

Структурообразование в кристаллизующихся сегнетоэлектрических полимерах

© В.В. Кочервинский, С.Н. Сульянов*

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

* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

E-mail: kochval@orc.ru

Методом рентгеновской дифракции в больших углах исследована структура сегнетоэлектрических сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом ВДФ/ГФП. Показано, что кристаллизация экструдированных пленок сополимеров ВДФ/ГФП сопровождается формированием неполярной α - и, возможно, полярной α_p -модификации. Увеличение доли ГФП в сополимере приводит, с одной стороны, к снижению совершенства α - (α_p -) фазы, а с другой стороны, к уменьшению ее объемной доли.

PACS: 77.84.Jd, 61.10.Eq

Класс новых сегнетоэлектрических кристаллизующихся полимеров на основе поливинилиденфторида ПВДФ активно исследуется в последние годы [1,2]. Эти материалы являются удобными модельными объектами для выяснения механизмов формирования в кристаллизующихся полимерах сегнетоэлектричества [3]. Сильное пьезо- и пироэлектричество позволяет получать сенсоры с характеристиками, не реализуемыми на основе классических материалов [4]. Ранее показано, что механизм наблюдаемого пьезоэлектричества в данном классе соединений контролируется в первую очередь структурными параметрами [5,6], и потому исследование деталей формирования кристаллографического порядка представляется актуальным. Известно, что названные полимеры при кристаллизации обнаруживают полиморфизм, и следует различать как минимум четыре кристаллографические модификации: α , α_p , β и γ . Первые две характеризуются конформацией цепи $TGTG^-$, а третья и четвертая имеют соответственно конформацию плоского зигзага и $T_3GT_3G^-$ [7]. В настоящей работе исследовано влияние введения в цепь ПВДФ групп ГФП на формирующуюся кристаллическую структуру.

1. Образцы и условия эксперимента

Объектами исследования служили изотропные пленки ПВДФ (ФЭЭ) и его сополимера с ГФП, которые охарактеризованы методом ЯМР ^{19}F [8]. Изотропные пленки ПВДФ изотермически кристаллизовали при 150°C из расплава при давлении 150 atm. Пленки сополимеров ВДФ/ГФП состава 93/7 и 86/14 готовились экструдированием и характеризовались практически полным отсутствием текстуры. Для изучения рентгеновской дифракции в больших углах использовали дифрактометры КАРД-6 и КАРД-7 конструкции института кристаллографии РАН с двумерным позиционно-чувствительным детектором [9], работающим на излучении $\text{CuK}\alpha$. Размер области когерентного рассеяния в направлении нормали к плоскости hkl определяли по соотношению

Дебая–Шерера

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

где k — порядок дифракции, λ — длина волны излучения, β и β_e — ширины (на половинной высоте) анализируемой и эталонной линий соответственно.

2. Результаты и их обсуждение

Обсуждение удобнее начать с данных по гомополимеру. При указанных условиях кристаллизации следует ожидать образования α -полиморфной модификации [7]. Действительно, согласно рис. 1, отмечено присутствие рефлексов, характерных для этой фазы. Разделение перекрывающихся рефлексов указывает на присутствие аморфного гало двух типов. Одно из них расположено в области рефлексов межцепной упорядоченности, а другое соответственно в области внутрицепной упорядоченности. Степень кристалличности, по данным рентгеновского метода, составляет 57%.

Далее рассмотрены формирование структуры при введении в цепь ПВДФ массивных гексафторпропиленовых заместителей. На рис. 2 показана дифрактограмма для пленки из сополимера с 7 mol.% ГФП. Сравнение с данными для гомополимера (рис. 1) указывает на кристаллизацию в α -фазе. После разделения на компоненты можно сказать, что введение 7 mol.% ГФП в цепь ПВДФ

Структурные параметры в пленках сополимеров ВДФ/ГФП различного состава

Состав ВДФ/ГФП	93/7	86/14
L , nm	10.5	16.0
l_{002}^{α} , nm	2.9	1.4
l_a , nm	7.6	14.6
ϕ_L	0.28	0.09
ϕ	0.41	0.24

при кристаллизации в той же фазе приводит к двум следствиям. Во-первых, снижается число характерных для данной фазы рефлексов, во-вторых, заметно уменьшается размер областей когерентного рассеяния вдоль различных направлений решетки. Увеличение доли ГФП в сополимере усугубляет эту ситуацию. Более ясно это можно видеть из таблицы. В частности, продольный размер кристаллов, определяемый в соответствии с (1) по рефлексу 002, при увеличении доли ГФП с 7 до 14 mol.% снижается более чем в 2 раза.

Представленные данные не позволяют с уверенностью сказать, могут ли рассмотренные сополимеры кристаллизоваться в полярной α_p -модификации. Известно, что последняя имеет такую же ячейку и конформацию цепи, как и неполярная α -фаза [7]. Различия сводятся к тому, что изменяется соотношение интенсивностей ряда рефлексов. Поэтому в условиях когда совершенно формирующейся в сополимерах решетки по сравнению с гомополимером ухудшается, такой анализ провести не представляется возможным.

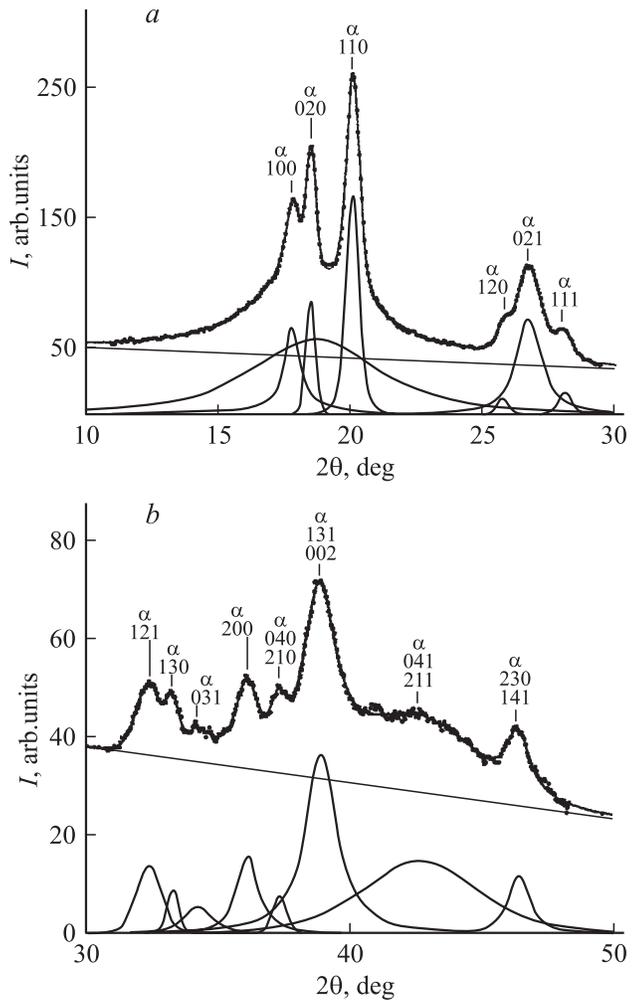


Рис. 1. Дифрактограммы для областей углов $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ (a) и $30\text{--}50^\circ$ (b) изотропного образца ПВДФ марки Ф2Э, полученного изотермической кристаллизацией из расплава при $T_{cr} = 150^\circ\text{C}$.

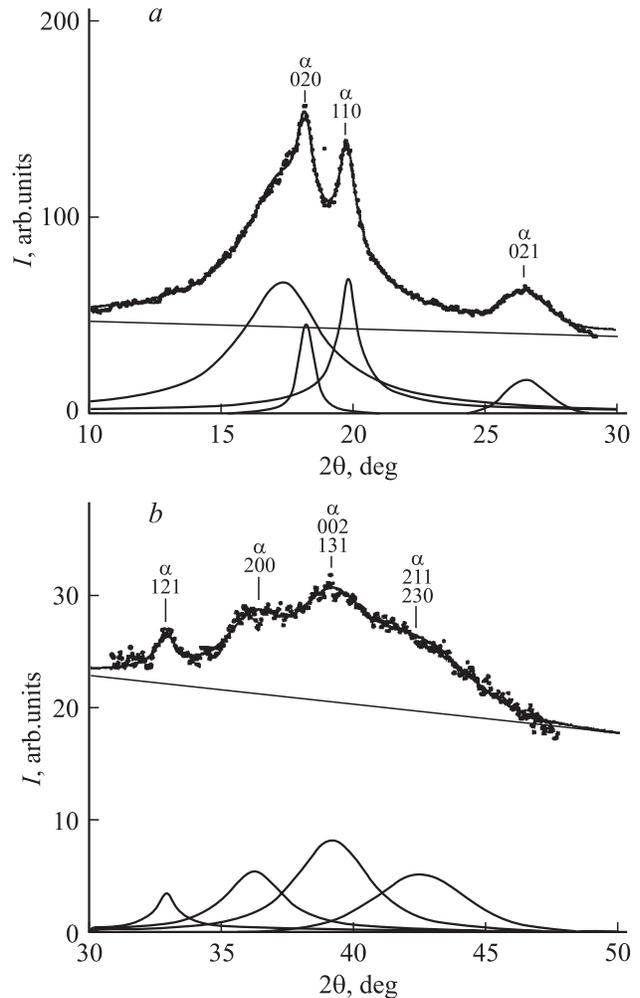


Рис. 2. Дифрактограммы для области углов $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ (a) и $30\text{--}50^\circ$ (b) экструдированной пленки сополимера ВДФ/ГФП состава 93/7.

Отдельно можно сказать об особенностях формирования в рассмотренных сополимерах аморфной фазы. Ее можно связать с гало-рефлексом в области углов $\sim 18^\circ$, как это принято для сополимеров ВДФ с трифторэтиленом [10–13]. Как видно из рис. 1, a, для гомополимера в этой области углов располагается рефлекс 100, а аморфное гало оказывается смещенным к большим углам. Особенность упомянутого гало в рассматриваемых сополимерах заключается в том, что оно оказывается уже, чем в ПВДФ. Другое отличие заключается в том, что в рассматриваемом сополимере аморфное гало существенно смещается по сравнению с гомополимером ($2\theta_M = 18.7^\circ$) к меньшим значениям ($2\theta_M = 17.4^\circ$). В предположении существования двух типов аморфного гало (как и в гомополимере) значение степени кристалличности составляет 0.41. Увеличение молярной доли ГФП в 2 раза, как видно из рис. 3, a, делает рефлексы α -фазы слабо выявляемыми на фоне интенсивного аморфного гало. В области внутрицепной упорядоченности (рис. 3, b) рефлексы сильно уширя-

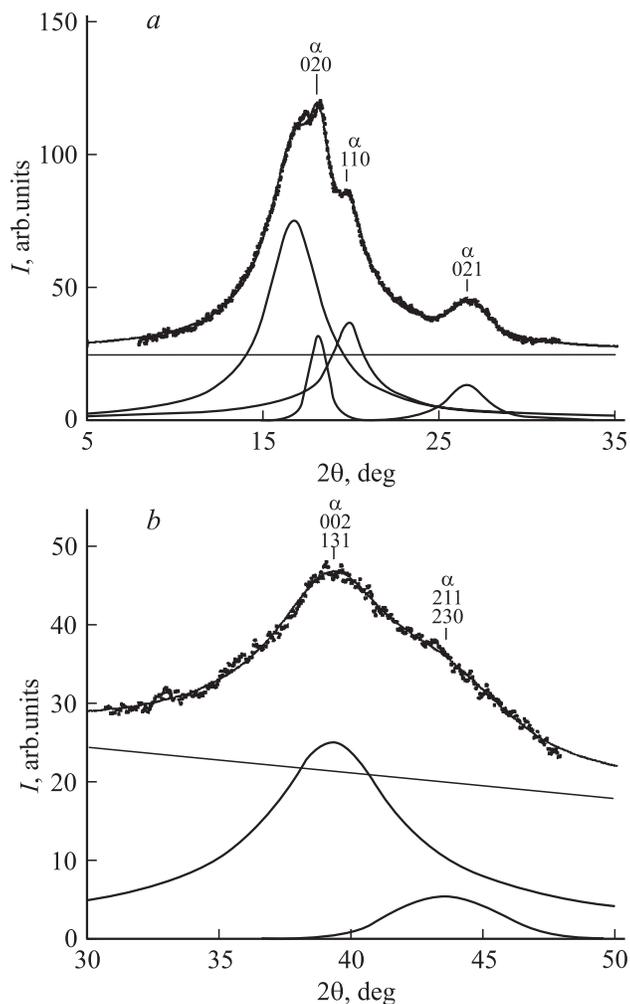


Рис. 3. Дифрактограммы для области углов $2\theta = 5\text{--}35^\circ$ (a) и $30\text{--}50^\circ$ (b) экструдированной пленки сополимера ВДФ/ГФП состава 86/14.

ются, что указывает на усугубление отмеченной выше тенденции снижения размера области когерентного рассеяния. Если ориентироваться только на область углов рассеяния $5\text{--}30^\circ$, то согласно рис. 3, a, значение степени кристалличности для сополимера ВДФ:ГФП = 86:14 составляет 0.24.

Существенно отметить, что увеличение доли ГФП в сополимере с 7 до 14 mol.% еще в большей степени смещает угловое положение аморфного гало к низким значениям — $2\theta_M = 17.0^\circ$. Это означает, что введение массивного ГФП заместителя в цепь ПВДФ меняет не только характеристики кристаллической решетки, но и состояние упаковки цепей в неупорядоченной фазе. Следуя формальному признаку, можно говорить, что введение заместителя снижает плотность упаковки цепей в аморфной фазе в тем большей степени, чем выше доля ГФП. Сделанное заключение является важным для понимания механизмов сегнетоэлектричества, которое было ранее обнаружено в рассматриваемых пленках [8]. Был сделан вывод о том, что в этих сополимерах должны

присутствовать области спонтанной поляризации, о которых судили по появлению аномалий диэлектрической проницаемости для сополимера ВДФ:ГФП = 86:14 в области $\sim 50^\circ\text{C}$. Для сополимеров ВДФ/ГФП состава 93/7 этот переход смещается к более высоким температурам [14]. Таким образом, наличие корреляция между плотностью упаковки в аморфной фазе и температурным положением сегнетоэлектрического перехода.

Из таблицы следует, что увеличение доли ГФП в сополимере меняет и морфологию формирующихся кристаллов. С учетом данных по большому периоду L в этих пленках [15] были рассчитаны размеры межламеллярных промежутков l_a (между соседними кристаллами, уложенными в стопы). Как видно, они оказываются существенно выше в случае сополимера с большим содержанием ГФП. Следует также остановиться на различии значений степени кристалличности, полученных методом рентгеновской дифракции в больших (ϕ) и малых (ϕ_L) углах. Видно, что в обоих сополимерах $\phi > \phi_L$. В последнем случае идет учет доли аморфной фазы только за счет одномерной дифракции в направлении нормали к торцевым поверхностям. Поэтому отсюда следует вывод о том, что часть ламеллярных кристаллов не формирует стоп ламелей. Следует отметить, что в случае сополимера ВДФ/ГФП состава 86/14 доля таких кристаллов будет выше.

Список литературы

- [1] The Application of Ferroelectric Polymers / Eds T.T. Wang, J.M. Herbert, A.M. Glass. Blackie, Glasgow–London (1987).
- [2] Ferroelectric Polymers—Chemistry, Physics and Applications / Ed. H.S. Nalva. Marcel Dekker Inc, N.Y. (1995).
- [3] В.В. Кочервинский. Успехи химии **68**, 904 (1999).
- [4] В.В. Кочервинский. Успехи химии **63**, 383 (1994).
- [5] В.В. Кочервинский. Кристаллография **48**, 699 (2003).
- [6] В.В. Кочервинский. Высокомолекулярные соединения Б **45**, 1922 (2003).
- [7] В.В. Кочервинский. Успехи химии **65**, 936 (1996).
- [8] В.В. Кочервинский. Высокомолекулярные соединения А **40**, 1636 (1998).
- [9] С.Н. Сульянов, А.И. Попов, Д.М. Хейкер. В сб.: Проблемы современной кристаллографии. Структурные исследования кристаллов / Под ред. В.И. Симонова, Б.К. Вайнштейна, С.А. Пикина, А.А. Чернова, Л.А. Шувалова. Наука, Физматгиз. (1996).
- [10] С.М. Stack, R.T. Ting. Polym. Prepr. **27**, 161 (1986).
- [11] Y. Tajitsu, H. Ogura, A. Chiba, T. Furukawa. Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 554 (1987).
- [12] S. Ikeda, Z. Shimojima, M. Kutani. Ferroelectrics **109**, 297 (1990).
- [13] C. Bourgaux-Leonard, J.F. Legrand, A. Reanult, P. Delzenne. Polymer. **32**, 597 (1991).
- [14] И.А. Малышкина, Г.В. Маркин, В.В. Кочервинский. ФТТ **48**, 6, 1127 (2006).
- [15] В.В. Кочервинский, В.В. Волков, К.А. Дембо. ФТТ **48**, 6, 1019 (2006).