы. Более подробно эти вопросы исследованы в серии работ^{82–85}. Авторы этих работ в зависимости от температуры кристаллизации T_c наблюдали три типа сферолитов. При низких T_c ($< 150^\circ\text{C}$) образуются сферолиты с α -фазой, при более высоких T_c образуются так называемые смешанные сферолиты, где сосуществуют большие сферолиты α -фазы и малые сферолиты γ -фазы. Последние обладают низким ДЛП из-за плохой регулярности укладывания ламелей по радиусу сферолита. При еще более высоких T_c образуются сферолиты чистой γ -фазы, которые, как и в работе⁸⁰, характеризуются фигурой рассеяния «wagon-wheel». Для двух типов ПВДФ отмечается общая закономерность: при низких T_c α -сферолиты растут быстрее, чем смешанные, в то время как при более высоких T_c наоборот смешанные растут быстрее, чем α -сферолиты. Делается заключение о том, что

твердофазное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$ начинается в смешанных сферолитах на границах сосуществования α - и γ -фаз. Последняя растет в направлении, противоположном росту сферолита α -фазы. Показано, что скорость перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ по радиусу сферолита много больше, чем в тангенциальном направлении.

В работе⁸⁵ рассмотрены вопросы возможной деструкции полимера при высоких температурах кристаллизации, необходимых для перехода $\alpha \rightarrow \gamma$. Обращено внимание на то, что образцы, кристаллизованные в отмеченных режимах (высокие температуры и длительные времена), имеют желтоватую окраску. Считается, что при таких условиях наряду с превращениями $\alpha \rightarrow \gamma$ возможно протекание и реакций термодеструкции. Окрашивание образцов носит гетерогенный характер, так как центры окраски в основном локализуются в областях сформировавшейся γ -фазы. Предполагается, что цепи в ней обладают повышенной внутримолекулярной энергией. В таких напряженных цепях при высоких температурах более вероятно протекание реакций дегидрофторирования с образованием групп $\text{CH} = \text{CF} - \text{CH} = \text{CF}$, ответственных за появление окраски.⁸⁵ Механизм параллельного протекания реакций термодеструкции, по-видимому, может быть и более сложным, если учесть данные по характеристикам динамики в ПВДФ.

В работе⁶², так же как и в исследованиях^{80–85}, при высокотемпературной неизотермической кристаллизации двух типов гомополимера (с разными концевыми группами) наблюдали два вида сферолитов, которые различались величиной ДЛП и средним размером. По результатам анализа формы линий поглощения для симметричного и антисимметричного валентных колебаний метиленовых групп малые сферолиты связали с γ -фазой.⁶² Было обращено внимание на то, что ПВДФ, полученный суспензионной полимеризацией (ПВДФ-С), при одинаковых условиях кристаллизации имеет более высокую степень $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения и более интенсивное окрашивание, чем ПВДФ, полученный эмульсионной полимеризацией (ПВДФ-Э). Значит для ПВДФ-С реакции термодеструкции должны были протекать интенсивнее. Времена релаксации кооперативных форм движения в некристаллических областях, экстраполированные на область температур кристаллизации для ПВДФ-С, оказались на несколько порядков ниже, чем в ПВДФ-Э. Поскольку аморфные участки в кристаллизующихся полимерах могут являться «слабыми» местами в реакциях термодеструкции, вероятность таких процессов должна быть выше именно в ПВДФ-С, где меньше среднее время релаксации (выше частота переориентаций сегментов аморфной фазы). Можно предположить, что отмеченное более высокое значение степени превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ в ПВДФ-С объясняется именно особенностями его динамики в неупорядоченных областях полимера. Действительно, плотность упаковки решетки γ -фазы выше, чем α -фазы. Поэтому полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$ должно сопровождаться увеличением свободного объема, который, естественно, будет локализовываться в межламелярных областях. Так как времена релаксации цепей аморфной фазы обратно пропорциональны доле свободного объема, то в ПВДФ-С и должны быть более низкие времена релаксации, что и подтверждено экспериментально.⁶²

Выводы, сходные с рассмотренными выше, получены и в работе⁸⁶, где кристаллизация при температурах $151–161^\circ\text{C}$ также сопровождалась образованием двух типов сферолитов. Кривые ДСК в этой работе качественно сходны с приведенными в статье⁷⁹ (см. рис. 4). Авторы работы⁸⁶ также наблюдали три пика плавления, только пики P_2 и P_1 связывали с плавлением соответственно γ - и γ' -фаз. Предполагается, что первая фаза формируется при кристаллизации, а вторая образуется за счет превращения $\alpha \rightarrow \gamma$. Считается, что образование α -фазы выгодно кинетически, а γ -фазы — термодинамически. С одной стороны, делается вывод о том, что модификации γ и γ' кристаллографически

идентичны, но морфологически сильно различаются. С другой стороны, модификации α и γ' имеют идентичную морфологию, но кристаллографически совершенно различны.

В экспериментах с широким варьированием молекулярных масс ПВДФ и дефектов типа ННТТ попытались⁸⁷ выявить закономерности влияния последних на полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$. По данным ДСК нашли зависимость степени превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ от содержания сферолитов γ -фазы. Наблюдаемая прямая зависимость, по мнению авторов работы⁸⁷, подтверждает вывод о том, что полиморфный переход $\alpha \rightarrow \gamma$ происходит в основном по границам сосуществующих фаз. Рассматривали влияние концентрации дефектов ННТТ как на содержание доли межламеллярной аморфной фазы, так и на содержание γ -сферолитов для образцов ПВДФ, кристаллизованных при 433 К в течение 24 ч. В первом случае нарастание нерегулярностей резко усиливает долю аморфных областей. Во втором случае делается заключение о том, что увеличение доли химических нерегулярностей в цепи ПВДФ должно отразиться сложным образом на степени полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \gamma$. Такой вывод обусловлен тем, что доли аморфной межламеллярной фазы и γ -сферолитов сказываются на степени $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения антибатно.

Таким образом, экспериментальные данные указывают на возможность высокотемпературного полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \gamma$. В серии работ^{88–90} такой переход предсказан теоретически — путем расчета свободной энергии цепи ПВДФ в различных конформациях.

Работы^{91–97} затрагивают вопросы детализации конформационных перестроек в цепях ПВДФ при отмеченном переходе. Авторы исходили из концепции возникновения областей конформационной разупорядоченности (наличие кинк-связей), подтверждение которой нашли в закономерном размытии рефлексов 02 ξ .⁹² На рис. 5 представлена детальная картина изменения конформации цепи для кристаллов α -фазы в области формирования «кинк»-дефектов, когда участки цепи в конформации $TGTG^-$ перемежаются связями в конформации «плоского зигзага», число которых может быть четным или нечетным. Модельные исследования различных вариантов образования кинк-связей привели к выводу о том, что более вероятным является образование кинков с нечетным числом мономерных единиц. Наилучшее совпадение с экспериментом имеет место, если считать, что кинк содержит одну мономерную единицу (две соседние связи в положении TT). Для его образования необходимо предположить переход $TGTG^- \rightarrow TG^-TG$, который осуществляется за счет движения типа «флип-флоп» с последующим переходом G или G^- в T . Подчеркивается, что первая стадия этого перехода является определяющей. В целом характер перехода должен отличаться кооперативностью.

Согласно выводам Ловингера,⁹⁸ движения по типу «флип-флоп» с участием трех связей менее выгодны, чем движения с участием пяти/семи связей. Это означает, что конформационная перестройка в процессе $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода должна происходить по двухстадийному механизму. На первом этапе идет образование промежуточного состояния (с малой потенциальной энергией) по схеме



Второй этап — образование полярной решетки γ -фазы, которое должно сопровождаться переориентацией каждой второй цепи ячейки, что возможно за счет инверсных движений цепи с измененной конформацией (рис. 6, б).⁹⁷

Остановимся на анализе ряда результатов, полученных при изучении формирования изотропной сегнетоэлектрической β -фазы чистого гомополимера ВДФ при кристаллизации из расплава по определенному режиму.

Впервые появление β -кристаллов при закалке тонких (~ 100 нм) пленок расплава ПВДФ в среду с жидким азо-

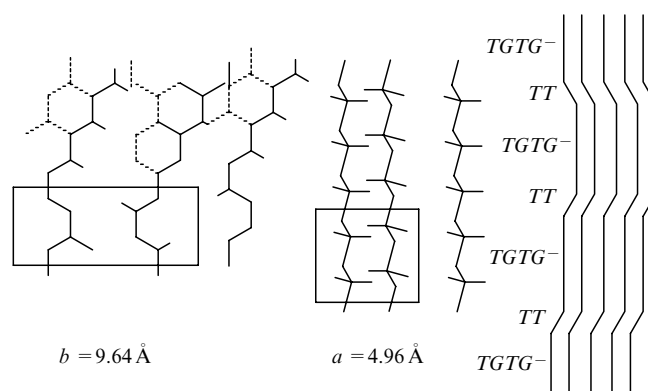


Рис. 5. Схема образования кинк-связей в α -модификации ПВДФ.⁹⁷

том, тающим льдом или даже в воду при комнатной температуре сообщили Хсу и Джейл.⁹⁹ Подчеркивается, что существенным фактором в этом процессе является толщина пленки. Например, для толщины пленки 80 мкм образование β -кристаллов происходит только в поверхности, в то время как в объеме формируются уже α -кристаллиты. Позднее те же авторы данное явление исследовали подробнее:¹⁰⁰ шире варьировали температуру среды закаливания, результаты электронной дифракции дополнены результатами исследования морфологии пленок, образующихся при закалке. По данным просвечивающей электронной микроскопии наиболее гомогенная структура получается в пленках, закаленных в жидком изопентане. При температуре закалки 136 и 273 К просматриваются неоднородные участки размером 20–30 нм. При температуре закаливания 288 К можно увидеть появление отдельных фибрилл с поперечным размером 25 нм и длиной до нескольких сотен нанометров. Повышение температуры закаливания до 313 К несколько усложняет морфологию, однако во всех случаях образуются кристаллы β -фазы. Возможность получения последней при достаточно высоких температурах закаливания подтверждается и авторами работ^{101,102}. В этих работах конформации «плоского зигзага», регистрируемые по полосам поглощения 470, 510, 840 и 1280 см^{-1} , отмечены в пленках при температуре закаливания 303 К. Повышение температуры до 358 К приводит к образованию наряду с β -кристаллами α - и γ -фаз, причем размер и совершенство α - и γ -кристаллов повышаются по мере роста температуры закаливания.¹⁰⁰ Морфология пленок становится усложненной: наряду с фибриллами появляются структуры типа незавершенных сферолитов.

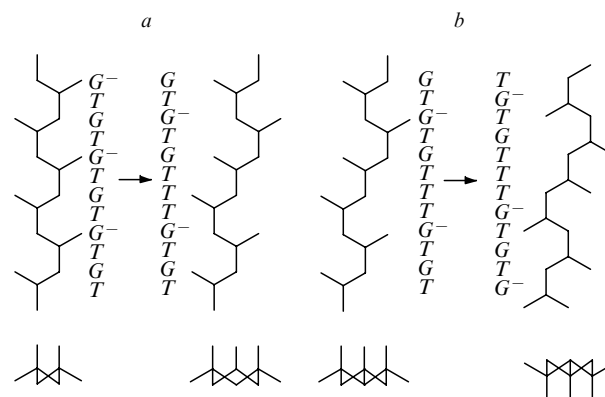


Рис. 6. Две моды молекулярного движения, связанные с твердофазным превращением $\alpha \rightarrow \gamma$.

a — сегментальное движение по типу «флип-флоп», b — инверсное движение.

Схожие результаты получены и в работе¹⁰³ при проведении закалки пленок ПВДФ типа KF200 толщиной 10–15 мкм из расплава в тающий лед. В ИК-спектрах закаленных пленок также отмечено появление характерных для «плоского зигзага» полос поглощения — 442, 470 и 510 см^{-1} . Существенно, однако, что полученные конформеры служат, видимо, зародышами при последующем отжиге, так как интенсивность отмеченных полос повышается. Данные рентгеновских исследований показывают, что отжиг сопровождается совершенствованием кристаллов β -фазы, так как наблюдается сужение основного межмолекулярного рефлекса 110, 200.

Рис. 7, 8 иллюстрируют схему, объясняющую появление β -кристаллов при кристаллизации в условиях быстрой закалки. Предполагается, что скорость зародышеобразования характеризуется некоторой кривой распределения, причем максимум скорости для α -фазы смещен к более высоким температурам по сравнению с максимумом скорости β -фазы (см. рис. 7). Время прохождения области температур T_3 – T_4 (t_α) зависит от скорости охлаждения расплава (см. рис. 8). Когда последняя велика, значение t_α оказывается малым и зародыши α -фазы образоваться не успевают. Так как максимум скорости зародышеобразования для β -фазы смещен к более низким температурам, то время прохождения области температур T_1 – T_2 будет больше и может быть достаточным для формирования β -кристаллов. Оценки, проведенные в работе¹⁰³, показывают, что последние могут образовываться при скоростях > 800 град $\cdot \text{с}^{-1}$. Высказанная гипотеза подтверждается и данными термического анализа.^{104, 105} Увеличение скорости охлаждения расплава гомополимера ВДФ создает тенденцию к смещению основного пика кристаллизации к более низким температурам, а проведение закалки в жидкий азот приводит к его смещению в область температур даже ниже 300 К.

В реальных условиях эксперимента (достаточно толстые образцы и недостаточно высокие скорости охлаждения), по-видимому, будут образовываться зародыши обеих фаз, хотя их доля в α -модификации и может быть малой. Это подтверждается тем, что наряду с полосами β -фазы есть две полосы (612 и 765 см^{-1}), характерные для конформаций $TGTG^-$.¹⁰³ Анализ профиля рентгеновской дифракции указывает, что зародышей α -фазы мало и они не достигают больших размеров, так как характерных рефлексов для α -фазы не отмечается. Отжиг закаленных образцов приводит к росту числа конформеров $TGTG^-$, так как интенсивность названных полос повышается. На основании данных термического анализа в работах^{104, 105} рассмотрена возможная структура таких дефектных областей α -фазы. Отмечено, что при быстром охлаждении расплава (≥ 10 град $\cdot \text{мин}^{-1}$)

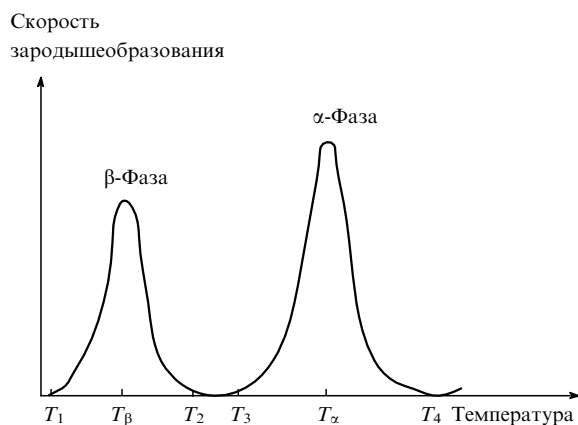


Рис. 7. Температурная зависимость скорости зародышеобразования для α - и β -фаз.¹⁰³

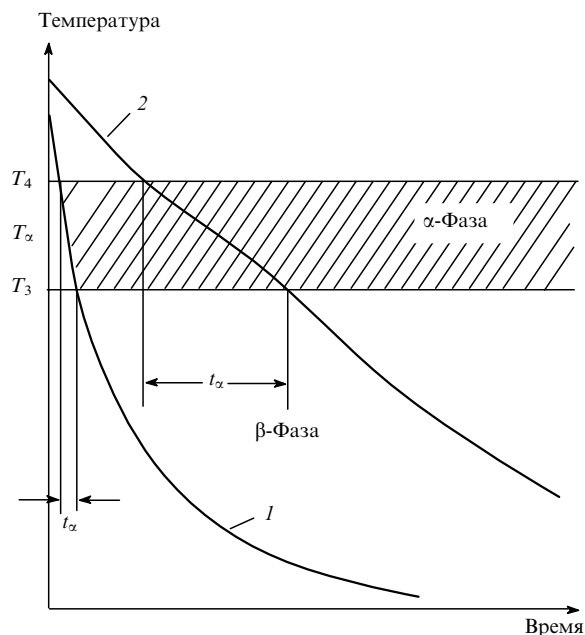


Рис. 8. Диаграмма формирования α - и β -кристаллитов при быстрой (1) и медленной (2) закалке.¹⁰³

гомополимера ВДФ на кривых ДСК в области 320–350 К возникает дополнительная эндотерма, не наблюдаемая в образцах, полученных при небольших скоростях охлаждения.¹⁰⁵ Появление этой эндотермы связывается с наличием конформационной разупорядоченности в несовершенных кристаллах α -фазы (кондис-кристалл). В терминах концепции Такахаши¹⁰⁶ при наличии одной и той же конформации $TGTG^-$ в цепях ПВДФ в условиях неравновесных температур кристаллизации они могут приобретать четыре возможные ориентации (рис. 9) — AC , $\bar{A}C$, AC и $\bar{A}\bar{C}$. Видно, что атомы фтора могут располагаться вверх ($\bar{C}$) или вниз (C), слева ($\bar{A}$) или справа (A) относительно оси молекулы. Вследствие того, что связи CF имеют высокий дипольный момент, такие ориентации будут характеризоваться различным направлением (вверх или вниз) осевой составляющей дипольного момента. Переход от ориентации A к $\bar{A}$ возможен за счет вращения вокруг оси c , а состояния C и $\bar{C}$ получаются зеркальным отражением относительно этой оси. Переходы

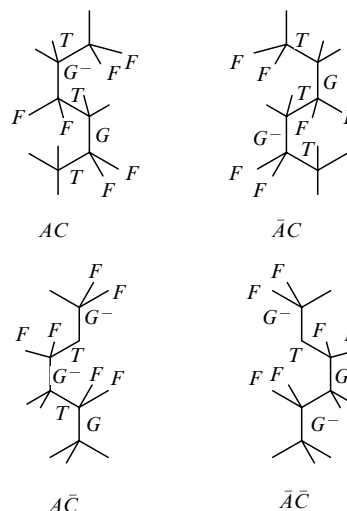


Рис. 9. Возможные ориентации цепи α -фазы ПВДФ в конформации $TGTG^-$.¹⁰⁵

между указанными ориентациями за счет движения всей цепи невозможны из-за очень высокого активационного барьера, но за счет локальных конформационных перестроек они могут реализоваться.

Упомянутые выше работы по изучению влияния сополимеризации ВДФ с ТФЭ и с ТрФЭ⁶⁷ на изменение равновесной полиморфной модификации гомополимера в последнее время получили широкое развитие. Причиной послужили два факта. С одной стороны, это обнаружение в ПВДФ сегнетоэлектричества: оказалось, что в сополимерах ВДФ/ТрФЭ при достаточно высоких содержаниях второго компонента переходы сегнетоэлектрик – параэлектрик и собственно плавление заметно различаются по температуре, что позволяет использовать такой сополимер как модельное соединение для изучения механизма появления сегнетоэлектричества в органических полимерах. С другой стороны, для практических целей потребовались модификации используемых материалов, в частности с повышенными пьезоэлектрическими константами. Поэтому, когда для ряда сополимеров ВДФ/ТрФЭ было показано,¹⁰⁷ что примерно эквивалентное соотношение компонентов в сополимере приводит к существенному увеличению как коэффициента электромеханической связи, так и пьезоконстанты d , интерес к изучению структур указанных сополимеров повысился.

Вначале Ловингер с соавт.¹⁰⁸ на примере сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 52/48 показал, что образцы, кристаллизованные из расплава, представляют смесь двух разупорядоченных кристаллических фаз, одна из которых характеризуется конформацией «плоского зигзага», а вторая — спирали 3/1. Широкое варьирование состава сополимера позднее позволило получить более детальную информацию о его кристаллической структуре.¹⁰⁹ На основании анализа результатов подробных температурных съемок рентгеновской дифракции и ИК-спектров авторы пришли к выводу о существовании в изотропном состоянии низкотемпературной (low-temperature phase), охлажденной (cooled phase) и высокотемпературной (high-temperature phase) фаз (соответственно, НТФ, ОФ и ВТФ). Сопоставление модельных расчетов с экспериментом показало, что в НТФ конформация «плоского зигзага» должна характеризоваться некоторым отклонением от плоскостности на угол 2σ . Так же, как и для β -фазы гомополимера ВДФ,^{110–111} этот вывод следовал из факта прохождения (относительной разности рассчитываемых и наблюдаемых структурных факторов (R -фактора)) через минимум при варьировании угла σ . При упаковке таких цепей в ячейку получают следующие параметры низкотемпературной фазы: моноклинная система, $a = 9.12$, $b = 5.25$, c (ось цепи) $= 2.55$ Å, $\beta = 93^\circ$, угол скоса ϕ (в плоскости 130) равен 3° . Схема переходов в указанных сополимерах¹⁰⁹ показывает, что переход от упорядоченной НТФ к полностью разупорядоченной ВТФ идет через образование промежуточной (охлажденной) фазы ОФ. Модель конформационных перестроек в изолированной цепи при этом переходе представлена на рис. 10. Повышение температуры сопровождается возникновением «скошенных» связей (S и $\bar{S}$ на рис. 10) для цепи в конформации «плоского (искаженного) зигзага». Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению одиночных связей в конформации G или G^- , что соответствует конформации цепи в охлажденной фазе.

Переход от НТФ к ОФ сопровождается некоторым изменением параметров ячейки ($a = 9.16$, $b = 5.43$, $c = 2.53$ Å и $\beta = 93^\circ$) и заметным повышением угла скоса ϕ (в плоскости 130) до 18° . Упаковка таких цепей в ячейку охлажденной фазы представлена на рис. 11. Данную решетку можно рассматривать также и в свете концепции кристалла с кинк-связями. Переход из охлажденной фазы в высокотемпературную при дальнейшем повышении температуры сопровождается накоплением конформационных нерегулярностей, которые, согласно данным ИК-спектроско-

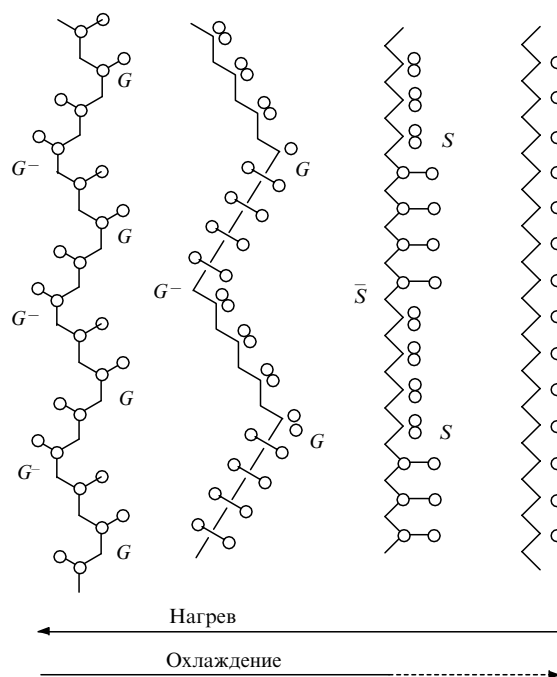


Рис. 10. Модель конформационных изменений в одиночной цепи сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 55/45 в циклах нагрев – охлаждение.¹⁰⁹

пии, представляют набор последовательностей типа $TGTG^-$ и $T_3GT_3G^-$. В первом приближении решетка характеризуется гексагональной упаковкой с параметрами $a' = 9.75$, $b' = 5.63$ Å ($a'/b' = \sqrt{3}$). С учетом этих значений в табл. 9 приведены рассчитанные и наблюдаемые в эксперименте межплоскостные расстояния (d) и структурные факторы $\sqrt{I}$ для ряда рефлексов.

Видно хорошее соответствие измеренных и рассчитанных параметров, что подтверждает правильность выбранной решетки. В целом ячейка получается неполярной, а цепи могут совершать вращательные движения с большими амплитудами. По мнению авторов работы¹⁰⁹, в этом состоя-

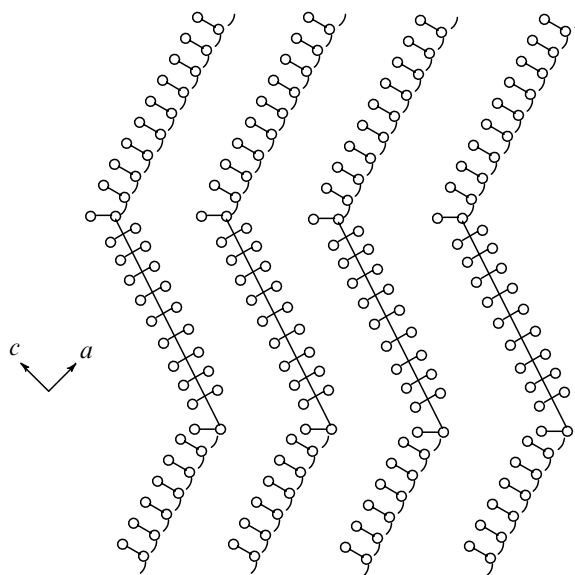


Рис. 11. Модель структуры кристалла охлажденной фазы для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 55/45.¹⁰⁹

Таблица 9. Межплоскостные расстояния и структурные факторы рефлексов высокотемпературной фазы сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 55/45.¹⁰⁹

<i>hkl</i>	Расчет		Эксперимент	
	<i>d</i> , Å	$\sqrt{I}$	<i>d</i> , Å	$\sqrt{I}$
200	4.87	35.4	4.88	38.4
110	4.87			
310	2.81	5.1	2.83	3.2
020	2.81			
400	2.44	3.7	2.44	3.0
220	2.44			
510	1.84	2.2	1.85	1.8
420	1.84			
130	1.84			
600	1.62	(2.2)		
330	1.62			
620	1.41	(0.9)		
040	1.41			

нии кристалл может быть уподоблен одному из видов ротаторной фазы. При охлаждении ВТФ идет обратимый переход по типу ВТФ→ОФ, который сопровождается и отмеченными конформационными перестройками (см. рис. 10). Охлаждение ОФ не сопровождается обратным переходом в НТФ. В этом случае замороженными оказываются цепи с конформациями по типу

...TTTTTTTTTTSTTTTTTTTTT $\bar{S}$ TTTTTTTTTT...

Для перевода ОФ в НТФ можно деформировать образец или подвергнуть его действию поля высокой напряженности.

Попытка найти определенные аналогии в формировании структуры при закалке указанного сополимера состава 65/35 в сравнении с гомополимером принесла достаточно необычный результат.¹¹² Оказалось, что в закаленном сополимере переход сегнетоэлектрик–параэлектрик (по данным ДСК) наблюдается при более высокой температуре, чем в образце с медленной кристаллизацией. Отжиг закаленного образца (при 120 и 140°C) приводит к уменьшению температуры этого перехода, хотя доля длинных последовательностей с конформацией «плоского зигзага», входящих в сегнетоэлектрическую фазу, при этом повышается.

Для изучения влияния полярности сомономеров в сополимерах ВДФ на характер формирующейся кристаллической структуры исследован широкий круг сополимеров ВДФ с неполярным тетрафторэтиленом, причем доля последнего варьировалась в широких пределах (19–100%).¹¹³ Сопоставление данных по структуре с таковыми для сополимера ВДФ с полярным сомономером ТрФЭ показывает, что характер образующихся фаз и их взаимопревращений оказывается сходным. Правда, и некоторые нюансы при содержании ВДФ 81% в сополимерах ВДФ/ТрФЭ. Так, температура перехода НТФ→ВТФ (с конформационным изменением от *транс*- к *гачи*-) оказалась близкой к температуре плавления. Такие переходы в случае высоких содержаний ВДФ становятся более диффузными и гистерезисные явления выражены слабее, чем в сополимерах ВДФ/ТрФЭ.

Для сополимеров ВДФ/ТрФЭ состава 94/6 кристаллизация из расплава (или из раствора) всегда приводит при комнатной температуре к сосуществованию сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз. О наличии первой судили по рефлексу 110, 200, а присутствие второй связывали с усиленным рефлексом в области $2\theta \sim 18^\circ$ (излучение CuK_α).³² Морфология получающихся пленок характеризуется наличием сферолитов, которые при закалке из расплава становятся малыми и дефектными,¹¹⁴ либо формируется морфология в виде агрегатов оптически анизотропных стержней.⁴⁸ Для режима кристаллизации в виде закалки отмечено необычное

явление — образование участков α -фазы, о которой судили по появлению или слабого рефлекса 021 (см.¹¹⁴), или сильных межмолекулярных рефлексов 020, 110 (см.^{115, 116}). Последняя фаза оказывается метастабильной, так как уже при нагреве до 70°C отмеченные рефлексы резко ослабевают.^{117, 118} Кристаллизация сополимеров (преимущественно в полярной β -фазе) сопровождается, согласно спектроскопическим данным,^{48, 114} образованием нерегулярных последовательностей в конформациях $TGTG^-$ и $T_3GT_3G^-$, соотношение между которыми зависит от термической предыстории образца.

Работа¹¹⁹ посвящена изучению влияния молекулярной массы на кинетику кристаллизации ПВДФ. При использовании метода ДСК кинетику кристаллизации описывали в терминах констант уравнения Авраами. Отмечено, что скорость кристаллизации оказалась наименьшей в случае ПВДФ с промежуточной молекулярной массой. Это необычное явление, по мнению авторов, не могло быть связано с различными кристаллографическими формами, так как образцы подбирали с учетом данных ИК-спектроскопии. Однако показатель в экспоненте уравнения Авраами мог достигать 11. Причину видят в том, что добавочные нерегулярности по типу ННТТ в некоторых образцах могут служить дополнительными центрами зародышеобразования. Считается, что отмеченные аномалии кристаллизации ограничены со стороны высоких переохлаждений.

В работе¹²⁰ преимущественно с помощью спектроскопической техники изучено влияние температуры кристаллизации на возможность полиморфных превращений в ПВДФ. Кристаллизацию ПВДФ, выпускаемого фирмой «Atochem» (Франция) в виде тонких (6 мкм) пленок, осуществляли из концентрированного раствора в диметилацетамиде. При варьировании температуры кристаллизации обнаружены заметные изменения в ИК-спектрах, что объяснили кристаллизацией в различных модификациях. О присутствии α -, β - и γ -фаз судили по наличию в спектре соответственно полос 766, 840 и 510 см^{-1} . По соотношению их интенсивностей оценивали долю той или иной модификации. В частности, было показано, что при длительной высокотемпературной (160–185°C) кристаллизации формируется преимущественно γ -фаза. Такой результат качественно согласуется с полученными ранее данными.^{78–85} Новым в работе¹²⁰ является то, что обнаружено влияние температуры кристаллизации на соотношение α - и β -фаз в изотропных пленках. Показано, что снижение температуры (со 160 до 50°C) приводит к существенному увеличению доли β -фазы в ее смеси с α -фазой при одинаковом времени (20 мин) кристаллизации. Выявленная закономерность носит не случайный характер, так как схожая зависимость обнаружена и для раствора ПВДФ в диметилформамиде. Вероятно, наблюдаемое явление может иметь общую глубинную природу с превращением $\alpha \rightarrow \beta$ при низкотемпературной деформации ПВДФ.

IV. Закономерности твердофазных превращений в условиях деформаций растяжения

Более 20 лет назад не было известно о сегнетоэлектрических свойствах ПВДФ и его сополимеров, однако в работах Ландо¹²¹ и Гальперина¹²² уже тогда было обращено внимание на возможность полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta$ при одноосной вытяжке пленок ПВДФ. Было показано, что снижение температуры одноосной вытяжки и увеличение кратности вытяжки способствуют повышению доли последней. Отмечено, в частности, что ориентация при низких температурах (<60°C) приводит к скачкообразному переходу $\alpha \rightarrow \beta$, который сопровождается также образованием в матрице микротрещин. При более высоких температурах переход становится более плавным, т.е. сначала

кристаллы α -фазы ориентируются вдоль направления вытяжки, а затем в них происходит полиморфное превращение. Дифракция в малых углах показывает, что повышение температуры вытяжки (T_d) сопровождается, с одной стороны, увеличением большого периода, а с другой стороны — ростом интенсивности малоуглового рефлекса. Кроме того, отмечается изменение и характера дифракционных картин: если при низких T_d рефлекс имеет вид штриха или четырех точек, то при более высоких — двух точек. Отжиг ориентированных пленок ПВДФ в изометрическом или свободном состоянии показывает,¹²³ что в последнем случае наблюдается переход от фибриллярной структуры к ламellarной с изменением c -текстуры на a -текстуру.

Для пленок ПВДФ с ориентированной β -фазой характер структурных превращений при отжиге может существенно зависеть от предыстории образцов. Так, при нагреве неотожженного образца уже при 40°C в нем возникают усадочные напряжения σ , которые достигают максимума ($\sim 1.5 \text{ кГ} \cdot \text{мм}^{-2}$) при 120°C.¹²⁴ В отожженном (с фиксированными концами) образце до 140°C эти напряжения незначительны, а затем они также растут, хотя их максимальные значения оказываются заметно ниже ($\sim 0.5 \text{ кГ} \cdot \text{мм}^{-2}$), а максимум смещен к более высоким температурам — к $\sim 180^\circ\text{C}$. В обоих случаях падение σ связывается с плавлением кристаллов β -фазы, так как при этом интенсивность основного рефлекса 110, 200 β -фазы снижается (при 189°C до нуля). Однако, когда образец нагревался со свободными концами, резкое падение интенсивности отмеченного рефлекса наступало при 166°C, т.е. для свободного состояния температура плавления β -кристаллитов оказывается более чем на 20° ниже.

Аналитическое описание взаимопревращения по типу $\alpha \rightarrow \beta$ при одноосной вытяжке в ПВДФ дано в работе¹²⁵, авторы которой воспользовались методом, развитым в статье¹²⁶ для оценки доли α -фазы N_2 в условиях ее сосуществования с β -фазой. Экспериментальные зависимости N_2 от кратности вытяжки λ в полулогарифмических координатах линейны, т.е. выполняется соотношение

$$N_2 = 1 - \frac{\ln \lambda}{10.8 - 29/RT}, \quad (3)$$

где $29 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ — потенциальный барьер для $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения.

Значение температуры существенно сказывается на эффективном растягивающем напряжении, поэтому зависимость в координатах $N_2 - \sigma$ линейна (рис. 12). По этой зависимости экстраполяцией найдено, что полное исчезновение α -фазы требует напряжения $180 \text{ Н} \cdot \text{мм}^{-2}$. Видно, что при прочих равных условиях более эффективно $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение протекает в области, где материал переходит в шейку. Такой вывод подтверждается данными работы¹²⁷, также показывающими, что основное превращение $\alpha \rightarrow \beta$ при одноосной вытяжке начинается в области деформаций, когда материал переходит в шейку. При одноосной вытяжке ПВДФ было установлено существование некоторой критической деформации, при которой начинается интенсивный поворот кристаллов обеих модификаций. Например, эффективный разворот по направлению вытяжки, как для вновь образующихся β -кристаллов, так и для остающихся α -кристаллов, протекает в области $\lambda = 2 - 2.5$ (см.¹²⁵).

Важность роли растягивающих напряжений в полиморфном $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении подчеркивается и в работе¹²⁸. Авторы данного исследования, учитывая роль температуры для значений σ , показали, что последнее можно подыять за счет увеличения скорости деформации. При высоких кратностях вытяжки ($\lambda = 7$) конечные значения модуля Юнга (E) в образцах ПВДФ могут существенно зависеть от термической предыстории изотропных образ-

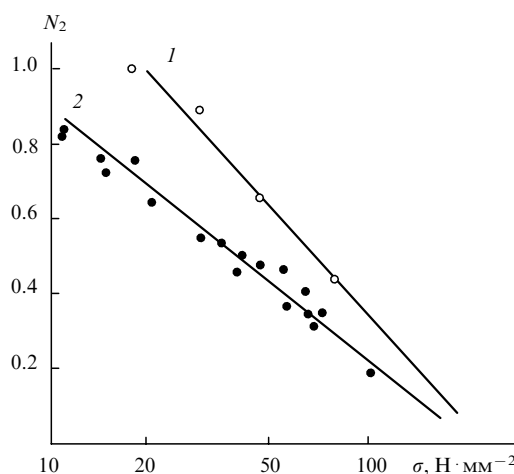


Рис. 12. Зависимость доли α -фазы (N_2) от растягивающего напряжения при одноосной вытяжке ПВДФ¹²⁵ до (1) и после (2) образования шейки.

цов, кристаллизованных из расплава. Так, оказалось, что модуль Юнга для пленок с одинаковым значением λ выше в случае медленной кристаллизации исходных пленок, полученных закалкой. Максимальные значения E в направлении оси вытяжки составляют $\sim 4 \text{ ГПа}$, в то время как вдоль оси c (по данным рентгеновской дифракции) 177 ГПа, что сопоставимо с теоретическим значением 237 ГПа для кристаллов β -фазы.

С помощью зависимостей E от λ для пленок одного вида, полученных при различных температурах вытяжки, найдено, что при прочих равных условиях снижение T_d приводит к росту E . Это можно объяснить (в соответствии с уравнением (3)) увеличением доли β -фазы, для которой E в направлении оси c оказывается больше, чем E для α -фазы. Представляется однако, что это не единственная причина. Поводом для таких сомнений служат данные исследований^{129, 130}, в которых изучались процессы одноосной вытяжки в образцах сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6. Здесь также было найдено, что снижение T_d приводит к росту E (по данным акустических измерений). Однако, поскольку данный сополимер кристаллизовался в изотропных пленках в β -модификации, то отмеченный выше полиморфный переход $\alpha \rightarrow \beta$, как в гомополимере, отсутствовал. Поэтому рост E для пленок с разной T_d связали с различием микроструктуры некристаллизующихся областей. В частности, было показано, что последние в пленках с более низкой T_d характеризуются повышенной концентрацией участков цепей в конформации «плоского зигзага», а плотность упаковки в них должна быть выше, так как при этом закономерно снижается интенсивность максимума малоуглового меридианального рентгеновского рассеяния.

Результаты анализа акустических характеристик указывают на то, что в пленках с более низкой T_d следует ожидать более высокого содержания проходных напряженных цепей. Данные ЯМР на образцах ПВДФ с различной кратностью вытяжки качественно согласуются с таким выводом. Об этом можно судить по снижению подвижности «быстрых» протонов, связываемых с некристаллизующимися участками цепей в образцах с более высокой кратностью вытяжки.¹³¹

Характер протекающего при одноосной вытяжке полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta$ сказывается и на формирующейся морфологии. Так, в работах^{132, 133} изучалась картина дифракции от лазерного пучка, прошедшего через деформированную пленку ПВДФ, которая в изотропном состоянии кристаллизовалась с образованием сферолитов α -фазы. Было обнаружено, что при высоких T_d наблюдается сильное экваториальное рассеяние, что указывает на существование

сферолитов, деформированных в направлении оси вытяжки. При низких T_d наряду с ними присутствуют еще и недеформированные сферолиты с исходной фазой, о чем судили по «аномальной» 8-лепестковой индикатрисе рассеяния. Считается, что в сферолитах, благоприятно расположенных по отношению к направлению действия внешней силы, важную роль играет механизм «раскручивания» ламелей при деформации, а переход из α - в β -модификацию может идти за счет локального плавления и последующей рекристаллизации.¹³² По мере снижения температуры вытяжки за счет более высокой вязкости некристаллизующихся участков внешнее напряжение может эффективно передаваться на кристаллиты α -фазы, достигая критических значений для отмеченного $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода.¹³³

При промежуточных кратностях вытяжки «аномальная» 8-лепестковая картина H_V -рассеяния (в скрещенных поляризаторах) наблюдалась и в процессе полиморфного $\gamma \rightarrow \beta$ -перехода.¹³⁴ Отмечается аналогия переходов $\alpha \rightarrow \beta$ и $\gamma \rightarrow \beta$, хотя требуемая энергия деформации для первого оказывается выше, чем для второго. Действительно, полное превращение по типу $\alpha \rightarrow \beta$ можно осуществить при $T_d = 80^\circ\text{C}$ и $\lambda = 4$. В случае же полиморфного перехода $\gamma \rightarrow \beta$ при том же λ оно полностью протекает даже при $T_d = 150^\circ\text{C}$. Необычным для последнего превращения является тот факт, что появление β -фазы отмечается не сразу после начала ориентации исходных кристаллитов, а в процессе деформации, когда функция ориентации достигает значений 0.25.

В свете отмеченного можно заключить, что получение ПВДФ с высокоориентированными кристаллами γ -фазы представляется не простой задачей. Действительно, обычно используемый прием с одноосной вытяжкой изотропной пленки с кристаллитами γ -фазы результата не дает по причине отмеченного $\gamma \rightarrow \beta$ -превращения. В этой связи интересными представляются результаты работы¹³⁵, в которой предложен оригинальный способ получения такого ПВДФ. Схема сводится к следующему. На первой стадии изотропная пленка с кристаллами α -фазы ориентируется при 150°C до значений $\lambda = 4-5$ без полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода. На второй стадии полученную пленку поляризовали в поле с напряженностью $E = 1 \text{ МВ} \cdot \text{см}^{-1}$, после чего кристаллиты α -фазы переходили в полярную форму α_r . На третьей стадии полученную пленку изометрически отжигали при температурах выше 120°C (а лучше при $T > 170^\circ\text{C}$), после чего наблюдали формирование γ -фазы. О последней судили по наличию специфических полос поглощения в колебательных спектрах — 300, 430, 656, 776 и 813 см^{-1} .

В этой же работе был предложен метод количественной оценки доли γ -фазы $\rho(\gamma)$ на основе значений оптических плотностей D полос 410 и 430 см^{-1} . Найдено, что

$$\rho(\gamma) = \frac{D_{430}}{rD_{410} + D_{430}}, \quad (4)$$

где $r = K_{430}/K_{410}$, а K_{430} , K_{410} — молярные коэффициенты поглощения соответственно для полос 430 и 410 см^{-1} , значения которых оказались близкими. Кинетика нарастания доли γ -фазы, рассчитанной по уравнению (4) при различных температурах отжига на стадии $\alpha_r \rightarrow \gamma$ -перехода, показывает, что увеличение температуры отжига приводит не только к увеличению скорости превращения на начальном участке, но и повышает равновесное значение $\rho(\gamma)$.

При одноосной вытяжке ПВДФ по данным бриллюеновского рассеяния можно оценить изменения в его неупорядоченных областях.¹³⁶ Так, было обнаружено существенное увеличение скорости гиперзвука V_S в направлении оси вытяжки при росте λ . Длина волны гиперзвука $\sim 10^3 \text{ \AA}$, а размер кристаллита $\sim 10^2 \text{ \AA}$, поэтому определяемая функция ориентации должна характеризовать развороты цепей как в кристалле, так и в аморфной фазе. Скорость гиперзвука можно оценить по следующему соотношению:

$$V_S \approx \left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2},$$

где ρ — плотность. При повышении ρ с вытяжкой отмеченный выше рост V_S авторы связали с более существенным увеличением модуля Юнга. Сопоставление значений E для кристаллов α - и β -фаз показывает, что повышение модуля Юнга при вытяжке нельзя связывать только с полиморфным переходом $\alpha \rightarrow \beta$, надо учитывать возможность частичной докристаллизации цепей аморфной фазы.

Для более подробного изучения механизма полиморфного перехода $\alpha \rightarrow \beta$ при одноосной вытяжке следили за изменением ряда физических характеристик в ориентированных пленках ПВДФ, где исходный полимер отличался как величиной среднечисленной молекулярной массы M_n , так и фактором полидисперсности M_w/M_n . В частности, было показано, что более высокие значения модуля Юнга ($\sim 6 \text{ ГПа}$) вероятнее получить при одноосной вытяжке на полимере, M_n которого ниже, причем изотропный образец должен готовиться медленной кристаллизацией.¹³⁷

Пленки ПВДФ, используемые для практических целей, обрабатываются в электрическом поле высокой напряженности, поэтому ориентация «полярной» оси b решетки по отношению к плоскости пленки имеет большое значение. В этой связи заслуживают внимания данные работы¹³⁸, авторы которой провели структурные исследования пленок ПВДФ, полученных методом двойной ориентации. Показано, что для пленки с повторной одноосной перевытяжкой в направлении, перпендикулярном к исходной вытяжке ($T_d \leq 100^\circ\text{C}$, исходный образец закален), ось b ячейки оказывается в плоскости пленки. Обнаружено, что процесс прокатки одноосной вытянутой пленки ПВДФ и различные режимы термообработки позволяют получить текстуры, в которых ось b может составлять углы с плоскостью пленки 0, и 30, и 60° .

Подробное исследование морфологии в тонких и толстых пленках ПВДФ с использованием методов электронной микроскопии, дифракции электронов и рентгеновской дифракции (в больших и малых углах) указывает на существенные различия в структуре толстых пленок, ориентированных при низких ($80-90^\circ\text{C}$) и высоких ($130-140^\circ\text{C}$) температурах.¹³⁹ Для первых в области макроскопической шейки (с деформацией 280%) обнаруживается $\sim 85\%$ хорошо ориентированных, но высокодефектных кристаллов β -фазы и $\sim 15\%$ остаточных практически не ориентированных α -кристаллов. Остатки неориентированной α -фазы видны даже при деформациях $\sim 350\%$, когда растущая шейка достигает концов образца. Большой период (в направлении вытяжки) составляет $\sim 10.5 \text{ нм}$, что ниже, чем таковой в исходном образце (13.0 нм). Возникающие при этом эллипсоподобные микротрещины располагаются между микрофибриллами. При горячей вытяжке превращение $\alpha \rightarrow \beta$ протекает несколько иначе: вначале α -фаза трансформируется в микрофибриллы, а затем, по достижении критических напряжений начинается полиморфный переход. Как при высоких, так и при низких температурах деформация протекает гетерогенно, так как даже при удлинении 500% остаются области исходной α -фазы.

Для полярных полимеров с достаточно высокими диэлектрическими потерями представляет интерес применять нетрадиционные источники нагрева образца при вытяжке. Для этого можно воспользоваться, например, микроволновым нагревом. Вытяжка при таком способе нагрева в образцах полиоксиметилена приводит к заметным улучшениям упругих характеристик.¹⁴⁰⁻¹⁴² Для ПВДФ такой метод нагрева интересен по ряду причин. С одной стороны, повышенные диэлектрические потери на высоких частотах (при комнатной температуре) создают основу для эффективного равномерного разогрева по объему за счет энергии СВЧ-поля. С другой стороны, близость частот электромагнитного поля к средним частотам переориентации полярных сегмен-

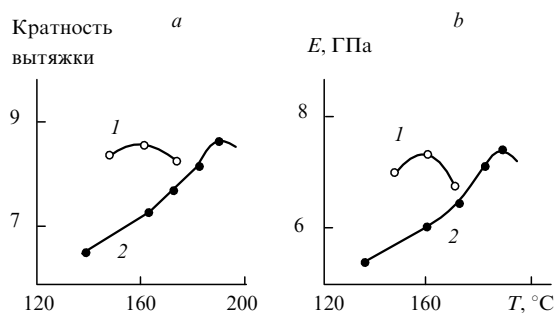


Рис. 13. Зависимости максимальной кратности вытяжки (а) и акустического модуля (б) в образцах ПВДФ от температуры вытяжки для СВЧ (1) и традиционного (2) нагрева.¹⁴³

тов в неупорядоченной фазе позволяет «накачивать» внутреннюю энергию именно в аморфные области ПВДФ, играющие важную роль в процессах деформации частично кристаллического полимера. В этой связи заслуживают внимания данные работы¹⁴³, где для отмеченного разогрева использовали магнетрон мощностью 1.2 кВт с рабочей частотой 2.45 ГГц.

Сопоставление значений предельных кратностей вытяжки ПВДФ и акустического модуля при традиционном и СВЧ-разогреве образца показало, что использование последнего метода не дает существенного увеличения упругих характеристик по сравнению с традиционным нагревом образца от внешнего источника. Причина, по мнению авторов, заключается в том, что в отличие от полиоксиметилена в ПВДФ область температур, наиболее благоприятных для максимальной вытяжки, оказывается близкой к температуре плавления (рис. 13). В области температур вытяжки 150–160°C (заметно ниже точки плавления) СВЧ-нагрев дает более высокое значение максимальной кратности и соответственно акустического модуля. Это обстоятельство может быть следствием отмеченного выше локального разогрева аморфных областей ПВДФ. Заметим, что авторы работы¹⁴³ получили образцы ПВДФ с наиболее высокими значениями кратности вытяжки (8.6) и акустического модуля (7.5 ГПа).

Влияние состояния расплава на особенности ориентационной кристаллизации ПВДФ исследовано в работе¹⁴⁴. Исходный полимер предварительно радиационно сшивался, после чего он переводился в расплав. Далее образец растягивали до различных λ и изотермически рекристаллизовали. Ставилась задача проследить влияние исходной функции ориентации цепей в расплаве и плотности сшивки в ней на значения функции ориентации кристаллитов и аморфной фазы после процесса рекристаллизации. Исходя из данных методов рентгеновской дифракции и двойного лучепреломления сделан вывод о том, что при таком процессе ось c кристалла образующейся α -фазы располагается вдоль направления вытяжки расплава, а цепи аморфной фазы — перпендикулярно к нему. Оказалось, что состояние ориентации обеих фаз после рекристаллизации зависит как от плотности сшивки, так и от функции ориентации цепей в аморфном расплаве, причем роль последнего фактора является определяющей. Здесь также полезно привести и значения собственного двойного лучепреломления, полученные из оптических измерений. Так, для кристалла α -модификации собственное двулучепреломление $\Delta_{c,x}^0 = 0.145 \pm 0.002$, а для аморфной фазы $\Delta_x^0 = 0.098 \pm 0.017$.

В пленочной технологии определенное место занимает метод твердофазной экструзии полимеров, который в ряде случаев дает высокие характеристики ориентации. В этой связи стоит упомянуть ряд работ^{145–147}, в которых данная техника использовалась для получения ориентированных пленок ПВДФ. Режим экструдирования, выбранный авто-

рами исследования¹⁴⁶, соответствовал давлению в экструдере 0.23 ГПа и температуре 160°C. Изменение температуры плавления с изменением давления на 1 Па составляет 3.3 градуса. Используемые давления дают повышение температуры плавления на 76°. Поэтому выбранным режимам соответствовали деформации в условиях, когда температура была намного ниже, чем температура плавления ПВДФ при нормальном давлении. Показано, что увеличение кратности вытяжки сопровождается повышением степени кристалличности и величины двойного лучепреломления. Фазовый состав в пленке характеризуется смесью α - и β -кристаллов, а морфология — преимущественно складчатой формой кристаллов с величиной большого периода 20 нм. Получены противоречивые результаты: согласно данным рентгеновского метода, доля кристаллов α -фазы выше, чем β -фазы, а метод ИК-спектроскопии показывает, что преобладают кристаллы β -фазы. Разногласия можно избежать, если предположить, что выбранный режим экструдирования обеспечивает более интенсивные конформационные превращения по типу $TGTG^- \rightarrow (TT)_n$ в неупорядоченных областях, чем в кристалле. Подбором режимов экструдирования можно достичь оптимальных условий для $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Действительно, в статье¹⁴⁷ сообщается о получении данным методом экструдированных пленок уже преимущественно в β -модификации; одновременно с этим следует ожидать и высокой корреляции в расположении цепей аморфной фазы, так как указывается измеренная величина двойного лучепреломления в экструдированных пленках $\Delta n = 67 \cdot 10^{-3}$, которая ранее нигде в литературе не отмечалась.

Механические характеристики пленок ПВДФ улучшаются и при использовании нетрадиционных для полимеров методов ориентации, например межвалковой раскатки.¹⁴⁸ При температурах раскатки 140–160°C вдвое увеличивается (для основного направления прокатки) модуль Юнга и в 12 раз — предел прочности.

При одноосной (или дуосной) механической вытяжке пленок ПВДФ возможно появление всякого рода протяженных дефектов (типа микротрещин). В этой связи представляется перспективным развитие методов, реализующих ориентационную кристаллизацию без механических воздействий. Авторы исследования¹⁴⁹ проводили зонную кристаллизацию ПВДФ при скоростях перемещения зоны 0.6–20 мкм·мин⁻¹ и температуре в ней 153°C. Анализ результатов поляризационной микроскопии, рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии показал наличие кристаллизации преимущественно в α -фазе. Слабо развитые сферолиты β -фазы служили в основном зародышами деформированных в направлении перемещения зоны α -сферолитов. Анализ характера дифрактограмм и дихроизма ряда полос поглощения в ИК-спектрах с известным значением вектора переходного момента позволил сделать вывод о том, что вдоль направления перемещения зоны ориентируется ось b решетки. Напомним, что у текстурированных образцов, полученных механическим вытягиванием, вдоль его направления располагается ось c ячейки. Описан вариант зонной вытяжки пленок ПВДФ при больших скоростях перемещения зоны.¹⁵⁰ Подобрал условия вытяжки, получили образцы с хорошо ориентированными кристаллами и преимущественной кристаллизацией как в α -, так и в β -фазах.

Проблема формирования в пленках ПВДФ микротрещин при одноосной вытяжке может иметь прикладное значение, так как формирование в объеме пленки микротрещин сопровождается снижением ее диэлектрической проницаемости. В определенных условиях это может приводить к повышению у поляризованных пленок пьезоконстанты g , что скажется на выходных характеристиках преобразователей энергии на основе этих материалов. Наиболее активно данной проблемой занимались специалисты компании «Thorn-EMI» (Англия) и Лидского университета. Ими, в частности, разработан метод получения пленок ПВДФ с микротрещинами в

результате холодной вытяжки ($T_d = 80^\circ\text{C}$) с большими скоростями.¹⁵¹ Характер возникающей при этом морфологии подробно исследован методом электронной микроскопии.^{152, 153} Показано, что микротрещины имеют вид эллипсоида с поперечными тяжами, т.е. их можно отнести к крейзам. Микротрещины располагались между фибриллами и характеризовались достаточно широким распределением по размерам. В одном случае средний размер микротрещины в продольном направлении составлял 1.5 мкм,¹⁵² а в другом ~ 5 мкм,¹⁵³ хотя в обоих случаях их объемная доля оценивалась в 17%.

При изучении механической анизотропии при сдвиге у ориентированных пленок ПВДФ показано, что наличие в объеме микротрещин способствует росту практически всех компонент тензора упругой податливости.¹⁵⁴

Некоторые детали формирования микротрещин при холодной вытяжке ($T_d = 80^\circ\text{C}$) пленок ПВДФ изучены в работе⁴⁷. Обращено внимание на то, что вероятность образования микротрещин при одинаковых условиях холодной вытяжки может существенно зависеть от характера исходной надмолекулярной структуры. Исследовались две пленки ПВДФ, полученные закалкой из расплава и медленной кристаллизацией. Методом малоуглового рассеяния поляризованного света в них обнаружены сферолиты, существенно различающиеся размерами и степенью дефектности. В закаленных пленках сферолиты были на порядок мельче, а внутреннее устройство части из них характеризовалось расположением ламелей под углом 45° к радиусу сферолита (так называемые «аномальные» сферолиты). Морфология обеих пленок после холодной вытяжки оказалась различной. Для закаленной пленки H_v -дифрактограмма имела вид 8-лепестковой фигуры, обусловленной, как отмечено выше (см.^{132, 133}), присутствием деформированных и недеформированных сферолитов. Для вытянутой пленки с крупными сферолитами характерно сильное экваториальное рассеяние в скрещенных поляризаторах, понижение плотности и прозрачности, обусловленное образованием эллипсоидальных микротрещин.

Сходный результат был получен и при холодной вытяжке ($T_d = 20^\circ\text{C}$) пленок сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6.⁴⁸ Формирование в объеме микротрещин (согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния) наблюдается также в пленке, в которой в исходном состоянии отмечалось наличие сферолитов β -фазы. Образование микротрещин сопровождается, по-видимому, локальными сбросами напряжения, которые должны сказываться на конформационных характеристиках пленок с крейзами. В случае гомополимера это сопровождается снижением доли β -фазы в ориентированном состоянии,³³ а для сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6, кристаллизованного в β -фазе — появлением в ориентированном состоянии участков цепей в конформации $TGTG^-$, не характерной для данной полиморфной модификации.^{155, 156} Долю и характер микроструктуры образующихся микротрещин можно регулировать процессами изометрического отжига, и при определенных условиях можно добиться снижения, с одной стороны, концентрации микротрещин, а с другой — концентрации «дефектных» конформаций по типу $TGTG^-$ и $T_3GT_3G^-$.^{155–157}

Обнаружение спектроскопическим методом этих конформаций в сополимере ВДФ/ТФЭ (см.^{114, 129, 130}), который кристаллизуется в полярной β -фазе с конформацией «плоского зигзага», скорее всего, подтверждает концепцию о присутствии в кристаллах ПВДФ конформационных дефектов по типу кинк-связей.^{91–97} Отмеченные дефекты могут играть существенную роль в процессах полиморфных превращений при одноосной вытяжке. Это подтверждают, например, данные работы¹⁵⁸, согласно которым высокотемпературная вытяжка ПВДФ сопровождается образованием ориентированной α -фазы. Картины электронной дифракции показывают определенные «аномалии». Так, рефлекс 110

α -фазы имеет вид не точки, а полосы, совпадающей с направлением оси c . Гало-диффузное размытие (вдоль направления $hk0$) характерно для рефлекса 002. Авторы связали также отмеченные «аномалии» с появлением кинк-связей. В данном случае вместо последовательности $TGTG^-TGTG^-TGTG^-$ следует ожидать комбинации $TGTG^-TTTGTG^-$, где возникающие конформационные дефекты реализуются за счет кооперативных сегментальных движений типа «флип-флоп» между конформациями $TGTG^-$ и TG^-TG . Такого рода дефекты для ориентированной α -формы ПВДФ возникают также при длительном изометрическом отжиге.⁹²

Из совокупного анализа данных следует, что отмеченные кинк-связи имеют тенденцию к агрегированию в цепочки, которые располагаются в плоскости 001.¹⁵⁸ Наблюдаемое диффузное гало вблизи рефлекса 200, 110 ориентированной полярной β -фазы¹⁵⁹ обусловлено также возникновением изгибных кинк-связей. В данном случае его связывают с внедрением участков цепи по типу GT_nG или $TGTG^-$ в цепь с конформацией «плоского зигзага». Авторы развиваемой концепции считают, что механизм твердофазного превращения $\alpha \rightarrow \beta$ двухступенчатый: вначале идет переход $\alpha \rightarrow \gamma$, а затем уже стадия $\gamma \rightarrow \beta$.⁹⁴ Предполагается, что кинк-связи в исходной α -фазе являются некоторой промежуточной фазой между α - и γ -модификациями и потому могут существенно облегчать протекание первой стадии превращения.

Для сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6, который кристаллизуется из расплава или из раствора сразу в полярной β -фазе,¹³⁰ наличие участков цепей в конформациях $TGTG^-$, $T_3GT_3G^-$ можно считать указанием на присутствие кинк-связей. Их роль в процессах одноосной вытяжки изотропных пленок указанного сополимера, не сопровождаемого полиморфным превращением, также весьма существенна. Так, показано, что одинаковые условия вытяжки для двух пленок, характеризуются более высокой плотностью энергии деформации в случае образца с более низким содержанием конформационных дефектов в исходном состоянии.¹³⁰ Структура возникающей при этом ориентированной пленки характеризуется более высоким модулем Юнга и большим деформационно-индуцированным акустическим откликом.¹²⁹ Более высокие значения остаточной поляризации¹⁶⁰ и значения пьезоотклика¹²⁹ в таких пленках после обработки в электрическом поле показывают, что роль отмеченных кинк-связей надо учитывать и в технологических разработках методов получения пленок, предназначенных для практического использования.

Теоретическое обоснование и предсказание стабильности различных полиморфных модификаций ПВДФ в условиях действия одноосно-растягивающих напряжений σ проведено в работе⁸⁸. Расчет свободной энергии с учетом межцепных и внутрицепных взаимодействий приводит к выводу о возможности существования в ПВДФ по крайней мере пяти различных фаз: α -, β -, γ -, σ - и m (расплав). Анализ фазовой диаграммы для ПВДФ, находящегося в условиях механического напряжения, показывает возможность существования большого числа метастабильных состояний.⁸⁸ При комнатной температуре в условиях действия одноосно-растягивающих напряжений из-за повышенной свободной энергии α -фаза может находиться только в метастабильном состоянии, что хорошо согласуется с описанными выше закономерностями $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения.

Отмеченный переход в условиях одноосной вытяжки, как показано в работах^{161, 162}, протекает на стадии формирования шейки в образце, поэтому структурные исследования, посвященные изучению явления образования шейки в ПВДФ, могут расширить представления о механизме полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. В этой связи представляются интересными выводы некоторых авторов по данному вопросу. Так, согласно данным исследования¹⁶³, зависимости параметров ближнего и дальнего порядка в функции T_d приводят авторов

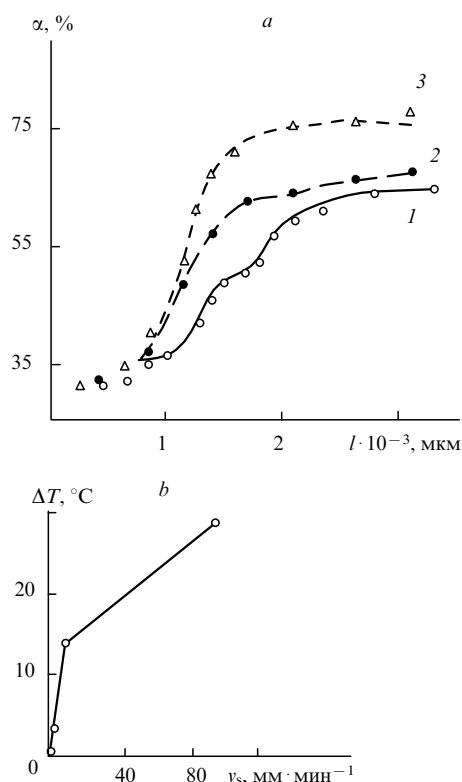


Рис. 14. Зависимости степени кристалличности (α) от расстояния до границы образования шейки (l) при различных скоростях деформации (v_s) (a) и изменение температуры в области формирования шейки при одноосной вытяжке ПВДФ (b).¹⁶²
 v_s , мм·мин⁻¹: 1 — 0.1; 2 — 10; 3 — 100.

к выводу о том, что в области образования шейки в ПВДФ должны протекать кристаллизационные или рекристаллизационные процессы, которым должно предшествовать прохождение системы через сильно разупорядоченное или даже расплавленное состояние. Однако при исследовании спектров комбинационного рассеяния при деформации ПВДФ было обнаружено,¹⁶² что в области шейки протекает не только $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение, но еще и сильно повышается степень кристалличности (рис. 14,a). Одновременно, как видно из того же рисунка, в области шейки идет интенсив-

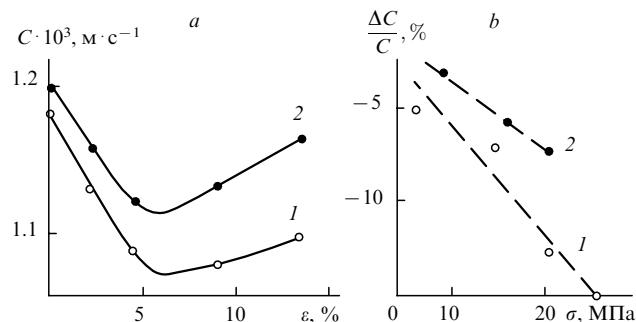


Рис. 15. Зависимость продольной скорости звука от деформации (a) и относительное изменение скорости звука в функции напряжения в области формирования шейки двух образцов сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6 (b).¹¹⁴
 Образец: 1 — 1; 2 — 2.

ный разогрев среды, который зависит от скорости деформации. Это обстоятельство является, по-видимому, определяющим для «аномального» снижения скорости ультразвука при образовании шейки в сополимерах ВДФ/ТФЭ состава 94/6.^{114, 163} Снижение при этом скорости звука может достигать 15%, а интенсивность процесса перехода материала в разупорядоченное состояние может существенно зависеть от термической предыстории.

Образец 2, для которого время изотермической кристаллизации было в 5 раз выше, чем для образца 1 имеет меньшую концентрацию дефектных конформеров (TG^+TG^- и $T_3GT_3G^-$), больший размер сферолита R_c , более высокую плотность ρ , а также повышенную долю основных конформаций плоского зигзага (табл. 10).

По значениям $\rho(\gamma)$, рассчитанным с помощью уравнения (4), можно судить о том, что увеличение времени кристаллизации сопровождается перераспределением соотношения и между конформационными дефектами, т.е. участки цепей обогащаются изомерами с конформацией $T_3GT_3G^-$ за счет их перехода из конформации TG^+TG^- .

Образец	$\rho(\gamma)$	$\frac{D_{287}}{D_{300}}$	$\frac{D_{411}}{D_{442}}$	$\frac{D_{214}}{D_{442}}$	$\frac{D_{100}}{D_{70}}$
1	0.49	1.8	0.8	0.29	0.67
2	0.70	0.88	0.37	0.04	0.46

Увеличение числа цепей в конформациях «плоского зигзага» и $T_3GT_3G^-$ (которые ближе к плоскому зигзагу, чем

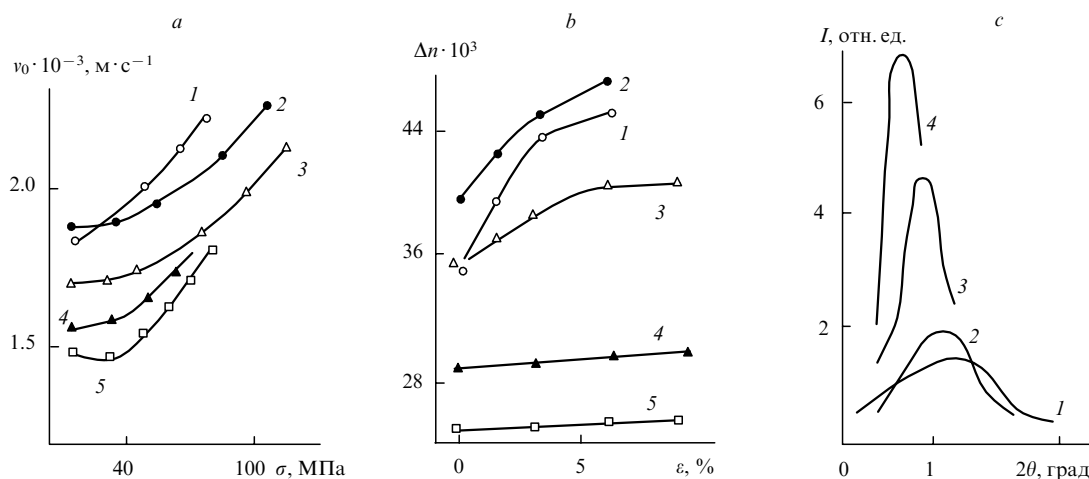


Рис. 16. Зависимости продольной скорости звука (a), двойного лучепреломления (b), а также кривые рентгеновской дифракции в малых углах (c) для ориентированных пленок сополимера ВДФ/ТФЭ, полученных при 60 (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4) и 140 °C (5).¹²⁹

Таблица 10. Спектральные и морфологические характеристики изотропных пленок сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6, полученных кристаллизацией из расплава.¹¹⁴

Частота, см ⁻¹	<i>D/d</i> для образца 1 ^a	<i>D/d</i> для образца 2 ^b
	<i>Конформация (TT)_n</i>	
442	60	122
70	54	86
	<i>Конформация T₃GT₃G⁻</i>	
431	47	106
300	9	15
90	34	163
	<i>Конформация TGTG⁻</i>	
411	48	45
287	16	4
214	18	6

^a Для образца 1 $\rho = 1.8031 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; $R_c = 3.4 \text{ мкм}$.

^b Для образца 2 $\rho = 1.807 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; $R_c = 4.6 \text{ мкм}$.

TGTG⁻) и является, по-видимому, причиной более слабого разупорядочения в переходной области формирования ориентированной β -фазы (рис. 15).

Структура и морфология последней для пленок, полученных при различных T_d могут существенно различаться.¹²⁹ Это следует также из закономерного изменения большого периода L и интенсивности малоуглового меридианального максимума кривых рентгеновской дифракции (рис. 16). Повышение T_d сопровождается увеличением L и ростом отмеченной интенсивности, причем последнее, вероятно, обусловлено увеличением разности плотностей кристаллических и аморфных областей по направлению вытяжки. Как видно из того же рисунка, это сопровождается закономерным изменением отклика, регистрируемого акустическим (по скорости звука) или оптическим (по величине двойного лучепреломления) методами. В частности, для образца с наиболее высокой температурой вытяжки величина оптической анизотропии в пленке при малых деформациях практически не меняется, а скорость звука даже несколько падает. Отмеченная для ориентированных пленок с высокой T_d повышенная концентрация «дефектных» изомеров¹²⁹ показывает, что микроструктура некристаллизующихся участков в таких системах может определять и реакцию на внешние воздействия (механические¹²⁹ или электрические¹⁶⁰). Это в свою очередь может оказаться полезным для понимания механизма пьезоэлектрического отклика в подобных системах.

V. Особенности кристаллизации поливинилиденфторида в условиях одноосного сжатия и высоких давлений

Эффекты одноосного растяжения существенно влияют на фазовое равновесие в кристаллической фазе ПВДФ, поэтому можно ожидать, что режим одноосного или всестороннего сжатия также будет приводить к изменению характера полиморфных превращений. Такая гипотеза была подтверждена экспериментально более 25 лет назад в пионерских работах Долла и Ландо.^{164–166} Было показано, что изотермическая

кристаллизация из расплава ПВДФ, которая обычно сопровождается образованием α -модификации, при повышении давления до 2000–5000 атм приводит к кристаллизации в γ -фазе (или в ее смеси с α -фазой), причем вероятность этого повышается по мере снижения степени переохлаждения.¹⁶⁵ Для сополимера ВДФ/ТФЭ состава 93/7, который обычно кристаллизуется в низкоплавкой β -фазе (температура плавления 139°C), повышение давления до 5000 атм приводит к образованию той же модификации, но с температурой плавления на 20°C более высокой.¹⁶⁶ Та же закономерность выполняется и для текстурированных за счет одноосной вытяжки изотропных образцов, закристаллизованных при нормальных и повышенных давлениях.¹⁶⁶ Данные дифференциального термического анализа показывают, что повышение давления при кристаллизации изотропных образцов является только одним из условий формирования β -фазы, а другим условием служит поддержание малой степени переохлаждения. С помощью метода электронной микроскопии показано, что кристаллизация под большим давлением сопровождается существенным увеличением большого периода (до 68 нм при обычных значениях 10–15 нм).¹⁶⁷ Увеличение давления до 3000 атм повышает температуру плавления как гомополимера ВДФ, так и его сополимера с ТФЭ по линейному закону, энтропия плавления при этом понижается.

Аналогичные результаты получены и в работе¹⁶⁸, авторы которой наблюдали полиморфный $\alpha \rightarrow \gamma$ -переход при высокотемпературном отжиге образцов с α -фазой под давлением 4000 атм. Отмечено (как и в работах^{165–167}), что уменьшение температуры отжига снижает эффективность такого перехода. Позднее показано,¹¹⁰ что ужесточив условия отжига изотропных образцов ПВДФ (давление 4500 атм и температура 292°C), можно обеспечить и превращение по типу $\alpha \rightarrow \beta$. Степень такого превращения можно повышать за счет оптимизации условий кристаллизации ПВДФ под высоким давлением.¹⁶⁹ С этой целью в процессе отмеченной кристаллизации меняли как температуру (от начальной T_i до конечной T_f), так и давление (от начального P_i до конечного P_f), за счет чего можно было заметно варьировать как долю β -фазы, так и степень кристалличности. Сказанное иллюстрируется данными табл. 11.

Характер изменения параметров элементарных ячеек в сформированных кристаллах ПВДФ под действием давления изучен в работе¹⁷⁰. С этой целью следили за изменением межплоскостных расстояний в образцах α - и β -фаз под действием давления. В α -модификации ПВДФ для плоскости 110 они оказались ниже, чем в полиэтилене (ПЭ), в то время как в направлении оси макромолекулы было справедливо обратное. Для α -фазы изменение параметра ячейки вдоль оси b оказывается выше, чем вдоль оси a , в то время как для β -модификации изменения межплоскостных расстояний вдоль нормалей к плоскостям 110, 200, 020 и 310 сходны. Показано также, что сжимаемость решетки снижается в направлении ПЭ $\rightarrow$ ПВДФ₂ $\rightarrow$ ПВДФ₃. Изучение объемной сжимаемости β_v с помощью физико-механических характеристик в блочных образцах ПВДФ, кристаллизованных в β -модификации, очевидно, позволяет получить определенную информацию о структуре неупорядоченных областей.¹⁷¹ Так, было показано, что в условиях кристаллизации ПВДФ в одной модификации β_v для ориентированных образцов ока-

Таблица 11. Характеристики условий кристаллизации и параметры структуры ПВДФ при формировании под повышенным давлением.¹⁶⁹

P_i , кбар	P_f , кбар	T_i , °C	T_f , °C	Доля β -фазы, %	α , %	$\Delta T/\Delta P$, град · кбар ⁻¹
0.93	6.25	213.1	254.4	4	51	7.76
1.15	6.38	217.3	255.6	12	50	7.32
1.45	6.21	225.8	257.3	19	52	6.62
1.80	6.4	231.9	261.0	95	60	6.33

зывалась всегда ниже, чем для изотропных. В предположении постоянства степени кристалличности это можно объяснить только более плотной упаковкой цепей аморфной фазы в первых. Высокая доля последней фазы в ПВДФ (> 50%) считается основной причиной скачкообразного изменения модуля Юнга с повышением давления, когда предполагается застекловывание неупорядоченных областей.¹⁷¹ Роль последних проявляется и в факте зависимости линейного расширения L образцов с неориентированной фазой от давления P в виде полинома:

$$L = A + BP + CP^2 + DP^3, \quad (5)$$

где $A = 2.540$; $B = -1.733 \cdot 10^{-2}$; $C = -1.605 \cdot 10^{-3}$ и $D = -1.386 \cdot 10^{-4}$.

Два изгиба на температурных зависимостях коэффициента линейного расширения (при -50°C и 22°C) связывают с переходами соответственно в аморфной фазе и кристалле.

В серии работ Мацушиге с соавт.^{127, 171–175} также указывается на возможность $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения при кристаллизации (или отжиге) под высоким давлением. Наличие трех эндотермических пиков плавления в кристаллизованных таким образом образцах ПВДФ связывают с плавлением остатков α -фазы и областей β -фазы, в результате которого получаются складчатые кристаллы и кристаллы с вытянутыми цепями (КВЦ).^{171–173} Отмечено, что морфология таких кристаллов существенно различается: для складчатых кристаллов наблюдается сферолитная структура, а для КВЦ — линзоподобные образования с размерами ~ 10 мкм. Соответствующие им температуры плавления (при нормальном давлении) составляют соответственно 190 и 207°C , причем обе растут с давлением по нелинейному закону. При нагреве кристаллизованных под высоким давлением образцов ПВДФ с β -фазой в нормальных условиях характерные для нее рефлексы остаются неизменными вплоть до 189°C (чего нет в ориентированных образцах с β -фазой). Это указывает на высокую стабильность отмеченной модификации и отсутствие обратного перехода $\beta \rightarrow \alpha$ вплоть до указанной температуры.¹⁷⁴ Результаты изучения высокотемпературного отжига образцов ПВДФ в α -фазе под давлением $4000 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$ показывают, что при температуре 278°C за 165 мин происходит практически полный переход $\alpha \rightarrow \beta$ (температура плавления α -фазы 286°C). Уменьшение температуры отжига снижает скорость превращения. Энергия активации отмеченного перехода (рассчитанная по кинетическим данным на начальной стадии процесса) оценивается в $30 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁷³).

При наложении давления на ориентированный образец ПВДФ, содержащий небольшое количество остатков α -фазы, возникала одноосная деформация, которая приводила к полному исчезновению α -фазы.¹⁷⁶ Кроме того, рентгеновские съемки под различными углами по отношению к исходной c -текстуре показывают, что плоскости $h00$ кристаллической решетки β -фазы ложатся в плоскость пленки, причем направление 001 по-прежнему совпадает с направлением первоначального растяжения, так что образуется плоскостная текстура $h00$. Считается, что в ПВДФ (так же, как и в полиэтилене) плоскости 100 и 110 являются плоскостями плотнейшей упаковки с максимальным межплоскостным расстоянием. По данным плоскостям в большинстве случаев должно происходить скольжение. Для формирующейся при этом структуры характерно образование полос сброса и двойникование.

В случае одноосного сжатия изотропных пленок с α -фазой выяснилось, что форма пуансонов может играть существенную роль в процессе $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения.^{175, 177} Для выбранных условий ($5000 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$ и 125°C) предпочтительна прямоугольная форма. В этом случае рентгеновская дифракция оказывается сходной с таковой для растянутых образцов, а степень ориентации β -кристаллитов достигает 95%.¹⁷⁵

Результаты изучения процесса сжатия при варьировании температуры показывают, что наиболее полное превращение $\alpha \rightarrow \beta$ протекает при 125°C . При растяжении повышение температуры (в условиях постоянной деформации), наоборот, приводит к уменьшению степени указанного превращения. Поэтому делается вывод о том, что механизмы $\alpha \rightarrow \beta$ -переходов при сжатии и растяжении различны. При повышении давления меняется и механизм $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения при растяжении. При температуре выше 130°C одноосная вытяжка оказывается неэффективной для $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода. Однако, если ее осуществлять под давлением $4000 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$, то переход реализуется вплоть до температур вытяжки $250–265^\circ\text{C}$.¹²⁷ Изменение неупорядоченной фазы в высокотемпературных процессах отжига под высоким давлением изучалось авторами работы¹²⁷, в которой исследованы процессы $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода на примере одиночных кристаллов α -фазы. Для них, в частности, полная степень отмеченного превращения достигается за 15 мин при 533 К и давлении 400 МПа. Можно предположить, что неупорядоченная фаза создает определенные затруднения для $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода, так как отжиг при том же давлении образца ПВДФ с меньшей степенью кристалличности для 100%-ного выхода β -фазы требует уже 165 мин и температуры 551 К.¹⁷³

Структурные превращения при различных вариантах одноосного и всестороннего сжатия должны отражаться и на электромеханических характеристиках поляризованных пленок ПВДФ.

Из табл. 12 видно, что при отжиге под высоким давлением пьезоконстанты одноосно-вытянутых пленок повышаются в 3.5–4 раза. Вытяжка под высоким давлением требует оптимизации по температуре проведения процесса. Для варианта одноосного сжатия заметно увеличить пьезомодуль можно путем совмещения процессов деформации и поляризации пленки.

Для гомополимера ВДФ с кристаллами β -фазы увеличение давления до 4.5 кбар приводит к повышению его температуры плавления более чем на 100 градусов.¹⁷⁸ Для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30, у которого температуры плавления и перехода сегнетоэлектрик — параэлектрик различны, рост давления сопровождается повышением (хотя и по разным законам) области обоих переходов. Природа отмеченного явления подробно исследована в работах^{179–181}, где изучены структурные изменения под дей-

Таблица 12. Пьезоэлектрические свойства образцов ПВДФ, полученных различными способами.¹²⁷

Условия приготовления	Пьезоконстанта по напряжению, e_{31} ($10^{-2} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$)	Модуль упругости, ГПа	Пьезоконстанта по деформации, d_{31} , $\text{пКл} \cdot \text{Н}^{-1}$
Вытяжка $1 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$ и 75°C	1.0	1.5	6.7
Вытяжка (отжиг) под давлением $4000 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$, при 278°C в течение 30 мин	3.5	1.3	27
Вытяжка под давлением $4000 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$ при температурах, $^\circ\text{C}$			
165	2.7	1.4	20
200	3.0	1.4	21
250	4.1	1.6	26
265	1.7	1.3	13
Одноосное сжатие при $5000 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$ и 125°C			
Поляризация после сжатия	1.5	1.5	8.0
Поляризация в процессе сжатия	2.8	1.5	19

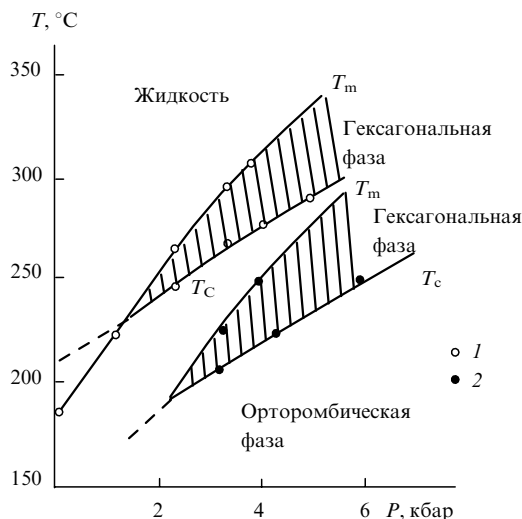


Рис. 17. P - T -Фазовая диаграмма для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 94/6.¹⁸¹

1 — кривые, полученные в режиме нагрева; 2 — кривые для режима охлаждения; гексагональная фаза — параэлектрик, орторомбическая фаза — сегнетоэлектрик.

ствием высокого давления в сегнетоэлектрических сополимерах ВДФ/ТрФЭ различного состава. В частности, для ВДФ/ТрФЭ состава 54/46 показано, что в нормальных условиях (комнатная температура, нормальное давление) кристаллическая структура характеризуется сосуществованием параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз, которым отвечают различные угловые положения основного межмолекулярного рефлекса.¹⁷⁹ Увеличение давления до 450 ГПа сопровождается наряду с общим смещением рефлексов к более высоким углам еще и существенным ослаблением параэлектрической компоненты, причем отмеченные изменения носят обратимый характер.¹⁷⁹ Повышение давления в указанных сополимерах, согласно рентгеновским и электрофизическим измерениям, сопровождается заметным смещением области перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик к более высоким температурам.¹⁸⁰

Комплексное исследование структурных и электрофизических свойств пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 94/6 с привлечением данных рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и термического анализа показывает, что кристаллизация при высоких давлениях сопровождается образованием ламелярных кристаллов β -фазы с гексагональной упаковкой толщиной 100–200 нм, которые сохраняют свою стабильность при очень высоких температурах. Обобщение этих данных позволило авторам работы¹⁸¹ предложить для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 94/6 фазовую диаграмму (рис. 17). Из нее, в частности, следует, что температуры плавления и точки Кюри (T_C) повышаются с давлением по разным законам, а гексагональная фаза может присутствовать только при высоких давлениях. Позднее в результате анализа морфологии формирующихся надмолекулярных структур сделан вывод о том, что области КВЦ образуются, когда кристаллизация из расплава идет в метастабильной гексагональной фазе, которая в дальнейшем может переходить в стабильную орторомбическую фазу.^{182, 183}

VI. Полиморфизм поливинилиденфторида, индуцированный электрическими полями высокой напряженности

Дипольный момент мономерного звена цепи ПВДФ в конформации «плоского зигзага» равен $7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м,¹⁸⁴

поэтому естественно ожидать высокой чувствительности этого полимера к действию полей высокой напряженности. Действительно, многочисленные экспериментальные данные подтверждают это. Поля высокой напряженности могут затрагивать кристаллическую решетку, изменять характер надмолекулярных образований в ПВДФ и изомерный состав его цепей. Отмеченные изменения обычно наблюдаются с помощью методов рентгеновской дифракции в больших и малых углах, малоуглового рассеяния поляризованного света и ИК- и КР-спектроскопии. Рассмотрение полиморфных превращений в ПВДФ под действием высоких полей целесообразно начать с более простого случая, когда воздействию поля подвергается образец ПВДФ, кристаллизованный в β -фазе, в котором полиморфного превращения ожидать не следует. Такой случай описан в работе¹⁸⁴, где β -фаза получалась в результате низкотемпературной вытяжки с последующим отжигом. Наблюдение за характером изменения профиля основного рефлекса β -фазы 200, 110 после поляризации (в поле с напряженностью $60 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$) показывает, что полярная ячейка под действием поля разворачивается.

Другой вариант поведения ПВДФ в поле высокой напряженности рассмотрен в работах^{185, 186}, где кристаллизация осуществлялась в смеси α - и β -модификаций. На рис. 18 представлены кривые рентгеновской дифракции для исходной (двуосно-ориентированной) пленки и пленки, обработанной в коронном разряде. Видно, что поляризация в короне даже с потенциалом 5 кВ приводит к исчезновению рефлексов 100 и 020 α -фазы и к некоторому повышению основного рефлекса 200, 110 β -фазы. Интенсивность последнего существенно повышается при одновременном снижении еще одного рефлекса (110) α -фазы при увеличении потенциала до 10 кВ, что связывается с полиморфным переходом $\alpha \rightarrow \beta$. Некоторые детали возникающих при этом структурных изменений можно отметить, проанализировав данные табл. 13. В частности, видно, что после обработки пленки в поле основные рефлексы как α -, так и β -фазы смещаются к малым углам и одновременно уширяются. Первый факт, означающий некоторое «разрыхление» поперечных размеров кристаллитов, связывают с деформацией валентных связей основной цепи за счет взаимодействия поля с полярными CF_2 -связями. Уширение же рефлекса β -фазы после зарядки пленки обусловлено уменьшением размеров кристаллитов или увеличением их дефектности.

Для ориентированных пленок ПВДФ, в которых всего 5% β -фазы, воздействие поля напряженностью $1.5 \text{ МВ} \cdot \text{см}^{-1}$ не приводило к появлению каких-либо новых рефлексов, но для

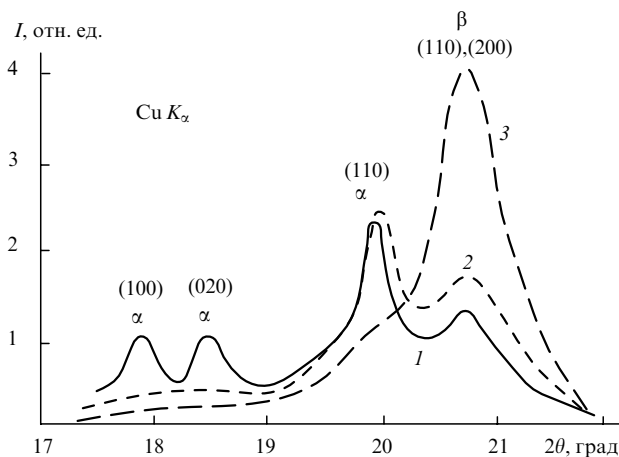


Рис. 18. Дифракционные кривые исходной пленки ПВДФ (1) и заряженной в короне (2,3).¹⁸⁵
Потенциал в короне, кВ: 2 — 5; 3 — 10.

Таблица 13. Данные рентгеновской дифракции для исходной (двуосно-ориентированной) и обработанной коронным разрядом пленок ПВДФ.

Толщина образца, мкм	Данные работ ^{110, 111}			Данные работы ¹⁸⁶					
	2 Φ , град	фаза	плоскость	до обработки разрядом			после обработки разрядом		
				I	II	III	I	II	III
16	17.9	α	100	17.7	11.2	—	17.7	1	—
	18.4	α	020	18.4	3.4	—	18.4	1	—
	20.1	α	110	20.0	54.52	0.00614	19.4	3.3	—
	20.85	β	110	20.7	45.16	0.00636	20.16	63.25	0.00883
25			200						
	20.1	α	110	20.15	76.5	0.00448	19.9	11.2	—
	20.85	β	110	20.9	93.5	0.00537	20.6	109.6	0.00846
			200						

Примечание. Приняты следующие обозначения: I — угол Брэгга 2 Φ , град; II — площадь, произвольные единицы; III — интегральная ширина, рад.

ряда рефлексов, из присутствовавших в исходной пленке, интенсивность существенно менялась.¹⁸⁷ Сходное явление при невысоких полях отмечено также и в работах ^{188, 189}. При этом не найдено существенного изменения концентрации групп в конформации $TGTG^-$,¹⁸⁷ в связи с чем было предположено, что в таких условиях идет образование новой кристаллографической модификации — α_p (δ —).

Переход $\alpha \rightarrow \alpha_p$ приводит к образованию новой ячейки, в которой дипольные моменты двух цепей оказываются параллельными (см. рис. 2). Отмеченный переход требует осуществления (за счет энергии внешнего поля и температуры) поворота одной цепи на 180° с трансляционным перемещением вдоль оси макромолекулы на расстояние $c/2$. Периоды идентичности новой решетки оказываются при этом такими, же как и в α -фазе, но структурные факторы ряда рефлексов могут заметно различаться (табл. 14).

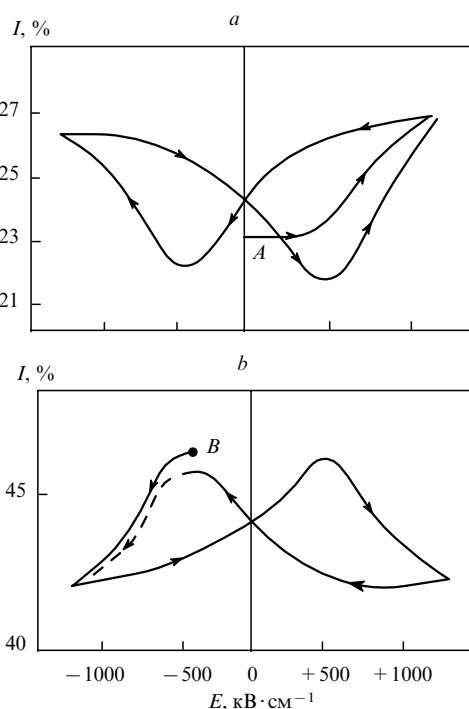
Появление нового рефлекса 110, 200 β -фазы при более высоких значениях напряженностей полей ^{188, 189} указывает на то, что для α -фазы следует ожидать две стадии перестройки структуры по схеме $\alpha \rightarrow \alpha_p \rightarrow \beta$. При низких полях переход $\alpha \rightarrow \alpha_p$ происходит без изменения конформаций цепи и геометрии решетки, элементарная ячейка при этом становится полярной. Последнее обстоятельство, по-видимому, и является причиной того, что в α_p -фазе некоторые рефлексы меняют интенсивность или вовсе погасают (см. табл. 14). Такой переход однако не сопровождается какими-либо существенными изменениями исходной морфологии.¹⁹⁰ При более высоких полях начинаются конформационные перестройки по типу $TGTG^- \rightarrow (TT)_n$, вследствие чего меняется и тип элементарной ячейки. Отмеченные структурные пере-

стройки сопровождаются разворотом диполей по отношению к направлению поля и изменением соотношения ряда характерных полос в ИК-спектре.¹⁹¹ Предполагается, что повороты диполей для участков цепей в конформации $(TT)_n$ происходят труднее, чем для участков цепей в конформации $(TGTG^-)$.¹⁹² Анализ кинетики изменения интенсивности полосы 512 см^{-1} (характерной для сегментов в конформации «плоского зигзага») после подачи прямоугольного импульса электрического поля позволил сделать вывод о наличии быстрой и медленной стадий ориентации диполей.¹⁹³ Первая связывается с поворотом малых кристаллов, а вторая — с медленным вращением цепей в кристалле. Предполагается, что медленная стадия процесса ориентации не должна сводиться только к движениям типа «флип-флоп» с поворотом цепи на 180°, которые не активны в ИК-области.¹⁹³

При циклическом изменении напряженности поля и варьировании его полярности процессы ориентации имеют гистерезисный характер. Об этом можно судить по рис. 19, на

Таблица 14. Структурные факторы рефлексов для α - и α_p -модификаций ПВДФ.¹⁸⁸

hkl	2 θ , град	Структурный фактор, отн.ед.	
		α -фаза	α_p -фаза
100	17.88	60	0
020	18.41	86	86
110	20.13	137	165
120	25.77	92	0
021	26.73	119	119
111	27.97	79	85
121	32.35	65	0
130	33.20	75	93
200	36.2	69	106
210	37.44	81	0
040	37.41	14	14
002	38.99	78	78

**Рис. 19.** Гистерезисный характер кривых интенсивности полос поглощения 512 (a) и 446 см^{-1} (b) при варьировании поля в пленке ПВДФ.

A и B — начальные точки.¹⁹²

котором представлены кривые интенсивности двух полос поглощения, чувствительных к конформации «плоского зигзага». Если A и B — начальные точки, то антибатный характер кривых обусловлен различием направления вектора переходного момента для обеих полос: для 512 см^{-1} он параллелен дипольному моменту группы CF_2 , а для 446 см^{-1} перпендикулярен.¹⁹³ Сохранение определенной ориентации диполей после снятия поля высокой напряженности, по-видимому, и служит одним из факторов для формирования остаточной поляризации в пленках ПВДФ.

Отмеченное выше предположение о том, что переход $\alpha \rightarrow \alpha_p$ не сопровождается изменением характера индикатрисы рассеяния N_p (см.¹⁹⁰) в определенной степени уточняется данными работы¹⁹⁴. Авторы этой работы обнаружили повышение интенсивности в центре индикатрисы, когда пленка ПВДФ в α_p -модификации помещалась в поле высокой напряженности. Так как кристаллы α_p -фазы полярны, действующие на них силы будут менять вид функции ориентации $N(\alpha)$ кристаллитов в сферолите. Это должно нарушать порядок расположения кристаллитов вдоль радиуса сферолита и приводить к повышению интенсивности рассеяния в центре индикатрисы. В процессе переполаризации пленок ПВДФ в поле напряженностью $800\text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ отмеченные изменения интенсивности происходят в течение нескольких минут.¹⁹⁴ При высоких полях это можно объяснить только влиянием пространственного заряда.

В более поздней работе¹⁹⁵ тех же авторов исследована роль пластической деформации на процессы полиморфных переходов $\alpha \rightarrow \alpha_p \rightarrow \beta$ при поляризации пленок ПВДФ. Для этого оценили изменение характера ориентации кристаллов β -фазы (по рефлексу 201, 111) под воздействием поля высокой напряженности. В одном случае поляризация проводилась после раскатки пленки, а в другом случае оба процесса совмещались. Кроме того, используя наряду с рентгеновским методом еще вариант метода нарушенного полного внутреннего отражения ИК-спектроскопии, оценили характер ориентации как в объеме, так и на поверхности. Результаты показывают заметные различия для обоих методов поляризации. В случае раздельного проведения раскатки и поляризации ориентация в объеме оказывается ниже, чем на поверхности, причем для последней она существенно выше со стороны положительного электрода. Такое различие связывается с изменением локального поля за счет инжекции носителей из электрода. В случае же совмещения процессов раскатки и поляризации различия между ориентацией на поверхности и в объеме оказываются несущественными, так же как и для разного знака потенциала на поверхности поляризуемой пленки. По-видимому, процессы пластической деформации за счет высокой подвижности цепей способствуют эффективному «рассасыванию» пространственного заряда инжектированных носителей и сглаживают тем самым неоднородность поляризации по сечению пленки.

Экспериментальные значения критических полей для переходов $\alpha \rightarrow \alpha_p$ ($100\text{--}150\text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$) и $\alpha \rightarrow \beta$ ($500\text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$)¹⁸⁸ по порядку величины подтверждаются расчетами локальной свободной энергии на основе приближения среднего поля.¹⁹⁶ Предсказывается также снижение названных полей при росте температуры поляризации в соответствии с экспериментальными данными работы¹⁹⁷. При повышении температуры с 20 до 65°C коэфициенты поля снижаются в 2 раза вследствие инициирования термических дефектов, которые должны облегчать названные переходы. Существенно, что речь идет только о конформационных дефектах, так как нерегулярности присоединения групп по типу «голова к голове», наоборот, повышают величину внутримолекулярного потенциального барьера для рассматриваемого перехода.¹⁹⁸ Если предположить, что конформационный дефект реализуется в виде упомянутого выше кинка, процесс перехода $\alpha \rightarrow \alpha_p$ можно моделировать движением дефекта вдоль цепи.¹⁹⁹ Согласно

такой модели, скорость перемещения кинка зависит от напряженности поля. При температуре 373 К и напряженности поля $100\text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ скорость составляет $\sim 10\text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Это означает, что кинк перемещается по ламели толщиной 10 нм за время $\sim 1\text{ нс}$.

Оценки показывают, что предлагаемый механизм $\alpha \rightarrow \alpha_p$ -перехода требует для поворота цепи на 180° времени $\sim 1\text{ мс}$. Для количественного обоснования предлагаемой модели было предположено,²⁰⁰ что движение кинка вдоль цепи в виде солитонных волн является основой механизма поляризации продольной составляющей дипольного момента, обнаруженной в пленках ПВДФ. Расчеты по выдвигаемой гипотезе дают величину энергии активации названного процесса движения для идеальной цепи $\sim 10\text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это на порядок выше, чем полученное в экспериментах по диэлектрической релаксации. Считается, что различие может быть ниже, если учесть реально существующие в цепях дефекты типа «голова к голове» и напряженные связи, которые могут возникать в кристалле или на его границе с неупорядоченной фазой. Другой механизм роста домена, наиболее благоприятно расположенного к поляризующему полю, предложен в работе²⁰¹. В основе такого механизма лежит идея закручивания границ.²⁰² Показано, что добавочная энергия на цепь для 180 -градусного вращения в конформации с минимумом энергии равна $42\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энергетический барьер, который преодолевается при перемещении границы вдоль цепи, составляет не более $7.5\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ на одну повторяющуюся единицу. Это сравнимо с выигрышем энергии $1.45\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при переполаризации ПВДФ в поле с напряженностью $2\text{ МВ} \cdot \text{см}^{-1}$.

Отмеченные выше структурные превращения происходят только при высоких напряженностях поля. Действительно, при кристаллизации ПВДФ из раствора в поле $100\text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ в диметилформамиде не отмечено ни образования новой фазы, ни изменения формы сферолита.²⁰³ Однако даже при 115°C заметные изменения интенсивности полосы 616 см^{-1} наблюдаются только при напряженности полей выше $100\text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.^{204, 205}). В температурном интервале $50\text{--}70^\circ\text{C}$ повышение интенсивности происходящих в поле ($350\text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$) конформационных перестроек качественно согласуется с данными работы¹⁹⁷. Обнаружение в этом интервале диэлектрическим методом области подвижности в кристаллической фазе ПВДФ заставляет считать, что отмеченные движения должны играть важную роль в процессах структурной перестройки под действием поля. Подтверждением этому служат данные работы²⁰⁵, показывающие, что в условиях одинакового поля повышение температуры поляризации с 20 до 100°C приводит к увеличению доли образующейся β -фазы с 60 до 95% . Данные по исследованию процессов деполаризации в таких образцах свидетельствуют, что температурный интервал $50\text{--}70^\circ\text{C}$ важен и для процессов разориентации части диполей в поляризованных образцах ПВДФ, а образованная при этом β -фаза остается стабильной вплоть до высоких температур.²⁰⁵ Процессы разориентации сказываются и на релаксации модуля в пленках ПВДФ на ранних стадиях релаксации напряжения.²⁰⁶ Стоит упомянуть, что отмеченная подвижность в этих опытах может сказываться на упругих свойствах и положительно, так как при более длительных временах отмечается инверсное повышение модуля, что, скорее всего, можно связать с дополнительной кристаллизацией.

Авторы работы²⁰⁷ изучили возможность теоретической оценки изменений степени кристалличности α в пленках ПВДФ с β -фазой под действием электрического поля. Оценки показывают, что повышение α с ростом напряженности поля должно происходить по линейному закону с коэффициентом $2.8 \cdot 10^{-11}\text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. Экспериментально определенный коэффициент оказывается несколько выше — $(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-11}\text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. Одной из причин различия коэффициентов, по мнению авторов, служит разница в диэлектриче-

Таблица 15. Изменение частотного положения полос в ИК-спектре ПВДФ при поляризации и после нее.²⁰⁸

Полоса, см ⁻¹	Тип колебания	Частота, см ⁻¹		
		перед поляризацией	при поляризации	после поляризации
976	$\nu(\text{CH}_2)$	975.9	974.8	975.8
796	$\gamma(\text{CH}_2)$	796.4	796.3	796.3
765	$\sigma(\text{CF}_2) + \sigma(\text{CCC})$	765.1	764.3	764.0
614	$\sigma(\text{CF}_2) + \sigma'(\text{CCC})$	614.7	614.0	614.3
530	$\sigma(\text{CF}_2)$	532.3	533.5	532.7
845	$\gamma(\text{CH}_2) + \nu_a(\text{CF}_2)$	843.5	846.0	844
510	$\sigma(\text{CF}_2)$	510.1	510.9	510.4

ской проницаемости аморфной и кристаллической фаз, создающей неоднородность действия поля на них. Еще одной причиной отмеченного различия могут служить необратимые изменения в межмолекулярной упаковке цепей ПВДФ под действием полей высокой напряженности. Об этом можно судить по заметному частотному смещению характерных полос в ИК-спектре ПВДФ при действии сильного электрического поля, что отражено в табл. 15.

Та же тенденция к смещению ряда полос β -фазы после процесса поляризации к более высоким частотам отмечена и для сополимера ВДФ/ТФЭ состава 75/25.²⁰⁹ О состоянии более совершенной после поляризации упаковки цепей можно судить по сужению отмеченных полос и по повышению при этом плотности с 1.875 до 1.895 г·см⁻³ (см.²⁰⁹). Так же как и в работе²⁰⁷, поляризация пленок гомополимера ВДФ сопровождается повышением α , но оно происходит без изменения размера кристаллитов. Этот факт указывает на образование дополнительных упорядоченных областей из аморфной фазы.²¹⁰

Изменения интенсивности полосы 510 см⁻¹ при циклическом изменении поля, подаваемого на двусосно-ориентированную пленку ПВДФ,²¹¹ качественно совпадают с изменениями интенсивности этой полосы, найденными в работе¹⁹³. Сопоставление коэрцитивных полей, полученных из спектроскопических данных и из полевых зависимостей электрического смещения, показало, что в последнем случае они заметно выше. Полоса 510 см⁻¹ характерна как для β -, так и для γ -фазы (см. табл. 1). Поэтому одной из причин различия коэрцитивных полей авторы статьи²¹¹ считают присутствие наряду с β -фазой небольших количеств γ -фазы, которая может иметь высокие коэрцитивные поля. Другой

причиной, наверное, может служить тот факт, что полоса 510 см⁻¹ чувствительна к присутствию конформаций «плоского зигзага» не только в кристалле, но и в аморфной фазе. Гистерезисные явления для последней, безусловно, должны характеризоваться более низкими коэрцитивными полями, чем процессы переключения доменов в кристалле, которые и ответственны за характеристики гистерезиса в электрофизических экспериментах.

Подробно влияние температуры поляризации на характер и кинетику структурных превращений в ПВДФ в интервале 20–100°C изучено в работе²¹². Для пленок трех различных толщин анализировали главным образом изменение интенсивностей полос 510 и 530 см⁻¹, которые характеризуют соответственно конформации «плоского зигзага» и $TGTG^-$. На рис. 20,а представлены зависимости относительного изменения интенсивности полосы 530 см⁻¹ в функции напряженности поляризующего поля. Видно, что повышение температуры поляризации приводит к смещению области структурной перестройки к более низким полям, причем примерно по линейному закону (рис. 20,б). Кинетика изменения интенсивности полосы 530 см⁻¹ при воздействии на пленку ПВДФ поля высокой напряженности (2.1 МВ·см⁻¹) показывает, что равновесное значение ΔI_{530} наступает спустя 40–60 мин. Времена переключения доменов при таких полях должны быть меньше 10⁻³ с (см.¹²⁷). Значительные различия времен переключения доменов и структурной перестройки позволяют высказать соображения о деталях последней. При наложении поля на образец на первом этапе происходит переориентация прежде всего кристаллитов. Последние в новом положении формируют внутреннее поле, которое способствует протеканию процессов ориентации собственно в аморфной фазе и на ее границах с кристаллитами. Самой медленной стадией в таком процессе будет диффузионно-контролируемое формирование пространственного заряда как за счет свободных носителей, присутствующих в исходном состоянии (до наложения поля), так и вследствие инжекции зарядов из электродов.

В результатах работы²¹² можно найти подтверждение гипотезы о процессах перестройки структуры в аморфной фазе, хотя авторы не обратили на это внимания. Действительно, в процессе поляризации идет перераспределение интенсивностей полос поглощения 490 и 470 см⁻¹, причем отмечается снижение первой и рост второй. Названные полосы связываются с аморфными областями, а их изменение означает, что поляризация приводит к снижению доли *gauche*-конформации за счет перехода в *trans*-конформацию.

Позднее обнаружено еще одно малопредсказуемое явление.²¹³ В предыдущих разделах показано, что переход $\alpha \rightarrow \gamma$

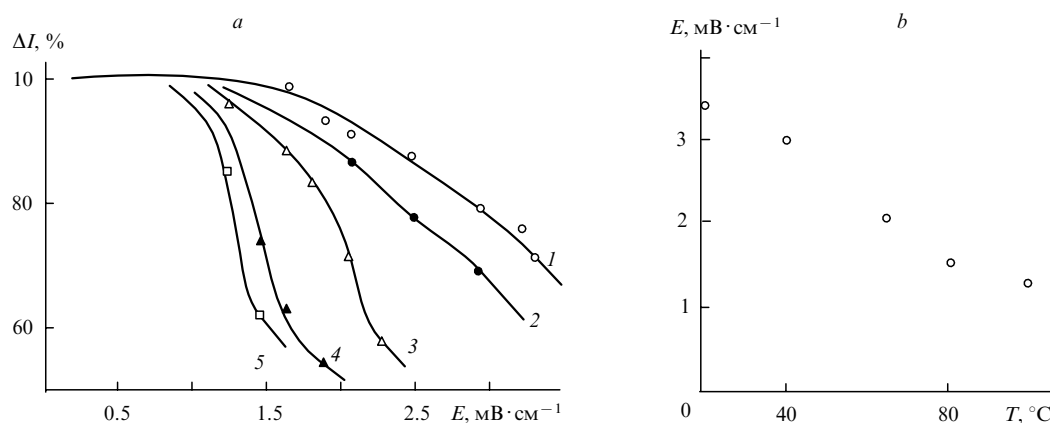


Рис. 20. Полевые зависимости относительного изменения интенсивности полосы поглощения 530 см⁻¹ при различных температурах поляризации (а) и температурная зависимость критических полей при структурной перестройке (б).²¹²
T, °C: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 65; 4 — 80; 5 — 100.

можно инициировать длительным высокотемпературным отжигом пленок с кристаллами α -фазы или кристаллизацией ПВДФ из расплава при небольшом переохлаждении. В работе²¹³ изучалась кристаллизация ПВДФ из расплава при высоких переохлаждениях в электрическом поле напряженностью $0.07 \text{ МВ} \cdot \text{см}^{-1}$. В качестве контрольного опыта проведен эксперимент по кристаллизации с таким же переохлаждением, но в отсутствие электрического поля. Обнаружено, что в последнем случае ПВДФ всегда кристаллизовался в α -фазе. Кристаллизация же в слабом поле, как показывают данные ИК-спектроскопии, сопровождается появлением заметного количества γ -фазы. Об этом судили по появлению характерных для конформации T_3GT_3G -полос: 815, 776, 510 и 430 см^{-1} . Существенно, что доля γ -фазы повышается с уменьшением переохлаждения и достигает в лучших случаях значений 70%. Отмеченное явление может иметь не только академический интерес, но и практическое использование.

Особенности структурных преобразований под действием сильных электрических полей были обнаружены и для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 75/25, который кристаллизуется в отсутствие поля сразу в сегнетоэлектрической β -фазе.²¹⁴ Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что число длинных участков цепей в конформации «плоского зигзага» (полосы 850 и 1290 см^{-1}) меняется при наложении сильного поля по-разному в зависимости от температуры. Так, наложение поля при комнатной температуре, которая сильно отличается от температуры Кюри, приводит к снижению концентрации названных участков (чего для гомополимера ВДФ не наблюдается), в то время как при температурах, близких к точке Кюри, отмечается обратное. Считается, что улучшение порядка наступает только в случае, если в исходном состоянии (без поля) он нарушен за счет больших тепловых флуктуаций.

Методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и ДСК обнаружены переходы под действием поля на пленках ПВДФ, полученных разными способами.²¹⁵ Варьирование последних показало, что пороговые поля для структурных превращений α -фазы могут составлять 0.6 и $1.6 \text{ МВ} \cdot \text{см}^{-1}$.

В серии работ по оценке возможных структурных изменений в ПВДФ после и в процессе действия сильных электрических полей использовалась техника ЯМР-спектроскопии.^{216–218} Отмечены существенные изменения в направлении осей b решетки в поле $1 \text{ МВ} \cdot \text{см}^{-1}$ даже при комнатной температуре.²¹⁶ Варьирование напряженности поля показало заметное снижение доли подвижных протонов при полях $1.5–1.6 \text{ МВ} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.²¹⁷), а анализ значений второго момента линии поглощения указывает на присутствие наряду с кристаллической фазой еще и высокоориентированных цепей неупорядоченной фазы, доля которых может достигать 0.14 .²¹⁸

Анализ функции распределения осей b и c решетки в пленках ПВДФ после их поляризации проведен в работе²¹⁹. Сравнение интенсивностей рефлексов 111 и 001 для β -фазы ПВДФ до и после поляризации показывает, что воздействие поля высокой напряженности сказывается не только на функции распределения полярных осей (b) решетки, но также и на функции распределения осей макромолекул (c). Вместе с тем отмечено, что несмотря на высокие поля, распределение осей b относительно нормали к поверхности пленки остается достаточно широким. По мнению авторов работы²¹⁹, это создает потенциальные возможности для повышения в сегнетоэлектрическом ПВДФ остаточной поляризации P_r как минимум в 2 раза.²¹⁹ В случае одноосновно-вытянутых пленок ПВДФ частично увеличить P_r можно, подобрав условия предварительного изометрического отжига. Так, было показано, что такой отжиг при высоких температурах ($160–180^\circ\text{C}$) сопровождается значительным повышением P_r (с 51.4 до $65.2 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$).²²⁰ Отмеченное связывают с большим (с 45 до 68%) повышением степени

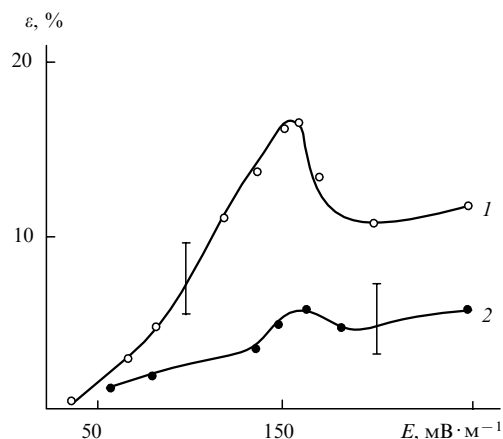


Рис. 21. Зависимость добавочного приращения степени кристалличности в пленках ПВДФ от напряженности поляризующего поля.²²² 1 — при наложении поля, 2 — после снятия поля.

кристалличности при таких режимах отжига. Несколько позднее авторы исследования²²¹ показали, что отмеченный отжиг сопровождается повышением плотности упаковки цепей в решетке β -кристаллитов и ростом их совершенства. Одновременно такие изменения в структуре заметно (с 67.0 до 41.3 мкс) снижают время переключения доменов для поля $2 \text{ МВ} \cdot \text{см}^{-1}$ в сегнетоэлектрической фазе.²²¹

Структурные превращения в ориентированных пленках ПВДФ, кристаллизованных в смеси α - и β -фаз изучались также методом рентгеновских полюсных фигур.²²² Анализ данных показывает, что распределение ориентаций диполей вдоль направления поляризации начинает заметно меняться уже при полях $80 \text{ МВ} \cdot \text{см}^{-1}$, хотя после снятия поля характер распределения восстанавливается. Столь низкие пороговые значения поля, возможно, связаны с высокой кратностью вытяжки ($\lambda = 6$) исходной пленки. В работе²²² обнаружено индуцированное полем повышение кристалличности, что качественно соответствует данным Кеплера и Андерсона.¹⁸⁴ Зависимости добавочного приращения степени кристалличности в пленках ПВДФ от напряженности поляризующего поля (рис. 21) указывают тем не менее и на определенные различия с цитируемой работой. Если в последней во всей области полей отмечалась монотонная линейная зависимость, то, как видно из рисунка, в области $160–180 \text{ МВ} \cdot \text{см}^{-1}$ имеет место «аномальное» снижение степени кристалличности. Причина такого снижения заключается, вероятно, в конкурирующем действии двух протекающих процессов. При низких полях идет достройка (за счет цепей аморфной фазы) кристаллитов, полярная ось которых выгодно расположена по отношению к внешнему полю. При более высоком поле его энергии хватает на то, чтобы началось вращение одиночных цепей в неблагоприятно расположенных кристаллах. Такие вращения могут разрушать кристаллы, что и приводит к снижению степени кристалличности. Следует также отметить, что после выключения поля степень кристалличности существенно снижается. Этот факт, скорее всего, указывает на то, что обратимая часть повышения степени кристалличности реализуется через переход в упорядоченное состояние части цепей аморфной фазы (или ее границ с кристаллом). После снятия электрического поля эти области снова будут переходить в разупорядоченное состояние.

Вклады диполей кристаллической и аморфной фаз в процессы ориентации, индуцированные полем, были разделены на основе модифицированной схемы ИК-спектроскопического анализа, предусматривающей возможность менять угол входа луча в текстурированную пленку ПВДФ.²²³ Использовалась одноосновно-вытянутая пленка, в которой доля

оставшейся α -фазы, составляла менее 5%, т.е. полиморфным превращением под действием поля можно было пренебречь, а изменения в ИК-спектрах можно было однозначно отнести только за счет изменения ориентации диполей. Были выбраны две полосы колебаний — 510 и 445 см^{-1} , характеризующие конформации «плоского зигзага». Первая отвечает за группы CF_2 в обеих фазах, вторая — только за диполи в кристаллитах. Анализ этих данных показал, что если в исходном состоянии диполи образуют с нормалью к пленке угол 42–44°, то после наложения поля напряженностью 2.4 $\text{МВ} \cdot \text{см}^{-1}$, этот угол для полосы 510 см^{-1} составляет 27°, а для полосы 445 см^{-1} — 18°. Существенное различие этих значений однозначно показывает, что для одного и того же поля диполи оказываются лучше сориентированными в кристалле, чем в аморфной фазе.

Общий термодинамический подход для количественного описания влияния поля на кристаллизацию ПВДФ (в α - или γ -фазах) развит в работе²²⁴. Авторы этой работы исходили из концепции гомогенного первичного зародышеобразования. Изменение свободной энергии (в отсутствие поля) при формировании N цилиндрических частиц длиной L и сечением A можно найти по соотношению

$$\Delta F_0 = -NL\Delta f + 2NA\sigma_c + 2L\sqrt{NA}\pi\sigma, \quad (6)$$

где Δf — свободная энергия плавления кристалла единичного объема, σ_c и σ — торцевая и боковая поверхностные свободные энергии зародыша соответственно. Для учета вклада электрического поля с напряженностью E_0 использовали модифицированное приближение Гугенхейма. Функция свободной энергии $F(T, V, E_0)$ в случае формирования кристаллического зародыша объемом V_c с перманентной поляризацией P_0 имеет вид

$$F(T, V, E_0) = F_0(T, V) - V_c P_0 E_0 - \frac{V_c \varepsilon_0 \varepsilon E_0^2}{2}. \quad (7)$$

Здесь ε — относительная диэлектрическая проницаемость системы. Эксперименты по изучению эффекта Керра в ПВДФ показали слабую ориентацию цепей в электрическом поле. На основе этого приняли, что индуцированная поляризация много меньше перманентной. С учетом этого авторы работы²²⁴ пришли к выводу о большом отличии процессов зародышеобразования в электрическом поле частиц с полярной и неполярной фазами. Общее выражение для свободной энергии при кристаллизации в поле в неполярной (α) или полярной (γ) фазах имеет вид

$$\Delta F = -NAL(\Delta f + PE_0) + 2NA\sigma_c + 2L\sqrt{NA}\pi\sigma. \quad (8)$$

Для α -фазы, у которой перманентная поляризация равна нулю, P будет иметь смысл индуцированной поляризации P_i

$$P = P_i = \varepsilon_0 \varepsilon_a \left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_a}{\varepsilon_a + \varepsilon_c} \right) E_0. \quad (9)$$

Для полярной γ -фазы по указанной выше причине должна рассматриваться только перманентная поляризация P_p , которая связана с поляризацией кристалла P_c и диэлектрическими проницаемостями кристалла ε_c и расплава ε_a соотношением

$$P = P_p = \frac{2\varepsilon_a}{\varepsilon_a + \varepsilon_c} P_c. \quad (10)$$

Дифференцируя выражение (10), можно найти значения критических параметров: концентрации N_c^* , размера L_c^* и изменения свободной энергии при формировании зародыша ΔF_c^* критического размера в электрическом поле. Для случая температур не намного ниже равновесной температуры плавления T_m^0 , выражение для ΔF_c^* имеет вид

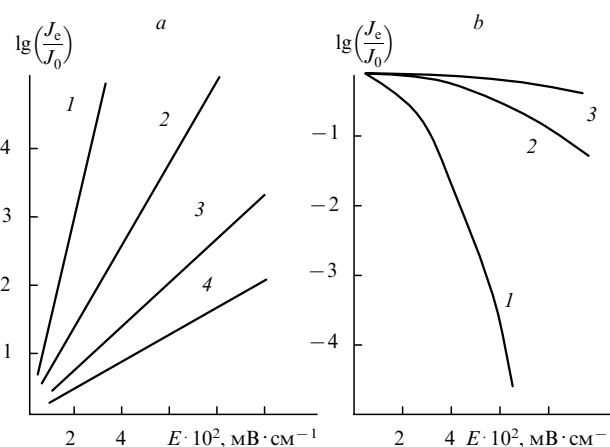


Рис. 22. Зависимости относительного изменения скорости зародышеобразования при наложении поля и без него при различных переохлаждениях для γ - (a) и α - (b) фаз.²²⁴ $\Delta T, ^\circ\text{C}$: a: 1 — 30; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60; b: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15.

$$\Delta F_c^* = \frac{\Delta h \Delta T}{T_m^0},$$

где Δh — энтальпия плавления, $\Delta T = (T_m^0 - T)$ — переохлаждение.

С учетом всего этого скорость зародышеобразования J_c можно найти по уравнению

$$J_c = K' \exp \frac{-U_0}{k(T - T_\infty)} \exp \frac{-\Delta F_c^*}{kT}, \quad (11)$$

где K' — константа, U_0 — энергия активации процесса переноса частиц зародыша (1.5 $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$), а $T_\infty = T_g - 30 \text{ K}$.

Для анализа удобнее брать не выражение (11), а использовать относительное изменение скорости зародышеобразования в поле J_c и в его отсутствие (J_0). Такие зависимости (в полулогарифмических координатах) в функции напряженности поля при различных переохлаждениях ΔT представлены на рис. 22. Видно, в частности, что влияние поля при кристаллизации полярной и неполярной модификаций ПВДФ различно. Если для γ -фазы поле усиливает зародышеобразование, причем более существенно при низких степенях переохлаждения, то для α -фазы (с неполярной ячейкой) отмечается обратное. Развитая теория качественно подтверждается результатами экспериментов^{203, 212} и исследования²²⁵. Согласно данным последней работы, действительно, наложение при кристаллизации поля в 0.1 $\text{МВ} \cdot \text{см}^{-1}$ существенно ускоряет (при одинаковых температурах кристаллизации) скорость образования γ -фазы, причем 100%-ная конверсия реализуется уже при температурах $\sim 165^\circ\text{C}$. Поле существенно меняет и вид зависимости полной степени кристалличности (с учетом α - и γ -фаз) от температуры кристаллизации.

Однако развиваемые теоретические представления не объясняют ряд новых экспериментальных закономерностей. Так, в работе²²⁵ было обнаружено, что в образцах ПВДФ, кристаллизованных при высоких полях и температурах, возникающая морфология не однородна по сечению пленки. Действительно, появившиеся при кристаллизации сферолиты на разных глубинах различались как размерами и величинами двойного лучепреломления, так и концентрацией. Отметим, что знак потенциала на электроде оказывается важным фактором для формирования кристаллитов. Например, вблизи положительного электрода плотность зародышеобразования всегда выше, чем вблизи отрицательного. Последнее обстоятельство в свете развиваемой теории,

скорее всего, надо увязывать с тем фактом, что вблизи положительного электрода перманентная поляризация всегда выше, чем вблизи отрицательного.²²⁶ Прямые наблюдения за процессом кристаллизации показывают,²²⁵ что роль поля не сводится к прямому торможению кинетики формирования α -фазы, как это предсказывается теорией.²²⁴ Уменьшение числа и среднего размера α -сферолитов происходит за счет ускорения процессов кристаллизации сферолитов γ -фазы. Отмечено также, что если в отсутствие поля γ -сферолиты получаются примерно одинаковые по размерам, то кристаллизация в поле снижает отмеченную однородность. Одновременно снижается и интенсивность деполяризации в картине рассеяния света, что связывается с нарушением радиальной разупорядоченности осей b кристаллитов γ -фазы в сферолите под действием поля. Факт, что вблизи отрицательного электрода возникают сферолиты дискообразной формы, в которых радиальное направление располагается в плоскости пленки свидетельствует о том, что влияние поля сказывается не только на процессах формирования и роста зародышей, но и на процессах вторичной кристаллизации, сопровождающихся образованием надмолекулярной структуры.

Такой вывод согласуется с результатами работы²²⁷, в которой, в частности, подтверждается теоретический вывод²²⁴ о тормозящем влиянии поля на кристаллизацию α -фазы. Однако для кристаллов γ -фазы получены результаты, которые не могут быть предсказаны теорией. Например, было обнаружено, что характер возникающей морфологии может существенно зависеть от конфигурации электродов. Увеличение скорости роста γ -сферолитов под действием поля наблюдалось только в случае прямого контакта образца с обоими электродами. В противоположность данным работы²²⁴ дискообразные γ -сферолиты формировались вблизи положительного электрода. Опыты по кристаллизации, когда один или оба электрода заблокированы, показывают, что такие условия заметно сказываются на характере образующейся морфологии. Наиболее разумно объяснить это можно, по-видимому, появлением локальных электрических полей, возникающих за счет инжекции носителей из металла в полимер и захватываемых там ловушками.

У сополимера ВДФ/ТрФЭ наиболее отчетливо проявляются сегнетоэлектрические свойства. В работе²²⁸ для этого полимера изучались процессы структурных превращений в электрическом поле в зависимости от числа треугольных импульсов, подаваемых на образец. Амплитудное значение напряженности поля $160 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$; частота импульсов 0.001 Гц . Для изотропного образца, который кристаллизовался в смеси α -, β - и, возможно, γ -фаз уже после 6–8 импульсов наблюдался практически полный переход $\alpha \rightarrow \beta$, причем значения остаточной поляризации и коэрцитивного поля также достигали равновесных значений. В этом же исследовании сравнение температурных зависимостей основных рефлексов в двух поляризованных образцах позволило сделать очень важное заключение о роли морфологии для стабильности формирующейся под действием поля структуры. Сравнивались изотропный и одноосно-вытянутый образцы, причем характер рентгеновской дифракции в них был одинаковым. Первый кристаллизовался с образованием толстых ламелярных кристаллов толщиной $\sim 0.1 \text{ мкм}$, а во втором наблюдалась типичная фибриллярная морфология с обычными ($\sim 100 \text{ \AA}$) продольными размерами кристаллов. В изотропных образцах основной рефлекс β -фазы 200, 110 остается постоянным вплоть до $\sim 150^\circ\text{C}$, а в ориентированном он начинает заметно изменять свою интенсивность после $70\text{--}80^\circ\text{C}$. Отмеченные различия подтверждаются также косвенно: более высокое значение пьезоэлектрической константы d ориентированного образца показывает, что характер структурных изменений при механических нагружениях существенно различается для изотропных и текстурированных поляризованных пленок.

Для того же сополимера (состава 65/35) путем фиксирования в реальном масштабе времени изменений в структурных характеристиках при сегнетоэлектрическом переключении образца выяснялась природа и динамика доменной структуры.²²⁹ На примере ориентированного образца проверяли влияние напряженности поляризуемого поля прежде всего на размер кристаллитов β -фазы и на их совершенство. С этой целью для трех образцов, полученных поляризацией в полях 60, 90 и $200 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ оценивали интегральную ширину (B) рефлексов 110, 220 и 330

$$B = \frac{1}{L_{110}} + \frac{(my)^2 m^2}{d_{110}}, \quad (12)$$

где L_{110} — поперечный размер кристаллита в направлении нормали к плоскости 110, m — порядок дифракции, $y = \langle \Delta d_{110} \rangle / d_{110}$ — степень дефектности второго рода кристалла, d_{110} — межплоскостное расстояние.

Анализ показал прежде всего, что основной вклад в B дает размер кристаллита, который при отмеченном изменении поля повышается от 19 до 39 нм. Дефектность кристалла находится в пределах 3% и имеет тенденцию при поляризации к некоторому снижению. Ценными и уникальными представляются данные по динамике структурных изменений при переполаризации неориентированного образца, полученные в реальном масштабе времени. Процесс роста электрического смещения при переключении поляризации сопровождается характерными изменениями параметров рефлекса 110 полярной β -фазы (рис. 23). Интенсивность рефлекса в максимуме, так же как и его интегральная интенсивность при характерном времени, проходят через минимум, интегральная ширина — через максимум. Как видно, параметры отмеченного рефлекса меняются в пределах нескольких процентов и в ряде случаев может наблюдаться их монотонное изменение. Последнее предполагает большой вклад в процессы, обуславливающие особенности надмолекулярной структуры. Характер изменения интегральной интенсивности указывает на 180° -градусные вращения цепей при переполаризации образца в противоположность, часто используемой 60° -градусной модели.

Обнаруженные в работе²³⁰, а позднее и в исследованиях^{231, 232} новые рефлексы, которые нельзя было индексировать в терминах решеток ни одной из известных полиморфных модификаций, имеют важное значение для понимания деталей механизма структурных превращений в ПВДФ под действием сильных электрических полей. Более подробное изучение показало,²³³ что рефлексы новой сверхрешетки в образце с полярной α -фазой локализуются вблизи рефлексов, характерных для β -формы: 110, 200, 001 и 111, 201.

Выше мы обсуждали ряд результатов, указывавших на существование в α -фазе кинк-связей, которые обнаруживаются по особенностям рассеяния вблизи отмеченных рефлексов. С учетом этого предложено считать, что рефлексы от сверхрешетки получаются за счет отражения от упорядоченных областей, образованных агрегатами кинк-связей. Таким образом, новая форма является промежуточной между полярной модификацией α -фазы и β -фазой в процессе превращения под действием поля по типу $\alpha \rightarrow \alpha_p \rightarrow \beta$. Расчеты показали, что вероятность внутримолекулярных перегруппировок при образовании новой формы может существенно зависеть от четности или нечетности числа связей n , переходящих в конформацию «плоского зигзага» при образовании отмеченных конформационных дефектов. Для примера можно рассмотреть две схемы превращения для четных и нечетных n :²³³



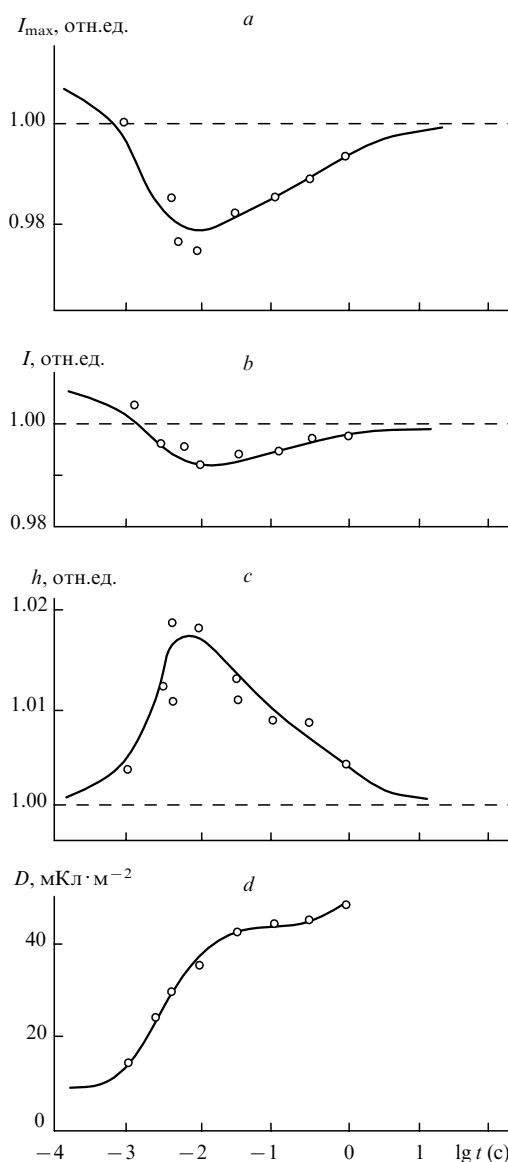


Рис. 23. Временные зависимости интенсивности максимума (а), интегральной интенсивности (b) и ширины (с), а также электрического смещения (d) рефлекса 110 в процессе переключения поляризации сополимера ВДФ/ТрФЭ.²²⁹



Можно сказать, что превращение по схеме 2 должно проходить предпочтительнее, чем по схеме 1. Действительно, если во второй схеме перегруппировки реализуются за счет переходов связей G или G^- в T , то в схеме 1 помимо этого имеются переходы $G \rightarrow G^-$ и $G^- \rightarrow G$, которые требуют кооперативного движения всей цепи. На рис. 24 представлены два варианта конформаций цепи (с нечетным числом связей в повторяющейся единице) для отмеченной новой формы. Наличие участков цепей с конформацией GTG^- между связями в конформации «плоского зигзага» позволяет считать полярную β -фазу и новую модификацию конформационно несоразмерными. Как видно из рис. 24, для отмеченной сверхрешетки характерны две особенности. Во-первых, период идентичности вдоль оси макромолекулы оказывается выше, чем для β -фазы с конформацией «плоского зигзага». Кроме того для нее характерно появление

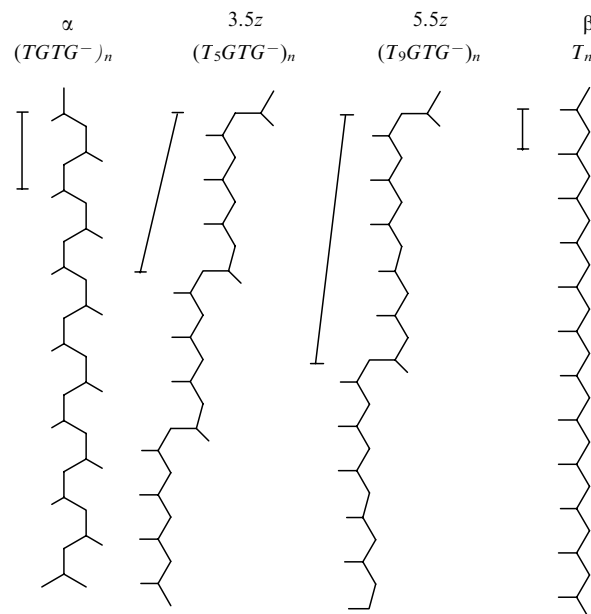


Рис. 24. Молекулярные модели для конформаций цепей в сверхрешетке ПВДФ.²³³

определенного угла скоса осей макромолекул, образующих триклинную решетку.

Частично кристаллические полимеры, в том числе и ПВДФ, имеют заведомо гетерогенную структуру. Наличие большой объемной доли неупорядоченной фазы усложняет молекулярный механизм структурных перестроек в ПВДФ под действием сильных электрических полей. Выяснение роли аморфной фазы и ее микроструктуры в упомянутых явлениях должно служить темой отдельных исследований. Ниже приводится ряд экспериментальных результатов, которые указывают на нетривиальную роль отмеченной микроструктуры в изменениях, происходящих под действием поля. Первой работой в этом направлении надо считать, наверное, статью²³⁴, где изучалось влияние добавок пластификатора (трикрезилфосфата) на характер индуцируемых полем структурных превращений. Несмотря на то что молекулы пластификатора должны локализоваться преимущественно в областях с повышенным свободным объемом, т.е. в аморфной фазе, оказалось, что пластификатор существенно влияет на характеристики полиморфного перехода, который протекает сугубо в кристаллических областях. В пластифицированном ПВДФ переходы $\alpha \rightarrow \alpha_p \rightarrow \beta$ протекают при заметно более низких полях, чем в непластифицированном. Вследствие этого при одинаковых условиях поляризации в пластифицированном ПВДФ доля образующейся β -фазы оказывается почти в 2 раза выше. Увеличение при этом таких макроскопических характеристик, как остаточная поляризация, диэлектрическая проницаемость приводит и к более высоким значениям пьезоконстант d_{31} и e_{31} . Качественно сходный результат был получен и в работе²³⁵, где пластификатором ПВДФ служил полиэтиленгликоль.

Прямые доказательства важной роли неупорядоченной фазы в индуцированных сильным полем структурных превращениях получены в исследовании¹⁶⁰, где изучались одноосно-вытянутые пленки сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6. Показано, что при высоких полях в пленках возникают присущие сегнетоэлектрикам гистерезисные кривые электрического смещения и тока переключения. На рис. 25 можно сравнить эти характеристики для двух пленок с температурами вытяжки 60 и 140°C (при одинаковой кратности $\lambda = 4$). Видно, что величины остаточного электрического смещения (как и максимальные ее значения) заметно различаются. Также существенно различаются кривые токового гистерезиса.

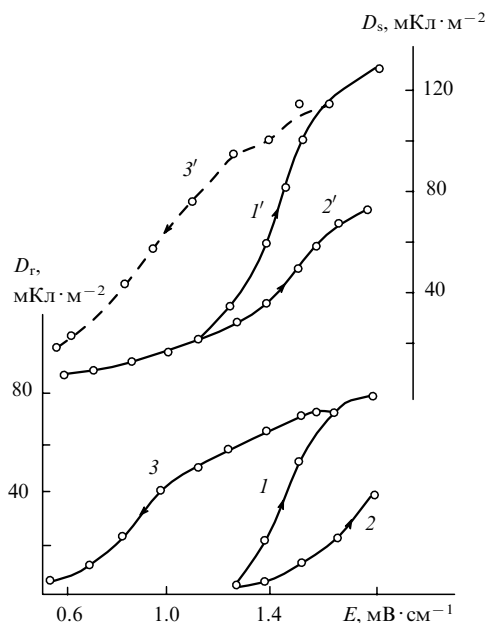


Рис. 25. Полевые зависимости остаточного (1—3) и максимального (1'—3') электрического смещения для пленок сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6, одноосно-ориентированных при температурах 60 (1, 3, 1', 3') и 140°С (2, 2').¹⁶⁰

зиса. Как показывают структурные исследования, данный сополимер при обычных условиях кристаллизации образует β -модификацию с конформацией «плоского зигзага».^{32, 160} Однако, учитывая повышенную концентрацию связей в конформациях $TGTG^-$ и $T_3GT_3G^-$ пленок, ориентированных при высоких температурах вытяжки,¹⁶⁰ можно считать, что различие кривых токового гистерезиса обусловлено особенностями микроструктуры аморфных областей. Это подтверждают кривые рентгеновской дифракции (в меридиальном направлении) в малых углах для тех же пленок (см. рис. 16). Более высокая интенсивность максимума для пленок с повышенной температурой вытяжки, скорее всего, обусловлена большей разностью плотностей в аморфной и кристаллической областях. Если во всех пленках реализуется β -модификация, то отмеченное надо связать с менее плотной упаковкой аморфных областей вдоль направления вытяжки. Особенности микроструктуры аморфных областей сказываются на величинах остаточной и максимальной электрической индукции при значениях напряженности поля выше критических, когда появляется остаточная поляризация (см. рис. 25). Повышенная реакция на внешнее поле существенно зависит от степени ориентации цепей в аморфных областях (табл. 16).

Дихроичные отношения на частотах 470, 490 и 600 см^{-1} связываются только с аморфной фазой, в то время как на

частоте 508 см^{-1} они приписываются конформерам «плоского зигзага» в обеих фазах. Видно, что рост T_d приводит к снижению R для всех названных частот. Одновременно это сопровождается увеличением размеров аморфных промежутков, получаемых в виде разности между большим периодом и продольным размером кристалла.

Уменьшение размеров между соседними кристаллитами сопровождается увеличением в них числа проходных напряженных цепей (ПНЦ), о чем свидетельствуют данные акустической релаксации.¹²⁹ При температуре поляризации (в нашем случае это 20°С) аморфные области находятся в высокоэластическом состоянии, т.е. их податливость на порядок выше, чем в кристаллической фазе. Это означает, что на увеличение напряженности внешнего поля в первую очередь должны откликаться полярные цепи именно аморфной фазы. При этом имеет большое значение наличие конформеров «плоского зигзага», для которых поперечная составляющая дипольного момента оказывается выше, чем для конформаций $TGTG^-$ и $T_3GT_3G^-$, так как вектор напряженности поля перпендикулярен поверхности пленки. Области ПНЦ могут играть в этих явлениях очень важную роль, так как одна и та же цепь может входить как в отмеченные области, так и собственно в кристалл β -фазы. Вследствие этого возникающие под действием поля повороты в цепях ПНЦ должны передаваться и на цепи кристалла, приводя в конце концов к их переориентации как целого.

Таким образом, отклик в текстурированных пленках ПВДФ и его сополимеров можно усилить, приближая их к текстуре «идеального монокристалла». Это требует, как мы видели, снижения конформационной гетерогенности вдоль цепи, уменьшения размера некристаллических областей и повышения в них доли проходных напряженных цепей.

Следует обратить особое внимание на роль текстуры в исследованных материалах. Создание в пленках сополимеров ВДФ/ТФЭ составов 94/6 (см.²³⁶) и 71/29 (см.²³⁷) определенной текстуры, которую можно охарактеризовать средней ориентацией, способствует снижению коэрцитивных полей и повышению остаточной поляризации. Причиной, вероятно, является то, что при формировании текстуры есть тенденция к расположению осей макромолекул в плоскости, что облегчает взаимодействие поля с поперечной составляющей дипольного момента, жестко связанного с основной цепью.

Роль аморфной фазы в явлениях сегнетоэлектрического отклика можно видеть и на примере изотропных пленок. В сополимерах отмеченных составов наблюдали общую закономерность. Для пленок с более низкой степенью кристалличности (о чем судили по значениям плотности и диэлектрической проницаемости) отмечали более низкие коэрцитивные поля и соответственно более высокие остаточные поляризации.^{160, 237} Это приписывали более высокой податливости цепей аморфной фазы и инициированию собственно сегнетоэлектрической поляризации в соседних с ними кристаллах β -фазы.

Таблица 16. Физические характеристики пленок сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6, одноосно-ориентированных до кратности вытяжки $\lambda = 4$ при различных температурах.¹⁶⁰

$T_d, ^\circ\text{C}$	R , на частотах, см^{-1}				$L, \text{\AA}$	$l, \text{\AA}$	n/N
	470	490	508	600			
60	17	1.8	3.4	3.0	88	78	
80	15	1.7	3.3	2.9	120	84	0.102
100	14	1.6	3.1	3.1	189	98	0.082
120	7	1.2	2.3	2.6	221	113	0.049
140	6.7	0.8	2.1	1.4	189	102	0.049

Примечание. Приняты следующие обозначения: R — величины дихроичных отношений ряда специфических полос ИК-спектров, L — большой период кристалла, l — продольный размер кристалла, n — число цепей на единицу сечения в аморфной фазе, N — то же в кристалле.

VII. Влияние радиационного воздействия на структуру поливинилиденфторида и его сополимеров

В работе²³⁸ проведено исследование структурно-химических превращений в высокомолекулярном ПВДФ спектроскопическими методами. Показано, что увеличение дозы облучения способствует накоплению как виниловых $-\text{CH}=\text{CF}_2$ (1715 см^{-1}), так и винилиденовых $>\text{C}=\text{CF}_2$ (1750 см^{-1}) групп. Радиационно-химические процессы чаще протекают на нерегулярностях, нежели на совершенных цепях. К числу первых относят разветвления и дефекты по типу «голова к голове». Долго нерегулярностей оценивали по данным ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. Как минимум два типа радикалов, обнаруженных в ориентированных образцах ПВДФ, могут отвечать α - и β -модификациям, присутствующим в таких образцах. Зафиксировано также появление промежуточных частиц — ионов карбония, которые проявляют себя в виде пика высвечивания на температурных зависимостях радиотермолюминесценции.

В соответствии с эмпирическими правилами в полимерах со структурой типа $(-\text{CH}_2\text{CR}_1\text{R}_2-)$ при облучении должны преобладать реакции разрыва цепи; в цепях же ПВДФ отмечено преимущественное сшивание. Вероятность акта деструкции к акту сшивания при γ -облучении оценивается в 0.35, что приводит к повышению доли гель-фракции до 0.7 уже при дозе 10 Мрад.²³⁹ Высказанное в работе²³⁸ предположение о соотношении реакций разрыва и сшивания, которое должно быть связано с миграцией радикального центра (заряда) по цепи до места локализации нерегулярности, подтверждается и данными исследования²⁴⁰ по облучению ПВДФ ускоренными электронами. Такими нерегулярностями могут служить и участки другого сомономера. Поэтому увеличение доли гель-фракции в сополимере ВДФ с гексафторпропиленом по сравнению с гомополимером качественно подтверждает высказанное предположение. Немаловажную роль в процессах сшивания при облучении играют добавки, способствующие формированию трехмерной сетки. Об этом можно судить по фактам повышения (при прочих равных условиях) доли гель-фракции при введении в облучаемый ПВДФ сенсibilизатора.^{240, 241}

Большое значение для протекающих процессов при облучении имеет вид частиц, несущих энергию. Например, сопоставление данных по влиянию на прочностные характеристики ПВДФ облучения электронами и протонами указывает на их существенное различие. Обнаружено, что для снижения относительного удлинения на разрыв в 2 раза требуется поток протонов в ~ 20 раз более низкий, чем электронов.²⁴² Эти результаты перекликаются с данными работы²³⁹, где показано, что облучение ПВДФ γ -лучами и α -частицами приводит к существенному различию образующихся исходных свободных радикалов. Кинетика рекомбинации таких радикалов также существенно различается: в случае γ -лучей радикалы начинают рекомбинировать уже после 77 К, в то время как при α -облучении радикалы оказываются стабильными вплоть до 240 К. Зависимости концентрации отмеченных радикалов от дозы облучения показывают, что быстрая рекомбинация протекает сразу же в области треков, образующихся на пути частиц.

Характер радиационных повреждений в случае ионов гелия может существенно зависеть от энергии падающих частиц (для области 0.4–4.5 МэВ).²⁴³ При энергии в 0.4 МэВ ионы гелия, имея пробег всего в 27 мкм, обуславливают понижение степени кристалличности на 86% от исходного значения, а растворимость облученного образца — на 76%. Такие изменения характеристик связывают с вероятностью образования водородного радикала, который может быстро диффундировать в объеме.

Наблюдая процесс диэлектрической релаксации, связанный с микроброуновским движением в аморфных областях ПВДФ, можно уточнить характер радиационно-химических превращений и место их локализации. Так, снижение интенсивности отмеченного процесса при дозах облучения 30–40 Мрад позволяет предположить, что сшивание происходит в аморфных областях, в результате чего создаются определенные стерические препятствия для переориентации сегмента цепи.^{244, 245} Возможное появление полиеновых цепочек может обусловить увеличение интенсивности обсуждаемого процесса при более низких дозах облучения.²⁴⁵ Считается, что возникающие при облучении сшивки могут локализоваться не только в строго неупорядоченных областях, но и на поверхности ламелей, так как увеличение дозы облучения приводит к снижению интенсивности α -процесса, связываемого с движением в кристаллических областях.²⁴⁵ Интересными представляются данные по наблюдению обратимых изменений диэлектрических потерь. Значения последних после прекращения облучения возвращаются к исходным величинам.²⁴⁴ Это явление можно связать с накоплением свободных носителей, которые затем могут попасть в глубокие ловушки.

Работы по изучению структурных изменений, протекающих в ПВДФ и его сополимерах при облучении начинались еще в начале 1980-х годов, но наибольшее развитие получили лишь спустя 15 лет. Можно назвать большое число работ, в которых показано, что для ряда полимеров при небольших дозах облучения значения степеней кристалличности α повышаются.^{246–253} Такая закономерность является общей для кристаллизующихся полимеров, в том числе и для ПВДФ.^{254, 255} Природа отмеченного явления авторами упомянутых работ подробно не обсуждалась, поэтому анализ конформационных изменений в цепях ПВДФ при его облучении может «проливать свет» на этот эффект.^{256, 257} При облучении γ -лучами на воздухе одно- и двусоно-вытянутых пленок гомополимера ВДФ наблюдалось ослабление интенсивности полос, связанных с конформациями TG^+TG^- и, наоборот, усиление ряда полос, ответственных за конформацию «плоского зигзага».^{256, 257} Это имело место преимущественно в области доз облучения до 50 Мрад, т.е. там же, где отмечались и повышения степеней кристалличности. Радиационно-индуцируемые конформационные перестройки в цепях ПВДФ, скорее всего, локализовались преимущественно в аморфных областях полимера, так как наиболее существенно менялись интенсивности полос, приписываемых неупорядоченной фазе. Это следует из того факта, что после облучения дозой 30 Мрад интенсивность полосы 470 см^{-1} заметно усиливалась за счет ослабления полосы 490 см^{-1} . Эти полосы связываются с конформациями соответственно «плоского зигзага» и TG^+TG^- цепей ПВДФ в неупорядоченных областях.²⁵⁷ Поэтому упомянутый факт указывает на возможность конформационных перестроек при облучении. Для двусоно-ориентированной пленки этот эффект выражен в большей степени.²⁵⁶ Интенсивность полос строго аморфных областей ПВДФ 600 и 740 см^{-1} после облучения снижалась, что согласуется с данными ДСК.^{256, 257}

Отмеченные результаты в определенной степени коррелируют с выводами работ^{258, 259}, в которых структурные изменения в облученных образцах ПВДФ регистрировались рентгеновским методом. Авторами этих работ был обнаружен ряд интересных эффектов, обусловленных влиянием больших доз облучения. Например, было показано, что порошки более стойки к облучению, чем приготовленные из них пленки, что объяснялось ролью кислорода. Для образцов в различных полиморфных формах увеличение дозы облучения сопровождалось снижением характеристик упорядоченности. Однако устойчивость β -модификации оказывалась выше, чем α -модификации. Если исходные образцы кристаллизовались в α -форме, то при дозах 500–600 Мрад происходил полиморфный переход по типу $\alpha \rightarrow \beta$.

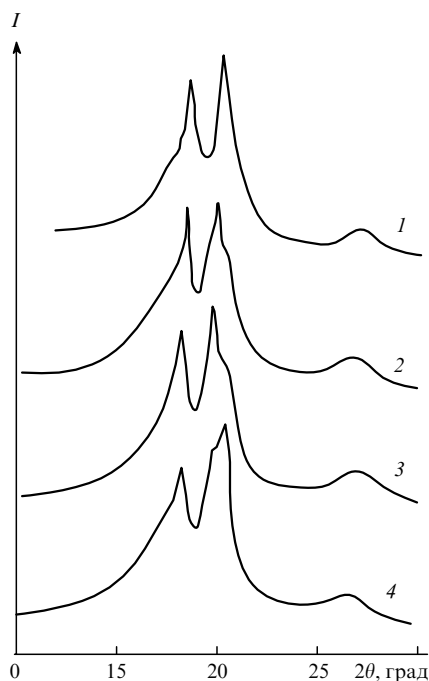


Рис. 26. Динамика изменения дифрактограмм в изотропных метастабильных пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 94/6 после облучения γ -лучами.^{115, 116}
Доза облучения, Мрад: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 10; 4 — 48.

Существенные различия значений доз облучения, вызывающих структурные изменения, в исследованиях^{258, 259} и работах^{254–257} могут быть объяснены тем, что в последних изменения касались преимущественно неупорядоченных (или граничных с кристаллом) областей, в то время как в первых затрагивались собственно кристаллы.

В случае сополимеров ВДФ с небольшими добавками ТФЭ тенденция структурных изменений при облучении остается сходной с таковой для гомополимера. Это подтверждается характером изменения дифрактограмм в изотропных образцах сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6 после облучения дозами до 10 Мрад.^{115, 116} После облучения интенсивность рефлексов 001 и 201, 111 усиливается, так как происходит «совершенствование» порядка в названных направлениях. Уширенный рефлекс при $2\theta = 18^\circ$ обусловлен присутствием в исходном образце сильно разупорядоченной параэлектрической фазы. Поэтому снижение интенсивности отмеченного рефлекса после облучения можно объяснить частичным переходом по типу параэлектрик – сегнетоэлектрик. Более существенные изменения в структуре отмеченных сополимеров наблюдались в одноосно-вытянутых образцах, для которых съемка велась в меридианальном направлении. При этом интенсивность аморфного гало, соседствующего с рефлексом 001, после облучения существенно снижалась. Эти результаты качественно коррелируют с результатами ДСК и ИК-спектроскопии.^{254–257}

Исходные образцы сополимера можно закристаллизовать в определенном метастабильном состоянии, когда кристаллическая фаза в основном состоит из параэлектрической α -фазы,^{117, 118} характеризующейся рефлексами 020, 110 и 021. Структурные превращения в сополимере при увеличении дозы облучения видны на рис. 26. В исходном образце интенсивность рефлекса 110, 200 присутствующей сегнетоэлектрической β -фазы оказывается заметно ниже, чем для рефлекса 110 α -фазы, что проявляется в наличии плеча (со стороны более высоких углов) для последнего рефлекса. По мере роста дозы облучения повышается интенсивность рефлекса β -фазы, а при дозе 10 Мрад вследствие уменьше-

ния полуширины этот рефлекс оказывается достаточно разрешенным. Увеличение же дозы до 48 Мрад приводит к выравниванию интенсивностей упомянутых рефлексов α - и β -фаз, что проявляется в некотором уширении слабо разрешимого дублета. При высоких дозах облучения отмечаются изменения и в области рефлекса 020 ($2\theta = 18.4^\circ$) α -фазы, где наряду с ним возникает уширенное гало, свидетельствующее о появлении нарушений в параэлектрической фазе. В соответствии со сказанным, а также из факта увеличения интенсивности внутримолекулярного рефлекса 201, 111 сегнетоэлектрической β -фазы можно судить о радиационно-индуцированном $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе.^{115, 116}

Механизм отмеченных структурных превращений в ПВДФ и его сополимерах с ТФЭ, скорее всего, обусловлен сегнетоэлектрической природой этих полимеров. Характер изменения полос поглощения 470 и 490 см^{-1} в одноосно-вытянутой пленке ПВДФ после облучения совпадает с таковым для пленки после обработки в коронном разряде.²⁵⁷ В последнем случае отмеченные выше конформационные изменения по типу $TGTG^- \rightarrow (TT)_n$ происходят под действием поля, и в том числе создаваемого поверхностным слоем инжектированных и захваченных глубокими ловушками зарядов. Облучение ПВДФ сопровождается заметным увеличением тангенса угла диэлектрических потерь, что с большой вероятностью можно объяснить появлением добавочных свободных носителей.²⁴⁴ Учитывая высокую проникающую способность γ -излучения, их концентрация будет в среднем по объему одинаковой, в отличие от зарядов при коронной поляризации ПВДФ, в процессе которой заряд локализуется преимущественно на поверхности пленки. Снижение проводимости пленок ПВДФ после прекращения облучения может быть связано с процессами рекомбинации носителей. Однако, учитывая их низкую подвижность, более вероятной причиной следует считать захват глубокими ловушками. В случае сильно полярного сегнетоэлектрического кристалла β -фазы носители могут локализоваться на заряженных плоскостях.

Таким образом, в этих местах могут формироваться локальные внутренние поля, достаточные для того, чтобы индуцировать отмеченные конформационные превращения. Если исходить из такого механизма, то плоскостями локализации (в изотропных образцах) являются 201, 111, так как интенсивность отражения от них меняется наиболее существенно.

Обсуждаемые структурные превращения, возможно, протекают по механизму эпитаксиальной кристаллизации, когда участки цепей в конформации $TGTG^-$, переходя в конформацию «плоского зигзага», могут докристаллизовываться в соседствующие с ними области сегнетоэлектрической β -фазы. В пользу такого механизма говорят спектроскопические данные, согласно которым отмеченные конформационные превращения наиболее отчетливо проявляются в пленках, содержащих кристаллы α - и β -фаз.^{256, 257} В процессах структурной модификации естественно, должна учитываться и роль химических изменений в цепях ПВДФ при облучении.

Как отмечалось выше, преимущество процессов сшивания, протекающих в аморфных областях, подтверждается как характером снижения интенсивности диэлектрического поглощения для процесса микрообузовского движения в аморфных областях,^{245, 260} так и понижением термического коэффициента расширения решетки в направлениях a и b ячейки.²⁶¹ Однако характер морфологии, которая в таких системах весьма изменчива, может сказаться на соотношении выхода реакций деструкции и сшивания. Анализ изменения механических характеристик в ПВДФ и его сополимерах с ТФЭ при облучении показывает, что в ориентированном состоянии повышается доля проходных напряженных цепей ПНЦ в аморфной фазе, в которых должны превалировать реакции деструкции, хотя полимер в целом может оставаться

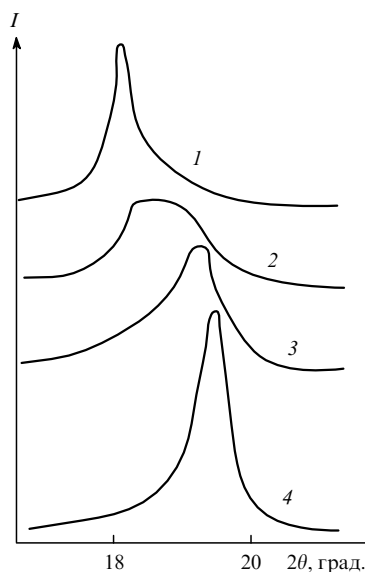


Рис. 27. Характер изменения профиля рефлекса 200, 110 сегнетоэлектрической фазы при облучении γ -лучами сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 65/35.²⁶³ Доза облучения, Мрад: 1 — 120; 2, 3 — 60; 4 — 0; 1, 3, 4 — облучение при комнатной температуре, 2 — облучение при 120°C.

сшивающимся.²⁶² Упомянутое существенное изменение соотношения между интенсивностями аморфного гало и рефлекса 001 после облучения одноосно-вытянутого образца сополимера ВДФ/ТрФЭ также подтверждает выдвинутую гипотезу. Действительно, процессы деструкции на ПНЦ должны облегчать процессы теплового движения в остающихся фрагментах, за счет чего они могут достраиваться в соседние с ними области кристаллов β -фазы, повышая их размер и совершенство в направлении плоскости 001.

В цитированных выше работах рассматривались сополимеры ВДФ с ТрФЭ, в которых доля последнего сомономера невысокая, а его химическая структура похожа на структуру ВДФ. Этим можно объяснить сходное поведение при облучении отмеченных сополимеров с ПВДФ.

Другим объектом, для которого подробно исследованы радиационно-индуцированные физико-химические изменения, является сополимер ВДФ с трифторэтиленом. Последний сомономер в отличие от ТрФЭ имеет структуру, заметно отличающуюся от таковой в гомополимере. Возможно, что это обстоятельство является одной из причин, по которой эти сополимеры ведут себя отлично от гомополимера и сополимера ВДФ/ТрФЭ.

При облучении γ -лучами сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 65/35 обнаружено, что увеличение дозы сопровождается ухудшением структурных характеристик.²⁶³ Так, облучение дозой 120 Мрад при комнатной температуре образца, находящегося в сегнетоэлектрической фазе, приводит к переходу ее в параэлектрическое состояние, о чем можно судить по смещению основного межмолекулярного рефлекса к более низким углам (рис. 27). Если кристалл находится в параэлектрическом состоянии, облучение образца сопровождается существенными изменениями исходной структуры. Переход сегнетоэлектрик–параэлектрик здесь становится более диффузным и смещается к более низким температурам. Последнее обстоятельство отмечено и при облучении этих сополимеров ускоренными электронами.²⁶⁴

Результаты экспериментов^{265–268} для того же сополимера, но состава 70/30, указывают на качественно сходный вывод. Облучение тонких пленок (7 мкм) пучком электронов с энергией 100 кэВ приводит к плавному смещению точки Кюри по мере роста дозы облучения к более низким темпе-

ратурам, которые, однако, всегда оказываются выше, чем температура стеклования.²⁶⁵ Проведенные эксперименты не подтвердили вывод исследования²⁶³ о более интенсивных процессах, приводящих к ухудшению порядка, когда кристалл находится в параэлектрической фазе. Согласно температурным зависимостям внутреннего трения, ускоренные электроны обуславливают аморфизацию сополимера и накопление дефектов в кристаллитах.²⁶⁷

Последний вывод подтверждается и данными рентгеновской дифракции, показавшими, что рост дозы облучения вызывает снижение плотности упаковки как в параэлектрической, так и в сегнетоэлектрической фазах сополимера.²⁶⁶ Одновременно установлено, что при одинаковой дозе облучения более существенные изменения отмечаются для параэлектрической фазы. Обнаружено новое явление: повышение энергии электронов (с 100 кэВ до 3 МэВ) приводит в условиях одинаковой дозы облучения к менее существенным снижениям температуры плавления и точки Кюри. Считается, что электроны с большей энергией преимущественно аморфизуют сополимер, в то время как частицы с меньшей энергией обуславливают, главным образом, специфические дефекты внутри кристаллов. Снижение среднего размера кристаллита, отмечаемое при таких процессах, не является основной причиной снижения температуры плавления и точки Кюри.²⁶⁸ Более важным считается процесс уменьшения энергии дипольных взаимодействий за счет увеличения концентрации возникающих при облучении двойных связей, карбонильных и других новых групп. Снижение температуры плавления и точки Кюри при росте дозы облучения достаточно хорошо описывается моделью, учитывающей уменьшение внутреннего давления.^{268, 269}

Таким образом, можно видеть существенное различие в радиационно-индуцированных структурных изменениях в гомополимере ВДФ и его сополимере с ТрФЭ, с одной стороны, и в сополимерах ВДФ/ТрФЭ, с другой. Одна из причин отмеченного может быть связана с химической структурой звена ТрФЭ (CH_2CFH), которое, в отличие от звена ТрФЭ (CF_2CF_2), является «химически несоразмерным» по отношению к повторяющемуся звену ВДФ (CF_2CH_2). Подтверждением этого соображения, вероятно, можно считать тот факт, что температуры стеклования в ПВДФ и ТрФЭ (в отличие от ПВДФ и ТрФЭ) сильно различаются.

Другие причины существенного различия поведения при облучении сополимеров ВДФ/ТрФЭ и ВДФ/ТрФЭ, могут быть связаны с тем, что в первых доля ТрФЭ была достаточно высокой (30–35 мол.%). Некоторое ее снижение (до 20 мол.%) принципиально ситуацию не меняет, так как в таких сополимерах при облучении γ -лучами уже при дозах 1–10 Мрад отмечаются реакции радиационно-индуцированных конформационных перестроек по типу $(TT)_n \rightarrow TGTG^-$ и $(TT)_n \rightarrow T_3GT_3G^-$. В гомополимере направления таких реакций противоположны.^{256, 257} Еще одна причина различий может заключаться в том, что все сополимеры ВДФ/ТрФЭ были исследованы в изотропном состоянии, в то время как «аномальное» поведение при облучении гомополимера и сомономера ВДФ/ТрФЭ отмечалось в одно- или двуосно-ориентированном состоянии. Сополимеры в последних состояниях являются заведомо метастабильными системами, в которых в большей степени может проявляться роль внутренних напряжений. Следует отметить, что требуется более подробное изучение поведения сополимеров ВДФ/ТрФЭ при низких дозах облучения.

VIII. Характеристики динамики цепей в блочном состоянии изотропных и анизотропных образцов поливинилиденфторида

Для практического использования пленок ПВДФ в качестве материала активного элемента в преобразователях энергии

необходимо иметь их стабильные электрофизические параметры.³ Такое требование невозможно обеспечить без знания характеристик молекулярной подвижности и механизма релаксационных явлений в пленках. Учитывая высокую гетерогенность исследуемых материалов, можно по характеристикам молекулярной подвижности получить информацию о структурных особенностях неупорядоченной фазы, что зачастую не удается сделать классическими структурными методами. В данной главе особое внимание уделено анализу работ преимущественно по диэлектрической релаксации исследованных материалов, так как в последнее время метод получил новое развитие и оказался очень информативным при анализе микроструктуры смесей на основе ПВДФ.

Еще в начале 1970-х годов, когда не были известны ценные для практических использований свойства ПВДФ, появился ряд работ по исследованию в сополимерах ПВДФ молекулярной подвижности методом диэлектрической релаксации.^{270–272} Данный полимер характеризуется высоким значением дипольного момента на мономерное звено ($7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) и выгодно отличается от других низкой температурой стеклования. Этим и объясняется столь ранний интерес к нему и высокая информативность метода диэлектрической релаксации. Обнаруженные позднее сегнетоэлектрические свойства в этих объектах открыли дополнительные возможности отмеченного метода.²⁷⁰ Большинство исследователей обнаружили в этих соединениях три или четыре вида движения молекул. В кристаллах ПВДФ α -модификации это всегда четыре различные формы движения. Чаще всего формы подвижности молекул обозначаются как δ , γ , $\beta(\alpha_a)$ и $\alpha(\alpha_c)$.⁴

Пример температурных зависимостей действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости в ПВДФ для различных частот электрического поля приведен на рис. 28. Две разделяемые дисперсионные области в порядке повышения температуры приписываются $\beta(\alpha_a)$ и $\alpha(\alpha_c)$ -релаксации. Более низкотемпературные области δ - и γ -подвижностей здесь не видны, но характер изменения ϵ' и ϵ'' для них такой же. Обобщение представлений о механизмах отмеченных типов подвижности удобнее начать с анализа подвижностей в низкотемпературных областях (при температурах ниже области стеклования ПВДФ).

Согласно данным работы²⁷⁴, γ -подвижность описывается уравнением Аррениуса с величиной энергии активации $2.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и обуславливается локализованными кинетическими единицами. В отношении места локализации таких единиц существуют разноречивые мнения. Так, согласно статье²⁷³, они должны располагаться в аморфной фазе. Однако в более поздней работе²⁷⁵, наоборот, утверждается, что это должны быть кристаллические области. Основанием послужил тот факт, что на кристаллических образцах ПВДФ α -модификации наблюдали единственный низкотемпературный процесс γ -релаксации. Область δ -подвижности локализуется вблизи 50 К.²⁷⁶ Подробное исследование²⁷⁷ показывает, что δ -подвижность обусловлена дефектами в решетке α -фазы. Подтверждением такому выводу служит факт снижения интенсивности δ -подвижности по мере увеличения степени кристалличности при варьировании условий кристаллизации. Существенно, что отмеченная подвижность создается дефектами именно α -фазы. В образцах сополимера ВДФ/ТрФЭ, который кристаллизуется в β -модификации, отмеченная подвижность не наблюдалась.²⁷⁷

Сходный вывод получен и в работе²⁷⁶, где δ -процесс отсутствовал в образцах ПВДФ с β -фазой, получаемой за счет одноосной вытяжки. Одновременно было замечено, что в таких образцах присутствует область ϵ -релаксации, которая располагается при еще более низких температурах

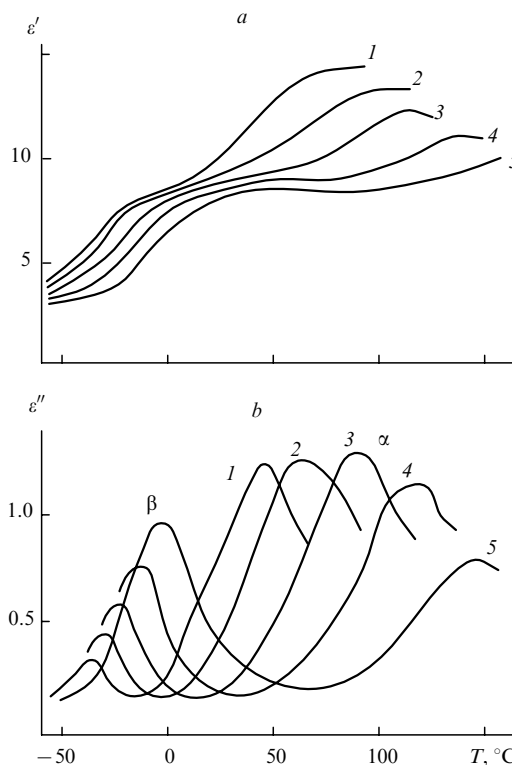


Рис. 28. Температурные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' (a) и ϵ'' (b) в области β - и α -дисперсии ПВДФ.²⁷³

Частота, Гц: 1 — 10; 2 — 100; 3 — 1000; 4 — 10 000; 5 — 100 000.

(~ 20 К). Величина энергии активации этого процесса $\sim 1.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а для δ -процесса — $12.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Показано, что поляризация приводит к снижению интенсивности ϵ -процесса в несколько раз. Этот факт свидетельствует о том, что ϵ -процесс связан с дефектами в решетке β -фазы. Активационные параметры δ - и ϵ -релаксации и температурная область их проявления существенно различаются, поэтому дефекты в решетках α - и β -модификации, ответственные за обсуждаемую подвижность, в них различны.²⁷⁶

Кривые температурно-частотных зависимостей ϵ' и ϵ'' для одного из сополимеров ВДФ/ТрФЭ обсуждены в работе²⁷⁸. Особенностью β -релаксации является рост фактора потерь в максимуме по мере повышения температуры. Закономерности данного процесса в рассмотренном сополимере являются общими и для поливинилиденфторида (рис. 28), поэтому можно остановиться на них подробнее.

Анализ формы отмеченных кривых показывает, что они хорошо описываются уравнениями Уильямса–Уоттса.²⁷⁹ Экспериментальные частотные зависимости ϵ'' соответствуют рассчитанным по соотношению

$$\epsilon' - \epsilon_\infty - i\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{\Gamma(n\beta + 1)}{\Gamma(n + 1)} (i\beta\tau)^{-n\beta}, \quad (13)$$

где i — мнимое число, ϵ_0 и ϵ_∞ — предельные значения диэлектрической проницаемости при низких и высоких частотах, β — параметр распределения времен релаксации ($1 \geq \beta > 0$), $\Gamma(n + 1)$ — гамма функция, τ — время релаксации. Температурная зависимость (в аррениусовских координатах) частот максимумов ϵ'' не прямолинейна и, как показано в работе²⁷⁸, может быть описана модифицированным уравнением Вильямса–Ланделла–Ферри (ВЛФ) в форме, предложенной Бретоном:²⁸⁰

⁴ Здесь и далее приведены двойные обозначения релаксации, так как в литературе эти процессы обозначаются по-разному.

$$\lg f_{\max} = A + \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} + \lg\left(1 - \frac{T_g}{T}\right), \quad (14)$$

где A , C_1 , C_2 и T_g — численные константы.

Отмеченный вид кривой характерен для процессов, происходящих в области стеклования полимеров. Поэтому обсуждаемая дисперсионная область должна связываться с микроброуновским движением цепей в неупорядоченных областях. Подтверждением такого вывода можно считать ряд экспериментальных фактов. Например, интенсивность данного процесса закономерно снижается по мере увеличения в ПВДФ и его сополимерах степени кристалличности.^{273, 274, 281} Константа T_g в уравнении (14), согласуется с точкой характерного излома на температурных зависимостях коэффициента термического расширения²⁷⁸ или удельного объема.²⁸¹ Факт существенного снижения интенсивности микроброуновского движения цепей после облучения²⁸² также может служить подтверждением правильности отнесения данного процесса.

Действительно, как показано выше, облучение сопровождается сшиванием преимущественно в неупорядоченных областях, которое должно приводить к повышению стерических затруднений при переориентации сегментов. По температурным зависимостям времен релаксации обычно определяют значения энтальпии ΔH и энтропии ΔS релаксации. Для данного процесса в ПВДФ с α -фазой ΔH меняется от 22 до 41 ккал·моль⁻¹, а ΔS — от 50 до 120 з.е. для области температур 3 ÷ -30°C.²⁷³ С учетом этих значений, а также энтальпии испарения для мономерного звена, равной 3.8 ккал·моль⁻¹, в работе²⁷³ нашли, что число повторяющихся единиц в кинетическом сегменте составляет 23.

Наличие кристаллических областей в объеме ПВДФ может создать различие в релаксационном поведении вблизи T_g по сравнению с таковым в чисто аморфных полимерах. Подтверждением этого факта можно считать существенную разность (почти 30°) между экспериментально полученным (-38°C) и рассчитанным по уравнению ВЛФ (-67°C) значениями T_g , в то время как в аморфных полимерах эта разность составляет 5–6°. Причиной возникновения такой разности может быть то, что в аморфных полимерах при приближении к равновесной температуре стеклования размер кооперативно перестраиваемой области должен приближаться к макроскопическому, в то время как в кристаллизующихся полимерах он должен быть ограничен размером неупорядоченной области между кристаллитами. Те же аномалии в области стеклования авторы работы²⁸⁰ объясняют влиянием эффектов локального поля (учет коррелированного движения диполей).

Чтобы найти причины наблюдаемого роста $\epsilon''_{\max}$ с температурой в области $\beta(\alpha_a)$ -дисперсии авторы исследования²⁸³ смоделировали этот тип подвижности. Оказалось, что отмеченное повышение $\epsilon''_{\max}$ связано с ростом величины поглощения $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$. На примере двух образцов (закаленного и отожженного) показано, что $\Delta\epsilon$ проходит через размытый максимум в области температур 30–80°C. Общие соотношения дают

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi N \bar{\mu}^2 \xi}{3kT}, \quad (15)$$

где N — число повторяющихся единиц, $\bar{\mu}^2$ — средний квадрат эффективного дипольного момента на мономерное звено, ξ — фактор локального поля, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура.

Расчет $\bar{\mu}^2$ в предположении онзагеровского внутреннего поля показывает, что все его значения оказались выше, чем μ_0^2 ($\mu_0 = 1.93$ Д — дипольный момент диформетана). Величину $\bar{\mu}^2$ представляли в виде $\bar{\mu}^2 = (\bar{\mu}_s^2/n_s)g_n$, где μ_s — дипольный момент «сегмента», содержащего n_s повторяющихся единиц, g_n — фактор корреляции. При $g_n > 1$ происходит коррелиро-

ванное движение соседних диполей в неупорядоченных областях, которое и может обуславливать особенности релаксационного поведения вблизи области стеклования.²⁸⁰ Прохождение $\Delta\epsilon$ для рассматриваемой β -релаксации через максимум характерно, как известно, для переходов типа порядок–беспорядок, в частности, для превращения в исследуемых системах по типу сегнетоэлектрик–параэлектрик. Последнее протекает в кристаллической фазе ПВДФ и его сополимеров. Однако наблюдение отмеченных диэлектрических аномалий, например в сильнополярных аморфных сополимерах винилиденцианида с винилацетатом, показывает,²⁸⁴ что в аморфной фазе таких систем могут быть области с промежуточной формой упорядоченности, аналогичной той, что наблюдается в полимерных жидких кристаллах. Если принять, что определенная часть аморфной фазы ПВДФ находится в нематической фазе, то локальные переходы нематик–изотропная жидкость будут сопровождаться отмеченными диэлектрическими аномалиями.

Разумная интерпретация большого числа новых экспериментальных данных для кристаллизующихся полимеров все чаще требует представлений о существовании областей с промежуточной упорядоченностью. Возможно, что обнаружение изотропной и анизотропной компонент аморфной фазы в сополимерах ВДФ/ТФЭ состава 94/6 является подтверждением выдвинутого предположения.¹¹⁵ Скачкообразное изменение среднего межплоскостного расстояния в отмеченных участках анизотропной фазы скорее всего указывает на предполагаемый переход нематик–изотропная жидкость.¹¹⁷ Предполагаемый сходный переход в аморфной фазе ПВДФ с α -фазой имеет существенно более диффузный характер и смещен к более низким температурам по сравнению с таким переходом в сополимере ВДФ/ТФЭ.²⁸³ Это можно объяснить более высоким содержанием в последнем доли сегментов в конформации «плоского зигзага», чем в гомополимере ВДФ.

Действительно, моделирование динамики цепей в аморфной фазе ПВДФ показывает, что наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных температурных зависимостей $\bar{\mu}^2$ наблюдается только, если контактирующие соседние сегменты находятся в конформациях GG или GG^- .²⁸³ Если дипольные взаимодействия являются определяющими при формировании отмеченной упорядоченности, то можно найти объяснение более низкой температуре перехода в гомополимере²⁸³ по сравнению с сополимером ВДФ/ТФЭ.^{117, 118} При контакте соседних сегментов лимитирующей является поперечная составляющая дипольного момента по отношению к оси макромолекулы. Поперечная составляющая дипольного момента сегментов с конформациями GG и GG^- , как известно, меньше, чем сегментов с преимущественной конформацией «плоского зигзага» (как в сополимере ВДФ/ТФЭ). В соответствии с этим более низкая энергия взаимодействия в первых и будет приводить к смещению обсуждаемого перехода в гомополимере в область более низких температур.

Упаковка цепей в аморфной фазе менее плотная, чем в кристалле, поэтому предполагается в этой фазе наличие избыточного объема. Роль последнего для процессов β -подвижности можно проследить, например, по существенному увеличению времен релаксации в сополимере ВДФ/ТФЭ состава 73/27 при повышении давления.^{285, 286} Избыточный объем обуславливает вытеснение в аморфную фазу концевых групп и различного рода химических нарушений в цепи (разветвлений и т.д.) при кристаллизации ПВДФ. Этим можно объяснить изменения ширины спектра времен релаксации и эффективного дипольного момента на мономерное звено в ПВДФ с эмульсионным и суспензионным способом полимеризации.⁶²

По мере приближения к температуре стеклования частотные зависимости ϵ'' сильно уширяются. Роль эффектов свободного объема при таком уширении изучена в серии

работ^{287–291}. Предполагалось, что время релаксации τ подчиняется уравнению Дулиттла:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{1}{f}. \quad (16)$$

Здесь f — доля свободного объема

$$f = f_0 + \alpha_f(T - T_0), \quad (17)$$

где α_f — температурный коэффициент повышения свободного объема. При таких условиях частотная зависимость ϵ'' может описываться функцией

$$\epsilon''(\omega) = \int_0^1 \epsilon_f''(\omega, \tau(f)) F(f) df, \quad (18)$$

где $\epsilon_f''(\omega, \tau(f))$ — фактор потерь, соответствующий сегментам с долей свободного объема f , а $F(f)$ — нормированная функция распределения по свободному объему. Последняя задавалась в виде

$$F(f) = \frac{(f - f_1) \exp[-(f - f_1)/\lambda]}{\lambda}, \quad (19)$$

где f_1 — минимальный объем, а λ — параметр ширины распределения.

Сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей $\epsilon''(\omega)$ показывает, что при температурах, приближающихся к температуре стеклования, существенное уширение кривых в первую очередь определяется эффектами распределения свободного объема, в то время как при более высоких температурах следует также учитывать и распределение времен релаксации.

На практике обычно используют текстурированные пленки ПВДФ. Исходя из анализа влияния, например, одноосной вытяжки на характер микроброуновского движения в неупорядоченных областях, можно сформулировать общие закономерности.^{272, 281, 292} Во всех случаях процесс одноосной вытяжки не приводил к заметному изменению времен релаксации, но величина полного поглощения $\Delta\epsilon$ закономерно повышалась. Это означает (в соответствии с уравнением (15)) увеличение эффективного дипольного момента на мономерное звено. Причин увеличения может быть несколько. В текстурированной пленке цепи в аморфной фазе получают определенную преимущественную ориентацию, о чем можно судить, например, по появлению ИК-дихроизма полосы поглощения 600 см^{-1} , чувствительной к присутствию аморфной фазы.¹²⁹ В этом случае величина $3kT$ в уравнении (15) для изотропной пленки должна снижаться, если учесть анизотропию расположения цепей в аморфной фазе. Другая причина, которая является, по-видимому, определяющей, — в ориентированном состоянии может меняться конформация участков цепи в аморфных промежутках. Вероятность для участков цепей, попадающих в область более высоких локальных механических напряжений, перейти в конформацию «плоского зигзага» повышается. Участки ПНЦ, о которых упоминалось выше, по-видимому, являются «предельным случаем» для отмеченной схемы, так как повышенные механические напряжения будут переводить их в конформацию «плоского зигзага».¹⁶⁰

Для анизотропной пленки можно говорить о трех компонентах диэлектрической проницаемости. В обычных условиях измерения (электроды наносятся на поверхность пленки) речь должна идти о компоненте ϵ_{33} , если направление 3 совпадает с нормалью к поверхности. Если цепи текстурированной аморфной фазы располагаются преимущественно в плоскости пленки, то значения ϵ_{33} будут существенно зависеть от поперечной составляющей дипольного момента. Как отмечено выше, эта составляющая для участков цепи в конформации «плоского зигзага» выше, чем для участков с конформацией $TGTG^-$. Поэтому увеличение $\Delta\epsilon$ в

текстурированных пленках согласуется с увеличением в плоскости пленок числа участков цепей аморфной фазы в конформации «плоского зигзага». Подтверждением такого соответствия, очевидно, могут служить данные по анизотропии диэлектрического поглощения в области β -дисперсии для образцов одноосно-вытянутого ПВДФ.²⁹³ После вытяжки образцы вырезались так, что в одном случае электроды располагались перпендикулярно, а в другом — параллельно оси вытяжки. Оказалось, что величина $\epsilon''_{\max}$ в области β -релаксации во втором случае почти в 3 раза больше, чем в первом.

Высокотемпературный процесс $\alpha(\alpha_c)$ -релаксации однозначно связывается с движениями в кристаллической фазе ПВДФ. Это подтверждается наблюдением $\alpha(\alpha_c)$ -подвижности в кристаллических матах,²⁷⁵ а также увеличением интенсивности отмеченного процесса по мере роста степени кристалличности.²⁷⁴ Большинство исследователей принимают, что данная подвижность реализуется преимущественно в α -модификации кристаллов ПВДФ. Основанием для этого служат многочисленные данные о том, что в образцах, где сосуществуют α - и β -фазы, отмечается значительное снижение интенсивности $\alpha(\alpha_c)$ -релаксации.^{273, 281, 292} Кроме того, есть указание на то, что в образцах ПВДФ, получаемых в γ -фазе, данный процесс вообще отсутствует,²⁹⁴ а в сополимерах ВДФ, где α -фаза обычно не образуется, он чрезвычайно слабо выражен.²⁷⁸ Есть также сообщение²⁹⁵, которое, к сожалению, подтверждено только одной работой²⁹⁶ о том, что в образцах с сосуществованием α - и β -фаз наблюдаются две области $\alpha(\alpha_c)$ -релаксации. Низкотемпературная область приписывается движению цепей в кристаллах α -фазы, а высокотемпературная — релаксации в кристаллах β -фазы.

Анализ упомянутых работ указывает, что во всех случаях времена релаксации описываются уравнением Аррениуса, а активационные параметры характеризуются значениями $\Delta H = 24 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta S = 23 - 26 \text{ э.е. (см.}^{273, 281})$. Подробный анализ характеристик этого процесса показывает, что они могут отражать тонкие детали микроструктуры. Например, обнаружено, что увеличение в цепях ПВДФ доли дефектов присоединения «голова к голове» снижает интенсивность α -релаксации.²⁷³ Толщина ламели в отмеченном процессе сказывается на параметрах подвижности: рост толщины сопровождается повышением ее интенсивности.^{273, 283} Отжиг, приводящий обычно к утолщению ламелей, сопровождается также и заметным увеличением средних времен α -релаксации.²⁸³ Одна из особенностей процесса в том, что он обладает анизотропией. Результаты трех различных работ^{293, 297, 298} однозначно указывают, что при расположении вектора поля $\vec{E}$ перпендикулярно оси вытяжки интенсивность процесса выше, чем в случае, когда эти направления совпадают.

Наиболее подробно механизм процессов в отмеченной дисперсионной области обсуждается в работах^{283, 298}. В первой исходили из посылки, что в складчатых кристаллах могут быть движения двух типов: движение собственно в поверхности (петли и другие дефекты) и вращение цепи (или ее участка) в объеме с малым продольным перемещением. Используя данные электронной микроскопии, по толщине ламели оценивали число мономерных единиц в складке (n_f). Оказалось, что для интервала $n_f = 50 - 130$ частоты перерождения движущихся сегментов менялись линейно. Поэтому было сделано заключение о том, что используемое при рассмотрении приближение жесткого стержня для кинетической единицы является корректным. Сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей показывает, что энтальпия активации отмеченного перехода обусловлена в основном складками цепей. Анализ экспериментальных зависимостей $\Delta\epsilon(T)$ позволил авторам работы²⁹⁸ сделать вывод о преимущественном вкладе в α -релаксацию вращений участков ламелей внутри кристалла, однако с оговоркой, что полностью исключить при этом движения в складках

нельзя. Цепи в складках более мобильные, чем внутри кристалла, но вклад последних в α -процесс будет определяющим по причине более высокого результирующего дипольного момента.

Упомянутые выше работы^{293, 297, 298} подтверждают вывод о преимущественном вкладе цепей внутренних областей кристалла в процесс α -релаксации. Действительно, после ориентации нормаль к поверхности складок совпадает с осью вытяжки. При этом внутренние цепи ламелей оказываются расположенными перпендикулярно к направлению ориентации. С учетом того, что перпендикулярная составляющая цепи ПВДФ дипольного момента в конформации $TGTG^-$ больше, чем параллельная, при направлении поля перпендикулярно оси вытяжки поглощение должно быть интенсивнее, как это и отмечено в исследованиях^{293, 297, 298}.

Механизм α -релаксации с использованием той же модели двух положений рассматривался и в работе.²⁹⁸ Используя зависимости $\Delta\epsilon$ от угла между вектором поля и направлением вытяжки и предположив, что меняется продольная компонента дипольного момента μ_{11} , авторы получили разумное объяснение отмеченным зависимостям. Конформационный анализ показывает, что такой случай может реализоваться, например, при конформационном переходе внутри участка ламели по типу $TGTG^- \rightarrow GTG^-T$. Отмеченный переход возможен, так как даже с учетом активированного состояния (в виде конформации «плоского зигзага»), для которого требуется деформация вдоль оси макромолекулы на 10%, изменение конформации при этом локальное и существенных трансляционных перемещений цепи в целом не требуется. Несмотря на то, что атомы фтора должны перемещаться при таком конформационном переходе вдоль оси c , упаковка цепей вдоль осей a и b меняется мало. Механизм конформационного изменения $TGTG^- \rightarrow GTG^-T$ предполагает наличие между участками цепи с разной конформацией дефекта (по типу «голова к голове» или конформационного типа), который за счет термического возбуждения может перемещаться вдоль цепи и вызывать изменение компоненты дипольного момента μ_{11} .

По другой модели положение дефекта внутри цепи фиксировано, а зарождение отмеченного конформационного превращения начинается на поверхности ламели за счет «червеобразного» возбуждения, затем переносится на другую поверхность. В обеих моделях учитывается важная роль дефектов химической природы, хотя значение конформационных дефектов не отрицается. Принимается, что с помощью последних можно объяснить ряд «аномальных» эффектов в характеристиках α -релаксации. Так, при сравнении времен релаксации отмеченного процесса для двух образцов (изотропного и ориентированного) обнаружено, что хотя в первом величина большого периода (предположительно и толщина ламели) выше, чем во втором (соответственно 150 и 135 Å), время релаксации в нем оказывается на порядок ниже, чем во втором. Считается, что в последнем за счет одноосной вытяжки меняется концентрация конформационных дефектов, которые и влияют на скорость релаксационных процессов. Предложенная модель двух положений исходит из одного времени релаксации, в то время, как эксперимент дает распределение времен. Такое несоответствие может исчезнуть, если учесть наличие распределения ламелей по толщине, а также искажения вида функции потенциальной энергии за счет присутствия дефектов.

При наблюдении α -релаксации в области высоких температур обычно при низких частотах электрического поля отмечают аномально завышенные значения компонент ϵ' и ϵ'' . Это относят за счет влияния примесей, обуславливающих высокие потери сквозной проводимости. Обнаружено, что их можно существенно снизить, выдержав образцы ПВДФ при повышенных температурах в электрическом поле, в котором протекают процессы электролиза.²⁹⁹ Повышение напряженности электрического поля ускоряет спад отмеченной про-

водимости в процессе электролиза. Наложение электрического поля с напряженностью $\sim 20-30$ кВ·см⁻¹ снижает значения ϵ' при высоких температурах, а наиболее существенно это проявляется при низких частотах.²⁹⁹ После выключения поля повышенная проводимость частично восстанавливается. Тем не менее доказано, что в случаях, когда α -процесс маскировался потерями сквозной проводимости, отжиг образцов в поле позволял отчетливо наблюдать отмеченный процесс. Опыты с электродами из ртути показали, что большой вклад в ионогенную примесную проводимость дают ионы кальция.²⁹⁹

Для теоретического обоснования отмеченных экспериментальных фактов предположили³⁰⁰, что наблюдаемые экспериментально значения ϵ' и ϵ'' имеют по две компоненты

$$\epsilon' = \epsilon'_i + \epsilon'_p, \quad (20)$$

$$\epsilon'' = \epsilon''_i + \epsilon''_p, \quad (21)$$

где составляющие с индексами i и p означают вклады соответственно от ионных примесей и собственно полимера. С учетом того, что диссоциирует только часть примесей, их вклад в компоненты комплексной диэлектрической проницаемости будет определяться соотношениями³⁰⁰

$$\epsilon'_i = \frac{2v_0 q^2}{lkT\pi^{0.5}} \left(\frac{D_0}{f}\right)^{3/2} \exp\left[-\left(\frac{3E_d}{2} + \frac{W}{2\epsilon_0}\right)/kT\right], \quad (22)$$

$$\epsilon''_i = \frac{2v_0 q^2}{kT} \left(\frac{D_0}{f}\right)^{3/2} \exp\left[-\left(E_d + \frac{W}{2\epsilon_0}\right)/kT\right], \quad (23)$$

где v_0 — концентрация подвижных ионов, l — толщина образца, q — заряд иона, D_0 — коэффициент диффузии иона, f — частота поля, E_d — энергия активации для диффузии иона, W — энергия диссоциации иона.

С учетом полученных соотношений найден ряд количественных характеристик для ионогенных примесей в ПВДФ. Так, для 160°C коэффициент диффузии оказался равным $D_0 = 4.36 \cdot 10^{-7}$ см²·с⁻¹, что в предположении одновалентности ионов соответствует их подвижности $\mu = 1.2 \cdot 10^{-5}$ см²·(В·с)⁻¹ ($\mu = qD_0/kT$) и концентрации $v_0 = 6.8 \cdot 10^{14}$ см⁻³ (при концентрации мономерных единиц $1.7 \cdot 10^{22}$ см⁻³). Энергии активации диссоциации ионов и их диффузии оцениваются в 342 и 34 ккал·моль⁻¹ соответственно. Отмечен интересный факт: длительный (10 дней) отжиг при 160°C образцов ПВДФ приводит к заметному уменьшению вклада ионных примесей в низкочастотные диэлектрические характеристики.

Аномально высокие значения ϵ' и ϵ'' при низких частотах в области плавления кристаллов α -фазы ПВДФ отмечены и авторами работы³⁰¹. Показано, что в интервале 153–155°C (температура плавления по данным ДСК равна 157°C) наблюдалось резкое падение ϵ' и повышение ϵ'' . Анализ проводимости в такой системе до и после плавления указывает на ее существенное различие. В частности, для расплава отмечена независимость проводимости от частоты электрического поля. Было предложено считать расплав гомогенной средой, а природу проводимости в нем — схожей с таковой в растворе электролита. В этом случае диэлектрические параметры будут зависеть от характеристик двойного электрического слоя на границе электролит–электрод и должны быть справедливы соотношения (22) и (23). Согласно последним, проводимость должна быть частотно-независимой, а функции ϵ'_i от $\lg f$ должны характеризоваться коэффициентом 3/2. Обработка экспериментальных данных подтвердила правильность выбранной модели: проводимость действительно оказалась частотно-независимой, а отмеченный коэффициент был близок к предсказанному — 1.67–1.79. При температурах ниже точки плавления модель гомогенной среды не подтверждалась. Об этом можно судить хотя бы по тому, что проводимость оказывалась функцией частоты

поля. Правильное толкование экспериментальных данных можно получить, если учесть различия в ε' и проводимости кристаллических и аморфных областей.

Сходные аномалии в поведении ε' и ε'' в области плавления наблюдались также и на сополимерах ВДФ/ТФЭ.²⁷⁸ Значения фактора потерь в этой области меняются по закону

$$\varepsilon'' = A\omega^{-m}, \quad (24)$$

где A — эмпирическая константа, а m — постоянная, которая менялась в пределах 0.3–0.5 в зависимости от температуры и проводимости образца. Соотношение (24) характерно для поляризации пространственного заряда ионогенных примесей³⁰², оно также подтверждает необходимость учета гетерогенности (по электрическим характеристикам) в системах на основе ПВДФ при повышенных температурах.

Обсуждаемый процесс максвелл–вагнеровской поляризации был зарегистрирован и в одноосно-вытянутых пленках ПВДФ,³⁰³ причем характеристики этого процесса (главным образом величина фактора потерь в максимуме) оказались весьма чувствительными как к фазовому соотношению в ПВДФ, так и к состоянию ориентации цепей в его неупорядоченных областях. Следует отметить, что характеристики электрической гетерогенности для упорядоченных и неупорядоченных областей оказываются чувствительными к процессу поляризации в коронном разряде, так как при этом интенсивность процесса межслоевой поляризации существенно понижается.³⁰³

Более подробно этот вопрос изучен в работе³⁰⁴, в которой рассмотрен высокотемпературный переход $\alpha \rightarrow \gamma$. Если кристаллы получают в γ -модификации, низкочастотные зависимости ε' оказываются существенно отличающимися от таковых для случая кристаллизации ПВДФ в α -фазе (рис. 29). Действительно, в первом случае значения ε' при низких частотах существенно выше и не подчиняются закону $\varepsilon'(f^{-3/2})$, как это имеет место в случае α -ПВДФ. Как отмечалось выше, этот закон характерен для электродной поляризации, и потому такой механизм не применим для случая кристаллов γ -фазы ПВДФ. Этот вывод подтверждают и зависимости ε' для пленок ПВДФ в обеих модификациях от толщины образца (рис. 30). Видно, что в случае кристаллов α -модификации обнаруживается явная зависимость ε' от толщины (что характерно для электродной поляризации), в то время как для пленок с γ -модификацией ε' остается примерно постоянной величиной. Другим возможным объяснением наблюдаемого процесса релаксации с энергией активации 627 кДж·моль⁻¹ может служить отмеченная выше межслоевая (максвелл–вагнеровская) поляризация.

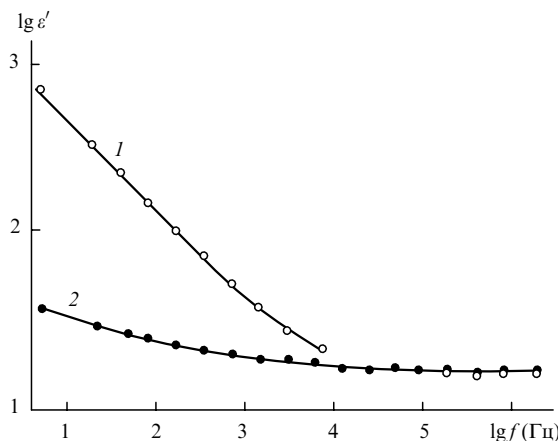


Рис. 29. Частотные зависимости высокотемпературной диэлектрической проницаемости для пленок ПВДФ, кристаллизованных в γ - (1) и α - (2) модификации при 160°C.³⁰⁴

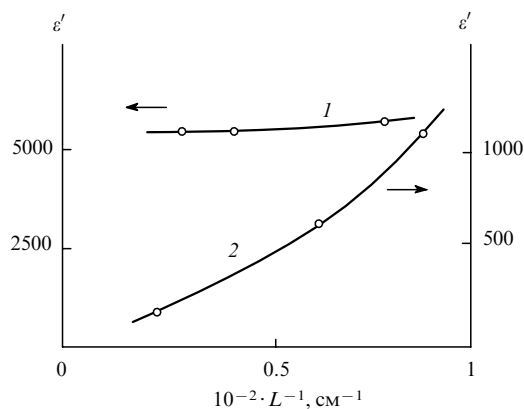


Рис. 30. Зависимость высокотемпературной диэлектрической проницаемости от толщины пленок ПВДФ, кристаллизованных в γ - (1) и α - (2) модификации при 165°C.³⁰⁴ Частота, Гц: 1 — 0.2; 2 — 0.1.

Для случая сферических кристаллов с проводимостью σ_2 и диэлектрической проницаемостью ε_2 , погруженных в аморфную матрицу с соответствующими значениями σ_1 и ε_1 частота f максимума потерь находится по уравнению³⁰⁵

$$f = \frac{2(2\sigma_1 + \sigma_2)}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}. \quad (25)$$

Вследствие того, что кристаллы γ -фазы имеют нескомпенсированный дипольный момент на элементарную ячейку $\sigma_1 \gg \sigma_2$ и $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$ и выражение (25) может быть заменено на

$$f = \frac{4\sigma_1}{\varepsilon_2}. \quad (26)$$

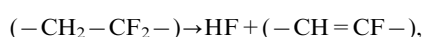
В качестве σ_1 использовали равновесное значение $1.5 \cdot 10^{-10}$ Ом⁻¹·см⁻¹, полученное после 15-часовой выдержки образца при 185°C в поле с напряженностью 400 В·см⁻¹. Значение f , посчитанное по уравнению (26) составляет 0.6 Гц, что более чем на два порядка отличается от найденного экспериментально.

В качестве альтернативного механизма отмеченного высокотемпературного релаксационного процесса рассмотрена возможность ориентационных движений кристаллов γ -фазы как целого. Основанием для этого служит линейная зависимость $\varepsilon''_{\max}$ отмеченного процесса от теплоты плавления кристаллов γ -фазы (данные ДСК), которая указывает на то, что величина поглощения в первую очередь определяется объемной долей кристаллов γ -фазы. Возможность движения кристаллов как целого в данном процессе не лишена основания. Действительно, по мере увеличения большого периода (прямо связанного с размером кристаллической ламели) максимум модуля механических потерь смещается к более высоким температурам. Наконец, еще один аргумент в пользу гипотезы о движении кристалла как целого следует из оценок $\Delta\varepsilon$ по уравнению (15) с использованием экспериментальных значений числа мономерных единиц в кинетической единице. Оно оказалось равным $6 \cdot 10^3$ повторяющихся единиц. Это число более чем на порядок превосходит число мономерных единиц в ламели обычных размеров ($\sim 10^2$ единиц). Причина такого несоответствия авторами работы³⁰⁵ не обсуждается, но оно может указывать на участие в данном переходе движений, сопровождающих переход типа сегнетоэлектрик–параэлектрик, при котором эффекты кооперативности должны превалировать.

Действительно, отмеченная релаксационная область находится вблизи точки плавления, где для гомополимера ВДФ в полярной форме (как в данном случае) предполагается переход по типу сегнетоэлектрик–параэлектрик. О связи подвижности в кристаллической фазе с движениями при

сегнетоэлектрическом переходе можно судить по характеру температурного изменения диэлектрических параметров в заведомо сегнетоэлектрическом сополимере ВДФ/ТрФЭ,³⁰⁶ для которого температура отмеченного перехода отличается от температуры плавления. Здесь также наблюдалась высокотемпературная подвижность в кристаллической фазе, которая характеризовалась высокими значениями $\Delta\epsilon$. Анализ температурной зависимости последней указывает, что ее рост с повышением температуры является началом аномального подъема $\Delta\epsilon$ в области сегнетоэлектрического перехода.³⁰⁶

Следует упомянуть о результатах работы³⁰⁷ по механизму высокотемпературной релаксации в ПВДФ. Исследовались низкочастотные диэлектрические характеристики пленок ПВДФ с кристаллами α -фазы. При этом преимущественное внимание уделялось роли материала электродов. Использовались алюминий и золото, для которых найдены различные температурные зависимости компонент комплексной проводимости. Высокоинтенсивный максимум $\text{tg}\delta$ (с величиной 12–25!) при низких частотах авторы объяснили проявлением пространственного заряда на границе материал–электрод. Однако в отличие от других исследователей они считают, что основными носителями являются ионы F^- и H^+ . Это предполагает присутствие в объеме пленки конечного числа молекул HF, которые должны быть частично диссоциированными. Такая гипотеза подтверждается целым рядом фактов. Например, один из них — в объеме ПВДФ методом обратного резерфордского рассеяния обнаружено присутствие избыточного фтора.³⁰⁷ По характерным полосам поглощения в ИК-спектрах в разных пленках ПВДФ в исходном состоянии обнаружено конечное число групп $(-CH=CF-)$. Такие группы могут образоваться по реакции



инициируемой тепловой энергией или излучением.³⁰⁸ Достаточное количество HF по этой реакции может образовываться уже при температуре $\sim 60^\circ\text{C}$.³⁰⁹ Таким образом, принимая во внимание присутствие в объеме ионов H^+ и F^- , низкочастотный максимум $\text{tg}\delta$ следует связать с поведением этих ионов в переменном электрическом поле.³⁰⁷ Считается, что подвижность катионов водорода существенно выше, чем ионов фтора, поэтому первые накапливаются вблизи отрицательного электрода при ультранизких частотах, создавая пространственный заряд, который и обуславливает обсуждаемый релаксационный процесс.

Менее подвижные ионы фтора оказываются захваченными ловушками, но их роль может существенно меняться для различных материалов электрода. Если это алюминий, то при комбинированном действии высокой температуры и слабого переменного поля ионы фтора, достигая электрода, могут в него диффундировать. Это подтверждается обнаружением атомов фтора в поверхности электрода после отмеченного комбинированного воздействия.³⁰⁷ Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывают, что именно с атомами алюминия мигрировавшие в электрод ионы фтора могут образовывать новые соединения.^{310, 311}

Таким образом, анализ данных по высокотемпературной релаксации показывает, что механизм отмеченных процессов может быть достаточно сложен. Рядом авторов отмечается зависимость его характеристик от таких параметров проведения эксперимента, как величина и длительность воздействия поля.³¹²

Информацию о релаксационных процессах можно получать, используя метод токов термостимулированной деполаризации, с помощью которого также фиксируются процессы локальной и сегментальной подвижности при низких температурах.³¹³ При температурах выше комнатной удается зафиксировать даже два процесса межслоевой поляризации. Один из них (низкотемпературный) приписывается

формированию пространственного заряда на границах аморфной фазы с неполярными кристаллами α -модификации, а другой «чувствует» эти границы с полярными (β -, α_p -) модификациями.^{314, 315} В более поздней работе³¹⁶ на образцах с кристаллами и полярной и неполярной фаз зафиксирован лишь один процесс релаксации, связанный с пространственным зарядом. Однако при более высоких температурах отмечаются три дополнительных максимума тока, температуры которых коррелируют с температурами плавления α -, β - и γ -модификаций кристаллов ПВДФ.

Несмотря на высокую информативность электрических методов для оценки релаксационных процессов, есть ряд работ, где показано, что некоторые формы подвижности в ПВДФ оказываются не активными. Например, согласно данным исследования³¹⁷, процесс релаксации, связанный с движением складок на поверхности ламелей, наблюдаемый в экспериментах по динамической механической релаксации, диэлектрическим методом, не обнаружен. Сходный вывод получен в работе³¹⁸, где во всех образцах ПВДФ (изотропных, ориентированных с кристаллами α - и β -модификаций) в высокотемпературной области были найдены две области механической релаксации (α_1 и α_2), причем более высокотемпературная из них (α_2) связывается с движениями, предшествующими плавлению кристалла. Из данных этой же работы следует, что механизм релаксации в механическом и электрическом полях в области стеклования ориентированных образцов может различаться. Об этом свидетельствует, в частности, тот факт, что в механическом поле β -процесс оказывается интенсивнее в случае параллельного расположения вектора силы и оси ориентации,³¹⁸ в то время как в электрическом поле — наоборот.^{293, 297}

Предпринята попытка детального сопоставления релаксационных процессов в ПВДФ и полиэтилене по результатам механической спектроскопии.³¹⁹ В области, лежащей ниже температуры стеклования в последнем наблюдали два процесса релаксации (γ_1 и γ_2), параметры которых близки к параметрам обсуждаемых выше процессов γ - и δ -релаксации, полученных из диэлектрических измерений. Разумное соответствие значений энергий активации и нормированных спектров времен релаксации для процессов в обоих полимерах дало возможность предположить, что механизмы γ - и δ -процессов в ПВДФ сходны с механизмами γ_1 - и γ_2 -процессов в полиэтилене. Согласно результатам работы³²⁰, γ_1 -релаксацию следует связать с локальными модами движения неупорядоченных цепей в межламеллярных областях, а более низкотемпературную область релаксации (γ_2) приписать движению в поверхности ламелей.

Такая же ситуация имеет место и для области высокотемпературной α -релаксации ПВДФ, для которой нормированные спектры времен релаксации хорошо согласуются с таковыми для α_2 -релаксации в полиэтилене. Сходство в релаксационном поведении ПВДФ и полиэтилена дополняется также тем, что в высокотемпературной области обоих полимеров отмечаются два перехода — α_1 и α_2 .³¹⁹

IX. Особенности структуры при кристаллизации поливинилиденфторида в смеси с другими полимерами

Рассмотрение вопросов, связанных с особенностями структуры при кристаллизации ПВДФ в смеси с другими полимерами будет полезным по целому ряду причин. Одна из них связана с возможностью дополнения и расширения представлений о закономерностях модификации структуры и свойств в полимерных смесях, в которых один или оба компонента являются кристаллизующимися. Путем кристаллизации ПВДФ в смеси с другими полимерами можно направленно регулировать конформационную структуру его цепей, что важно при практическом использовании материалов на

основе ПВДФ для пьезо- и пиродатчиков. Возможность модификации в отмеченных смесях морфологии и оптических свойств ПВДФ рассматривается как их дополнительное достоинство при использовании в качестве материала с нелинейными оптическими свойствами.

Наиболее подробно исследованы смеси ПВДФ с полиметакрилатами, поэтому анализ данных удобнее начать именно с работ, в которых изучались эти смеси. Процесс ориентации в полимерных материалах часто используется для придания им улучшенных механических свойств. Для ПВДФ этот процесс часто используется также для формирования сегнетоэлектрической β -фазы, которая определяет такие важные для практики явления, как пьезо-эффект и оптическую нелинейность второго порядка. Однако ориентация полимерного материала сопровождается появлением двойного лучепреломления Δn , величина которого определяется разностью показателей преломления вдоль (n_1) и поперек (n_2) направления вытяжки. При использовании текстурованного материала в качестве оптических элементов (окна, диски, линзы и др.) эффект двойного лучепреломления нежелателен. Одна из возможностей для подавления отмеченного эффекта обнаружена на примере смесей атактического полиметилметакрилата (ПММА) с ПВДФ. Известно, что такие смеси являются совместимыми в расплаве и при его охлаждении получается гомогенный оптически прозрачный материал.³²⁰ При варьировании состава отмеченной смеси показано, что с повышением доли ПВДФ показатель преломления изотропной пленки снижается по линейному закону.³²¹ Это следует из соотношения Лоренца – Лоренца для многофазных смесей, в которых характерные размеры областей различных компонент оказываются меньше длины волны света. Поливинилиденфторид находится в частично кристаллическом состоянии и характеризуется плотностями в кристаллическом и аморфном состоянии соответственно $\rho_c = 2.0$ и $\rho_a = 1.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, значения показателей преломления для этих фаз оцениваются как $n_c = 1.48$ и $n_a = 1.37$. Значение n_c для ПВДФ близко к таковому для аморфного ПММА (1.49). Поэтому для кристаллизующихся смесей ПВДФ/ПММА с высоким содержанием первого компонента следует ожидать снижения эффектов рассеяния света и улучшения прозрачности по сравнению с чистым ПВДФ.

Эффект деформационно-индуцированного двойного лучепреломления наблюдали на некристаллизующихся смесях с содержанием ПВДФ не выше 60 мас.%. В этом случае величина Δn оказалась линейной функцией кратности вытяжки λ , угол наклона которой существенно зависел от состава смеси. В смесях ПВДФ/ПММА составов 40/60 и 20/80

даже при высоких значениях кратности вытяжки Δn было удивительно низким. Причину этого можно найти, анализируя зависимость Δn от состава смеси при значениях $\lambda = 2$ (рис. 31). При определенном составе смеси (для $\lambda = 2$ это смесь состава 17/83) Δn оказывается равным нулю. Дальнейшее уменьшение концентрации ПВДФ приводит к отрицательным значениям Δn . Компоненты отмеченной смеси имеют различный знак двойного лучепреломления, поэтому можно при варьировании их соотношения подобрать такой состав, в котором при определенной λ полностью скомпенсировано двойное лучепреломление.

Сказанное справедливо для аморфных смесей с определенной термической предысторией. Подробно эти вопросы исследованы в работе³²², где состав компонентов, смешиваемых в расплаве, варьировался в более широких пределах. При полной совместимости компонентов в любом соотношении в расплаве охлаждение последнего может приводить к кристаллизации ПВДФ,^{323–336} особенности которой могут зависеть и от температуры отжига.³²² В частности, если отжиг проводить при температурах, лежащих в интервале между температурами стеклования ПММА и ПВДФ, кристаллизация может наблюдаться в смесях, содержащих больше 10% ПВДФ.³²² Аморфные фазы обоих компонентов, по-видимому, остаются хорошо совместимыми, так как в смесях отмечают единственную точку стеклования, которая монотонно понижается по мере роста доли ПВДФ в соответствии с правилом смешения для двухкомпонентной смеси^{337, 338}

$$\lg T_g = \frac{M\Delta C_p \ln T_g + M'\Delta C_p' \ln T_g'}{M\Delta C_p + M'\Delta C_p'}, \quad (27)$$

где T_g , M и ΔC_p — соответственно температура стеклования, массовая доля и разность теплоемкостей в области стеклования компонент смеси для ПВДФ; величины, помеченные штрихом относятся к ПММА.

Уменьшение доли ПВДФ в смеси практически не сказывается на толщине образующихся ламелей (рис. 32). В условиях снижения степени кристалличности, отмеченное означает, что введение ПММА способствует, главным образом, понижению скорости зародышеобразования. Из зависимостей, представленных на рис. 32, следует, что для смесей, обогащенных ПММА, морфология образующихся структурных элементов характеризуется увеличением межкристаллитных промежутков.

Хорошая совместимость ПВДФ с ПММА подтверждается отрицательным значением параметра Флори – Хаггинса (B). Смесей ПВДФ с полиэтилметакрилатом (ПЭМА),

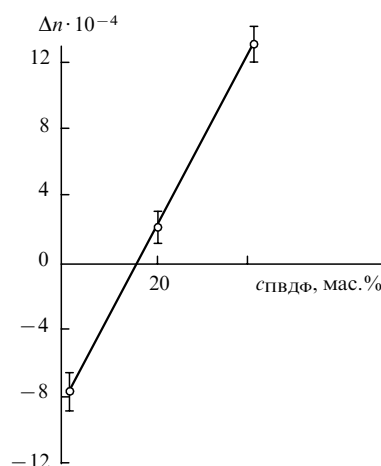


Рис. 31. Зависимость величины двойного лучепреломления от состава смеси в аморфных ориентированных ($\lambda = 2$) образцах.³²¹

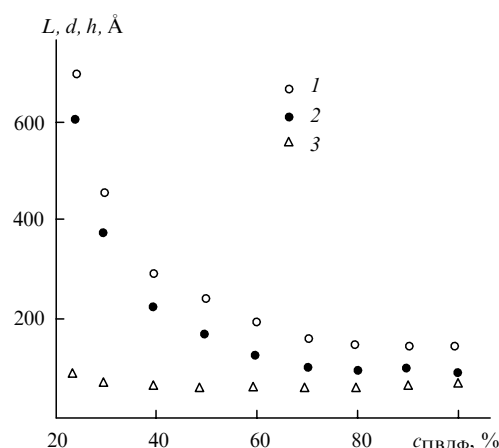


Рис. 32. Зависимость большого периода (1), размера аморфных прослоек (2) и толщины ламелей (3) от доли ПВДФ в смесях ПВДФ/ПММА, отожженных при 140°C .³²²

согласно многочисленным данным^{330, 339–341}, также являются совместимыми. Полимеры ПММА и ПЭМА несовместимы, поэтому предсказать характер совместимости ПВДФ с сополимерами ПММА/ПЭМА трудно. Такая задача решалась в опытах по изучению плавления ПВДФ в смесях с сополимерами ПММА–полиэтилметакрилат (ПМЭМА) широкого состава.³⁴² Параметр B оценивали по уравнению^{324, 339}

$$T = T_0 + B \frac{V}{\Delta H} T^0 \Phi^2, \quad (28)$$

где T_0 и T — соответственно температуры плавления чистого ПВДФ и в смеси, $\Delta H/V$ — теплота плавления на единицу объема ПВДФ (44.0 кал·см⁻³), а Φ — объемная доля некристаллизующего полимера в смеси.

Согласно модели парных взаимодействий,³⁴³ параметр B в таких смесях можно оценить с помощью соотношения

$$B = B(\text{ММА}/\text{ВДФ}) \Phi(\text{ММА}) + B(\text{ЭМА}/\text{ВДФ}) \Phi(\text{ЭМА}) + B(\text{ММА}/\text{ЭМА}) \Phi(\text{ММА}) \Phi(\text{ЭМА}). \quad (29)$$

Экспериментально полученные значения B в смесях ПВДФ с сополимерами ПМЭМА различного состава представлены на рис. 33. Видно, что по мере увеличения ММА в сополимере B понижается. Положительные величины $B(\text{ММА}/\text{ЭМА})$, входящие в уравнение (29), свидетельствующие об отталкивающем характере внутримолекулярных взаимодействий соседних звеньев в сополимере, наилучшим образом дают соответствие расчетной кривой с экспериментальными точками.

Совместимость ПВДФ с низкими гомологами ряда метакрилатов (ПММА и ПЭМА) нарушается для более высоких гомологов этого ряда.³⁴⁴ Так как в последних концентрация карбонильных групп понижается, то предполагается, что особую роль в процессах совместимости играют именно эти группы в метакрилатах. В этой связи в работе³⁴⁵ изучалось влияние на процессы совместимости как этих, так и других функциональных групп и элементов, например кислорода или серы эфирных групп. С этой целью рассматривались вопросы совместимости ПВДФ с полиметоксиметилметакрилатом (ПМОММА) и полиметилтиометилметакрилатом (ПМТОМА). Для первого наличие единственной температуры стеклования указывает на совместимость компонентов. Значение параметра B , найденное по соотношению (28), равно -14.5 Дж·см⁻³. Это промежуточное значение для смесей ПВДФ с ПММА и ПЭМА. Показано, что верхняя

критическая точка смешения (определяемая по температуре помутнения) при увеличении доли ПМОММА до 0.5 понижается почти на 100°C. Смесей ПВДФ/ПМТОМА при всех температурах оказываются мутными и для них независимо от состава наблюдают всегда две температуры стеклования. Это означает, что данные смеси несовместимы. Температура плавления кристаллов ПВДФ для них по мере роста доли ПМТОМА незначительно снижается, что указывает на некоторое изменение размеров и совершенства кристаллов. Можно считать, что роль ПМТОМА в этих смесях сводится в основном к эффективному подавлению зародышеобразования, так как степень кристалличности (при доле ПМТОМА 0.5) по данным измерения теплоты плавления понижается почти в 2 раза. Причины столь разительного отличия в поведении смесей ПВДФ с метакрилатами авторы видят в увеличении объема боковой группы в ПМТОМА по сравнению с ПМОММА. Еще одна причина отмеченной разницы связывается с меньшей электроотрицательностью атома серы, чем атома кислорода.

Известно, что аморфная фаза в смеси с кристаллизующим полимером всегда понижает скорость кристаллизации последнего.^{346, 347} Этот закон справедлив также и для смесей ПВДФ/ПММА³²⁸ и ПВДФ–полиэтилакрилат.³⁴⁸ Детали данного явления подробно изучены в работе³⁴⁹, где скорость роста сферолитов подробно исследовалась при широком варьировании как температуры кристаллизации смеси ПВДФ/ПММА, так и молекулярной массы второго компонента. Оказалось, что в зависимости от температуры кристаллизации может протекать в трех режимах, которые различаются скоростями вторичного зародышеобразования и поверхностного роста. При одинаковой температуре кристаллизации повышение молекулярной массы ПММА в смеси одного состава приводит к снижению скорости роста сферолита. Экспериментальные данные лучше всего описываются в рамках модифицированной теории Хоффмана–Лауритцена, учитывающей двухступенчатый механизм, контролируемый диффузией.

Техника ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения с вращением образца под магическим углом в настоящее время часто используется для анализа микроструктуры полимеров в блочном состоянии. Потенциально этот метод может использоваться и для анализа деталей взаимодействия в смесях, если смешение на молекулярном уровне сопровождается изменением электронных состояний для резонирующих ядер. В работе³⁵⁰ по характеристикам резонанса ядер ¹³C было показано примерное сходство параметров намагничивания для этих ядер в цепях ПММА и ПВДФ. С учетом этого эксперименты на ядрах ¹³C и ¹⁹F с кросс-поляризацией показали, что ПММА и ПВДФ по крайней мере частично смешиваются на молекулярном уровне. Развитие этот метод (применительно к рассматриваемым смесям) получил в исследовании³⁵¹, где использовались данные по резонансу не только на ядрах ¹⁹F, ¹³C, но и ¹H.

Для смесей ПВДФ/ПММА широкого состава экспериментальные данные лучше всего описываются в терминах модели, которая учитывает наличие четырех различных фаз. В первой фазе предполагается присутствие чистого ПВДФ, в ней во временном масштабе эксперимента не обнаруживается присутствие протонов от ПММА. Вторая фаза включает области, в которых цепи обоих компонентов смешаны на «истинно молекулярном» уровне и основной перенос намагничивания от протонов к фтору обеспечивается непосредственно процессами H-¹⁹F-деполяризации. Третья фаза близка к предыдущей, но в отличие от нее должна в большей степени контролироваться процессами спиновой диффузии. Наконец, четвертая фаза включает области чистого ПММА, в ней не проявляют себя процессы деполяризации и спиновой диффузии. На основе проведенных экспериментов авторы работы³⁵¹ смогли рассчитать долю первой и четвертой фаз,

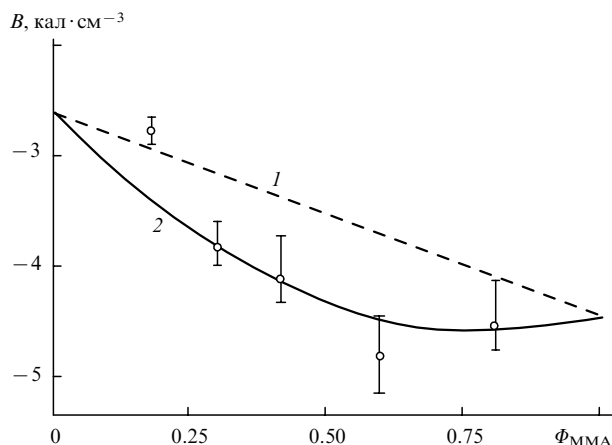


Рис. 33. Зависимость параметра Флори–Хаггинса в смеси ПВДФ/ПМЭМА от состава сополимера.

1 — $B(\text{ММА}/\text{ЭМА}) = 0$, 2 — $B(\text{ММА}/\text{ЭМА}) = 3.25$ кал·см⁻³.

Таблица 17. Доля первой и четвертой фаз и мономерное отношение во второй и третьей фазах для смесей ПВДФ/ПММА различного состава.³⁵¹

ПММА/ПВДФ	Доля первой фазы	Доля четвертой фазы	Мономерное отношение	Мономерное отношение во второй и третьей фазах
20/80	0.75	0	0.16	0.65
40/60	0.35	0.10	0.43	0.59
60/40	0.15	0.30	0.96	0.75
80/20	0.10	0.30	2.56	1.99

а также оценить размеры и соотношение компонентов в доменах второй и третьей фаз для смесей с широким соотношением исходных компонентов.

Из табл. 17 видно, что в смеси с 20% ПММА последний целиком находится в смешанном состоянии. Практически во всех смесях смешанные вторая и третья фазы имеют почти один и тот же состав по мономерному отношению. Исключение составляет смесь состава 80/20, что обусловлено эффектом разбавления. Размеры доменов отмеченных фаз также слабо меняются с составом и равны соответственно 7 и 6 Å.³⁵¹

Позднее авторы работы³⁵² на примере смеси ПММА/ПВДФ состава 60/40 показали информативность развиваемого метода и для оценки кинетики фазового разделения. В экспериментах исходные смеси нагревали под прессом при 200 К (т.е. выше точки плавления кристаллов ПВДФ, где компоненты полностью совместимы), а затем резко охлаждали до 77 К. Далее в режиме изотермического отжига (при 120 и 140°С) отмеченным выше методом контролировали кинетику фазового разделения (оценивали увеличение доли первой и четвертой фаз). Получено, что при обеих температурах отжига выход на равновесное значение приходится примерно на одно и то же время как по доле первой, так и по доле четвертой фаз. Накопление первой фазы, т.е. областей чистого ПВДФ, должно сопровождаться кристаллизацией последнего. Это качественно подтверждается данными ДСК (появление эндотермы плавления в отожженных образцах). Сравнение повышения степени кристалличности в процессе отжига при 140°С по данным обоих методов показывает, что, согласно ДСК, эти значения систематически ниже и примерно на одну и ту же величину. Авторы считают это не случайным и связывают с тем, что в методе ЯМР в первую фазу должны входить и межфазные области по границам кристалл–аморфная фаза, присутствие которых доказывается многочисленными экспериментами по диэлектрической релаксации.

Исследованию различий фазового соотношения в блоке и на поверхности смесей ПВДФ/ПММА посвящена работа³⁵³. Использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дающий информацию о микроструктуре на глубинах 4–5 нм. Исследовались образцы двух типов, один имел форму тонкой (0.2 мкм) пленки из смеси состава 50/50. Нагрев этого образца ступенчато через 40° непосредственно в камере спектрометра показал, что до 373 К вид спектров РФЭС не меняется. Отжиг при температуре $T \geq 413$ К приводит к увеличению интенсивности линий, соответствующих углероду в связи CF_2 и, наоборот, к уменьшению интенсивности линий углерода в группе $\text{C}=\text{O}$. Этот процесс при переводе смеси в расплав еще в большей степени усиливается за счет ослабления специфических взаимодействий между компонентами смеси. Все сказанное можно объяснить только перераспределением компонентов смеси при указанных режимах отжига, вследствие чего поверхность на глубинах ~5 нм оказывается обогащенной ПВДФ.

Такой вывод подтверждается результатами исследования и на втором виде образцов «сэндвичего» типа: на слой

ПВДФ сверху наносился тонкий слой ПММА. В исходном состоянии нижний слой ПВДФ в нем был почти полностью закрыт ПММА, но термостатирование образца при 413 К приводит к отмеченному выше перераспределению интенсивностей компонент линий углерода в группах CF_2 и $\text{C}=\text{O}$. Кинетика этого процесса описывается степенной зависимостью с показателем $n \approx 0.5$, что характерно для диффузионно-контролируемых процессов. Плотность ПВДФ выше плотности ПММА, поэтому направление процессов инверсии распределения компонент в поверхности должно быть противоположно направлению градиента силы тяжести. По мнению авторов работы³⁵³, так как речь идет о структуре поверхности, равновесному состоянию должен соответствовать минимум поверхностной энергии. Значения поверхностного натяжения в ПММА и ПВДФ соответственно 40.2 и 32.7 мН·м⁻¹ (см.³⁵⁴). В этой связи минимум поверхностной энергии требует выхода на поверхность именно ПВДФ, что и отмечено экспериментально.³⁵³

В связи с возможностью образования полиморфных модификаций в кристаллах ПВДФ актуальной является проверка влияния аморфной фазы смеси на кристаллизацию ПВДФ в той или иной модификации. Если при небольших степенях переохлаждения ПВДФ кристаллизуется с образованием α - и γ -сферолитов, то добавка в него ПММА приводит к уменьшению концентрации больших (α) сферолитов, которые к тому же становятся рыхло упакованными.⁸⁶ Таким образом, изотропные пленки оказываются обогащенными сферолитами, образованными γ -фазой. По другим данным³⁴⁵ ПММА может влиять и на вид полиморфной модификации кристаллов ПВДФ, формируемых в режиме изотермического отжига при температурах выше точки стеклования смеси после ее закалки из расплава.

Данные ДСК, ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции показывают, что для смесей ПВДФ/ПММА кристаллизация главным образом идет в α -фазе, но если соотношение компонентов составляет 70/30, то образуется сегнетоэлектрическая β -фаза. Подробнее эти вопросы изучены для текстурированных пленок. В частности, при формировании пленок ПВДФ в режиме высокого продольного градиента при течении расплава исследовалась роль ПММА в полиморфных изменениях.³⁵⁶ Было показано, что чистый ПВДФ в отмеченных условиях кристаллизуется в смеси α - и β -модификаций, причем доля первой составляет 62%. Данные сканирующей электронной микроскопии указывают, что при этом формируются ламелярные кристаллы. При введении в ПВДФ 20 мас.% ПММА в тех же условиях кристаллизации доля β -фазы повышается на 20%, а морфология становится смешанной, т.е. наряду с ламелярными наблюдаются и кристаллы игольчатой формы. Доля последних повышается при увеличении содержания ПММА. Сходный вывод получен и в более поздней работе¹⁰², в которой показано, что добавка ПММА также повышает долю образующейся β -фазы, а морфология из ламелярной становится фибриллярной. Новым здесь является факт, что число фибриллярных кристаллов β -фазы повышается по мере роста молекулярной массы полиметакрилатов.

Подробное исследование влияния вида и концентрации аморфного компонента в смеси с ПВДФ на характер образующейся морфологии при кристаллизации последнего проведено в работе³⁵⁷. Рассматривались смеси ПВДФ с ПММА, с сополимером стирол–ММА (С–ММА) и полиметилакрилатом (ПМА). Отмечено, если в смесях ПВДФ/ПММА температура нижней критической точки смешения (НКТС) составляет ~350°С, то для системы ПВДФ/С–ММА она существенно понижается по мере увеличения стирола в сополимере. Когда содержание стирола становится ≥ 0.15 , отмеченная смесь становится несовместимой, так как температура НКТС сравнивается с равновесной температурой плавления α -модификации ПВДФ. Так же как и в более ранней работе⁸⁶, чистый ПВДФ кристаллизуется при неболь-

ших переохлаждениях с образованием α - и γ -сферолитов, но в отличие от цитируемой работы при добавке полиметакрилатов были замечены тонкие различия в образующихся надмолекулярных структурах. α -Сферолиты чистого ПВДФ имеют тонкую фибриллярную структуру, которой не обладают γ -сферолиты.

Для смесей ПВДФ/С–ММА сферолиты α -фазы переходят в дендриты, размер которых при прочих равных условиях уменьшается с увеличением доли аморфного компонента. Еще более высокое содержание последнего приводит к кристаллизации ПВДФ уже в форме небольших круговых сферолитов. Образование дендритов объясняется возникновением в растущем фронте флуктуаций концентрации цепей ПВДФ и переходом процесса кристаллизации в диффузионно-контролируемую область. Для смесей ПВДФ/ПМА чаще всего наблюдают только круговые сферолиты. Это связывается с более низкой температурой стеклования ПМА (а соответственно, и смеси) по сравнению с ПММА, что должно приводить при прочих равных условиях к ускорению стадий диффузионного контроля при кристаллизации. Последняя смесь интересна еще и тем, что в ней удается наблюдать кристаллизацию ПВДФ в условиях очень высокого «разбавления», т.е. при объемной доле его всего 0.3.

Отмеченные выше изменения свойств смесей ПВДФ с полиметакрилатами заставляют предполагать наличие в этих компонентах специфических взаимодействий. Их природа исследовалась методом ИК-спектроскопии.³⁵⁹ Акцент в работе³⁵⁹ сделан на анализ формы и частотного положения деформационных колебаний карбонильной С=О-группы ПММА. Предварительные исследования растворов низкомолекулярных гомологов ПММА в виде метилацетата (МАЦ) и метилпавиата (МПА) показывают, что полярность растворителя может существенно менять характеристики отмеченной полосы вплоть до ее расщепления. Наличие специфических взаимодействий можно видеть, анализируя форму линии полосы поглощения колебаний карбонильной группы в МАЦ и МПА, которые вводились в матрицу различных полимеров (рис. 34). Видно, что в случае инертных матриц (ПЭ, ПТФЭ) полосы поглощения остаются узкими и смещенными к высоким частотам. В отличие от этого для матриц из ПВДФ полосы существенно уширяются и заметно смещаются к низким частотам. Авторы предложили детализацию механизма специфических взаимодействий в смесях, рассмотрев систему сополимера ВДФ с хлортрифторэтиленом, набухшем в дейтерированном МАЦ.

Наблюдение за дублетным поглощением в области симметричных и антисимметричных деформационных колебаний метиленовых групп ПВДФ в сополимере показало, что

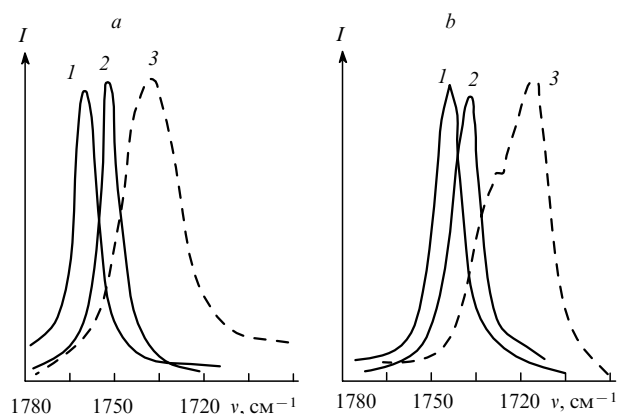


Рис. 34. Форма и положение деформационной полосы колебаний С=О-группы метилацетата (а) и метилпавиата (б) в различных матрицах.³⁵⁹

1 — ПТФЭ, 2 — ПЭ, 3 — ПВДФ.³⁵⁹

набухание сополимера в МАЦ приводит к существенному смещению полос к низким частотам. Поэтому сделано заключение о том, что группы С=О могут образовывать со звеньями ВДФ водородные связи. С учетом сходных данных для низкомолекулярных соединений энтальпия таких связей, рассчитываемая по частотному сдвигу полос поглощения, составляет ~ 1 ккал·моль⁻¹. Полученный вывод подтверждается и при переходе от модельных систем к полимерным смесям. Изменения в области полосы поглощения карбонильной группы для чистого ПММА и в смеси ПВДФ/ПММА состава 50/50 свидетельствуют о том, что в последнем случае она несколько смещается к более низким частотам, причем отчетливо это видно на разностных спектрах для образцов отожженной и закаленной смеси того же состава. Избыточное поглощение со стороны более высоких частот и отрицательное поглощение со стороны более низких частот в этом случае означает, что отжиг, приводящий к кристаллизации ПВДФ, уменьшает число специфических контактов между ПММА и ПВДФ.

Наличие специфических взаимодействий удалось показать и на примере других функциональных групп, в частности, для эфир-метильной группировки О–СН₃ и α -метильной группы ПММА. Повышение температуры приводит в чистом ПММА к уменьшению интенсивности отмеченных полос поглощения. Точно к такому же изменению ведет и добавка 15 мас.% ПВДФ. Последний за счет специфических взаимодействий эффективно снижает межмолекулярные взаимодействия в цепях ПММА. Отражением этого и являются отмеченные выше факты снижения температуры стеклования названных смесей при повышении доли ПВДФ (см. уравнение (27)). К выводу о наличии специфических взаимодействий в смесях ПВДФ/ПММА, где должна быть задействована карбонильная группа ПММА, пришли и авторы работы³⁵³. Этот вывод основан на анализе линий рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Специфические взаимодействия между ПММА и ПВДФ могут быть причиной необычного явления, которое отмечено для смеси ПВДФ/ПММА состава 80/20. Работа³⁶⁰ посвящена оценкам внутреннего поля E_i , существующего в поляризованном образце. Использовался метод введения малых количеств красителя (диметиламинонитростильбена) и измерялись различия в спектрах поглощения в видимой области до и после процесса поляризации в поле с напряженностью E . При достаточно высоких полях поляризации внутреннее поле оказывалось выше, чем поляризующее (рис. 35,а). При наиболее высоких полях поляризации отношение полей может быть больше двух, причем такой вывод подтверждается и на другом типе красителя.³⁶¹

Наличие специфических взаимодействий между цепями ПВДФ и ПММА в аморфной фазе приводит к тому, что температура стеклования в смеси указанного состава становится равной 60°C.³⁶⁰ При температуре поляризации 80°C эти взаимодействия оказываются ослабленными и поле поляризации будет создавать преимущественную ориентацию не только сегнетоэлектрических кристаллов, но и полярных сегментов в аморфной фазе. Охлаждение образца после поляризации в присутствии поля до комнатной температуры для смеси создает новую ситуацию по сравнению с гомополимером ВДФ. Действительно, так как в последнем $T_g = -40^\circ\text{C}$, то при комнатной температуре после снятия поля упорядоченные диполи в аморфной фазе должны испытывать деполяризацию и тогда внутреннее поле будет создаваться только кристаллитами. В противоположность этому для отмеченной смеси при комнатной температуре упорядоченные диполи аморфной фазы должны оказаться замороженными, так как температура стеклования для нее составляет 60°C. Поэтому результирующее внутреннее поле в данном случае в отличие от ПВДФ при комнатной температуре будет создаваться как полярными кристаллами, так и упорядоченными доменами в аморфной области. Подтверж-

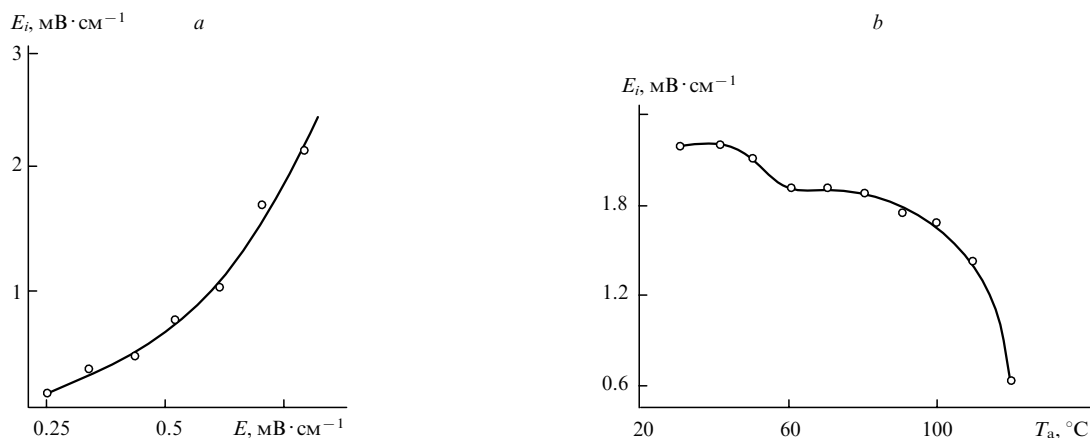


Рис. 35. Зависимости внутреннего поля E_i от напряженности поляризующего поля (а) и температуры отжига (б) в смесях ПВДФ/ПММА состава 80/20.³⁶⁰

дением такой гипотезы служат данные, представленные на рис. 35, б. Видно, что нагрев образца поляризованной смеси приводит к снижению E_i именно в области точки стеклования, где должно происходить эффективное ослабление специфических взаимодействий между цепями ПВДФ и ПММА. На том же рисунке можно видеть, что основной вклад в процесс деполаризации вносят все-таки кристаллы, в которых возникновение подвижности при температурах выше 100 $^{\circ}\text{C}$ приводит к более существенному снижению E_i .

В работе³⁶⁰ затрагивается также проблема влияния ПММА на полиморфизм ПВДФ. Данные рентгеновских исследований показывают, что если гомополимер кристаллизуется в α -фазе, то его смеси с ПММА названного выше состава после закалки из расплава характеризуются присутствием уже β -фазы. Это же отмечено и в других работах^{345, 357}. Однозначный вывод о роли ПММА для полиморфизма делать все же рано, так как ряд результатов указывает на некоторую неоднозначность. Например, если смесь готовить осаждением из совместного полярного растворителя (диметилацетамида), то, как и в чистом гомополимере, она кристаллизуется в γ -модификации.³⁶² Причем в отсутствие кристаллов α -фазы невозможно наблюдение высокотемпературной $\alpha(\alpha_c)$ -релаксации. Однако более поздние данные³⁶³ показывают, что вид кристаллографической модификации может зависеть и от типа подложки, на которой идет осаждение пленки. В частности, для смеси ПВДФ/ПММА состава 60/40 осаждение из раствора на алюминиевую подложку способствует кристаллизации в α -модификации.

Метод диэлектрической релаксации наряду с косвенными данными о полиморфизме в ПВДФ может применительно к смесям нести и новую информацию о деталях возникающей морфологии. Иллюстрацией этого служат результаты цикла работ, где релаксационные процессы в совместимых смесях ПВДФ изучались диэлектрическим методом. Анализировали температурные зависимости фактора потерь на частоте 100 кГц для чистого ПВДФ и его смесей с ПММА различного состава.^{365–367} Для гомополимера четко выделяются две области релаксации, которые связываются в порядке повышения температуры с $\beta(\alpha_a)$ - и α_c -процессами. Для смесей по мере роста доли ПММА до 60% кинетика обоих процессов одинакова: их интенсивность закономерно понижается без изменения температурного положения максимума ϵ'' . Последнее обстоятельство для высокотемпературного процесса хорошо объясняется с позиций механизмов α_c -релаксации в ПВДФ. Действительно, как уже отмечалось, ее можно приписать движениям цепей в кристаллах α -модификации ПВДФ. Поэтому снижение доли последнего равносильно уменьшению числа кристаллов, что должно приводить к наблюдаемому уменьшению интенсивности пика без его

температурного смещения. Необычным является $\beta(\alpha_a)$ -процесс. Как мы отмечали выше, по единодушному мнению всех исследователей, этот процесс связывается с микроброуновским движением цепей в аморфных областях при стекловании. Если низкотемпературный пик для смесей связать также со стеклованием, то нельзя объяснить независимость температурного положения отмеченного процесса при увеличении доли ПММА в смеси. Если аморфная фаза ПВДФ совместима с таковой в ПММА (а об этом говорит единственная точка стеклования), то по мере роста доли последней область стеклования, как это следует из уравнения (27), должна смещаться к более высоким температурам. Наблюдаемое постоянство пика низкотемпературной релаксации явно противоречит таким выводам.

Это обстоятельство, а также тот факт, что $\beta(\alpha_a)$ -релаксация отчетливо наблюдается только тогда, когда фиксируется α_c -процесс, заставили предположить, что наблюдаемый низкотемпературный процесс надо связывать не со стеклованием, а с движением в межфазных областях по границам кристалл–аморфная фаза ПВДФ. Та же идея развивается и в работе³⁶⁸, где изучались совместимые смеси ПВДФ, но уже с ПЭМА. На рис. 36 представлены температурные зависимости фактора потерь ϵ'' для этой смеси на частоте 200 кГц.

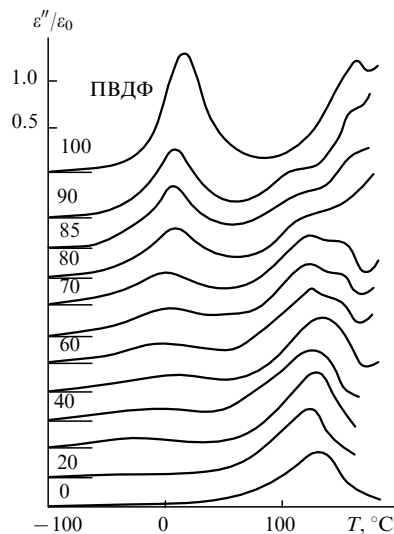


Рис. 36. Температурные зависимости фактора потерь на частоте 200 кГц в смесях ПВДФ/ПЭМА.³⁶⁸ Числа на кривых — доля ПВДФ в смеси.

В отличие от ПММА полиэтилметакрилат имеет более низкую температуру стеклования (60°C), поэтому для смесей с большим содержанием ПВДФ наряду с $\beta(\alpha_a)$ - и α_c -дисперсией наблюдается еще одна область релаксации (β_1). Сопоставление данных ДСК показывает, что ее следует приписать процессу стеклования в смешанных областях аморфной фазы ПВДФ и ПЭМА. Оказалось, что температурные зависимости частот релаксации для гомополимера и медленно охлажденных смесей, обогащенных ПВДФ, хорошо укладываются на единую зависимость. Это позволило утверждать, что низкотемпературная область релаксации в ПВДФ и в его кристаллизуемых смесях с ПЭМА связывается с подвижностью в межфазных областях кристалла. Более того, долю таких областей W_i можно оценить по соотношению³⁶⁸

$$W_i = W - (W_c - W_m), \quad (30)$$

где W — совокупная доля ПВДФ в смеси, W_c — доля кристаллической фазы, а W_m — доля ПВДФ в смешанном состоянии. Последнюю оценивали, исходя из T_g смеси, а W_c рассчитывали по энтальпии плавления. Значения W_i сопоставлялись со значением релаксационной силы $\Delta\epsilon$. Показано, что между ними существует линейная связь. Максимальное значение $\Delta\epsilon$ (5.5) соответствует релаксации в гомополимере, для которого доля межфазных областей достигает значения 0.35. Как видно, эта величина может составлять более половины от обычно сообщаемых значений степени кристалличности в ПВДФ.

Однако мнение авторов работ^{367, 368} о природе низкотемпературной области релаксации в смесях ПВДФ разделяют не все. Так, авторы исследования³⁶⁹ сомневаются в правильности сделанных выводов. Основанием для этого служат, например, температурные зависимости фактора потерь ϵ'' на двух частотах для чистого ПВДФ и для его смеси с ПММА состава 60/40 (рис. 37). Видно, что области максимума ϵ'' для низкотемпературной релаксации на высокой частоте для гомополимера и смеси примерно совпадают, как это отмечалось и в работах^{367, 368}. Однако для частоты 100 Гц различия в температурном положении максимумов весьма разительны. Это послужило основанием для вывода о том, что в низкотемпературную релаксацию смеси вносит вклад не α_a -, а другой процесс.

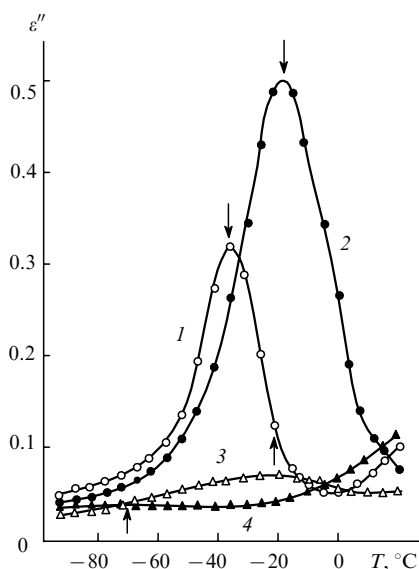


Рис. 37. Температурные зависимости фактора потерь в ПВДФ (1, 2) и в смеси ПВДФ/ПММА состава 60/40 (3, 4) на частотах 100 Гц (1, 3) и 10 кГц (2, 4).³⁶⁹

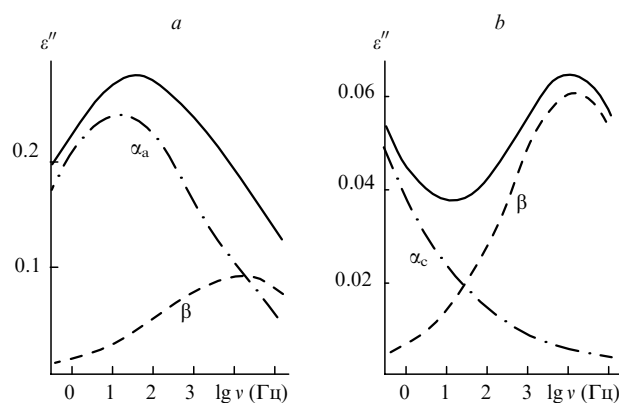


Рис. 38. Частотные зависимости фактора потерь при температуре -40°C для чистого ПВДФ (a) и для смеси ПВДФ/ПММА состава 60/40 (b).³⁶⁹

α_a , α_c , β — вклады соответствующих областей релаксации.

На рис. 38 представлены сравнительные частотные зависимости ϵ'' в области стеклования для чистого ПВДФ и его смеси с ПММА. Видно, что для гомополимера пик имеет высокочастотную асимметрию, которую приписали вкладу от локальной подвижности в области $\beta(\gamma)$ -релаксации. Разделение суммарной кривой на две компоненты (α_a - и β -) осуществляли подгонкой экспериментальных точек к расчетным с использованием эмпирического соотношения Гаврильяк — Негами

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\gamma]^\alpha}, \quad (31)$$

где параметры $0 \leq \alpha, \gamma \leq 1$ описывают соответственно уширение и асимметрию функции распределения времен релаксации, а ϵ_0 и ϵ_∞ — экстраполированные значения статической и высокочастотной диэлектрической проницаемости. При отмеченной на рис. 38 температуре кривая β -процесса в ПВДФ хорошо описывается параметрами $\Delta\epsilon = 0.69$, $\lg v_m = 4.0$, $\alpha = 0.32$ и $\gamma = 1$.

Такие же частотные зависимости ϵ'' для смеси при такой же температуре представлены на рис. 38, b, где высокочастотный максимум (после отделения от предполагаемого низкочастотного) описывается параметрами $\Delta\epsilon = 0.43$, $\lg v_m = 4.3$,

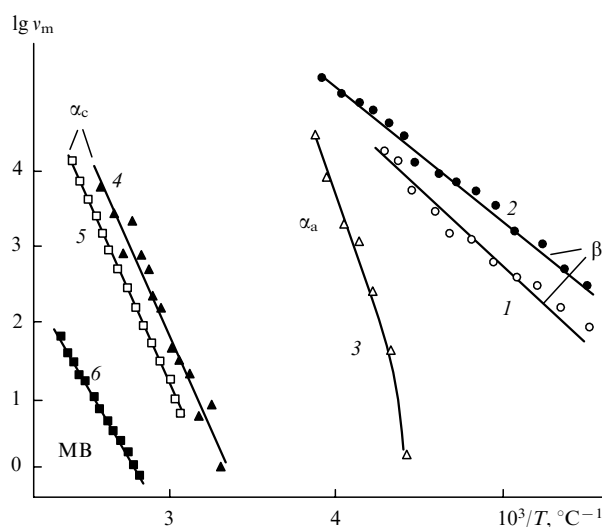


Рис. 39. Температурные зависимости частот релаксации в чистом ПВДФ (1, 3, 4) и в смеси ПВДФ/ПММА состава 60/40 (2, 5, 6).³⁶⁹

α_a , α_c , β , MB — вклады соответствующих областей релаксации.

$\alpha = 0.34$ и $\gamma = 1$. Как видно, параметры β -процесса для гомополимера и смеси практически совпадают. Это дало основание считать, что низкотемпературная релаксация в смесях ПВДФ/ПММА обусловлена проявлением вклада не α_a -процесса, а локальной моды движения (β -процесс). Температурные зависимости частот релаксации в смеси и в гомополимере приведены на рис. 39. Они подтверждают сделанный вывод, так как в обоих случаях и частоты релаксации и энергии активации (определяемые наклоном приведенных зависимостей) β - и α_c -процессов практически совпадают.

α_a -Процесс в гомополимере не может быть описан аррениусовской зависимостью, что отмечено и в работе³⁶⁸. Один из основных аргументов в пользу своей гипотезы авторы исследования³⁶⁸ видели в совпадении частот корреляции для гомополимера и смеси, чего нельзя наблюдать в случае ПВДФ/ПММА по данным статьи³⁶⁹. Можно, однако, считать, что особых противоречий в экспериментальных данных работ^{368, 369} нет. Действительно, в первой работе обсуждается участок кривой, соответствующий частотам релаксации в области $\nu > 10^4$ Гц, а во второй — в области $\nu < 10^4$ Гц (см. рис. 39). Видно, что при повышении частоты процессы α_a - и β -релаксации сближаются и можно ожидать их совпадения. Несмотря на строгий количественный анализ результатов по низкотемпературной релаксации в смесях ПВДФ/ПММА, выводы авторов работы³⁶⁹ все же оказываются спорными. Действительно, если низкотемпературная релаксация в смеси ПВДФ/ПММА вызвана, главным образом, вкладом локального β -процесса в ПВДФ, то в условиях совместности аморфных фаз обоих компонентов надо предполагать, что $\beta(\gamma)$ -процесс в ПВДФ связан с локальной подвижностью именно в аморфных областях. Однако такой вывод не всегда подтверждается экспериментально, так как есть данные (см., например,²⁷⁵), что этот процесс надо связывать с кристаллической фазой.

Более ценно доказательство авторов работы³⁶⁹, что характеристики межфазных областей на границе аморфная фаза – кристалл в гомополимере и в смеси ПВДФ/ПММА существенно различаются. Это подтверждают частотные зависимости ϵ'' при 90°C смеси ПВДФ/ПММА и гомополимера (рис. 40). Как видно, они существенно различаются: в ПВДФ наблюдается максимум, связываемый с α_c -релаксацией, на который накладывается интенсивный подъем ϵ'' , обусловленный протеканием мощного низкочастотного процесса релаксации по механизму межслоевой максвелл-вагнеровской (МВ) поляризации. Как видно из рис. 40, а, этот процесс удается выделить в случае смеси, так как экспери-

ментальные точки ϵ'' в низкочастотной области хорошо аппроксимируются при наложении МВ-процесса и учета сквозной (dc) проводимости. По сравнению с гомополимером, процесс МВ-поляризации в смеси оказывается сдвинутым к более высоким частотам. Это позволило описать данный процесс релаксации параметрами, входящими в уравнение (31): $\Delta\epsilon = 22.5$, $\lg\nu_m \approx 0.3$, $\alpha = 0.72$ и $\gamma = 1$.

Таким образом, отмеченное различие в параметрах МВ-поляризации в гомополимере и в смеси его с ПММА позволяет считать, что из-за повышенного сродства цепей обоих компонентов фрагменты ПММА внедряются не только собственно в аморфную фазу ПВДФ, но и в области отмеченных межфазных границ. Только такое предположение может объяснить (по крайней мере качественно) отмеченные различия, так как при этом должны меняться соотношения диэлектрических проницаемостей и подвижность носителей в областях межфазных границ, которые и контролируют процессы МВ-поляризации.

Представляет интерес рассмотреть особенность процесса смешения ПММА не только с ПВДФ, но и с его сополимерами. В первую очередь внимание было обращено на сополимер ВДФ с ТрФЭ, образующим сегнетоэлектрическую фазу сразу при кристаллизации из расплава.³⁷⁰ Использовался сополимер ВДФ/ТрФЭ состава 78.5/21.5, а смеси готовили осаждением из раствора в диметилацетамиде. В случае сополимера, так же как и для смеси ПВДФ/ПММА, увеличение доли аморфной компоненты приводит к снижению точки плавления образующихся кристаллов ПВДФ. С учетом этого по уравнению (29) оценили параметр Флори–Хаггинса, который оказался равным -0.329 , что меньше, чем в случае гомополимера. Это означает, что введение в цепь ВДФ мономера ТрФЭ способствует повышению взаимодействия между рассматриваемыми компонентами смеси. Возможно, этим объясняется ряд отмеченных ниже особенностей.

Данные рентгеновской дифракции показывают, что увеличение доли ПММА в смеси с сополимером практически не сказывается на параметрах ячейки сегнетоэлектрической фазы, а приводит лишь к уменьшению ее объемной доли. Кристаллизация сохраняется даже в смесях состава 65/35, причем и точка Кюри, и температура плавления при этом мало меняются. Степень кристалличности при росте доли ПММА до 40% уменьшается по линейному закону, а при более высоких значениях смесь получается в аморфном состоянии. Сопоставление данных ИК-спектроскопии по концентрации групп сополимера в конформациях «плоского зигзага» и *TGTG*⁻ показало, что введение в сополимер ПММА способствует повышению концентрации первых.

Рассмотренный сополимер имеет два полярных сомономера. Представляет интерес перейти к сополимеру ВДФ, у которого второй сомономер будет неполярным. Достаточно высокая доля такого сомономера может сказаться на механизмах взаимодействия компонентов смеси, так как специфические взаимодействия между цепями ПММА и неполярным сомономером могут нарушаться. Наиболее подходящим для этого соединением является сополимер ВДФ с тетрафторэтиленом, который, как и предыдущий сополимер, может образовывать сегнетоэлектрическую фазу в изотропном состоянии.³⁷¹

Использование сополимера ВДФ/ТФЭ состава 80/20, близкого по свойствам к сополимеру ВДФ/ТрФЭ, позволило проверить роль полярности второго мономера. Монотонный характер изменения показателя преломления и единственная температура стеклования при варьировании соотношения компонентов свидетельствуют, что отмеченные смеси являются совместимыми. Анализ рентгеновских данных показывает, что кристаллизация прекращается, когда доля сополимера оказывается ниже 70%. Как видно, это примерно соответствует критическому значению для сополимера ВДФ/ТрФЭ в смеси с ПММА (~65%). Такое сходство, скорее всего, связано с тем, что в обоих сополиме-

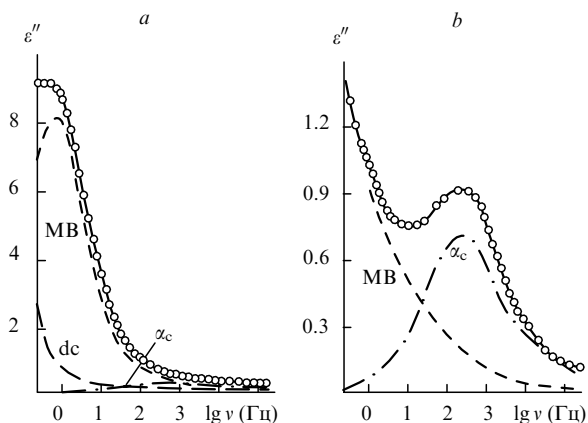


Рис. 40. Частотные зависимости фактора потерь при 90°C в смеси ПВДФ/ПММА состава 60/40 (а) и в чистом ПВДФ (б).³⁶⁹ Составляющие: dc — dc-проводимость; МВ — максвелл-вагнеровская релаксация; α_c — α_c -релаксация.

рах кристаллизация идет с образованием полярной сегнетоэлектрической β -фазы. При более высоком содержании ПММА в смеси с сополимером ВДФ/ТФЭ последний уже не кристаллизуется. Характер аморфного гало указывает на совместимость компонентов в неупорядоченном состоянии: по мере роста доли ПММА угловое положение гало монотонно смещается к более низким углам вследствие увеличения средних расстояний между молекулами.

Различие химического состава второго сомономера проявляется, однако, в другом. На кривых ДСК в области температур выше точки плавления отмечается еще одна эндотерма, которая связана с процессом фазового расслоения, регистрируемого и по появлению точки помутнения. Оба метода дают примерно сходные значения характерных температур, но самое интересное, что эта точка весьма существенно менялась. Изменение можно описать кривой с минимумом при увеличении доли сополимера в смеси. Показано, что области минимума точки расслоения соответствует максимум изменения энтальпии при расслоении. При этом параметр Флори–Хаггинса оказывается композиционно зависимым, но остается во всей области концентраций отрицательным. Повышение данного параметра при снижении концентрации сополимера свидетельствует о том, что смеси, обогащенные ПММА, характеризуются более слабым взаимодействием компонентов. Это же отмечалось и для смеси ПВДФ/ПММА в работе³³² по данным малоуглового рентгеновского рассеяния. Специфическая роль неполярного сомономера ТФЭ в цепях ПВДФ, наверное, сводится к тому, что наиболее низкие значения B оказываются выше, чем в смеси чистого ПВДФ и ПММА.

С практической точки зрения важно иметь совместимые смеси ПВДФ с высокой температурой стеклообразования. Для этого представляет интерес рассмотреть в качестве компонента смеси некристаллизующийся сильно полярный поливинилпирролидон (ПВП), температура стеклования которого составляет $\sim 200^\circ\text{C}$. Отмеченные компоненты хорошо совместимы в расплаве.^{372–374} Обнаружено, что введение ПВП сильно понижает температуру плавления кристаллов ПВДФ, образование которых полностью ингибируется при содержании ПВП ~ 40 мас.%. Эта температура зависит от молекулярной массы ПВП и снижается по мере роста последнего. Анализ деталей динамической релаксации в отмеченных системах показывает, что уменьшение доли ПВП в некристаллизующихся однородных смесях с ПВДФ приводит к существенному снижению и точки стеклования: при доле ПВП 0.4 она понижается до $\sim 120^\circ\text{C}$.³⁷⁴

Если смеси ПВДФ/ПВП кристаллизуются, то отмечается присутствие трех фаз: кристаллы ПВДФ, гомогенно-смешанные домены квазипостоянного состава и чисто аморфная фаза ПВДФ. Вследствие очень низкого значения параметра Флори–Хаггинса между компонентами смеси второй фазы предполагаются очень сильные взаимодействия.

Возможность регулирования энергии специфических взаимодействий компонентов можно обеспечить введением в полимерную цепь ионов. В этой связи представляет интерес рассмотреть вопросы структурообразования в смеси ПВДФ с сополимером тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира с сульфокислотной группой на конце (нафион (НАФ)).³⁷⁵ При изучении морфологии при кристаллизации ПВДФ в такой смеси, получаемой осаждением из диметилацетамида и диметилформамида, показано, что средний размер сферолита всегда выше в случае примерного равенства соотношения компонентов. Обнаружено, что для смесей ПВДФ/НАФ состава 40/60 или 60/40 наблюдаются смешанные сферолиты α - и γ -модификаций, как и в чистом ПВДФ в определенных условиях кристаллизации. Размер и форма образующихся сферолитов зависят не только от состава смеси, но и от температуры осаждения пленки. При температуре 150°C преимущественно растут α -сферолиты, в то время как при 70 и 90°C — сферолиты (малого размера) γ -фазы. Последнее

обстоятельство является новым по сравнению с чистым ПВДФ и, по-видимому, обусловлено присутствием иономера.

Повышение температуры в пленке смеси со сферолитной морфологией до 185°C сопровождается исчезновением сферолитов при переходе системы в расплав. Однако дальнейшее повышение температуры приводит к коллапс-образному росту интенсивности рассеяния (при параллельных поляризаторах) и смещением области рассеяния к малым углам. Это связывается с термоиндуцированным фазовым разделением по типу спинодального. Привлечение данных по диэлектрической релаксации в области α -перехода позволило установить, что температура максимума линейно повышается с ростом доли НАФ. Исходя из этого делается заключение, что данная пара компонентов вследствие специфических взаимодействий между группами ПВДФ и ионами НАФ частично совместима. Подробное изучение кинетики фазового разделения (выше температуры плавления ПВДФ) показывает, что характерная точка может существенно зависеть от скорости нагрева. При постоянной скорости (0.2 град·мин⁻¹) точка помутнения меняется в зависимости от состава смеси по кривой с минимумом для смеси с 60 мас.% НАФ. Обработка экспериментальных данных с позиций теории скейлинга показывает, что при малой толщине пленок смеси (10 мкм) рост доменов с флуктуациями концентрации в области фазового разделения носит, скорее, двумерный характер.

Отдельно можно коснуться результатов нескольких работ, в которых рассматриваются вопросы совместимости в смесях ПВДФ с другим кристаллизующимся полимером. Наиболее подробно в этом отношении изучены смеси ПВДФ с поливинилфторидом (ПВФ).^{376,377} Данные рентгеновского анализа показывают, что для них характерно явление изоморфизма (кристаллизация обоих компонентов в одинаковой решетке) практически при любом соотношении компонентов.³⁷⁶ Причина этого заключается, видимо, в идентичности химических связей в повторяющемся звене мономеров и, как следствие, в близости решеток каждого из полимеров. Так, наиболее сильный межмолекулярный рефлекс β -фазы характеризуется межплоскостным расстоянием $d = 4.31$ Å в ПВФ и 4.39 Å в ПВДФ. Существенно, что даже небольшие добавки ПВФ к ПВДФ стабилизируют конформацию «плоского зигзага» в последнем.³⁷⁶

Это же обстоятельство отмечено и для смеси ПВДФ с другим кристаллизующимся полимером — полиэтиленгликолем.³⁷⁸ Проявление эффектов сокристаллизации наблюдали также и для смеси ПВДФ с сополимером хлорифторэтилен/ВДФ состава 77/23. В условиях получения пленок смеси из общего растворителя проявляется единственная эндотерма плавления кристаллов ПВДФ, причем точка плавления несущественно смещается к более низким температурам по мере снижения доли ПВДФ. Одновременно это приводит к значительному снижению степени кристалличности и размера сферолитов. Проявление эффектов сокристаллизации в отмеченных смесях авторы склонны видеть и в существенном различии степени кристалличности α в смеси с 10% ПВДФ по сравнению с чистым гомополимером с учетом его доли в смеси: если для ПВДФ $\alpha = 53\%$, то для смеси с 10% гомополимера (в случае некристаллизующего сополимера) α должно составлять 5.3%, однако реально наблюдаемое значение 9.9%.

Практические задачи поиска новых материалов с высокими пьезоэлектрическими характеристиками наводят на мысль о создании композиционных систем с классическими неорганическими сегнетоэлектриками-наполнителями (типа BaTiO_3), которые вводят в органическую полимерную матрицу. В этой связи специфические взаимодействия между ПВДФ и ПММА, в частности, могут отразиться и на конечных пьезоэлектрических свойствах. Действительно, трехслойный диэлектрик в виде ПВДФ с ПММА (наполнен-

ным BaTiO_3) имеет высокое значение пьезоконстанты d_{33} , которая, однако, недостаточно стабильна. Повышение d_{33} можно достичь на другой системе, где буферным слоем служит полиэфируретановый эластомер,³⁸⁰ сильно полярные группы которого за счет взаимодействия с соответствующими фрагментами цепей ПВДФ и могут стабилизировать структуру и соответственно пьезоэлектрические свойства.

Наполнение ПВДФ просто частицами BaTiO_3 также представляет интерес для практики, так как последний обладает более высокой температурой точки Кюри, что позволяет в принципе получать комбинированный материал не только с более высокими пьезоэлектрическими характеристиками, но и с более широким температурным диапазоном его использования. С этой целью прогнозировали возможные структурные изменения как в ПВДФ, так и в частицах вводимого наполнителя.^{381, 382} Метод рентгеновской дифракции, используемый для этой цели, реализовали для очень широкого интервала углов рассеяния, чтобы выделить непрекрывающиеся рефлексы от отдельных компонентов смеси. Чистый ПВДФ кристаллизовался в α -модификации, а введение уже 10% BaTiO_3 сильно снижало интенсивность соответствующих рефлексов, что можно объяснить уменьшением степени кристалличности. Наблюдение за характерными рефлексами для BaTiO_3 по мере увеличения его содержания в смеси показывает некоторое их смещение в область более низких углов. Это трактуется как указание на возникновение в таких композициях внутренних напряжений.

Наконец, стоит остановиться еще на одной работе по исследованию смесей ПВДФ с неорганическими наполнителями. Речь идет о композитах ПВДФ с частицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (см.³⁸³). Авторы поставили цель — проверить протекание реакции термораспада $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в среде химически инертной матрицы. Однако эту работу можно рассматривать как вклад в развитие нового метода для получения материалов с интересным сочетанием электрических и магнитных свойств.

Образование мелких частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ за счет реакций распада исходных соединений сопровождается прежде всего образованием нерастворимого полимера. Эти процессы, скорее всего, и ответственны за то, что при кристаллизации ПВДФ крупные сферолиты, возникающие в гомополимере, в смеси уже не наблюдаются, а механические характеристики последних в области плато высокоэластичности существенно меняются. Данные оптической микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния свидетельствуют о том, что степень кристалличности в смесях существенно снижается. Анализ морфологии образующихся смесей явно указывает на процессы фазового разделения компонент. Типично кластерная структура анализировалась методом рентгеновских микропроб, и было найдено, что внутри частиц концентрация железа более высокая, чем в окружающей полимерной матрице. Анализ рентгеновской и электронной дифракции указывает на возможность протекания реакций между магнитными частицами и ПВДФ с образованием соединений FeF_2 . Считается, что последние образуются в процессе формирования пространственной сетки в полимерной матрице. Большая же часть дисперсной фазы имеет структуру $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Предложенный метод является перспективным для получения органических материалов с малыми магнитными частицами (размер последних 50–100 Å).

Х. Заключение

В настоящем обзоре проанализированы возможности полиморфных превращений в ПВДФ и его сополимерах под действием различных внешних факторов. Показано, что ту или иную кристаллографическую модификацию можно реализовать не только за счет воздействия различных физических факторов, но и за счет введения в цепь ПВДФ, например, дефектов по типу «голова к голове» или определенных сомономеров. Существенно, что специфическое дей-

ствие растворителя также может использоваться как эффективный фактор при формировании определенной структуры пленок ПВДФ из соответствующих растворов. Подчеркнуто, что концентрация и тип ионогенных примесей в растворе при этом могут сказываться на типе образующейся полиморфной модификации.

Для практических применений, когда требуется получить полярные модификации ПВДФ, например для пиро- и пьезоэлектрических преобразователей энергии, используют действие таких факторов как высокое давление и деформация растяжения. Рассмотрение полиморфизма в ПВДФ, индуцированного полями высокой напряженности, может быть использовано, с одной стороны, для получения фундаментальных закономерностей поведения полимерных диэлектриков в электрических полях, а с другой — для рекомендаций при практическом получении активных элементов, используемых в отмеченных преобразователях энергии. На примере ряда последних работ показано, что еще одним (нетрадиционным) методом модификации структуры ПВДФ и кристаллизующихся полимеров вообще является радиационное облучение.

Характеристики динамики полимерных цепей в ПВДФ и его сополимерах могут служить основой для предсказания протекания релаксационных процессов в рассмотренных системах, что важно при создании материалов со стабильными и заданными свойствами.

Показано, что направленное модифицирование структуры рассмотренных полимерных систем можно осуществлять и с помощью смесевых композиций с полимерными и неполимерными компонентами. В ряде случаев таким способом удастся улучшить некоторые оптические характеристики образующихся материалов, что делает их конкурентоспособными с другими материалами, используемыми в элементах с нелинейными оптическими свойствами.

Литература

1. H.Kawai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 975 (1969)
2. G.M.Sessler. *J. Acoust. Soc. Am.*, **70**, 1596 (1981)
3. В.В.Кочервинский. *Ученые химии*, **63**, 383 (1994)
4. C.W.Wilson. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **1**, 1305 (1963)
5. R.C.Ferguson, E.G.Brame. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1397 (1979)
6. В.А.Ловчиков, А.М.Шляков, И.М.Долгопольский. *Исследование строения макромолекул методом ЯМР высокого разрешения*. ЦНИИИТЭИ нефтеперерабатывающей и нефтехимической пром-ти, Москва, 1983
7. R.C.Ferguson, D.W.Ovenall. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **25**, 340 (1984)
8. A.E.Tonelli, F.C.Schilling, R.E.Cais. *Macromolecules*, **15**, 849 (1982)
9. F.A.Bovey, F.C.Schilling, T.K.Kwey, H.L.Frish. *Macromolecules*, **10**, 559 (1977)
10. A.E.Tonelli, F.C.Schilling, R.E.Cais. *Macromolecules*, **14**, 560 (1981)
11. F.C.Schilling. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **22**, 407 (1981)
12. M.Bruch, F.A.Bovey, R.E.Cais. *Macromolecules*, **17**, 2547, (1984)
13. R.E.Cais, J.M.Kometani. *Macromolecules*, **18**, 1334 (1985)
14. В.П.Сасс, А.С.Шашков, А.И.Конкин, Р.И.Рабинович, И.М.Долгопольский, В.С.Соколов. *Высокомолекуляр. соединения*, **17A**, 1086 (1975)
15. T.Yagi, M.Tatemoto. *Polym. J.*, **11**, 429 (1979)
16. Е.М.Мурашева, А.С.Шашков, А.А.Донцов. *Высокомолекуляр. соединения*, **23A**, 632 (1981)
17. R.E.Cais, J.M.Kometani. *Anal. Chim. Acta.*, **189**, 101 (1986)
18. J.Ando, H.Kobayashi, R.Chuio. In *Proceedings of the US-Japanese Polymer Symposium*. Springer, New York, 1984. P.173
19. B.Servet, D.Broussoux, F.Micheron, R.Bisaro, S.Res, P.Merenda. *Rev. Techn. Thomson-CSF*, **12**, 761 (1980)
20. Е.Л.Гальперин, Ю.В.Строгалин, М.П.Мленик. *Высокомолекуляр. соединения*, **7**, 933 (1965)
21. G.Cortili, G.Zerbi. *Spectrochim. Acta*, **23A**, 285 (1967)

22. G.Cortili, G.Zerbi. *Spectrochim. Acta*, **23A**, 2216 (1967)
23. F.J.Boerio, J.G.Koenig. *J. Polymer Sci., Part A, Polym. Chem.*, **9**, 1517 (1971)
24. G.Cessae, J.G.Curro. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 695 (1974)
25. M.Kobayashi, K.Tashiro, H.Tadokoro. *Macromolecules*, **8**, 158 (1975)
26. M.Bachmann, W.J.Gordon, J.I.Koenig, J.B.Lando. *J. Appl. Phys.*, **50**, 6106 (1979)
27. M.Kobayashi, K.Tashiro, H.Tadokoro. *Macromolecules*, **14**, 1757 (1981)
28. M.Latour, A.Montaner, M.Galtier, G.Geneves. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1121 (1981)
29. L.Lanchlan, J.F.Rabolt. *Macromolecules*, **19**, 1049 (1986)
30. Л.Н.Пирожная, О.Б.Зубкова, Л.А.Грибов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **48**, 65 (1988)
31. G.Borinetti, G.Zannoni, G.Zerbi. *J. Mol. Struct.*, **224**, 425 (1990)
32. В.В.Кочервинский, В.А.Глухов, В.Г.Соколов, В.Ф.Ромадин, Е.М.Мурашева, Ю.К.Овчинников, Н.А.Трофимов, Б.В.Локшин. *Высокомолекуляр. соединения*, **30A**, 1969 (1988)
33. В.В.Кочервинский. *Высокомолекуляр. соединения*, **33A**, 2106, (1991)
34. Н.Н.Макаревич. *Журн. прикл. спектроскопии*, **7**, 341 (1965)
35. Н.Н.Макаревич, Н.И.Сушко. *Журн. прикл. спектроскопии*, **11**, 917 (1969)
36. J.B.Lando, W.W.Doll. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B2**, 205, 1968
37. S.Weinhold, M.A.Bachmann, M.H.Litt, J.B.Lando. *Macromolecules*, **15**, 1631 (1982)
38. M.Latour, N.Abo Dorro, J.L.Galigne. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 345 (1984)
39. K.Okuda, T.Yoshida, M.Sugito, M.Asahina. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **5**, 465 (1967)
40. Е.Л.Гальперин, Б.П.Космынин, Р.А.Бычков. *Высокомолекуляр. соединения*, **12B**, 555 (1970)
41. Е.Л.Гальперин. *Дис. д-ра хим. наук, НИФХИ, Москва*, 1980
42. Е.Л.Гальперин, В.Ф.Миндрул, Н.И.Никанорова, Н.И.Титанская. *Высокомолекуляр. соединения*, **14B**, 37 (1972)
43. R.L.Miller, J.J.Raisoni. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 2325 (1976)
44. D.T.Grubb, K.W.Choi. *J. Appl. Phys.*, **52**, 5908 (1981)
45. D.T.Grubb, P.Cebe, K.W.Choi. *Ferroelectrics*, **57**, 12 (1984)
46. A.Chapiro, Z.Mankowski, N.Schmitt. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1791 (1982)
47. В.В.Кочервинский, В.А.Глухов, В.Г.Соколов, Л.Я.Мадорская, Б.В.Локшин. *Высокомолекуляр. соединения*, **31A**, 2590 (1989)
48. В.В.Кочервинский, В.А.Глухов, В.Г.Соколов, Б.И.Островский. *Высокомолекуляр. соединения*, **31A**, 154 (1989)
49. A.J.Lovinger. *Polymer*, **22**, 412 (1981)
50. A.S.Lovinger. *Macromolecules*, **14**, 322 (1981)
51. C.M.Balik, R.Farmer, E.Baer. *J. Mater. Sci.*, **14**, 1511 (1979)
52. Е.Л.Гальперин, С.С.Дубов, Е.В.Волкова, М.П.Мленик, Л.А.Булыгина. *Высокомолекуляр. соединения*, **8**, 2033 (1966)
53. Е.Л.Гальперин, Б.П.Космынин, В.Ф.Миндрул, В.К.Смирнов. *Высокомолекуляр. соединения*, **12B**, 594 (1970)
54. W.W.Doll, J.B.Lando. *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1767 (1970)
55. J.Hoshi. *Mod. Plast.*, **48**, 110 (1971)
56. R.Liepins, J.R.Surles, N.Morosoff, V.J.Stannett. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3039 (1978)
57. Л.Н.Пирожная, В.Я.Максимов, Л.И.Тарутина, Л.Я.Мадорская. *Журн. прикл. химии*, **55**, 2758 (1982)
58. Л.Я.Мадорская, Н.И.Логинова, Н.Е.Шадрина, М.С.Клешева, Ю.А.Паншин. *Высокомолекуляр. соединения*, **22B**, 904 (1980)
59. Л.Я.Мадорская, Н.Н.Логинова, А.М.Лобанов, Ю.А.Паншин. *Высокомолекуляр. соединения*, **25A**, 2144 (1983)
60. Е.Г.Эренбург, Л.В.Павлова, А.И.Коншин, А.М.Грейс, И.П.Долгопольский, И.Т.Поддубный. *Высокомолекуляр. соединения*, **25A**, 365 (1983)
61. Л.Я.Мадорская, М.В.Самойлов, Г.А.Отрадина, М.П.Агапитов, В.П.Будтов, Т.Г.Максенко, Е.Ю.Харчева, Н.Н.Логинова. *Высокомолекуляр. соединения*, **26A**, 2577 (1984)
62. В.В.Кочервинский, Т.Е.Данилюк, Л.Я.Мадорская. *Высокомолекуляр. соединения*, **28A**, 619 (1986)
63. Л.Я.Мадорская, Н.Н.Логинова, Л.П.Касторский, О.В.Кузьмичев, В.Л.Максимов, А.М.Лобанов. *Высокомолекуляр. соединения*, **28A**, 1284 (1986)
64. R.E.Cais, N.J.A.Sloane. *Polymer*, **24**, 179 (1983)
65. Г.А.Отрадная, Л.Я.Мадорская, В.М.Беляев, К.А.Вылегжанина, О.К.Беломутская, Т.В.Корнилова. *Высокомолекуляр. соединения*, **32A**, 872 (1990)
66. S.Weinhold, M.A.Backmann, M.H.Litt, J.B.Lando. *Macromolecules*, **15**, 1631 (1982)
67. W.W.Doll, J.B.Lando. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B4**, 309 (1970)
68. S.Weinhold, M.H.Litt, J.B.Lando. *J. Appl. Phys.*, **51**, 5145 (1980)
69. S.Weinhold, M.H.Litt, J.B.Lando. *Macromolecules*, **13**, 1178 (1980)
70. M.A.Bachmann, J.B.Lando. *Macromolecules*, **14**, 40 (1981)
71. G.Welch, R.L.Miller. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1683 (1976)
72. C.Mancarella, E.Martuselli. *Polymer*, **18**, 1240 (1977)
73. Y.S.Yadav, P.C.Jain. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **25**, 335 (1984)
74. L.T.Chen, C.W.Frank. *Ferroelectrics*, **57**, 51 (1984)
75. P.J.Flory. *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848 (1955)
76. J.C.Sanchez, R.K.Eby. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A, Phys. Chem.*, **77**, 353, (1973)
77. B.L.Farmer, A.J.Hopfinger, J.B.Lando. *J. Appl. Phys.*, **43**, 4293 (1972)
78. K.Nakagawa, Y.Ishida. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 2153 (1973)
79. S.Osaki, Y.Ishida. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1071 (1975)
80. W.M.Prest, D.J.Luca. *J. Appl. Phys.*, **46**, 4136 (1975)
81. W.M.Prest, D.J.Luca. *J. Appl. Phys.*, **49**, 5042 (1978)
82. A.J.Lovinger, H.D.Keith. *Macromolecules*, **12**, 919 (1979)
83. A.J.Lovinger. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 793 (1980)
84. A.J.Lovinger. *Polymer*, **21**, 1317 (1980)
85. A.J.Lovinger, M.Freed. *Macromolecules*, **13**, 989 (1980)
86. B.S.Morra, R.S.Stein. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2261 (1982)
87. L.T.Chen, C.W.Frank. *Macromolecules*, **18**, 2163 (1985)
88. N.C.Banik, F.P.Boyle, T.J.Sluckin, P.L.Taylor, S.K.Tripathy, A.J.Hopfinger. *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 456 (1979)
89. N.C.Banik, P.L.Taylor, S.K.Tripathy, A.J.Hopfinger. *Macromolecules*, **12**, 1015 (1979)
90. N.C.Banik, F.P.Boyle, T.J.Sluckin, P.L.Taylor, S.K.Tripathy, A.J.Hopfinger. *J. Chem. Phys.*, **72**, 3191 (1980)
91. Y.Takahashi, M.Kohyama, H.Tadokoro. *Macromolecules*, **9**, 870 (1976)
92. Y.Takahashi, H.Tadokoro. *Macromolecules*, **13**, 1316 (1980)
93. Y.Takahashi, H.Tadokoro. *Macromolecules*, **13**, 1317 (1980)
94. Y.Takahashi, Y.Matsubara, H.Tadokoro. *Macromolecules*, **13**, 334 (1982)
95. Я.Такахаси. *Кобунцу*, **33**, 696 (1984)
96. Y.Takahashi. *Polym. J.*, **15**, 733 (1983)
97. Y.Takahashi, H.Tadokoro. *Ferroelectrics*, **57**, 187 (1984)
98. A.J.Lovinger. *J. Appl. Phys.*, **52**, 5934 (1981)
99. C.C.Hsu, P.H.Geil. *J. Appl. Phys.*, **56**, 2404 (1984)
100. C.C.Hsu, P.H.Geil. *Polym. Commun.*, **27**, 105 (1986)
101. D.-C. Yang, Y.Chen. *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 599 (1987)
102. D.-C. Yang, Y.Chen, D.-D.Song. *Chem. J. China. Univ.*, **14**, 1325 (1993)
103. Y.Oka, N.Koizumi. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **63**, 192 (1985)
104. K.Loufakis, B.Wunderlich. *Polymer*, **26**, 1875 (1985)
105. R.Loufakis, B.Wunderlich. *Macromolecules*, **20**, 2471 (1987)
106. Y.Takahashi. *Polym. J.*, **15**, 733 (1983)
107. Т.Яги. *Киндзоку Хэмен Гидзюцу*, **37**, 640 (1986)
108. A.J.Lovinger, G.T.Davis, T.Furukawa, M.G.Broadhurst. *Macromolecules*, **15**, 323 (1982)
109. K.Tashiro, K. Takano, M.Kobayashi, Y.Chatani, H.Tadokoro. *Polymer*, **25**, 195 (1984)
110. H.Yasegawa, M.Kobayashi, H.Tadokoro. *Polym. J.*, **3**, 591 (1972)
111. R.Hasegawa, Y.Takanashi, Y.Chatani, H.Tadokoro. *Polym. J.*, **3**, 600 (1972)
112. Y.Oka, Y.Murata, N.Koizumi. *Polym. J.*, **18**, 417 (1986)
113. K.Tashiro, H.Kaito, M.Kobayashi. *Polymer*, **33**, 2915 (1992)
114. В.В.Кочервинский, В.А.Глухов, В.Ф.Ромадин, В.Г.Соколов, Б.В.Локшин. *Высокомолек. соединения*, **30A**, 1916 (1988)

115. В.В.Кочервинский, Н.Н.Кузьмин, А.Н.Задорин. *Высокомолек. соединения*, (1996) (в печати)
116. V.V.Kochervinskii, N.N.Kuzmin. In *Proceedings of the Fifth Russian-Japanese Symposium on Ferroelectricity*. Moscow State Univ., Moscow, 1994. P.132
117. В.В.Кочервинский, Н.Н.Кузьмин. *Неорг. матер.*, **31**, 859 (1995)
118. V.V.Kochervinskii, N.N.Kuz'min. In *Proceedings of the International Symposium "Ferro-Piezoelectric Materials and their Applications"*. Karpov Physicochemical Research Institute, Moscow, 1994.
119. S.Roussel, K.L.Mgelroy, L.N.Judovits. *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1300 (1992)
120. R.Gregorio. M.Cestari. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 859 (1994)
121. J.B.Lando, H.G.Olf, A.Peterlin. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **4**, 941 (1966)
122. Б.П.Космынин, Е.Л.Гальперин, Д.Я.Цванкин. *Высокомолекуляр. соединения*, **12A**, 1254 (1970)
123. Б.П.Космынин, Е.Л.Гальперин, Д.Я.Цванкин. *Высокомолекуляр. соединения*, **14A**, 1365 (1972)
124. K.Matsushige, T.Takemura. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1665 (1980)
125. U.Kofer, R.Hirte, Ch.Ruscher. *Acta Polym.*, **34**, 352 (1983)
126. U.Kofer, R.Hirte. *Acta Polym.*, **33**, 434 (1982)
127. K.Matsushige, T.Takemura. In *Proceedings of the 55th Meeting of American Chemical Society, Atlanta*, 1983, No 4. P.1
128. E.L.Nix, L.Holt, J.C.McGrath. *Ferroelectrics*, **32**, (1-4), 103 (1981)
129. В.В.Кочервинский, В.Ф.Ромадин, В.А.Глухов, В.Г.Соколов, М.А.Саидахметов. *Высокомолекуляр. соединения*, **31A**, 1381 (1989)
130. В.В.Кочервинский, В.А.Глухов, В.Г.Соколов, В.Ф.Ромадин, Б.И.Островский, С.Ю.Кузнецова. *Высокомолекуляр. соединения*, **31A**, 2311 (1989)
131. J.Clements, G.R.Davies, I.M.Ward. *Polymer*, **26**, 208 (1985)
132. D.K.Das-Gupta, D.B.Shier. *J. Appl. Phys.*, **49**, 5685 (1978)
133. B.Servet, D.Broussoux, F.Micheron. *Rev. Tech. Thomson-CSF*, **12**, 796 (1980)
134. B.Servet, D.Broussoux, F.Micheron. *J. Appl. Phys.*, **52**, 5926 (1981)
135. B.Servet, D.Broussoux, F.Micheron, R.Bisaro, S.Ries, P.Merenda. *Rev. Techn. Thomson-CSF*, **12**, 761 (1980)
136. C.H.Wang, D.B.Cavanaugh, Y.Hashidaki. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 941 (1981)
137. J.Humphreys, I.M.Ward, E.L.Nix, J.C.McGrath. *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4069 (1985)
138. T.Mizuno, K.Nakamura, N.Murayama, K.Okuda. *Polymer*, **26**, 853 (1985)
139. T.C.Hsu, P.H.Geil. *J. Mater. Sci.*, **24**, 1219 (1989)
140. T.Konaka, S.Nakagawa, S.Yamakawa. *Polymer*, **26**, 462 (1985)
141. Y.Takeuchi, K.Nakagawa, S.Yamikawa. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1193 (1985)
142. Y.Takeuchi, K.Nakagawa, F.Yamamoto. *Polymer*, **26**, 1929 (1985)
143. K.Nakagawa, M.Amano. *Polym. Commun.*, **27**, 310 (1986)
144. K.Spector, R.S.Stein. *Macromolecules*, **24**, 2083 (1991)
145. A.G.Kolbek, D.R.Uhlmann. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 27 (1977)
146. W.T.Mead, A.E.Zachariades, T.Shimada, R.S.Porter. *Macromolecules*, **12**, 473 (1979)
147. T.Shimada, A.E.Zachariades, W.T.Mead, R.S.Porter. *J. Cryst. Growth*, **48**, 334 (1980)
148. E.M.Berg, D.C.Sun, J.H.Magill. *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 715 (1989)
149. A.J.Lovinger, T.T.Wang. *Polymer*, **20**, 725 (1979)
150. D.T.Grubb, F.R.Kearney. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **28**, 2071 (1990)
151. J.C.Mcgrath, L.Holt, D.M.Jones. *Ferroelectrics*, **50**, 339 (1983)
152. G.W.Andrews, A.R.Piercy. *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 969 (1986)
153. P.Leaver, M.I.Cunmingham. *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 705 (1987)
154. E.L.V.Levis, I.M.Ward. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**, 1375 (1989)
155. В.В.Кочервинский. *Неорганич. матер.*, **31**, 851 (1995)
156. V.V.Kochervinskii. In *Proceedings of the International Symposium "Ferro-Piezoelectric Materials and their Applications"*. Karpov Physicochemical Research Institute, Moscow, 1994. 0-7-6
157. В.В.Кочервинский, В.А.Глухов, В.Г.Соколов, Б.В.Локшин. *Высокомолекуляр. соединения*, **31A**, 282 (1989)
158. R.M.Cohil, J.Petermann. *Polymer*, **22**, 1612 (1981)
159. Y.Takahashi, A.Odajima. *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **23**, 161 (1980)
160. В.В.Кочервинский, В.Г.Соколов. *Высокомолекуляр. соединения*, **33A**, 1625 (1991)
161. J.Frile. *Makromol. Chem., Makromol Symp.*, **72**, 131 (1993)
162. Y.Takahashi, T.Zakoh, N.Hanatani. *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 781 (1991)
163. В.В.Кочервинский, В.А.Глухов, С.Ю.Кузнецова. *Высокомолекуляр. соединения*, **29A**, 1530 (1987)
164. W.W.Doll, J.B.Lando. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B2**, 219 (1968)
165. W.W.Doll, J.B.Lando. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B4**, 889 (1970)
166. W.W.Doll, J.B.Lando. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B4**, 897 (1970)
167. R.Hasegawa, Y.Tanabe, M.Kobayashi, H.Tadokoro. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **8**, 1079 (1970)
168. J.Scheinbien, C.Nakafucu, B.A.Newman, K.D.Pae. *J. Appl. Phys.*, **50**, 4399 (1979)
169. B.A.Newman, C.H.Yoon, K.D.Pae. *J. Mater. Sci.*, **14**, 2391 (1979)
170. K.D.Pae, C.Vijayan, R.Renfree, K.T.Chung, J.I.Schenbeim, B.A.Newman. *Ferroelectrics*, **57**, 245 (1984)
171. K.Matsushige, K.Nagata, T.Takemura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 467 (1978)
172. K.Matsushige, T.Takemura. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 921 (1978)
173. K.Matsushige, T.Takemura. *J. Cryst. Growth*, **48**, 343 (1980)
174. K.Matsushige, T.Takemura. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1665 (1980)
175. K.Matsushige, K.Nagata, I.Imada, T.Takemura. *Polymer*, **21**, 1391 (1980)
176. А.И.Озерин, М.Б.Константинопольская, Ю.А.Зубов. *Высокомолекуляр. соединения*, **16A**, 2511 (1974)
177. K.Sakuoku, T.Itoh, S.Kunimura. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt 2*, **24**, 175 (1985)
178. G.A.Samara. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**, 39 (1989)
179. T.Horishi, K.Matsushige, T.Takemura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25L**, 465 (1986)
180. Э. Акагире, К. Таку, Т. Хариути. *Кюсю Дайгаку Казаку Сюхо*, **59**, 655 (1986)
181. H.Ohigashi, T.Watanabe, G.R.Li, T.Hattori, S.Takanashi. *Jpn. J. Appl. Phys. I*, **30**, 111 (1991)
182. M.Hikosaka, K.Sakurai, H.Ohigashi, T.Koizumi. *Jpn. J. Appl. Phys. I*, **32**, 2029 (1993)
183. M.Hikosaka, K.Sakurai, H.Ohigashi, A.Keller. *Jpn. J. Appl. Phys. I*, **33**, 214 (1994)
184. R.G.Kepler, R.A.Anderson. *J. Appl. Phys.*, **49**, 1232 (1978)
185. D.K.Das-Gupta, K.Doughty. *J. Phys. J. Appl. Phys.*, **11**, 2415 (1978)
186. D.K.Das-Gupta, K.Doughty. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **1A-14**, 448 (1978)
187. D.Naegele, D.Y.Yoon, M.G.Broadhurst. *Macromolecules*, **11**, 1297 (1978)
188. G.T.Davis, J.E.Mckinney, M.G.Broadhurst, S.S.Roth. *J. Appl. Phys.*, **49**, 4998 (1978)
189. G.T.Davis, H.Scugh. *Polymer*, **20**, 772 (1979)
190. D.K.Das-Gupta, K.Doughty, D.B.Shier. *J. Electrostat.*, **7**, 267 (1979)
191. J.P.Luongo. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 119 (1972)
192. R.D.Southgate. *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 250 (1976)
193. D.Naegele, D.Y.Yoon. *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 132 (1978)
194. D.Broussoux, B.Servet, F.Micheron. *Rev. Tech. Thompson-CSF*, **13**, 2 (1981)
195. B.Servet, S.Ries, D.Broussoux, F.Micheron. *J. Appl. Phys.*, **55**, 2763 (1984)
196. N.C.Banik, P.L.Taylor, A.I.Hopfinger. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 49 (1980)
197. F.J.Lu, D.A.Waldman, T.Hsu. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 827 (1984)
198. A.J.Lovinger. *Macromolecules*, **14**, 225 (1981)
199. H.Dvey-Aharon, P.L.Taylor, A.I.Hopfinger. *J. Appl. Phys.*, **51**, 5184, 1980
200. J.D.Clark, P.L.Taylor, A.I.Hopfinger. *J. Appl. Phys.*, **52**, 5903 (1981)
201. D.U.Reneker, J.Mazur. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **29**, 324 (1984)
202. D.U.Reneker, J.Mazur. *Polymer*, **24**, 1387 (1983)
203. B.Tynenska, A.Galeski, M.Kryszewski. *Polym. Bull.*, **4**, 171 (1981)
204. R.Danz. *Acta Polym.*, **33**, 1 (1982)

205. R.Danz. *Polym. Bull.*, **7**, 497 (1982)
206. T.T.Wang. *J. Appl. Phys.*, **53**, 1828 (1982)
207. R.G.Kepler, R.A.Anderson, R.R.Lagasse. *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1274 (1982)
208. F.J.Lu, S.L.Hsu. *Polymer*, **25**, 1247 (1984)
209. M.Latour. *Polymer*, **18**, 278 (1977)
210. M.Latour, H.Abo Dorra, J.L.Galogne. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 245 (1984)
211. I.J.Guy, J.Unsworth. *J. Appl. Phys.*, **61**, 5374 (1987)
212. S.L.Hsu, F.J.Lu, A.Waldman, M.Mathukumar. *Macromolecules*, **18**, 2583 (1985)
213. F.J.Lu, S.L.Hsu. *Macromolecules*, **19**, 326 (1986)
214. N.M.Reynolds, K.J.Kim, C.Chang, S.L.Hsu. *Macromolecules*, **22**, 1092 (1989)
215. M.A.Marcus. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **E1-21**, 519 (1986)
216. D.Geschke, P.Holstein, M.Mendler. *Acta Polym.*, **39**, 206 (1988)
217. K.Frigge, D.Geiss, A.Janke, W.Konstler. *Acta Polym.*, **39**, 169 (1988)
218. F.Ishii, T.Sawatari, A.Odajima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1047 (1988)
219. L.C.Kopferberg. *J. Appl. Phys.*, **64**, 2316 (1988)
220. Y.Takase, J.I.Scheinbeim, B.A.Newman. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**, 2347 (1989)
221. Y.Takase, J.I.Scheinbeim, B.A.Newman. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **28**, 1593 (1990)
222. D.Geiss, C.Rusher. *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, **80**, 119 (1989)
223. A.Büchmann, D.Geiss. *Polymer*, **32**, 215 (1991)
224. H.L.Marand, R.S.Stein, G.M.Stack. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **26**, 1361 (1988)
225. H.L.Marand, R.S.Stein. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**, 1089 (1989)
226. H.Sussner, K.Dransfeld. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 529 (1978)
227. P.Saikiewicz. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 313 (1994)
228. K.Koga, N.Nakano, T.Hattori, H.Ohigashi. *J. Appl. Phys.*, **67**, 965 (1990)
229. Y.Takahashi. *Jpn. J. Appl. Phys., Part. 1*, **33**, 202 (1994)
230. B.Servet, J.Rault. *J. Phys. (Paris)*, **40**, 1145 (1979)
231. B.A.Newman, J.I.Scheinbeim. *Macromolecules*, **16**, 60 (1983)
232. M.Weinhold, M.Litt, J.B.Lando. *Ferroelectrics*, **57**, 277 (1984)
233. Y.Takahashi. *J. Appl. Phys.*, **67**, 4060 (1990)
234. A.Sen, J.I.Scheinbeim, B.A.Newman. *J. Appl. Phys.*, **56**, 2433 (1984)
235. A.Wedel, R.Danz, D.Geiss, A.Leets. *Wiss. Z. Elektrotech.*, **26**, 222 (1988)
236. В.В.Кочервинский, В.Г.Соколов, В.М.Зубков. *Высокомолекуляр. соединения*, **33A**, 530 (1991)
237. В.В.Кочервинский, Е.М.Мурашева. *Высокомолекуляр. соединения*, **33A**, 2096 (1991)
238. З.Ф.Ильичева, И.А.Словохотова, И.Г.Ахвледiani. *Высокомолекуляр. соединения*, **18A**, 209 (1976)
239. Б.К.Пассальский, Д.А.Сачук, Л.Н.Гойченко, Я.И.Лаврентович. *Высокомолекуляр. соединения*, **22B**, 107 (1980)
240. I.Klier, A.Vokal. *Radiat. Phys. Chem.*, **38**, 457. (1991)
241. Т.Б.Виноградова, В.К.Матвеев, А.Г.Сирота, В.Т.Ширинян. *Высокомолекуляр. соединения*, **30B**, 691 (1988)
242. T.Sasuga, S.Kawanishi, T.Seguchi, I.Kohno. *Polymer*, **30**, 2054 (1989)
243. M.A.Said, C.M.Balik, J.D.Carlson. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **26**, 1457 (1988)
244. В.К.Матвеев, Н.А.Смирнова, Л.Я.Мадорская, Н.Н.Логинова, В.К.Милинчук. *Высокомолекуляр. соединения*, **32B**, 762 (1990)
245. Y.Nabata. *Jpn. J. Appl. Phys. 1*, **29**, 2755 (1990)
246. S.K.Bhateja, E.N.Andrews. *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2809 (1987)
247. M.Norkis, I.Raiter, S.Sholnik, A.Siegmman, P.Eyster. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **26**, 37 (1987)
248. V.M.Aslamian, V.S.Vardanian, M.N.Avetisian, S.S.Filikian, S.R.Ayvasian. *Polymer*, **29**, 755 (1987)
249. L.Minkova. *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 6 (1988)
250. S.K.Bhateja, E.N.Andrews, S.M.Yarbough. *Polymer*, **21**, 739 (1989)
251. S.K.Bhateja, S.M.Yarbough, E.N.Andrews. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **29**, 1 (1990)
252. A.M.Hindeleh, R.Hosemann, G.Hinricsen, H.Springer. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **28**, 267 (1990)
253. I.Nishimoto, S.Haisupakin, T.Imui. *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 413 (1992)
254. A.D.Pae, S.K.Bhateja, B.A.Gilbert. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **25**, 717 (1987)
255. Z.Zhao, J.Chu, X.Chen. *Radiat. Phys. Chem.*, **43**, 523 (1994)
256. К.А.Верховская, В.В.Кочервинский. *Высокомолекуляр. соединения*, **32A**, 1669 (1990)
257. В.В.Кочервинский. *Высокомолекуляр. соединения*, **35A**, 1978 (1993)
258. Б.П.Космынин, Е.Л.Гальперин. *Высокомолекуляр. соединения*, **14A**, 1603 (1972)
259. Е.Л.Гальперин, Б.П.Космынин. *Высокомолекуляр. соединения*, **15A**, 2556 (1973)
260. A.Collins, R.De Batist, R.Gevers. *Radiat. Phys. Chem.*, **16**, 225 (1980)
261. Ш.Т.Туйгиев, А.Н.Кузнецова, А.М.Мухамадиева. *Высокомолекуляр. соединения*, **27B**, 375 (1985)
262. П.П.Хлябич, А.Г.Сирота, В.П.Будтов. *Высокомолекуляр. соединения*, **32A**, 1444 (1990)
263. A.Odajima, Y.Takase, T.Ishibashi, K.Yuasa. *Jpn. J. Appl. Phys. 2*, **S24**, 881 (1985)
264. A.J.Lovinger. *Macromolecules*, **18**, 910 (1985)
265. B.Daudin, M.Dubus, J.F.Legrand. *J. Appl. Phys.*, **62**, 994 (1987)
266. F.Macchi, B.Daudin, J.F.Legrand. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **46**, 324 (1990)
267. F.Macchi, B.Daudin, J.Hillairet, J.Lanzier, J.B.Ngoma, J.Y.Cavaille, J.F.Legrand. *Nucl. Instrum. Methods, Phys. Res. B*, **46**, 334 (1990)
268. B.Daudin, J.F.Legrand, F.Macchi. *J. Appl. Phys.*, **70**, 4037 (1991)
269. Y.Tsugita, T.Nose, T.Hata. *Polymer*, **3**, 580 (1972)
270. С.П.Кабин, С.Г.Малкевич, Г.П.Михайлов, Б.И.Сажин, А.Л.Смолянский, Л.В.Черникович. *Высокомолекуляр. соединения*, **3**, 618 (1961)
271. T.Wentink. *J. Appl. Phys.*, **32**, 1063 (1961)
272. Y.M.Jshida, M.Watanabe, K.Yamafuji. *Kolloid-Z.*, **200**, 48 (1964)
273. S.Yano. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **8**, 1057 (1970)
274. H.Sasabe, S.Saito, M.Asahina, M.Kakutani. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **7**, 1405 (1969)
275. S.Osaki, Y.Ishida. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1727 (1974)
276. H.Arisawa, O.Yano, Y.Wada. *Ferroelectrics*, **32**, 39 (1981)
277. Y.Nabata. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 319 (1990)
278. N.Koizumi, J.Hagino, Y.Murata. *Ferroelectrics*, **32**, 141 (1981)
279. G.Williams, D.C.Watts. *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80 (1970)
280. M.G.Brereton, G.R.Davies, A.Rushworth, J.Sprence. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 583 (1977)
281. N.Koizumi, S.Yano, K.Tsunashima. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **7**, 59 (1969)
282. В.К.Матвеев, С.Э.Вайсберг, В.Л.Карпов. *Пласт. массы*, (9) **45** (1971)
283. K.Nakagawa, Y.Ishida. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1509 (1973)
284. S.Tasaka, K.Miyasato, M.Yoshikawa, S.Miyata, M.Ko. *Ferroelectrics*, **57**, 267 (1984)
285. S.Tasaka, N.Inagaki, T.Okutani, S.Miyata. *Polymer*, **30**, 1639 (1989)
286. S.Utoh. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1516 (1991)
287. Y.Abe, M.Kakizaki, T.Hideshima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 1074 (1985)
288. M.Kakizaki, Y.Abe, T.Hideshima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 485 (1986)
289. T.Anada, M.Kakizaki, T.Hideshima. In *IUPAC the 32 nd International Symposium on Macromolecules*, Kyoto, 1988
290. T.Anada, M.Kakizaki, T.Hideshima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 322 (1990)
291. T.Anada, M.Kakizaki, T.Hideshima. *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **33**, 361 (1990)
292. A.Peterlin, J.D.Holbrook-Elwell. *J. Mater. Sci.*, **2**, 1 (1967)
293. M.E.Baird, P.Blackburn, B.W.Delf. *J. Mater. Sci.*, **10**, 1248 (1975)
294. G.K.Rashmi, P.K.C. Pillai. *J. Mater. Sci.*, **22**, 2006 (1987)
295. H.Kukutani. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **8**, 1177 (1970)
296. С.Шен, Л.Бу, Б.Чен, Б.Ву. *Гаофенызы Туньсунь*, (4), 241 (1984)
297. Б.И.Сажин, М.П.Эйдельмант, В.И.Шульгин. *Высокомолекуляр. соединения*, **11B**, 384 (1969)

298. Y.Miyamoto, H.Mijaji, K.Asai. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 597 (1980)
299. S.Osaki, S.Uemura, Y.Ishida. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **9**, 585 (1971)
300. S.Uemura. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1177 (1974)
301. S.Yano, K.Tadano, K.Adki. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1875 (1974)
302. N.Koizumi, T.Hanai. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **42**, 115 (1964)
303. D.K.Das.Gupta, K.Douguty. *Ferroelectrics*, **32**, 69 (1981)
304. S.Osaki, T.Kotaka. *Ferroelectrics*, **32**, 1 (1981)
305. K.W.Wagner. *Arch. F. Electrotech.*, **2**, 371, 373, 383 (1914)
306. N.Koizumi, N.Nakawa, H.Habuka. *Ferroelectrics*, **57**, 99 (1984)
307. M.-C.Felux-Vandorpe, M.Maitrot, R.Ongaro. *Phys. J. Appl. Phys.*, **18**, 1385 (1985)
308. M.Kozaki, H.Obeshima, M.Ieda. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **29**, 1012 (1970)
309. A.J.Lovinger, D.J.Freed. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **25**, 221 (1980)
310. H.P.Jillis, K.M.Boyle, R.L.Long. *Am. Chem. Soc. Polymer. Prepr.*, **19**, 468 (1978)
311. P.K.Wu, G.-R.Yang, X.F.Ma, T.-N. Lu. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 508 (1994)
312. M.Abkovitz, G.Pfister. *J. Appl. Phys.*, **46**, 2559 (1975)
313. T.Takamatsu, E.Fukada. *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **13**, 363 (1970)
314. T.Muzutani, T.Yamada, M.Ieda. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **14**, 1139 (1981)
315. T.Mizutani, T.Yamada, M.Ieda. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **15**, 289 (1982)
316. L.S.Wu, H.Shen. In *Proceedings of the International Conference on Properties and Applied Dielectric Materials, Xian. Vol. 2 (1)*. 1985. P.437
317. V.S.Mc.Brierty, D.C.Douglass, T.A.Weber. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1271 (1976)
318. R.Sakamoto, Y.Abe, S.Yano. *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **23**, 353 (1980)
319. Y.Abe, M.Kakizaki, T.Hedeshima. *Ferroelectrics*, **57**, 9 (1984)
320. Y.Yamada, M.Kakizaki, T.Hideshima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 352 (1983)
321. B.R.Hahn, J.H.Wendorff. *Polymer*, **26**, 1619 (1985)
322. W.Ulmann, J.H.Wendorff. *Compos. Sci. Technol.*, **23**, 97 (1985)
323. J.S.Noland, N.N.C.Hsu, R.Saxon, J.M.Schmitt. *Adv. Chem. Ser.*, **99**, 15 (1971)
324. T.Nishi, T.T.Wang. *Macromolecules*, **8**, 909 (1975)
325. D.R.Paul, J.O.Altamirano. *Adv. Chem. Ser.*, **142**, 371 (1975)
326. M.M.Coleman, J.Zarian, D.F.Varnell, P.S.Painter. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 745 (1977)
327. D.J.Hourston, J.D.Hughes. *Polymer*, **18**, 1175 (1977)
328. T.T.Wang, T.Nishi. *Macromolecules*, **10**, 421 (1977)
329. E.Roerdink, G.Challa. *Polymer*, **19**, 173 (1978)
330. D.R.Paul, J.W.Barlow, R.E.Bernstein, D.C.Wahrmund. *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 1225 (1978)
331. E.Roerdink, G.Challa. *Polymer*, **21**, 509 (1980)
332. J.H.Wendorff. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 439 (1980)
333. T.K.Kwei, H.L.Frisch. *Macromolecules*, **11**, 1267 (1978)
334. B.S.Morra, R.S.Stein. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2243, 2261 (1982)
335. B.S.Morra, R.S.Stein. *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 311 (1984)
336. C.Nakafuku, M.Yasuniwa. *Polym. J.*, **19**, 845 (1987)
337. P.R.Couchman. *Macromolecules*, **11**, 1156 (1978)
338. P.R.Couchman. *Macromolecules*, **13**, 1272 (1980)
339. P.L.Inken, D.R.Paul, J.W.Barlow. *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 593 (1976)
340. T.K.Kwei, G.D.Patterson, T.T.Wang. *Macromolecules*, **9**, 780 (1976)
341. M.Galin, L.Maslanko. *Eur. Polym. J.*, **23**, 923 (1987)
342. S.H.Goh, K.S.Slow. *Polym. Bull.*, **20**, 393 (1988)
343. D.R.Paul, J.W.Barlow. *Polymer*, **25**, 487 (1984)
344. D.C.Wahrmund, R.E.Bernstein, J.W.Barlow, D.R.Paul. *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 677 (1978)
345. S.H.Goh, S.Y.Lee, Y.F.Chang. *Polym. Bull.*, **25**, 257 (1991)
346. R.M.Briber, P.Knoury. *Polymer*, **28**, 38 (1987)
347. C.J.Ong, F.P.Price. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **63**, 59 (1978)
348. G.C.Alfonso, T.P.Russel. *Macromolecules*, **19**, 1143 (1986)
349. H.Saito, T.Okada, T.Hamam, T.Inoue. *Macromolecules*, **24**, 4446 (1991)
350. C.N.Klein Douwel, W.E.J.R.Maas, W.S.Veeman, G.H.Werumeus Buning, J.M.J.Vankan. *Macromolecules*, **23**, 406 (1990)
351. W.E.J.R.Maas, W.A.C.Vander Heijden, W.S.Veeman, J.M.J.Vankan, G.H.Werumeus-Buning, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4698 (1991)
352. C.H.M.Papavoine, W.E.J.R.Maas, W.S.Veeman, G.H.Werumeus Buning, J.M.J.Vankan. *Macromolecules*, **26**, 6611 (1993)
353. В.В.Шилов, В.Н.Близнюк, С.А.Тюрин, В.И.Повстугар, С.Г.Быстров. *Высокомолекуляр. соединения*, **30A**, 1633 (1988)
354. В.П.Привалко. *Справочник по физической химии полимеров Т.2. Свойства полимеров в блочном состоянии*. Наук. Думка, Киев, 1984. С.273
355. C.Leonard, J.L.Kalary, L.Monnerie, D.Broussoux, B.Servet, F.Miciuron. *Polym. Commun.*, **24**, 110 (1983)
356. W.Kaufmann, J.Petermann, N.Reynolds, E.L.Thomas, S.L.Hsu. *Polymer*, **30**, 2147 (1989)
357. D.Braun, M.Jacobs, G.P.Hellmann. *Polymer*, **35**, 706 (1994)
358. R.E.Bernstein, C.A.Cruz, D.R.Paul, J.W.Barlow. *Macromolecules*, **10**, 681 (1977)
359. C.Leonard, J.L.Halary, L.Monnerie. *Polymer*, **26**, 1507 (1985)
360. N.Tsutsumi, Y.Ueda, T.Kiyatsuki, A.S.Dereggi, G.T.Davis. *J. Appl. Phys.*, **74**, 3366 (1993)
361. T.Tsutsumi, G.T.Davis, A.S.De Reggi. *Macromolecules*, **24**, 6392 (1991)
362. R.G.K.Narula, P.K.C.Pillai. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B26**, 185 (1987)
363. G.K.Narula, P.K.C.Pillai. *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 608 (1989)
364. G.K.Narula, P.K.C.Pillai. *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 130 (1990)
365. B.R.Hahn, J.H.Wendorff, D.Y.Yoon. *Macromolecules*, **17**, 718 (1985)
366. B.R.Hahn, O.Hermann-Schönherr, J.H.Wendorff. *Polymer*, **28**, 201 (1987)
367. D.Y.Yoon, Y.Ando, S.Rojstaczer, S.K.Kumar, G.C.Alfonso. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **50**, 183 (1991)
368. Y.Ando, T.Hanada, K.Saiton. *J. Polym. Phys.*, **B32**, 179 (1994)
369. H.Saito, B.Stuhn. *Polymer*, **35**, 475 (1994)
370. К.Сайто, С.Тасака, С.Мията. *Нихон Кагаку Кайси*, (10), 1909 (1985)
371. N.Hamazaki, J.W.Cho, S.Mijata. *Polym. J.*, **23**, 333 (1991)
372. M.Galin. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 119 (1984)
373. M.Galin. *Makromol. Chem.*, **188**, 1391 (1987)
374. G.Caccorolli, M.Pizzoli, M.Scandola, G.G.Alfonso, A.Turturro. *Polymer*, **30**, 1251 (1989)
375. T.Kyu, J.-C.Yang. *Macromolecules*, **23**, 176, 182 (1990)
376. G.Natta, G.Allegre, T.W.Bassi, D.Siamsu, G.Caporiccio, E.Torti. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **3** 4263 (1965)
377. G.Guerra, F.Karasz, W.J.Mecnight. *Macromolecules*, **19**, 1935 (1986)
378. Ю.С.Липатов, Г.М.Семенович, С.С.Маковей. *Докл. АН УССР*, **6**, 43 (1986)
379. A.Siegmann, G.Cohen, Z.Baraam. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1481 (1989)
380. K.Mazur. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **27**, 782 (1992)
381. G.Muralidhar, P.K.C.Pillai. *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 33 (1987)
382. C.Muralidhar, P.K.C.Pillai. *J. Mater. Sci.*, **23**, 410 (1988)
383. S.Reich, E.P.Goldberg. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 869 (1983)

STRUCTURE AND PROPERTIES OF BULK POLYVINYLIDENEFUORIDE AND SYSTEMS BASED ON IT**V.V.Kochervinsky***Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research**142092 Troitsk, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(095)334–5776*

The influence of external factors on the formation of different polymorphic modifications of polyvinylidenefluoride (PVDF), copolymers and blends on its base has been considered. It is shown that formation of one or another conformational structure of PVDF chains can be regulated, for example, by varying the part of irregular additions of a «head-to-head» type («tail-to-tail»), by the choice of adequate comonomer or the blend component. Polar modifications of PVDF are shown to be available through its crystallisation from the solutions in specific solvents. At bulk crystallisation, high pressures are marked as being important. Solid-phase transformations can be initiated by stretching and compressing deformations (under certain temperature conditions), high electric fields, and radiation effects. It is shown that both the lattice and morphology types of PVDF are changed at crystallisation in blend with amorphous polymethylmethacrylate. The regularities of the dynamics of bulk PVDF chains obtained mainly by the dielectric spectroscopy method, appeared to be sensitive to polymorphism and type of morphology and can provide additional information about the structure of non-crystallising regions of the polymer considered.

Bibliography — 383 references.

Received 23rd October 1995