

УДК 537.226

НИЗКОЧАСТОТНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ И ПИРОЭФФЕКТ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СОПОЛИМЕРЕ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТРИФТОРЭТИЛЕНОМ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

К.А.Верховская, Н.Д.Гаврилова, В.К.Новик, И.А.Мальшкина, Т.Б.Фролова

(кафедра физики полимеров и кристаллов; кафедра общей физики и волновых процессов)

Проведены исследования диэлектрической проницаемости, пироэлектрического коэффициента и токов термодеполяризации в широком интервале частот и температур для сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (П(ВДФ-ТрФЭ)) (70/30) – чистого и допированного родамином. Полученные в результате эксперимента температурные закономерности говорят о перестройке структуры аморфной фазы чистого (П(ВДФ-ТрФЭ)) в области температур 313–323 К. Исследовано влияние допирования на данную особенность сополимера.

1. Введение

Диэлектрические и пироэлектрические методы широко используются для исследования фазовых переходов в высокомолекулярных соединениях. Главная особенность этих методов заключается в чувствительности к близкодействию; это позволяет использовать их для определения перестроек структуры, вызванных различными воздействиями, в том числе и температурными.

В ряде публикаций [1–3] сообщалось об исследовании пироэлектрических и диэлектрических свойств, а также токов термодеполяризации [4,5] сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (П(ВДФ-ТрФЭ)). Преимущество нашей методики – жесткая стабилизация температуры (не хуже $0,01^\circ$) и возможность производить необходимые измерения в данной температурной точке в течение длительного времени (~ 40 мин).

Целью нашей работы были:

1) исследование температурного поведения ряда электрофизических величин (пирокоэффициента, термодеполяризационных токов, диэлектрической проницаемости) П(ВДФ-ТрФЭ) в окрестности T_c (383 К);

2) изучение влияния допирования сополимера на перечисленные выше характеристики.

Как известно, структура сегнетоэлектрического сополимера П(ВДФ-ТрФЭ) содержит кристаллическую и аморфную фазы. Введение трифторэтилена в винилиденфторид вызывает кристаллизацию сополимера сразу в β -кристаллическую фазу (без ориентационной вытяжки) [3]. В полимерной цепи П(ВДФ-ТрФЭ) $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2-\text{CHF})_m-$ содержится n и m соответствующих мономерных единиц. Специальный интерес представляют П(ВДФ-ТрФЭ), содержащие от 50 до 80 мас.% винилиденфторида, так как в них в отличие от чистого винилиденфторида фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую наблюдается при температурах ниже температуры размягче-

ния полимера $T \sim 440$ К. Эти сополимеры являются полукристаллическими, состоящими из кристаллических ламелл, перемешанных с областями аморфной фазы. Фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую сопровождается конформационными изменениями: молекулярная цепочка только с транс-конформациями приобретает структуру, в которой беспорядочно сочетаются транс- и гош-конформации. Элементарная ячейка испытывает анизотропное расширение при фазовом переходе, связанное с конформационным беспорядком молекулярных цепей в парафазе. Кристаллическая фаза претерпевает фазовый переход при 383 К, а о структуре аморфной фазы однозначного представления в литературе нет. В работе [6] высказывалось мнение, что структура аморфной фазы имеет некоторую упорядоченность; исследуя пьезоэлектрический отклик данного сополимера с помощью атомного силового микроскопа, авторы нигде не обнаружили нулевого пьезоэффекта, который должна была бы давать чисто аморфная фаза.

2. Эксперимент

Объектами наших исследований служили тонкие пленки чистого П(ВДФ-ТрФЭ) (70/30) и сополимера, допированного родамином. Для получения пленок были использованы гранулы П(ВДФ-ТрФЭ) с содержанием 70/30 (фирма Atochem, Франция). Сенсibilизированные пленки сополимера, впервые полученные авторами работы [7], были изготовлены путем полива совместного раствора сополимера и красителя родамина 6Ж в ацетоне на стеклянную подложку с прозрачным электродом из SnO. После медленного выпаривания растворителя получались однородно окрашенные пленки полимерного раствора красителя в П(ВДФ-ТрФЭ) толщиной ~ 10 мкм. Затем пленки отжигали при $T = 315$ К, что увеличивало степень кристалличности пленок от 50 до 75% [8]. Сверху на пленку напыляли в вакууме второй электрод из Al площадью $0,2 \text{ см}^2$. Концент-

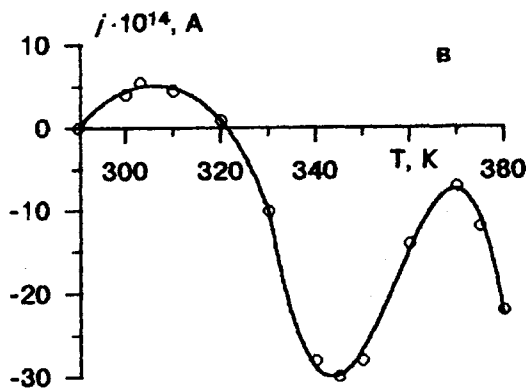
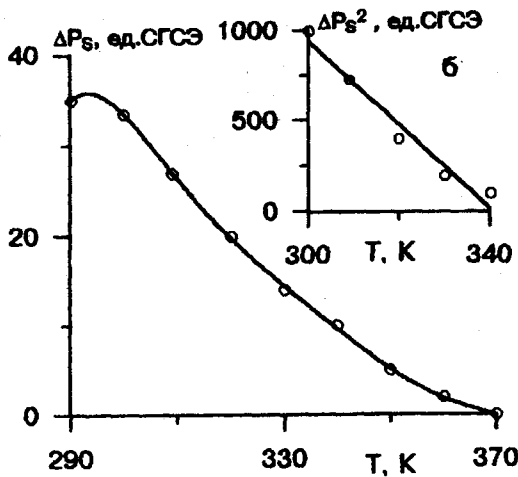
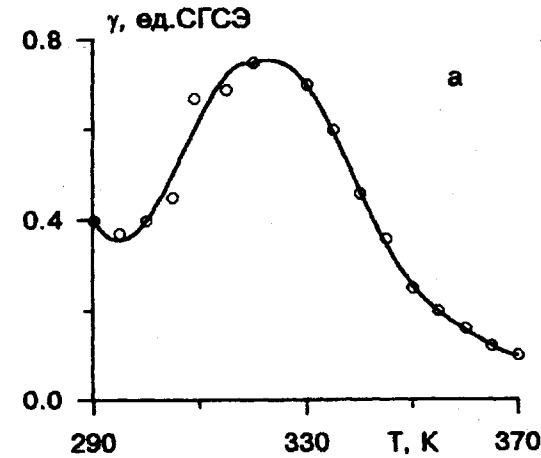


Рис. 1. Температурные зависимости пироккоэффициента γ (а), приращения спонтанной поляризации ΔP_s и ее квадрата ΔP_s^2 (б), токов термодеполяризации (в) для чистого сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом

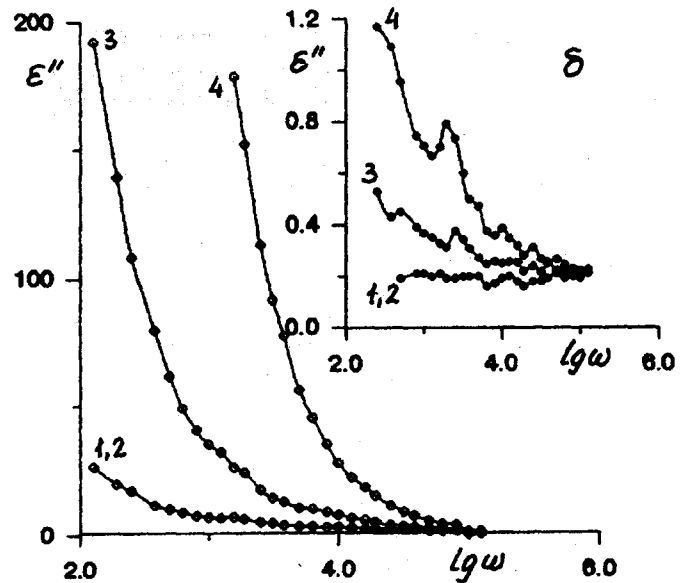
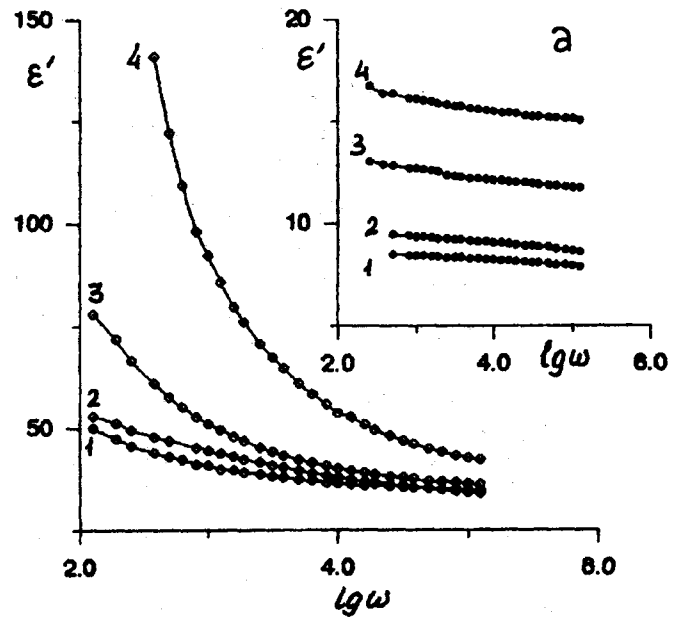


Рис. 2. Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости: ϵ' (а) и ϵ'' (б) для чистого (на вставках) и допированного сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом при температурах: 303 (1), 313 (2), 338 (3), 353 К (4)

рация красителя в пленке сополимера составляла ~1 мас. %.

Пирозлектрический коэффициент и токи термодеполяризации измеряли статическим методом со стабилизацией температуры не хуже $0,01^\circ$ в температурной области 290–390 К при помощи электрометра VA-J-51 с записью тока на самопишущем потенциометре.

Диэлектрические измерения были проведены с использованием моста P551 в интервале температур 270–360 К и в интервале частот 20 Гц – 20 кГц.

3. Результаты и обсуждение

В работе получены температурные и частотные

зависимости комплексной диэлектрической проницаемости и температурные зависимости пироккоэффициента и токов термодеполяризации чистого П(ВДФ-ТрФЭ) и сополимера, допированного родамином.

На рис. 1, а представлена температурная зависимость пироккоэффициента для чистого П(ВДФ-ТрФЭ). Максимальное значение γ наблюдалось вблизи ~ 323 К и составляло 0,75 ед. СГСЭ ($2,4 \cdot 10^{-6}$ Кл \times м $^{-2}$ К $^{-1}$). В области фазового перехода (383 К) пироккоэффициент спадает до нуля.

Методом графического интегрирования кривой $\gamma(T)$ были получены температурные зависимости приращения спонтанной поляризации ΔP_s и ее квадрата ΔP_s^2 (рис. 1, б). Согласно теоретическим расчетам [9], проведенным в предположении 100% кристалличности полимера винилиденфторида, значение его спонтанной поляризации составило $3,9 \cdot 10^4$ ед. СГСЭ. Введение трифторэтилена в винилиденфторид не уменьшает степени его кристалличности, и, следовательно, расчетное значение спонтанной поляризации не уменьшится. Степень кристалличности исследуемых нами образцов составляла 75% (более высокая степень униполярности в кристаллитах не достигается из-за требуемых значений поля (>1 МВ/см)), и в связи с этим экспериментально полученное значение спонтанной поляризации было равно 35 ед. СГСЭ, что существенно ниже расчетного.

На кривой $\Delta P_s^2(T)$ четко виден линейный участок в районе 310–340 К, т.е. приращение спонтанной поляризации изменяется в этой области по закону $\Delta P_s(T) \sim (T - T_c)^{1/2}$. Как и следовало ожидать, в таком структурно неоднородном объекте, как полукристаллическая пленка П(ВДФ-ТрФЭ), зависимость $\Delta P_s(T)$ не обращается в нуль при T_c , а плавно спадает в области парафазы, что всегда имеет место в неидеальных кристаллах (см., напр., [9]). В таких

случаях обычно точка пересечения линейного участка $\Delta P_s^2(T)$ с осью температур отстоит от T_c иногда на несколько градусов, а для таких систем, как полимеры, на десятки градусов.

На рис. 1, в представлена температурная зависимость токов термодеполяризации для чистого П(ВДФ-ТрФЭ). Из графика видно, что $j(T)$ проходит через нуль вблизи 320 К. На кривой также отмечаются локальные минимум (при ~ 340 К) и максимум (при ~ 370 К).

На рис. 2 представлен характерный вид частотных зависимостей ϵ' и ϵ'' для чистого и допированного П(ВДФ-ТрФЭ) в интервале температур от 303 до 353 К. По этим данным видно, что максимальная величина ϵ' для чистого сополимера изменяется от 8,5 (при 303 К) до 16,8 (при 353 К), а минимальная – от 7,9 (303 К) до 15 (353 К). Для допированного сополимера характерен более значительный разброс значений ϵ' : максимальная величина изменяется от 50 (303 К) до 350 (353 К, на рисунке не показана); а минимальная – от 34 (303 К) до 42 (353 К). Кроме того, с увеличением ω кривые $\epsilon'(\lg \omega)$ для допированного сополимера спадают более резко, чем для чистого.

Максимальная величина ϵ'' для чистого П(ВДФ-ТрФЭ) изменялась от 0,2 (при 303 К) до 1,17 (при 353 К), а для допированного – от 19 (при 303 К) до 400 (при 353 К, на рисунке не показана). Минимальные значения ϵ'' для чистого сополимера – около 0,2 (во всем интервале температур), а для допированного П(ВДФ-ТрФЭ) они изменяются от 0,2 (303 К) до 1,46 (353 К). Как видно из рис. 2, величина ϵ'' для допированного сополимера уменьшается с ростом частоты при всех температурах, а в случае чистого сополимера наблюдается другая зависимость. Так, при 295 К наблюдается рост ϵ'' с увеличением ω (кривая на рисунке не приведена), при 303 и 313 К ϵ'' практически не изменяется, а при

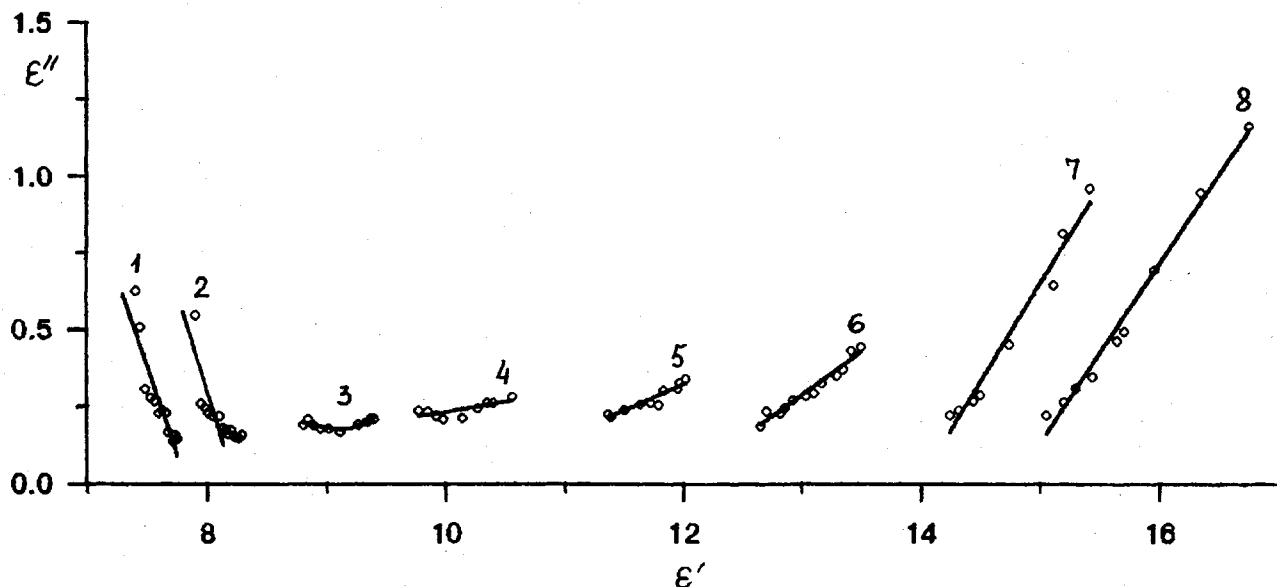


Рис. 3. Диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ для чистого сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом при температурах: 293 (1), 303 (2), 313 (3), 323 (4), 338 (5), 343 (6), 348 (7), 353 К (8).

338 и 353 К ϵ'' уменьшается с ростом частоты. Следует заметить также, что разброс значений ϵ'' для допированного сополимера гораздо больше, чем для чистого, что связано с малой величиной измеряемого значения.

Были также проведены измерения ϵ' в зависимости от температуры на частоте 1 кГц для обоих сополимеров. Было обнаружено, что значения ϵ' при возрастании температуры плавно увеличиваются: для чистого сополимера – с 7 (при 290 К) до 25 (при 360 К), а для допированного – с 25 (при 290 К) до 280 (при 360 К).

На рис. 3 показаны диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ для чистого сополимера. Видно, что в области 293–303 К зависимости $\epsilon''(\epsilon')$ имеют линейные участки с отрицательным наклоном, в области 313–323 К изменений значений ϵ'' почти нет, и кривая практически параллельна оси ϵ' , а при 338–353 К наклон линейных участков изменяется на противоположный.

Подобное поведение может отражать некоторое упорядочение структуры сополимера, которое в данном случае, по-видимому, связано с аморфной фазой, так как оно происходит вдали от фазового перехода в кристаллической фазе (383 К). Температурные зависимости пироконфигурианта и токов термодеполяризации также обнаруживают аномальное поведение в области 313–323 К (см. рис. 1). На зависимости $\gamma(T)$ в этом температурном интервале имеет место максимум, а $j(T)$ переходит через нуль. Совпадение температурных областей аномалий трех величин подтверждает возможность перестройки структуры аморфной фазы. Кроме того, известно, что именно область 313–323 К является наиболее удобной для вытягивания полимера поливинилиденфторида, что также говорит о некотором особом

состоянии его структуры.

Такие же диаграммы были получены нами и для допированного сополимера (здесь не приводятся), но на них не обнаружено никакого изменения углов наклона линейных участков кривых $\epsilon''(\epsilon')$, и сами кривые имеют скорее квадратичную зависимость. Это говорит о том, что допирование П(ВДФ-ТрФЭ) некоторым образом изменяет конфигурацию сополимера, и поэтому в области 313–323 К не наблюдается никаких явлений, связанных с перестройкой структуры аморфной фазы, в отличие от чистого сополимера.

Литература

1. *Righi A., Lobo R.P.S.M., Moreira P.L.* // *Ferroelectrics*. 1994. **59**. P. 257.
2. *Ploss B., Domig A.* // *Abstract Book: 8th International Meeting on Ferroelectricity*. Gaithersburg, Maryland, USA. 8-13 August 1993. P4:216.
3. *The Applications of Ferroelectric Polymers* / Ed. T.T. Wang et al. Glasgow; London, 1988.
4. *Федосов С.Н., Мотылинская М.М., Сергеева А.Е.* // *Пьезоэлектрические материалы и преобразователи*. Ростов, 1988. С. 54.
5. *Федосов С.Н., Сергеева А.Е., Мясников Г.Д., Золотова В.И.* // Там же. С. 58.
6. *Li-Jie, Baur C., Koslowski B., Dransfield K.* // *Physica*. 1995. **B204**. P. 318.
7. *Верховская К.А.* // *Кристаллография*. 1994. **39**. С. 939.
8. *Legrand J.E.* // *Ferroelectrics*. 1989. **91**. P. 303.
9. *Лайнс М., Гласс А.* *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. М., 1981.

Поступила в редакцию
11.11.96.