ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2003, том 45, № 11, с. 1922–1964

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:537.3

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ НА ПРИМЕРЕ ГОМОПОЛИМЕРА И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 2003 г. В. В. Кочервинский

Федеральное Государственное унитарное предприятие Государственный научный центр Российской Федерации "Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований" 142092 Троицк Московской обл.

Механизм пьезоэлектричества в сегнетоэлектрическом ПВДФ и его сополимерах должен учитывать структурно-динамическую гетерогенность гибкоцепных кристаллизующихся полимеров. Наличие в объеме пленки как минимум двух фаз (кристаллической и аморфной) обеспечивает существование трех составляющих макроскопически проявляемой пьезоактивности. Кристаллы с нецентросимметричной решеткой дают небольшой вклад в наблюдаемые пьезоконстанты, в то время как основной эффект возникает из -за размерного эффекта и электрострикции, которые связаны между собой. Структурные и динамические характеристик неупорядоченной фазы существенно сказываются на отмеченных вкладах. Электрострикционный характер пьезоактивности в рассматриваемых полимерах (предсказываемый феноменологической теорией) может реализоваться по механизму деформационно-индуцированных поворотно-изомерных переходов в цепях мобильной анизотропной аморфной фазы. Такие переходы сопровождаются изменением дипольного момента кинетических единиц и лимитируются в первую очередь кооперативной подвижностью с высокими амплитудами. Для текстурированных пленок константа электрострикции в существенной степени определяется долей анизотропной аморфной фазы и состоянием ориентации ее цепей. Рассмотрена возможность существования вклада в макроскопическую пьезоактивность, обусловленного обратимым переходом (под действием механического или электрического поля) части доменов анизотропной аморфной фазы в кристалл. В текстурированных пленках основные закономерности наблюдаемого пьезоэлектричества описываются в рамках микрофибриллярного строения ориентированного кристаллизующегося полимера. Основной вклад в пьезоконстанты d_{31} и e_{31} будут давать внутрифибриллярные неупорядоченные области. Для продольного пьезоэффекта важная роль должна принадлежать реакции на внешнее возбуждение межфибриллярных аморфных прослоек. Вид морфологии (надмолекулярной структуры) в кристаллизующейся фазе сказывается на величине константы электромеханической связи. Кристаллизация с образованием толстых ламелярных кристаллов и формирование кристаллитов с пониженным содержанием складчатых поверхностей приводят к наиболее высоким коэффициентам электромеханической связи.

ВВЕДЕНИЕ

ПВДФ и сополимеры на основе винилиденфторида (**ВДФ**), как представители класса гибкоцепных кристаллизующихся полимеров, интересны для фундаментальной науки вследствие обнаружения в них сегнетоэлектричества [1]. Для прикладных исследований эти соединения также представляют интерес из-за наличия в них пьезо- и пироэлектричества [2, 3]. Кристаллизующиеся полимеры, как класс конденсированного состояния вещества, обладают целым рядом специфических свойств. Среди них – сосуществование в объеме полимера кристаллической и аморфной фаз. Для ПВДФ эти фазы при комнатной температуре существенно различаются по упругим и электрическим характеристикам [4]. Такая гетерогенность является причиной сложного механизма пьезоактивности. Анализ показывает, что

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

она имеет три составляющие: пьезоэффект от кристаллов с нецентросимметричной решеткой, электрострикция и размерный эффект [5]. Присутствие в объеме пленки наряду с кристаллами аморфной фазы с высокой механической податливостью обеспечивает специфические реакции рассматриваемых полимеров на механическое или электрическое поле. За счет отмеченной фазы в наблюдаемый на опыте пьезоотклик весьма существенный вклад вносят размерный эффект и электрострикция [5]. Поэтому в настоящем обзоре проанализированы закономерности пьезоактивности в связи с последними результатами по структуре кристаллизующихся полимеров.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЯВЛЕНИЯ И СОСТАВЛЯЮЩИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКОГО ПЬЕЗООТКЛИКА

По определению, пьезоэффект может быть описан четырьмя пьезоэлектрическими константами d_{ij}, e_{ij}, g_{ij} и h_{ij}, которые связывают электрические (D – электрическая индукция, E – напряженность электрического поля) и механические (X – механическое напряжение, x -деформация) характеристики [6]

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial x_j}\right)^E = \left(\frac{\partial x_i}{\partial E_j}\right)^X \quad (1)$$

$$e_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial x_j}\right)^E = -\left(\frac{\partial X_i}{\partial E_j}\right)^x \quad (2)$$

$$g_{ij} = -\left(\frac{\partial E_i}{\partial X_j}\right)^D = \left(\frac{\partial x_i}{\partial D_j}\right)^X \quad (3)$$

$$h_{ij} = -\left(\frac{\partial E_i}{\partial x_j}\right)^D = -\left(\frac{\partial X_i}{\partial D_j}\right)^x \quad (4)$$

Первые члены выражений (1)–(4) относятся к прямому пьезоэффекту, а вторые – к обратному. Подстрочные символы при электромеханических параметрах меняются для i от 1 до 3, а для j – от 1 до 6. Верхние индексы при скобках определяют условия проведения эксперимента: E – равенство нулю электрического поля (замкнутая цепь), D – равенство нулю электрической индукции (разомкнутая цепь), X – равенство нулю механического напряжения (образец свободен), x – равенство нулю деформации (образец "зажат"). Названные пьезоконстанты связаны между собой соотношениями

$$d_{ij} = e_{ik}S^E_{kj} \quad (5)$$

$$g_{ij} = h_{ik}S^D_{kj} \quad (6)$$

$$d_{ij} = \varepsilon^X_{ik}g_{kj} \quad (7)$$

$$e_{ij} = \varepsilon^x_{ik}h_{kj}, \quad (8)$$

где S_{kj} и ε_{ik} – компоненты тензоров податливости и диэлектрической проницаемости соответственно. Значения S и ε могут зависеть от граничных условий и потому $\varepsilon^X > \varepsilon^x$, а $S^D < S^E$. Их отношения определяются коэффициентом электромеханической связи K, который характеризует эффективность преобразования механической энергии в электрическую в прямом эффекте и электрической энергии в механическую при обратном эффекте

$$\varepsilon^x/\varepsilon^X = S^D/S^E = 1 - K^2 \quad (9)$$

Для практических применений в качестве всевозможных сенсоров [2.3] пленки ПВДФ и его сополимеров текстурируют чаще всего путем одноосной вытяжки. После воздействия на пленки поля высокой напряженности (поляризации) вследствие эффектов симметрии матрица пьезокоэффициентов имеет пять ненулевых компонент [5]. Например, для пьезоконстанты d отличными от нуля оказываются компоненты d_{31}, d_{32}, d_{33}, d_{24} и d_{15}. Здесь индекс 1 соответствует направлению вытяжки в плоскости пленки, а индекс 3 – направлению нормали к этой плоскости.

Рассмотрим специфическую роль конденсированного состояния в кристаллизующихся полимерах для макроскопической пьезоактивности в ПВДФ. При пренебрежении индексами электрическая индукция D для поляризованного полимерного электрета с диэлектрической проницаемостью ε' и остаточной (замороженной) поляризацией P [7] выражается в виде

$$D = \varepsilon'\varepsilon_0 E + P \quad (10)$$

В соответствии с формулой (1), пьезоконстанту d для прямого пьезоэффекта можно тогда записать как

$$d = \frac{\partial D}{\partial X} = \frac{\partial \varepsilon'}{\partial X}\varepsilon_0 E + \varepsilon'\varepsilon_0\frac{\partial E}{\partial X} + \frac{\partial P}{\partial X} \qquad (11)$$

Это общее для любого пьезоэлектрика выражение применительно к кристаллизующимся полимерам имеет свои особенности. Для неорганических материалов первыми двумя членами можно пренебречь по причине их малости по сравнению с третьим. Для кристаллизующегося полимера в общем случае все три слагаемые могут быть сравнимы по своему вкладу [5]. Причина этого кроется в присутствии наряду с нецентросимметричными кристаллами еще и аморфной фазы. Если полимер находится при температуре выше точки стеклования, то в нем (как и в обычной жидкости) реализуются кооперативные тепловые движения с повышенными амплитудами. Как следствие, плотность упаковки макромолекул в неупорядоченных областях ниже, чем в кристалле. Из-за наличия свободного объема аморфная фаза характеризуется повышенной по сравнению с кристаллом сжимаемостью. Это означает, что второй член в соотношении (11) (размерный эффект) может становиться существенным по величине, так как даже при постоянном напряжении U, подаваемом на пленку толщиной L, производная $\frac{\partial E}{\partial X} = \frac{\partial (UL^{-1})}{\partial X}$ не равна нулю вследствие значительного изменения толщины этой пленки. В условиях повышенного свободного объема и сильно развитой поворотной изомерии в аморфной фазе приложенное механическое напряжение X может смещать равновесие между концентрациями групп в различных конформациях. Такой процесс должен сопровождаться изменением диэлектрической проницаемости, что в соотношении (11) отражено первым членом, ответственным за эффект электрострикции.

ДВУХФАЗНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Присутствие в рассматриваемых полимерах как минимум двух фаз, сильно различающихся по характеристикам, пытались учесть применительно к наблюдаемому пьезоэлектричеству в целом ряде работ. Результаты одной из таких работ здесь будут кратко рассмотрены. Авторы [8] моделировали ПВДФ в виде матрицы (неупорядоченной фазы) с внедренными в нее сферическими кристаллами β-фазы с объемной долей ϕ, спонтанной поляризацией P_{sc}, упругим модулем C_c, пьезоконстантой e_c и диэлектрической проницаемостью ε_c. В этом случае макроскопически измеряемая константа e имеет вид [8]

$$e = P_s\left[\left(\frac{\varepsilon_c}{2\varepsilon + \varepsilon_c}\right)\left(\frac{k}{\varepsilon} - \frac{k_c}{\varepsilon_c}G\right) - \frac{\partial \ln L}{\partial x}\right] + \phi\left(\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_c}\right)e_c G, \qquad (12)$$

где P_s – спонтанная поляризация в целом пленки толщиной L с диэлектрической проницаемостью ε и упругим модулем C, $k = \partial\varepsilon'/\partial x$ – константа электрострикции, а G – отношение деформаций собственно в кристалле и в пленке в целом. Для величины G справедливо соотношение

$$G = 5C/3C + 2C_c \qquad (13)$$

Если одноосно-вытянутая пленка деформируется вдоль оси 1 (ось макромолекулы), то значение G, рассчитанное по выражению (13), оказывается очень малым (~2.8%). Это получается из-за того, что модуль кристалла в направлении оси 1 (C_c = 177 ГПа [1, 4]) более чем на порядок выше, чем модуль пленки в целом. Пренебрегая в этом случае последним членом в уравнении (12), получаем, например, для константы e_{31} выражение

$$e_{31} = P_s\left[\left(\frac{\varepsilon_c}{2\varepsilon + \varepsilon_c}\right)\left(\frac{k}{\varepsilon}\right) + \mu_{31}\right] \qquad (14)$$

Здесь μ_{31} – компонента коэффициента Пуассона, равная отношению соответствующих компонент податливости S_{ijkl} и характеризующая изменение толщины L пленки длиной l при деформации вдоль оси вытяжки

$$\mu_{31} = -\frac{S_{31}}{S_{11}} = -\frac{\Delta L/L}{\Delta l/l} \qquad (15)$$

Справедливость выражения (14) можно проверить сопоставлением с экспериментом. На рис. 1 видно, что в одноосно-вытянутой пленке ПВДФ понижение температуры до температуры стеклования сопровождается более чем двукратным уменьшением пьезоконстанты e_{31}. В соответст-

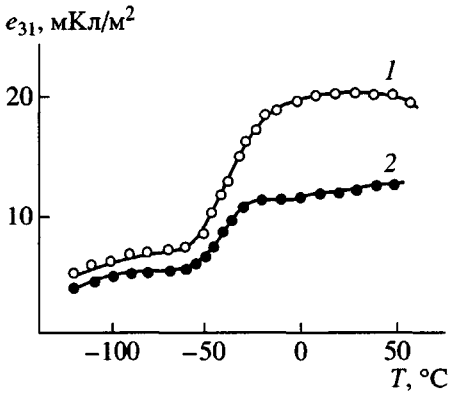


Рис. 1. Температурные зависимости пьезоконстанты e_{31} для исходной (одноосно-вытянутой) пленки (*1*) и после ее свободного отжига при 160°C (*2*) [9].

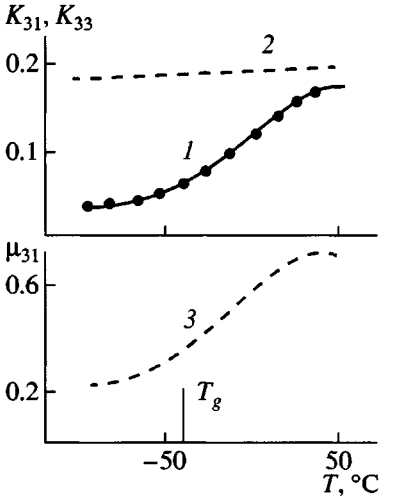


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов электромеханической связи K_{31} (*1*) и K_{33} (*2*) [10] и коэффициента Пуассона μ_{31} (*3*) для ориентированной пленки ПВДФ [11].

вии с соотношением (14) это можно связать с температурной зависимостью трех параметров: ε, μ и k. Их изменение в области стеклования для одноосновытянутой пленки ПВДФ показано на рис. 2 и 3, откуда видно, что все три названных параметра при переходе в стеклообразное состояние уменьшаются. Согласно уравнению (14), снижение диэлектрической проницаемости в противоположность эксперименту должно повышать e_{31}. Это означает, что температурный ход пьезоконстанты в первую очередь будет определяться поведением константы электрострикции k_{31} и коэффициента Пуассона μ_{31}. Константа k_{31}, как видно из рис. 3, уменьшается при стекловании полимера более чем на порядок. В совокупности с уменьшением при этом величины μ_{31} (рис. 2) обсуждающаяся модель претендует и на количественное соответствие с экспериментом. Например, взяв для комнатной температуры μ_{31} = 0.7 (рис. 2) и k_{31} = 22.2 (рис. 3), получим по уравнению (14) e_{31} = = 54.9 мКл/м^2, что хорошо совпадает с экспериментальным значением 55 мКл/м^2.

РОЛЬ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В ИЗОТРОПНЫХ ПЛЕНКАХ ПВДФ

В ряде случаев для датчиков на основе рассматриваемых материалов возникает требование к изотропности характеристик в плоскости пленки. Получение таких датчиков на основе пленок гомополимера представляется на практике трудно реализуемой задачей. Проблема в том, что при обычных условиях кристаллизации из расплава в ПВДФ формируется неполярная α-фаза [4], которая не пьезоактивна. Есть принципиальная возможность перевести ее в полярную модификацию α_p или даже в сегнетоэлектрическую β-фазу за счет полиморфных превращений в полях высокой напряженности [4]. На практике, однако, требуемые для этого поля оказываются выше пробойных и остаточной поляризации получить не удается [13]. В этой связи интересными являются результаты работы [14], где отмеченная проблема решалась за счет варьирования условий кристаллизации изотропных пленок ПВДФ. Было замечено, что если кристаллизация из расплава протекает при повышенном давлении (больше 3 кбар), то возможно формирование наряду с неполярной α-модификацией еще и сегнетоэлектрической фазы [14]. Варьируя давление при кристаллизации, удалось получить изотропные пленки ПВДФ с различным соотношением α- и β-фаз. Далее, после поляризации в одинаковых условиях проверяли, как влияет изменение доли полярной фазы на значения пьезоконстант d и e. Оказалось, что они обе линейно растут при повышении доли β-фазы. Это означает, что увеличение числа нецентросимметричных кристаллов в пленке благоприятно сказывается на регистрируемом пьезоотклике. Согласно выводам работы [5], для рассматриваемых полимеров большой вклад в наблюдаемую пьезоактивность дает электрострикция, которая в случае пьезоэффекта отражает реакцию участков неупорядоченной фазы на

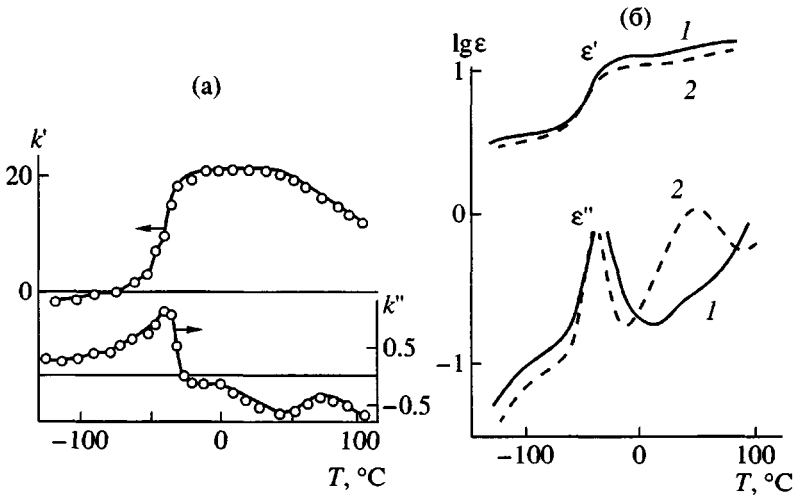


Рис. 3. Температурные зависимости компонент комплексной константы электрострикции (а) и диэлектрической проницаемости (б) для ориентированной (*1*) и изотропной (*2*) пленок ПВДФ [12].

внешнее механическое напряжение. В образцах с высоким содержанием β-фазы конформационное состояние цепей в аморфной фазе оказывается благоприятным для проявления электрострикции. Ее механизм может быть связан с деформационно-индуцированной кристаллизацией, что является следствием обогащения аморфной фазы в этих образцах конформациями плоского зигзага. Цепи в кристалле β-фазы имеют ту же конформацию [4], поэтому при деформации поляризованной пленки приграничным цепям аморфной фазы проще встраиваться в кристалл. Такой вариант реализации электрострикционного механизма должен повышать макроскопический пьезоотклик, что и отмечено в эксперименте [14]. Тем не менее удивительно, что значения констант d и e для образцов с чистой сегнетоэлектрической фазой были в 3–4 раза ниже, чем для текстурированных образцов, содержащих ту же фазу. Причину этого противоречия надо искать в морфологических различиях кристаллов в изотропных и текстурированных пленках.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЦЕПЕЙ ПВДФ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НАБЛЮДАЕМОГО ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Другим способом получения изотропных пленок с сегнетоэлектрическими кристаллами является введение в цепь ПВДФ сомономера типа тетрафторэтилен (**ТФЭ**) или трифторэтилен (**ТрФЭ**). Известно, что указанные сополимеры даже при обычных условиях приготовления пленок из расплава сразу кристаллизуются в полярной β-фазе [4]. ТФЭ является неполярной компонентой, поэтому при ее высоких долях при прочих равных условиях снижаются как коэрцитивные поля, так и значение остаточной поляризации [15]. В противоположность этому ТрФЭ является полярной компонентой, и потому здесь можно ожидать интересных эффектов. Действительно, как сообщено в работах [16, 17], в изотропных пленках ВДФ–ТрФЭ даже при достаточно слабых полях поляризации удается получить значение пьезоконстанты d на уровне 20 пКл/Н. Достаточно высокие значения этой пьезоконстанты подтверждаются и другими авторами на таких же сополимерах сходного состава [18, 19]. При этом значение пьезоконстанты d в изотропных пленках весьма существенно зависит от состава сополимера, достигая максимума при соотношении ВДФ : ТрФЭ = 51 : 49 [16] или 55 : 45 [18].

Значения d, полученные в работе [18], оказываются заметно ниже, чем таковые в работах [16, 17]. Одной из причин этого может быть возможность реализации в таких сополимерах различной морфологии [20]. Она может в существенной степени сказываться на величине остаточной поляризации P_r [1]. С другой стороны, из рис. 4 следует, что пьезоконстанты есть линейные функции P_r [21]:

$$d = 2\varepsilon k P_r \qquad (16)$$

$$e = 2\varepsilon\gamma P_r \qquad (17)$$

Величина P_r пропорциональна спонтанной поляризации P_s, и потому представляют интерес результаты работы [22], где величина P_s в рассматриваемых сополимерах рассчитывалась для орторомбической ячейки. Для β-фазы гомополимера параметры ячейки имеют следующие значения: $a = 0.858$ нм, $b = 0.491$ нм, $c = 0.256$ нм [23]. Введение в цепь ВДФ звеньев ТрФЭ приводит, согласно работе [24], к разрыхлению ячейки в *a*- и *b*-направлениях: $a = 0.912$ нм, $b = 0.525$ нм, $c = 0.256$ нм. Было показано, что с ростом доли ТрФЭ увеличивается равновесная поляризация, причем в области состава ~60 : 40 она достигает максимума. Как следует из сказанного выше, примерно в этой же области составов отмечается максимум и на экспериментальных зависимостях пьезоконстант от состава сополимера [16, 18]. Известно, что сомономер ТрФЭ имеет более низкие значения собственного дипольного момента и поляризуемости нежели ПВДФ в β-фазе. Вместе с увеличением объема ячейки (за счет разрыхления в *a*- и *b*-направлениях) рост доли ТрФЭ должен был бы приводить к снижению равновесной поляризации. Причину того, что расчеты [22] привели к противоположному результату, авторы [24] видели в том, что введение ТрФЭ снижает величину внутримолекулярного дипольного взаимодействия в цепи ПВДФ. Для подтверждения этой гипотезы тем же методом считалась величина равновесной поляризации в случае гипотетической решетки β-фазы, для которой менялся период идентичности решетки вдоль оси *c*. Такое изменение моделирует увеличение расстояния вдоль цепи между взаимодействующими диполями групп ВДФ. При этом было показано, что повышение периода решетки вдоль оси *c* (что равносильно повышению доли ТрФЭ) с 0.156 до ~0.320 нм приводит к росту равновесной поляризации. Таким образом, ослабление внутримолекулярного дипольного взаимодействия в сополимерах ВДФ–ТрФЭ по мере увеличения содержания ТрФЭ может быть одной из причин наблюдаемого на опыте [16, 18] повышения пьезконстанты *d*.

Отмеченное выше разрыхление решетки β-фазы при росте доли ТрФЭ в сополимере ВДФ–ТрФЭ может быть причиной интересного факта, иллюстрируемого рис. 4. Сравнение кривых *1*, *2* и *3* показывает, что увеличение доли ТрФЭ в пленках сополимера сопровождается закономерным увеличением угла наклона линейных зависимостей пьезоконстанты e_{31} от остаточной поляризации. Такая же закономерность зафиксирована и для пьезоконстанты d_{33} [25]. В соответствии с выражениями (16) и (17), угол наклона определяется произведением диэлектрической проницаемости на константу электрострикции. Как следует из работы [1], в рассматриваемых сополимерах по мере роста доли сомономера ТрФЭ снижается точка Кюри. Поэтому сравнение пьезоконстант при одинаковой (комнатной) температуре не является адекватным для сополимеров разного состава. Изученный в работе [4] сополимер ВДФ–ТрФЭ состава 52 : 48 имеет, например, точку Кюри вблизи 50°C [1], т.е. достаточно близко к комнатной температуре. В этой связи повышение доли ТрФЭ в сополимере при комнатных условиях измерения пьезоконстант равносильно приближению по температуре к точке Кюри. В соответствии с данными [26], константа электрострикции при этом должна повышаться. Известно, что вблизи точки Кюри усиливаются дипольные флуктуации и потому при комнатной температуре для сополимеров с высоким содержанием сомономера ТрФЭ следует ожидать и более высокой диэлектрической проницаемости. Экспериментальные данные работы [18] прямо подтверждают такое соображение. Итак, для сополимеров ВДФ–ТрФЭ более высокие значения пьезоконстант (в условиях постоянства остаточной поляризации) следует относить к усилению

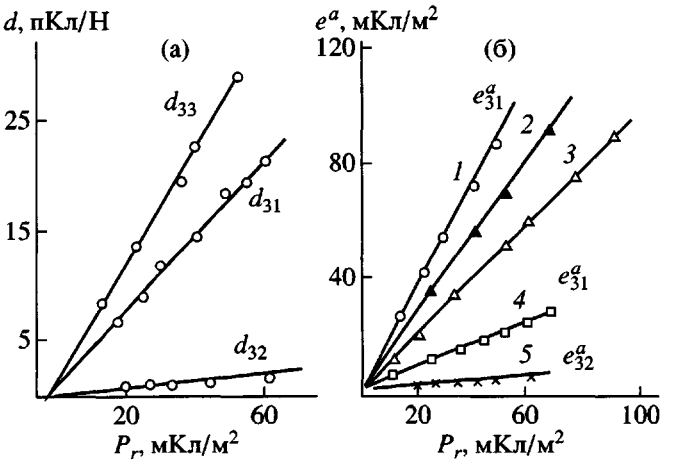


Рис. 4. Зависимость от остаточной поляризации пьезоконстант *d* (а) и *e* (б) для ориентированных пленок ПВДФ (а; б, кривая *5*) и ориентированных (*1*–*3*), и неориентированных (*4*) пленок сополимера ВДФ–ТрФЭ. ВДФ/ТрФЭ в сополимере 52/48 (*1*, *4*), 65/35 (*2*), 73/27 (*3*) [6].

вклада эффектов электрострикции и дипольных флуктуаций. Заметим, однако, что повышение дипольных флуктуаций в сополимерах с высоким содержанием ТрФЭ может играть применительно к пьезосвойствам и отрицательную роль. Это обстоятельство скорее всего и является причиной более низкой стабильности пьезоконстант для сополимера ВДФ–ТрФЭ по сравнению с таковыми для гомополимера ВДФ при старении поляризованных пленок [5].

ЭФФЕКТЫ ПЛАСТИФИКАЦИИ В ПЬЕЗООТКЛИКЕ

Как следует из анализа результатов работы [5], пьезоотклик в рассматриваемых полимерах в существенной степени определяется электрострикцией, связанной с характеристиками аморфной фазы. Поэтому можно ожидать, что значения пьезоконстант будут изменяться при регулировании этих характеристик. Одним из способов такого регулирования служит пластификация или допирование полимеров низкомолекулярными соединениями, которые локализуются в аморфных областях. В этой связи представляют интерес данные [27] по влиянию пластификатора трикрезилфосфата (80% в *пара-* и 20% в *орто*-форме) на пьезоконстанты d_{31} и e_{31}. Исследования проводились на изотропных образцах ПВДФ, полученных перекристаллизацией двуосно-ориентированных пленок. Было показано, что введение пластификатора сопровождается снижением точки стеклования и как следствие модуля упругости пленок. В условиях, когда допирование осуществлялось перед поляризацией (в полях 50–176 МВ/м), в пластифицированных пленках (2.9% допанта) d_{31} было на 30–50% выше, чем в непластифицированных. При таких условиях эксперимента сходное соотношение наблюдается и для пьезоконстанты e_{31}. Последняя может, правда, и снижаться при пластифицировании, если допант вводится в пленку после поляризации.

Варьирование условий допирования указывает на возможность снижения при пластификации (особенно при высоких температурах) даже степени кристалличности. Об этом судили по данным рентгеновской дифракции и по значениям диэлектрической проницаемости, которая с ростом доли допанта повышается. Ослабление межмолекулярных взаимодействий для цепей аморфной фазы при пластификации может заметно интенсифицировать их динамику. В результате меняется характер конформационных переходов в участках неупорядоченной фазы, а макроскопически это проявляется в изменении коэффициента Пуассона и увеличении его вклада в измеряемые пьезоконстанты d_{31} и e_{31}.

Как частный случай влияния пластификации на пьезоотклик ПВДФ можно рассмотреть влияние введенного в полимер красителя – акридина оранжевого на величину диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрической константы d_{31} [28]. Путем сопоставления данных для неокрашенной одноосно-вытянутой пленки ПВДФ и пленки с красителем было показано, что d_{31} (при одинаковых условиях поляризации) оказывается на 40% выше в окрашенном образце. Это справедливо только для температур выше точки стеклования, при которых неупорядоченная фаза находится в высокоэластическом состоянии. В этих условиях было обнаружено, что увеличение доли молекул красителя до определенной величины не меняет статическую диэлектрическую проницаемость ε_0. Это связывали с тем, что при таких концентрациях молекулы красителя локализуются на границах раздела кристалл–аморфная фаза. При более высоких концентрациях красителя он начинает локализоваться собственно в аморфных областях, где микроброуновская динамика сегментов цепей характеризуется высокими амплитудами. В данном случае пластифицирующее действие молекул красителя сводится к увеличению доли свободного обьема, что способствует отмеченному росту ε_0. Именно это обстоятельство, согласно соотношению (16), и может быть ответственно за упомянутое повышение d_{31}.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЬЕЗОЭФФЕКТА

Другим способом воздействия на характеристики аморфной фазы является ионизирующее излучение. Специфика гибкоцепных кристаллизующихся полимеров сводится к тому, что радиационно-химические реакции при облучении полимера выше его температуры стеклования протекают преимущественно в аморфной фазе. В этой связи следует ожидать специфического действия γ-излучения на пьезоэлектрические свойства ПВДФ. В работе [29] исследовано влияние дозы γ-облучения на характеристики релаксации механических напряжений и пъезоэлектрических моду-

лей e_{31} и d_{31}. При исследовании процессов старения (ухудшения) пьезоэлектрических свойств ПВДФ для температур выше комнатной было замечено, что спад константы e_{31} во времени при 60 и 90°C сильно замедляется по мере роста дозы облучения. Было показано, что область доз облучения, где происходит наиболее существенное снижение скорости старения, приходится на зону максимального накопления нерастворимой фракции. Последнее, как известно, связывается с появлением поперечных сшивок преимущественно в аморфных областях, которые возникают именно вследствие сильно развитой в них кооперативной динамики [4]. Появление поперечных сшивок в ряде случаев может сопровождаться также и конформационными превращениями в цепях ПВДФ по типу $TGTG^- \longrightarrow (TT)_n$ [4, 30]. Если пленка сополимера ВДФ–ТФЭ состава 94:6 кристаллизуется в метастабильном состоянии (в виде сосуществующих α- и β-фаз [4, 31]), то такие конформационные изменения при облучении приводят даже к необратимым переходам, при которых увеличивается доля сегнетоэлектрической β-фазы [31].

Как следует из рис. 4, значения пьезоконстант в исследованных полимерах зависят при прочих равных условиях от величины остаточной поляризации. Если исходить из дипольной модели сегнетоэлектричества [1], то можно записать соотношение

$$P_r \approx NP_{sc}\langle\cos\theta\rangle, \qquad (18)$$

где N – число кристаллов со спонтанной поляризацией P_{sc}, дипольный момент которых образует некоторый угол θ с нормалью к поверхности пленки. Так как в ПВДФ сильно выражены эффекты полиморфизма, важно перед процессом поляризации обеспечить оптимальный (по значениям P_s) фазовый состав. В ряде случаев в исходных пленках кристаллизация осуществляется в смеси неполярной (α-) и полярной (β-) фаз. Это имеет место, например, в двуосно-ориентированных пленках ПВДФ [32]. Поскольку спонтанная поляризация α-фазы равна нулю [1, 4], такая ситуация не обеспечивает максимальное значение P_r. Выход здесь кроется в правильном подборе условий поляризации. Существует принципиальная возможность осуществить полиморфный переход $\alpha \longrightarrow \beta$ именно за счет поля высокой напряженности, хотя, по теоретическим оценкам, для этого требуются очень сильные поля [4]. Практически же было показано, что в двуосно-ориентированных пленках ПВДФ поля, необходимые для отмеченного перехода, составляют 300–400 МВ/м [32]. Проведение поляризации при таких полях сопровождается перестройкой решетки в кристаллах α-фазы с образованием полярной β-модификации. Увеличение доли β-фазы, в соответствии с выражением (18), должно приводить к росту P_r, а в согласии с данными рис. 4, – и к повышению пьезоконстант d_{31} и e_{31}, что и имеет место в эксперименте [32].

При кристаллизации ПВДФ в полярной β-модификации увеличения P_r можно достичь за счет повышения степени кристалличности, так как при этом растет число N пьезоактивных кристаллов, входящее в выражение (18). Процесс поляризации обычно проводится при температурах выше комнатной. В соответствии, например, с данными [4, 33, 34], полярные сегменты цепей аморфной фазы по границам с кристаллами участвуют в кооперативных движениях с большими амплитудами. Высокая подвижность отмеченных кинетических единиц (времена релаксации могут составлять 100 нс [33, 34]) и наложение высокого поля может обеспечить перевод указанных сегментов в кристалл.

Экспериментальным доказательством такой гипотезы могут служить данные рис. 5а. Из него следует, что при повышении напряженности поля, начиная с определеного ее значения, действительно, необратимо повышается степень кристалличности [35]. Как следствие, в соответствии с соотношением (18), должна расти и остаточная поляризация P_r. Это следует из рис. 6а, где представлена зависимость P_r от амплитуды поляризующего поля E_p для пленки сополимера ВДФ–ТФЭ состава 94 : 6 [36]. Из него следует, что в ориентированной пленке (кривые *3*, *3'*) повышение амплитуды поляризующего поля после достижения определенного поля выше коэрцитивного приводит к интенсивному росту остаточной поляризации. Из рис. 6б видно, что при фиксации амплитуды поляризующего поля в цикле ее повышения происходит временно́й рост P_r. Характерные времена при этом составляют секунды и десятки секунд. Сопоставление этих времен с произведением удельного сопротивления ρ на диэлектрическую проницаемость ε показывает, что они являются величинами одного порядка. Так как произведение ρε характеризует средние времена

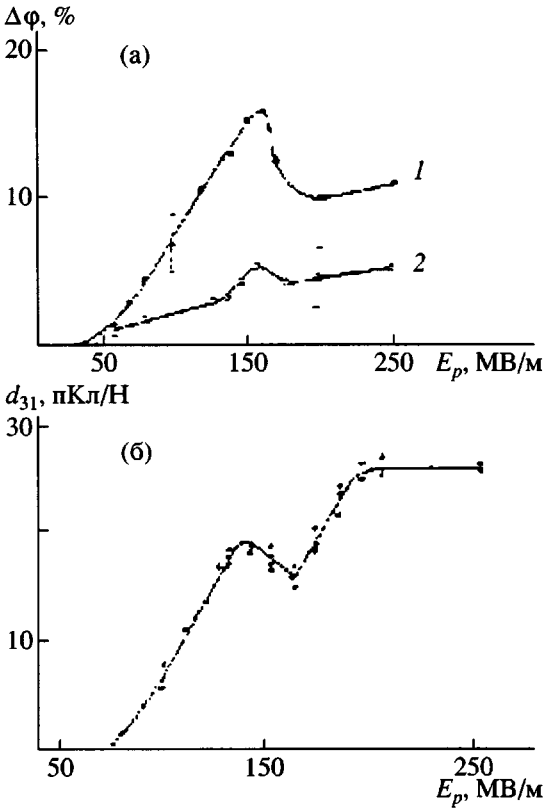


Рис. 5. Изменение степени кристалличности Δφ при поляризации пленки ПВДФ (*1* – при наложенном поле, *2* – после выключения поля) (а) и зависимость пьезоконстанты d_{31} от напряженности поляризующего поля (б) [35].

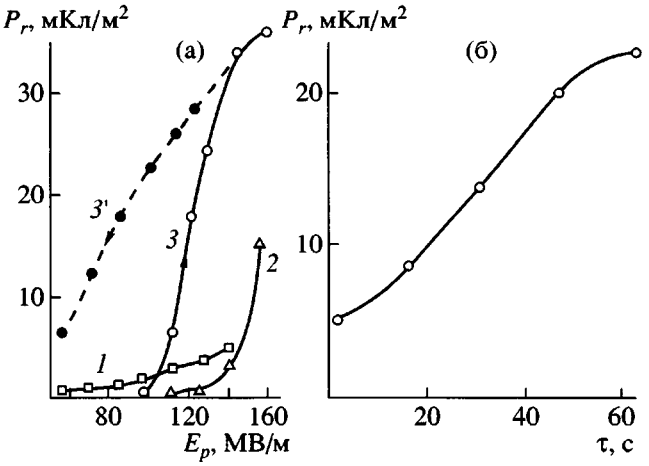


Рис. 6. Зависимость остаточной поляризации от амплитуды поляризующего поля в сополимере ВДФ–ТФЭ состава 94:6 в изотропном (*1*), экструдированном (*2*) и одноосно-вытянутом (*3*, *3'*) состояниях: *3* – в режиме повышения E_p, *3'* – в режиме снижения E_p (а), а также кинетика изменения остаточной поляризации для одноосновытянутой пленки в поле 126 МВ/м (б) [36].

релаксации пространственного заряда, этот факт указывает на важную роль свободных носителей в кинетике формирования сегнетоэлекрических доменов. Отмеченные носители могут присутствовать в исходном (не поляризованном) состоянии, создавая конечную примесную проводимость. Дополнительные свободные носители тока могут возникать в процессе поляризации за счет их инжекции из материала электрода [1].

Процесс формирования равновесного пространственного заряда вокруг полярных кристаллов является важным фактором для стабилизации возникающей остаточной поляризации [1], что видно из сопоставления кривых *3* и *3'* на рис. 6а. Последняя кривая получена в режиме снижения амплитуды поляризующего поля после достижения его максимальных амплитуд, когда заканчивается формирование равновесного пространственного заряда. Как видно, для одного и того же поля остаточная поляризация в данном случае оказывается всегда выше, чем в цикле подъема амплитуды поляризующего поля. Это означает, что поле пространственного заряда способствует формированию доменов с повышенной спонтанной поляризацией, которое может происходить по механизму перехода части цепей аморфной фазы в кристалл.

В условиях сосуществования ниже точки Кюри параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз [1] внешнее поле и пространственный заряд могут способствовать переходу параэлектрических кристаллов в сегнетоэлектрические. Не исключено присутствие в объеме пленки и антисегнетоэлектрических кристаллов, на наличие которых косвенным образом указывает появление двойных петель гистерезиса при низких поляризационных полях [36]. Их преобразование в одиночную петлю при более сильных полях указывает на переход антисегнетоэлектрик ⟶ сегнетоэлектрик. Все отмеченные процессы будут обеспечивать повышение числа сегнетоэлектрических кристаллов, что, в соответствии с выражением (18), должно приводить к росту остаточной поляризации. Так как значение P_r определяет при прочих равных условиях значения пьезоконстант (рис. 4 и соотношения (16) и (17)), указанный эффект должен сопровождаться повышением пьезоотклика. Прямое подтверждение этого можно

найти на рис. 5б, где образцам с более высокой степенью кристалличности (за счет процесса поляризации, см. кривую 2 на рис 5а) соответствуют и более высокие значения константы d_{31}.

Подчеркнем, что для рассмотренной схемы структурных изменений при поляризации важны кинетические характеристики подвижности цепей в аморфной фазе. Например, недавно показано, что остаточная поляризация, получаемая при воздействии поля высокой напряженности на изотропные пленки ПВДФ [34] и сополимера ВДФ–ТФЭ [33] может существенно зависеть от энергии активации движений в аморфной фазе. При снижении последней отмечается рост остаточной поляризации. Это означает, что уменьшение потенциального барьера при движении участков цепей аморфной фазы облегчает их вхождение в полярный кристалл и, следовательно, должно привести к росту P_r.

Из рис. 5а следуют определенные детали механизма регистрируемого пьезоэлектричества. Видно, что помимо необратимого роста степени кристалличности, есть еще и обратимые изменения. Обратимое повышение степени кристалличности в поляризованной пленке при наложении на нее поля был отмечено и другими авторами [37]. Интепретация этого явления основывалась на общих термодинамических соотношениях. Свободная энергия Гиббса G для диэлектрика с поляризацией P в поле E (не учитывая векторной формы величин P и E) записывается как [37]

$$G = U - pV - ST - PE, \qquad (19)$$

где S – энтропия, а T – температура.

Предполагается, что свободная энергия на границе аморфная фаза (a) – кристалл (c) не меняется, т.е. $dG_c = dG_a$ и потому

$$S_c dT + P_c dE = S_a dT + P_a dE, \qquad (20)$$

$$(S_c - S_a)dT = (P_c - P_a)dE \qquad (21)$$

Окончательно, если считать $P_a = 0$ и предполагать, что скрытая теплота плавления $\Delta H = (S_c - S_a)T$, имеем

$$dT_m = TP_c dE/\Delta H \qquad (22)$$

Полученное выражение означает, что наложение на сегнетоэлектрический кристалл поля dE вызывает повышение его температуры плавления на dT_m. Применительно к рассматриваемым материалам это приводит к следующему. В теории кристаллизации полимеров [38] температура плавления определяется соотношением

$$T_m = T_m^0(1 - 2\gamma/l\Delta h), \qquad (23)$$

где T_m^0 – температура плавления бесконечно большого кристалла, l – толщина ламелярного кристалла, γ – удельная поверхностная энергия граней кристалла, Δh – теплота плавления внутренней части кристалла в расчете на единицу объема. В соответствии с выражением (23), увеличение размера полимерного кристалла приводит к росту температуры плавления. Сопоставление формул (22) и (23) дает следующий вывод. Если наложение электрического поля вызывает увеличение температуры плавления, то оно может происходить за счет повышения размера кристалла. Этот рост может осуществляться именно за счет вхождения в кристалл части граничащих с ним участков аморфной фазы. Так как плотность упаковки в кристалле выше, чем в неупорядоченной фазе, при этом будет наблюдаться изменение макроскопических размеров образца, что и воспринимается как проявление обратного пьезоэффекта.

Согласно соотношению (18), еще одним параметром, с помощью которого можно повышать остаточную поляризацию, является угол между нормалью к поверхности пленки и дипольным моментом кристалла. По дипольной модели остаточная поляризация в пленке создается поворотом (под действием электрического поля) и "замораживанием" полярных осей b-кристаллов β-фазы [1, 4]. Существует большое число экспериментальных данных (см., например, работы [39, 40]), где показана пропорциональная зависимость между пьезоконстантами и величиной поляризующего поля E_p. Но как показано выше, причин для этого может быть много. С целью проверки дипольной гипотезы можно следить за распределением направлений полярных b-осей кристаллов по отношению к нормали к плоскости пленки. Согласно развитому в работах [41, 42] методу, его можно характеризовать функцией $q_b(\phi)$, которая определяет выражение для среднеквадратичного косинуса отмеченного угла. Расчет $q_b(\phi)$ в случае ПВДФ, закристаллизованного в по-

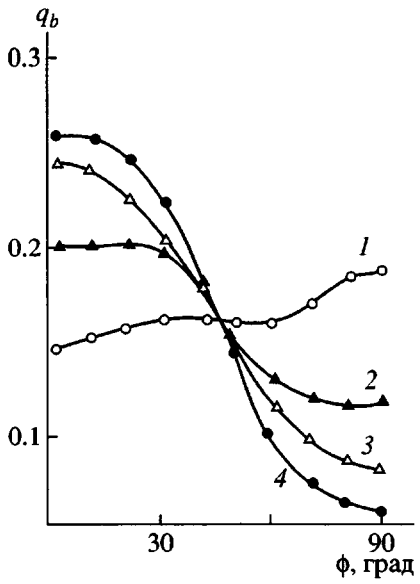


Рис. 7. Функции распределения по направлениям осей *b* кристаллов β-фазы в пленках ПВДФ, поляризованных при 140° и напряженности электрического поля 0 (*1*), 13 (*2*), 67 (*3*) и 80 МВ/м (*4*). d_{31} = 0 (*1*), 10.9 (*2*), 20.3 (*3*) и 21.3 пКл/Н (*4*) [43].

лярной β-фазе, можно осуществить путем азимутального сканирования рефлекса 111. Функции $q_b(\phi)$ для пленок ПВДФ, поляризованных в полях разной напряженности, представлены на рис. 7 [43]. Из него, в частности, видно, что рост амплитуды поля в качественном соответствии с гипотезой о развороте диполей приводит к сужению функции распределения и соответственно к повышению пьезоконстанты d_{31}. Сходная корреляция в случае отжига поляризованных пленок ПВДФ была найдена и для константы e_{33} [42].

Другим методом оценки функции распределения диполей может служить метод импульсного ЯМР [44]. Распределение диполей в поляризованной пленке было предложено оценивать по зависимости параметра свободной индукции от угла между направлением магнитного поля и направлением нормали к плоскости пленки. С этой целью была развита процедура расчета четных моментов обсуждаемой функции распределения диполей из данных эксперимента в предположении, что оси *c* решетки ориентированы вдоль направления вытяжки. Было показано, что, как и в предыдущем случае, есть качественная корреляция между повышением пьезомодулей и сужением функций распределения ориентации диполей.

ПРОЦЕССЫ ТЕКСТУРИРОВАНИЯ И ИХ РОЛЬ В НАБЛЮДАЕМОМ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВЕ

Одним из способов регулирования свойств пленок на основе кристаллизующихся полимеров является их текстурирование. Поэтому ниже обсуждается влияние таких процессов на рассматриваемые электромеханические свойства. Применительно к данному классу полимеров одним из наиболее распространенных методов текстурирования является одноосная вытяжка изотропных пленок. Для ПВДФ, идущего на изготовление преобразователей энергии, такая процедура является необходимой. Как уже отмечалось, при обычных условиях получения изотропной пленки она кристаллизуется в неполярной α-фазе. Ее перевод в пьезоактивную β-форму при определенных условиях осуществляется именно одноосной вытяжкой [4]. В этой связи в литературе имеется серия работ, где проверялось влияние условий одноосной вытяжки на те или иные пьезокоэффициенты. Так, в работе [39] на примере ряда пленок ПВДФ, различающихся как условиями синтеза, так и термической предысторией в исходном (изотропном) состоянии, изучали влияние температуры вытяжки T_d и ее кратности λ на пьезоактивность. Для одного из типов пленок было показано, что при одинаковых условиях вытяжки (T_d = 140°C) и поляризации рост λ приводит к линейному повышению гидростатической пьезоконстанты d_{3h}. Можно считать, что качественно сходный результат был получен и в работе [40], где текстурирование пленки осуществляли методом твердофазной экструзии. Здесь было установлено, что рост кратности вытяжки (которая считалась по отношению сечений в исходной и экструдированной пленке) вызывает увеличение пьезоконстанты d_{31} при одинаковых условиях поляризации.

Как видно из рис. 8а, при уменьшении температуры одноосной вытяжки ПВДФ растут и доля полярной β-фазы $F(\beta)$ и произведение $F(\beta)$ на степень кристалличности ϕ ориентированной пленки. Из рис. 8б следует, что зависимости пьезоконстанты e_{31} являются линейными функциями произведения $\phi F(\beta)$. Обе величины должны вносить свой вклад в спонтанную поляризацию пленки, а согласно соотношению (18), и в остаточную поляризацию. Прямое подтверждение этого получено в работе [45], где на одноосно-ориентированных

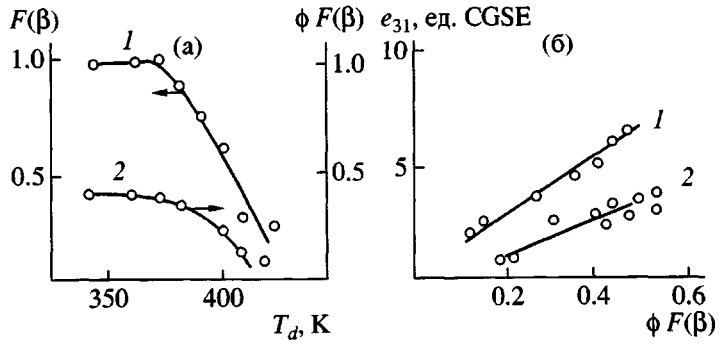


Рис. 8. Изменение доли β-фазы $F(\beta)$ в ее смеси с α-фазой в пленке ПВДФ (*1*) и произведения степени кристалличности ϕ на $F(\beta)$ (*2*) в функции T_d при кратности вытяжки $\lambda = 4$ (а), а также зависимость пьезоконстанты e_{31} от $\phi F(\phi)$ после одноосной вытяжки пленки (*1*) и ее последующего изометрического отжига (*2*) [44] (б).

пленках ПВДФ при повышении в них доли сегнетоэлектрической фазы действительно было обнаружено увеличение значений P_r.

Таким образом, для текстурированной пленки ПВДФ вклад кристалличности и доли полярной модификации в измеряемые пьезоконстанты обусловлен повышением остаточной поляризации. Согласно соотношениям (16) и (17), на значения d и e должны влиять еще константа электрострикции и диэлектрическая проницаемость. Таблица 1 дает информацию о том, как меняется после ориентации (экструдирования) пленки ПВДФ ряд ее характеристик: коэффициент Пуассона μ_{31}, упругая постоянная C_{11}, двойное лучепреломление Δn, константа электрострикции k_{31} и диэлектрическая проницаемость ε_3. Видно, что ориентация заметно повышает и ε_3, и k_{31}, причем последняя константа повышается более чем на порядок. В соответствии с выражениями (16) и (17), это означает, что за процесс повышения пьезоконстант в пленках ПВДФ после текстурирования ответственны два фактора. С одной стороны, это увеличение остаточной поляризации, а с другой – рост вкладов от электрострикции и размерного эффекта.

Влияние текстурировании рассматриваемых пленок на пьезоконстанту d_h изучали на ПВДФ, закристаллизованном в условиях высоких давлений [46, 47]. Это позволяло получать изотропные пленки практически полностью в сегнетоэлектрической β-фазе [46]. Далее пленки текстурировали путем одноосной вытяжки, при которой кристаллы оставались в этой же модификации. Оба типа пленок затем поляризовали в одинаковых условиях. Сопоставление значений пьезоконстанты d_h показало, что при комнатной температуре она более чем в 2 раза выше в текстурированной пленке [46], причем эта разница усиливается при росте кратности вытяжки [47]. Справедливость такого вывода подтверждается данными работы [48], где для сополимеров ВДФ–ТрФЭ (тоже с кристаллами β-фазы) более высокие значения пьезоконстант d_{31} и e_{31} и остаточной поляризации P_r также получены именно на раскатанных (ориентированных), а не на экструдированных (слабо ориентированных) пленках. Рисунок 4б наглядно демонстрирует роль процессов текстурирования в механизме возникающего пьезоэффекта. Для этого достаточно сравнить зависимости *1* и *4*, первая из которых получена для вытянутой пленки сополимера ВДФ–ТрФЭ состава 52 : 48, а вторая – для того же сополимера в изотропном состоянии. Видно, что при одном и том же значении P_r константа e_{31} для вытянутой пленки оказывается в несколько раз выше. В соответствии с

Таблица 1. Сравнение физических свойств соэкструдированной и изотропной пленок ПВДФ [40]

Пленка	μ_{31}	C_{11}, ГПа	$\Delta n \times 10^{-3}$	ε_3	d_{31}, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	k_{31}
Соэкструдированная (100°C, $\lambda = 4.6$)	0.85	1.90	46.1	14.6	23.8	–29	10.2
Изотропная	0.33	1.63	–	11.6	2.0	–5	–0.67

Таблица 2. Характеристики текстурированных пленок ПВДФ, полученных твердофазной экструзией геля (а) и одноосной вытяжкой с изометрическим отжигом образца, кристаллизованного из расплава (б) [51]

Пленка	ϕ, %	f_c	Δn	$l_{110,200}$, нм	l_{001}, нм	L, нм	C_f, ГПа	K_t
а	55	0.993	0.0346	8.6	6.4	13.2	8.3	0.24
б	33	0.986	0.0287	9.0	6.7	10.3	2.0	0.15

Примечание: $l_{110,200}$ – поперечный размер кристаллитов, l_{001} – продольный размер кристаллитов, L – большой период.

выражением (17), это различие можно отнести только к более существенному вкладу в e_{31} электрострикции.

Для модификации свойств пленок кристаллизующихся полимеров иногда используют их валковую раскатку. Этот метод был применен и к пленкам ПВДФ, полученным обычной одноосной вытяжкой [49]. Раскатка такой пленки вдоль оси вытяжки сопровождалась существенным повышением ее линейного размера в поперечном направлении и некоторым снижением ее толщины. Анализ данных рентгеновской дифракции показывает, что такая процедура приводит к изменению образующейся текстуры. Если до раскатки она была аксиальной, то после раскатки полярные оси b решетки β-фазы преимущественно ориентировались в направлении нормали к поверхности пленки. Как известно, такая ориентация возникает в процессе поляризации, а в данном случае она появляется в процессе раскатки. Как следствие, пленки уже до поляризации обнаруживали определенную пьезоактивность. После поляризации (при полях до 0.5 МВ/см) сравнивали пьезконстанты d_{31} и e_{31} в исходных одноосно-вытянутых пленках и в пленках, подвергнутых раскатке. В последнем случае эти характеристики оказались на 25% выше.

В последние десятилетия идет поиск различных способов улучшения механических свойств полимерных пленочных материалов. В частности, получила развитие техника их формирования из высушенного геля. Его ориентацию можно осуществить с помощью твердофазной соэкструзии. Применительно к рассматриваемым полимерам эту технику использовали в работах [50, 51]. Гель на основе ПВДФ получали из раствора ПВДФ в циклогексаноне, приготовленного при 100°C путем его охлаждения; растворитель удаляли из геля экстракцией метанолом. При температуре экструдирования 160°C удавалось получить пленки с кратностью вытяжки 8 [51] и даже 10 [50]. Некоторые физические характеристики полученных пленок представлены в табл. 2. Из нее следуют два основных отличия рассматриваемых пленок. Пленка, полученная из геля, имеет в 4 раза более высокий модуль вдоль оси вытяжки, нежели пленка, полученная из расплава. Кроме того, пленка, приготовленная из геля, имеет существенно более высокий коэффициент электромеханической связи в поперечном направлении K_t (K_{33}).

Остановимся вначале на причинах столь высокой разницы в значениях аксиального модуля C_f. Для кристаллизующихся полимеров в ориентированном состоянии можно воспользоваться микрофибриллярной моделью, схема которой приведена на рис. 9. Модель учитывает присутствие между соседними кристаллами микрофибрилы проходных напряженных цепей (**ПНЦ**), роль которых в рассматриваемых электромеханических явлениях может быть не тривиальной. Как следует из табл. 2, в обеих пленках практически все кристаллиты ориентированы осью c вдоль оси вытяжки (см. значения параметра ориентации f_c). В этом случае измеряемый модуль C_f пленки будет выражаться через "линейную" степень кристалличности и долю ПНЦ $(1 - \xi)$ в виде [52]

$$C_f = C_c \frac{(1-\xi) + \varepsilon C_a/C_c}{1 - (l_c/l_a)\xi(1 - C_a/C_c)}, \qquad (24)$$

где C_c и C_a – аксиальные модули кристалла и аморфного слоя с продольными размерами l_c и l_a соответственно. Применительно к ПВДФ и его сополимерам это выражение может быть упрощено. Значения C_f, приведенные в табл. 2, получены при комнатной температуре. Поскольку температура стеклования ПВДФ составляет –40°C, аморфная фаза при этом будет находиться в "размягченном" состоянии. Это означает, что $C_a \ll C_c$ [4] и потому

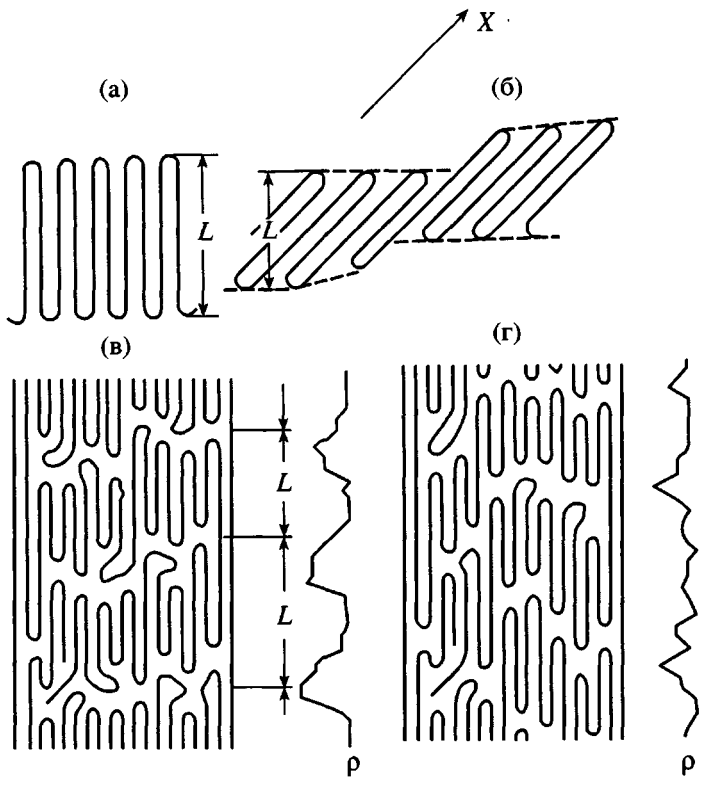


Рис. 9. Схемы перехода ламелей при деформации в микрофибриллярный кристалл (а, б) и его отклика на механическое напряжение (в, г); ρ – плотность вдоль микрофибрилы [52].

$$C_f = C_c \frac{(1-\xi)}{1-(l_c/l_a)\xi} \qquad (25)$$

Приведенные в табл. 2 модули должны зависеть в первую очередь от значения "линейной" степени кристалличности, т.е. степени кристалличности в направлении оси вытяжки. Она определяется как отношение продольного размера кристалла к большому периоду l_{001}/L. Длину аморфного участка вдоль микрофибрилы l_a, входящую в выражение (25), можно получить как разницу между L и l_{001}. Из табл. 2 следует, что в пленке, приготовленной из геля, l_c/l_a оказывается заметно ниже. В соответствии с выражением (25), это должно бы приводить к более низкому модулю. Обратная тенденция, наблюдаемая в эксперименте (табл. 2), означает, что в пленке, полученной из геля, должна быть более высокая доля ПНЦ. В ней обеспечиваются условия для существенно большей кратности вытяжки (в 2 и более раз) по сравнению с пленкой из расплава, что должно приводить к снижению степени складчатости и, тем самым, к росту доли ПНЦ. Сходное явление увеличения модуля Юнга в пленках ПВДФ при росте кратности вытяжки (в области ее больших значений) было отмечено и в работе [39] и объясняется скорее всего той же причиной. Так как при этом наблюдается закономерное повышение пьезоконстанты d_{3h} [39], роль ПНЦ в электромеханических явлениях пьезоактивных полимеров может быть весьма важной.

Возвращаясь к данным табл. 2, можно остановиться на ряде не отмеченных авторами деталей. Пленки, полученные из геля, имеют заметно более высокие значения степени кристалличности ϕ. С другой стороны, как было отмечено выше, "линейная" степень кристалличности вдоль оси вытяжки в них оказывается ниже. Отсюда следует вывод: более высокая кристалличность в среднем по объему при меньшей "линейной" кристалличности означает для пленки, приготовленной из геля, более высокую упорядоченность в направлении нормали к плоскости пленки. Это может быть следствием того, что при высоких кратностях вытяжки снижается доля спиральных конформаций (за счет перехода их в конформации плоского зигзага) для межфибрилярных аморфных прослоек. Такое обстоятельство, с одной стороны, будет повышать вклад этих областей в из-

меряемый модуль C_f. С другой стороны, оно приводит к уменьшению свободного объема между соседними микрофибрилами, что будет восприниматься как повышение межмолекулярной упорядоченности.

Полученное заключение дает ответ и на причину более высокого значения в пленке, полученной из геля, коэффициента электромеханической связи K_t, (последний столбец в табл. 2). Он, по определению, характеризует диссипацию потока механической энергии (в прямом пьезоэффекте) при распространении возбуждения в направлении 3 (нормаль к поверхности). В условиях, когда оси c решетки микрофибрилярных кристаллов располагаются в плоскости пленки, именно межфибрилярные области свободного объема являются местами, где идет отмеченная диссипация. Поэтому повышение плотности упаковки соседних фибрилл в поперечном к их оси направлении должно приводить к росту K_t (K_{33}), что и отмечено в эксперименте. Полученное значение K_t для пленки, приготовленной из геля, оказывается достаточно близким к рассчитанному значению 0.37 для одиночного кристалла β-фазы [53].

Сделанные выводы могут иметь отношение к данным и по температурным зависимостям K_{33}. Как видно из рис. 2, снижение температуры ниже точки стеклования никак не сказывается на значении коэффициента электромеханической связи K_{33} в отличие от K_{31}. Этот результат автором не комментировался, хотя он совсем не тривиален. Как уже отмечено выше, при стекловании (в ПВДФ при –40°С) кооперативные движения в неупорядоченной фазе, требующие повышенного свободного объема, замораживаются. В условиях, когда микрофибрилы располагаются в плоскости пленки, поперечный коэффициент электромеханической связи K_t (K_{33}) должен определятся состоянием участков межфибрилярной аморфной фазы. Если в области стеклования ПВДФ K_{33} не меняется (рис. 2), то это значит, что динамика в указанных областях аморфной фазы также не претерпевает изменений. По своему динамическому поведению они должны напоминать скорее кристалл, чем изотропную аморфную фазу. Последняя, локализуясь преимущественно во внутрифибрилярных промежутках, будет ответственна за кооперативные формы движения выше точки стеклования. Особое (напряженное, т.е. с пониженной энтропией) состояние межфибрилярной аморфной составляющей представляет собой скорее всего так называемую "жесткую" аморфную фазу, присутствие которой доказывается многочисленными экспериментами [54, 55]. Именно с наличием такой фазы авторы работы [56] связывают наблюдение в ПВДФ (как в и другом модельном кристаллизующемся полимере ПЭ) появление второй (более высокотемпературной) области стеклования.

Другая деталь в обсуждаемых данных касается абсолютных значений степени кристалличности, полученных по измерению плотности. Если исходить из значений спонтанной поляризации идеального кристалла, то, согласно авторам работы [51], найденные значения остаточной поляризации указывают на степени кристалличности, которые для пленок, приготовленных из геля и расплава, составляют соответственно 76 и 41%. Заниженные значения степени кристалличности, рассчитанные по плотности для рассматриваемых пленок (табл. 2), получают разумное объяснение, если учесть результаты ряда работ. По одной из них характер диаграмм растяжения пленок ПВДФ при одноосной вытяжке может быть объяснен только при предположении о возникновении в объеме пленки микротрещин [56]. На примере сополимеров ВДФ–ТФЭ показано, что эта ситуация усугубляется при холодной вытяжке пленок с определенной морфологией [57]. Метод, используемый при получении пленок из геля и расплава, предполагает соответственно высокие температуры вытяжки или изометрического отжига. В первом случае, как показано выше, формируются кристаллы с низкой плотностью внутрифибрилярных прослоек между ними [58, 59]. В случае пленки, приготовленной из расплава, используемый изометрический отжиг, согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния [60], также приводит к снижению плотности внутрифибрилярных промежутков между соседними кристаллами. Отмеченные "дефекты" упаковки аморфной фазы проявляют себя в заниженных значениях измеряемой плотности, но никак не учитываются при расчете степени кристалличности.

Присутствие в кристаллизующихся полимерах изотропной и анизотропной (участки ПНЦ) аморфной фазы в настоящий момент находит все более широкое экспериментальное подтверждение. Применительно к ориентированному состоя-

нию об этом свидетельствует анализ данных рентгеновской дифракции [61, 62]. Для рассмотренного класса соединений наличие участков анизотропной аморфной фазы также обнаруживается по различию углового положения аморфного гало в меридиональном и экваториальном направлениях [63]. С другой стороны, как показано выше, предположение о присутствии областей ПНЦ при высоких кратностях вытяжки ПВДФ дает разумное объяснение особенностям изменения пьезоконстанты d_{3h} [39], а также аксиального модуля и константы электромеханической связи K_{33} [51]. Имеет смысл остановиться на результатах феноменологического описания роли областей анизотропной аморфной фазы в рассматриваемых электромеханических явлениях [64].

Специфика проявления областей ПНЦ (*с* диэлектрической проницаемостью ε_{ct} и объемной долей $(1 - \xi)$) предполагает присутствие в них остаточной поляризации P_{ct}. Такое предположение, скорее всего оправдано, так как по своему динамическому поведению области могут напоминать кристалл. С учетом этого наведенное областями ПНЦ электрическое поле E_{ao} в изотропной аморфной фазе (с диэлектрической проницаемостью ε_a) имеет вид [64]

$$E_{ao} = (1-\xi)P_{ct}/[\xi\varepsilon_{ct} + (1-\xi)\varepsilon_a] \qquad (26)$$

Предполагается, что электрострикция создает преимущественный вклад в макроскопически наблюдаемый пьезоэффект. Так как электрострикция в рассматриваемых полимерах определяется вкладом аморфных областей [5], их объемная доля $(1 - \phi)$ будет определять измеряемые пьезоконстанты. Одна из них e_{31} в этом случае представляется как [64]

$$e_{31} = (1-\phi)\xi L_{Ea} L_{xa} k_a E_{ao}, \qquad (27)$$

где k_a – константа электрострикции аморфной фазы, L_{Ea} – коэффициент локального поля [12], который есть отношение локального электрического поля в аморфной фазе к полю, приложенному к образцу, а L_{xa} – сходный коэффициент для деформации. В соответствии с выражением (27), авторы [64] делают вывод о том, что вклад ПНЦ в измеряемую пьезоконстанту обусловлен изменением E_{ao}. Но, как будет показано ниже, в реальности ситуация сложнее той, что отражена в модели, и потому выбранное феноменологическое рассмотрение требует учета целого ряда фактов и оставляет перспективы для совершенствования модели.

МАКРОСКОПИЧЕСКИЙ ПЬЕЗООТКЛИК КАК ПРОЯВЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ГИБКОЦЕПНЫХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРАХ

Обратимся сначала к результатам по такому модельному гибкоцепному полимеру, как ПЭ, по которому накоплен обширный экспериментальный материал. Как и в полимерах на основе ВДФ, в ПЭ в ориентированном состоянии микрофибрилярные кристаллы имеют небольшие средние углы разориентации θ осей с решетки (осей макромолекул) относительно оси вытяжки. Молекулярный механизм реакции кристаллов на внешнее напряжение для ориентированных гибкоцепных кристаллизующихся полимеров интенсивно изучался и изучается методами рентгеновской дифракции в больших и малых углах [65–68]. Анализ этих работ показывает, что при малых деформациях пленки вдоль оси вытяжки те кристаллы, оси макромолекул которых образуют угол θ с действующей силой, разворачиваются вдоль ее направления. Механизм такого разворота уточняется на рис. 10. Если ось *c* кристалла образует угол θ с осью 1 (направление внешнего напряжения), то кристалл окажется под действием нормальных и тангенциальных составляющих напряжения. Первые вызывают поворот кристалла как целого, а вторые будут инициировать деформации, связанные со скольжением плоскостей ламелей относительно друг друга. Так как модуль сдвига в кристалле более чем на порядок ниже, чем модуль растяжения [69], упомянутые процессы скольжения должны реально существовать. Действительно, согласно рентгеновским данным [65–68], подобного рода деформации в кристаллах обнаружены при нагружении ориентированных кристаллизующихся полимеров. Разворот кристалла сопровождается еще образованием определенного угла скоса кристалла (рис. 10). Если такая схема реализуется при деформации сегнетоэлектрической поляризованной пленки, то это приведет к двум следствиям. Разворот кристалла вызовет изменение компоненты поляризации, нормальной к поверхности пленки с объемом V (ось 3 на рис. 10).

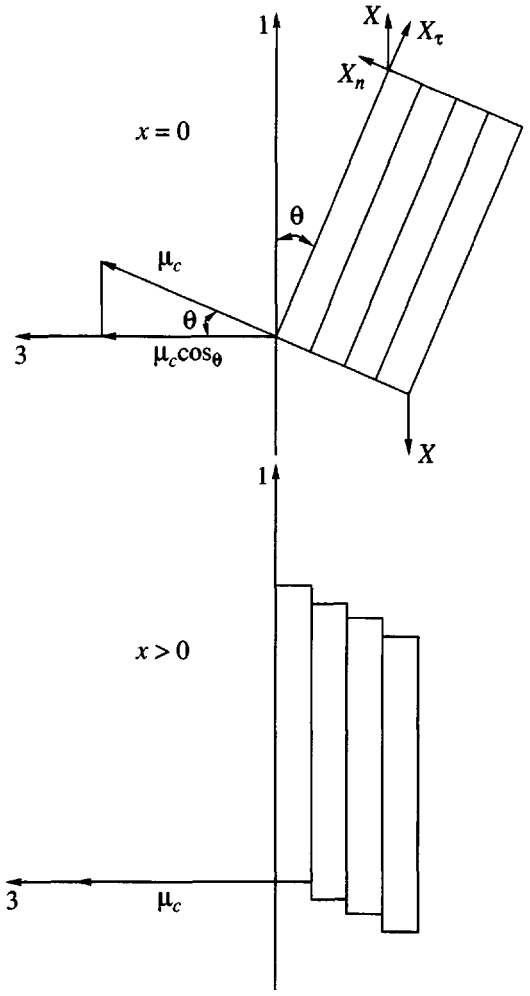


Рис. 10. Схема структурного отклика микрофибриллярного кристалла в ориентированном гибкоцепном полимере на внешнее механическое напряжение.

$$\Delta P_3 = \frac{\sum_i \Delta(\mu_c - \mu_c\cos\theta_i)}{V} \qquad (28)$$

С другой стороны, если образец содержит N кристаллов с диэлектрической проницаемостью ε_c, погруженных в среду с диэлектрической проницаемостью ε, его дипольный момент μ может быть записан в виде [70]

$$\mu = \frac{N\mu_c\varepsilon\langle\cos\theta\rangle}{\varepsilon + D_c(\varepsilon_c - \varepsilon)}, \qquad (29)$$

где D_c – деполяризационный фактор, определяемый формой кристалла. Так как при деформации происходит изменение угла скоса кристалла, это приведет, в соответствии с выражением (29), к

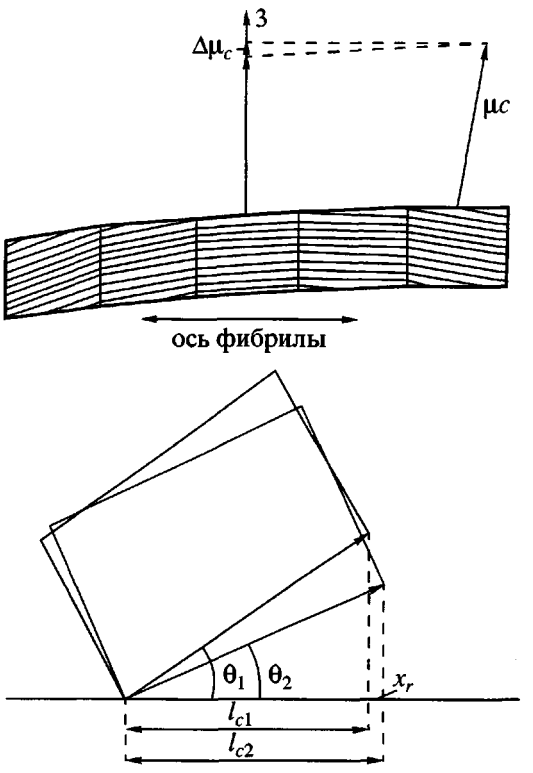


Рис. 11. Схема микромеханического отклика доменов аморфной фазы при деформации кристаллизующегося полимера [66].

изменению дипольного момента образца. Таким образом, оба рассмотренных следствия должны сопровождаться изменением компоненты поляризации, направленной по оси 3, т.е. макроскопически это будет восприниматься как проявление поперечного пьезоэффекта. Кроме всего прочего, изменение формы полярного кристалла при деформации с прямоугольной на ромбовидную означает изменение наведенного электрического поля в аморфной фазе по границам с такими кристаллами. В соответствии с выражением (27), например, для пьезоконстанты e_{31} это можно учесть в виде изменения коэффициента локального поля L_{Ea}, характеризующего отношение локального поля к внешнему среднему. Иначе говоря, рассмотренная схема структурных изменений лишний раз убеждает нас в том, что обсуждаемые системы сильно проявляют нелинейные свойства в макроскопически наблюдаемом пьезоэлектричестве.

Сходную реакцию на внешнее напряжение будут иметь и домены анизотропной аморфной фазы, имеющие преимущественную ориентацию по отношению к оси вытяжки (рис. 11). Различия бу-

дут сводиться к тому, что разориентация у таких доменов выше, чем у кристаллов [62]. Менее плотная (по сравнению с кристаллом) упаковка в доменах обусловливает наличие в них при комнатной температуре интенсивного молекулярного движения, регистрируемого, например, методами диэлектрической спектроскопии [63] или ЯМР [71]. В условиях приложенного внешнего механического напряжения оно может быть причиной двух эффектов. Домены могут разворачиваться по направлению приложенной силы на углы существенно более высокие, чем кристаллы. Из схемы на рис.11 видно, что изменение угла между доменом и осью фибрилы с θ_1 до θ_2 приводит к появлению вращательной составляющей x_r деформации. В этом случае макроскопическая деформация x будет иметь вид [72]

$$x_f = x_d + x_r = \frac{X_f}{C_c} + \frac{\langle \cos\theta_1 \rangle - \langle \cos\theta_2 \rangle}{\langle \cos\theta_2 \rangle} \qquad (30)$$

Вследствие высокого модуля кристалла C_c вторая (ротационная) составляющая может быть определяющей для макроскопической деформации пленки в направлении 1. Если домены анизотропной аморфной фазы несут на себе дипольный момент, то их разворт также будет сопровождаться изменением компоненты полязации P_3. Другими словами, области ПНЦ также могут вносить свой вклад в макроскопически наблюдаемый пьезоотклик.

Часть цепей изотропной и анизотропной аморфной фаз в отмеченных доменах имеет свернутую конформацию, и потому под действием приложенного напряжения их конфомационное состояние будет изменяться. Это осуществляется через смещение равновесия между различными изомерами, причем нагрузка повышает долю конформаций плоского зигзага за счет уменьшения концентрации спиральных конформаций [5]. Повышение концентрации изомеров плоского зигзага приводит к снижению средних межцепных расстояний в домене [73]. Такой вывод следует из факта, по которому деформация пленки в направлении вытяжки при росте большого периода вызывает снижение интенсивности малоуглового меридианального рефлекса, которая связывается с разницей в электронной плотности обеих фаз [52, 68]. С другой стороны, конформация плоского зигзага имеет более высокое значение проекции дипольного момента на нормаль к оси макромолекулы, и потому отмеченное изменение дополнительно сопровождается повышением компоненты поляризации P_3. Таким образом, конформационные изменения в доменах анизотропной аморфной фазы будут обеспечивать повышение пьезоотклика рассматриваемой системы.

Особого рассмотрения требует реакция на внешнее механическое напряжение участков цепей анизотропной аморфной фазы по границам с торцевыми поверхностями кристаллов. В работах Flory [74, 75] доказывается, что переход от кристалла к изотропной аморфной фазе требует по стерическим причинам наличия переходного слоя, на протяжении которого выравнивается плотность упаковки кристалла и изотропной аморфной фазы. Поведение такого слоя у торцевой поверхности кристалла при нагружении пленки вдоль оси вытяжки может приводить к интересным эффектам. В этой связи обратимся к результатам работы [76], где пьезоэффект в рассматриваемых полимерах объясняется на основе обратимой кристаллизации части цепей неупорядоченной фазы под действием приложенного механического напряжения. Свободную энергию F образца (на 1 моль) записывали в виде

$$F = \alpha_\beta F_\beta + \alpha_a F_a + 1/2(\alpha_a - \alpha_i)^2 F_i \qquad (31)$$

Здесь F_β и F_a – мольные свободные энергии кристалла β-фазы и аморфной фазы с мольными долями α_β и α_a. Приграничные с кристаллами области ПНЦ характеризовали константами F_i и α_i. Предполагали, что длина образца l в направлении оси цепи (для одноосно-вытянутого образца) есть

$$l = \alpha_\beta l_\beta + \alpha_a l_a, \qquad (32)$$

где l_β и l_a – длина образцов, состоящих только из β-кристаллов и аморфной фазы соответственно. Считали, что дипольный момент образца μ определяется только вкладом от сегнетоэлектрических кристаллов β–фазы с дипольным моментом μ_β

$$\mu = \alpha_\beta \mu_\beta \qquad (33)$$

Из формул (32) и (33) следует, что в этом случае

$$\mu = \frac{l - l_a}{l_\beta - l_\alpha}\mu_\beta \qquad (34)$$

Равновесное значение α_β при наложении поля оценивали путем минимизации свободной энергии (31). Выражение для пьезоконстанты d_{31} при игнорировании размерного эффекта имеет вид [76]

$$d_{31} = S_{11}P_\beta\frac{l}{l_\beta - l_a}\gamma, \quad (35)$$

где S_{11} – компонента тензора податливости, а P_β – поляризация, создаваемая кристаллами β-фазы. Параметр γ представляет собой отношение деформации, обусловленной обратимым ростом кристалла при нагружении пленки, к ее макроскопической деформации. В предположении, что цепи в аморфной фазе находятся преимущественно в *гош*-конформации, $l/(l_\beta - l_a) \simeq 10$; тогда по известным S_{11} и P_β имеем

$$d_{31} = \gamma\,520\ \text{пКл/Н} \quad (36)$$

Экспериментально наблюдаемое значение d_{31} составляет ~20 пКл/Н, поэтому для рассматриваемой модели соответствие с экспериментом получается при условии $\gamma = 0.04$. Таким образом, если деформации образца за счет дополнительной кристаллизации в 25 раз меньше макроскопической деформации, то эффекты обратимой кристаллизации приграничных с кристаллами областей могут приводить к экспериментально наблюдаемым пьезоотклика̀м.

Для обоснования развиваемой теории желательно найти экспериментальное подтверждение ее выводам. Его можно получить на примере пленок полиамида 6. При нагружении ориентированной пленки вдоль направления вытяжки обнаружено, что поперечные размеры кристалла снижаются [68], а его продольный размер при этом наоборот повышается [77]. Очевидно, последнее может происходить за счет того, что под действием внешней нагрузки часть цепей неупорядоченной фазы может обратимо встраиваться в кристалл именно со стороны его торцевой поверхности.

Если кристаллизуемые участки аморфной фазы располагаются по границам с кристаллами сегнетоэлектрической фазы, их встраивание в основной кристалл при нагружении может проходить по механизму эпитаксии. Вероятность такого процесса будет определяться характеристиками подвижности цепей в этих приграничных с кристаллом областях. При температурах выше точки стеклования их динамический отклик на внешнее механическое воздействие будет характеризоваться малыми временами. Например, в ПВДФ [34] и в сополимерах ВДФ–ТФЭ [33] при комнатной температуре в межфазном слое отмечена подвижность со средними временами релаксации ~1 мкс. Повышенные межцепные промежутки в доменах аморфной фазы в недеформированном состоянии пленки за счет приложенного внешнего напряжения и описанных процессов могут снижаться. Особенно это может происходить в случае деформационно-индуцированной кристаллизации, и тогда "аномально" высокие значения коэффициента Пуассона μ_{31} в текстурированных пленках могут получить разумное обьяснение.

Ниже будут представлены дополнительные экспериментальные данные, подтверждающие концепцию о вкладе деформационно-индуцированных структурных изменений в пьезоэлектрические явления в рассматриваемых сегнетоэлектрических материалах. Так как неупорядоченная фаза вносит существенный вклад в макроскопический пьезоотклик [5], следует рассмотреть направленные способы регулирования ее микроструктуры при текстурировании материалов. Действие одного такого фактора можно продемонстрировать на примере сополимеров ВДФ–ТФЭ состава 94:6 [58]. Данные сополимеры при кристаллизации из раствора сразу образовывали сегнетоэлектрическую β-фазу, которая сохранялась и в пленках, текстурированных за счет одноосной вытяжки до $\lambda = 4$ при различных температурах T_d. Пьезоконстанту d_{31} измеряли при одинаковых условиях поляризации пленок, чтобы проследить влияние на нее температуры текстурирования. Структурные изменения ориентированных пленок как в исходном (недеформированном) состоянии, так и при их упругом нагружении вдоль оси вытяжки (направлении 1) регистрировали с помощью ИК-спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, а также оптическим и ультразвуковым методами.

Как следует из рис. 12г, повышение температуры вытяжки приводит к закономерному снижению константы d_{31} независимо от амплитуды поляризующего поля. Вместе с тем значения двойного лучепреломления Δn и продольной скорости звука (в направлении оси вытяжки) v_s в исходных (ненагруженных) пленках также уменьшаются при росте T_d. Величину оптической анизотропии

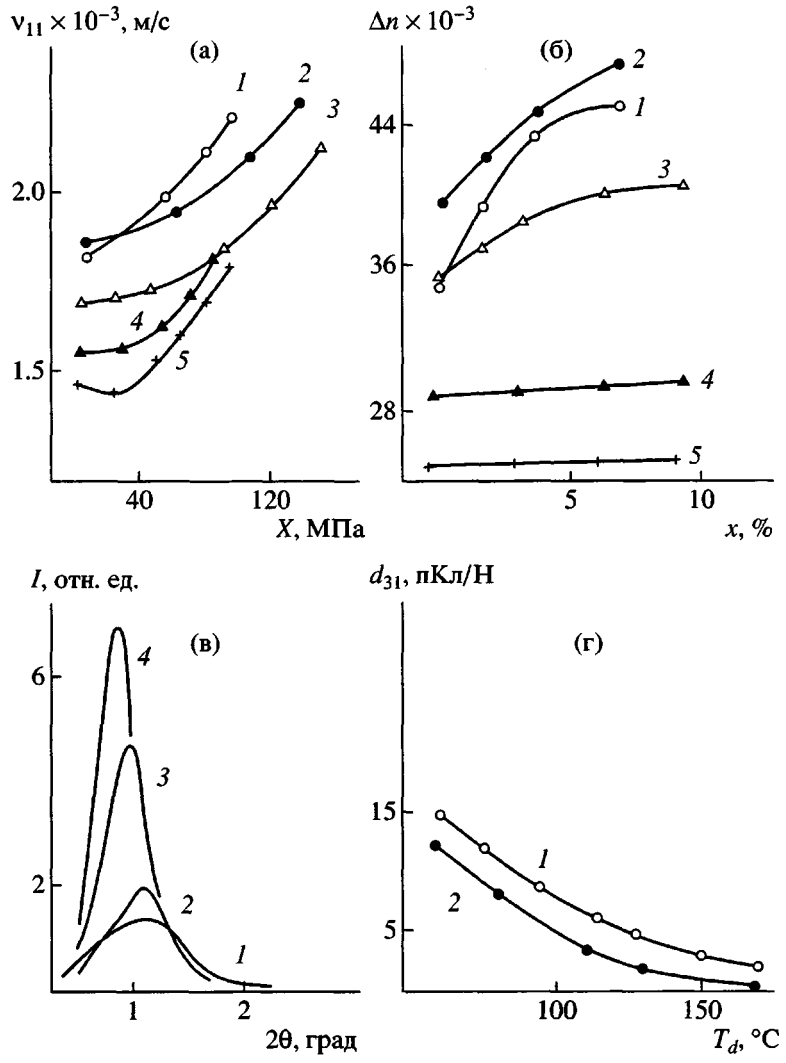


Рис. 12. Деформационно-индуцированные изменения продольной скорости звука (а) и двойного лучепреломления (б); в – кривые малоуглового рентгеновского рассеяния в меридиональном направлении для пленок сополимера ВДФ–ТФЭ состава 94 : 6, одноосно-вытянутых до кратности вытяжки 4; г – зависимости пьезоконстанты d_{31} от температуры одноосной вытяжки при разных поляризующих полях (*1* – 100, *2* – 50 МВ/м); T_d = 60 (*1*), 80 (*2*), 100 (*3*), 120 (*4*) и 140°C (*5*) [58].

в ориентированных кристаллизующихся полимерах обычно обсуждают с позиций двухфазной модели

$$\Delta n = f_c \phi \Delta n_c^0 + f_a(1-\phi)\Delta n_a^0, \qquad (37)$$

где ϕ – обьемная степень кристалличности, f_c и f_a – вторые моменты функции распределения ориентаций (параметры ориентации) для кристаллов и аморфной фазы, характеризуемых собственными значениями двулучепреломления Δn_c^0 и Δn_a^0. Если исходить из присутствия в кристаллизуемых полимерах изотропной и анизотропной компонент аморфной фазы, то второй член в выражении (37) следует относить именно к анизотропной аморфной фазе, так как изотропная составляющая по определению не вносит вклад в оптическую анизотропию.

Величины f_c для низкой T_d меньше (соответственно фактор разориентации кристаллитов выше), так как азимутальное распределение рефлекса 110, 200 при этом оказывается шире (см. последнюю колонку в табл. 3). Кроме того, при низких температурах ориентации наблюдается более существенная аморфизация изотропной пленки. Это видно из приведенных в табл. 3 нор-

Таблица 3. Характеристики одноосно-ориентированных пленок сополимера ВДФ–ТФЭ состава 94 : 6 с кратностью вытяжки $\lambda = 4$, полученных при различной температуре вытяжки [58]

T_d, °C	$(D/d)_{470}$, см$^{-1}$	R_{470}	$(D/d)_{600}$, см$^{-1}$	R_{600}	L, нм	r_c, нм	l_{001}, нм	$(1-\xi)$	$\partial v_{11}/\partial X_{11} \times 10^6$, м^2 с/кг	$\partial \Delta n/\partial x \times 10^{-1}$	$\Delta\varphi^{0.5}_{110,200}$, град
60	590	17	107	3.0	7.8	8.8	5.9	–	3.0	1.72	25.3
80	615	15	100	2.9	8.4	12.0	–	0.102	1.5	1.0	–
100	520	14	96	3.1	9.8	18.9	6.0	0.082	0.7	0.7	20.9
120	281	7	68	2.6	11.3	22.1	–	0.059	0	0.13	–

мированных значений оптической плотности D/d для ответственных за аморфную фазу полос поглощения 470 и 600 см$^{-1}$ [4]. Такой же вывод следует и из характера изменения параметров релаксации сегментов аморфной фазы в области стеклования [63]. В соответствии с выражением (37), это означает, что вклад кристаллической фазы в значение Δn в пленках, вытянутых при низкой температуре, должен быть ниже, чем таковой при высокой температуре ориентации. Более высокие значения Δn для пленок с низкой T_d (рис. 12б) указывают на то, что существенный вклад в оптическую анизотропию пленок создается областями анизотропной аморфной фазы. Изменение ее доли с повышением температуры текстурирования следует из акустических данных. Из рис. 12а видно, что для ненагруженного состояния скорость звука в направлении оси вытяжки закономерно понижается при росте T_d (как и Δn). Поскольку пленки являются анизотропными, скорость звука v_{ij} в общем случае записывается как

$$v_{ij} = (C_{ij}/\rho)^{0.5}, \qquad (38)$$

где C_{ij} – компонеты тензора упругих постоянных, а ρ – плотность пленки. Если исходить из симметрии орторомбической решетки для сегнетоэлектрических кристаллов в β-фазе, то матрица упругих коэффициентов имеет следующий вид [78, 79]:

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{matrix} \qquad (39)$$

В условиях акустического эксперимента измерялась продольная скорость звука в направлении оси вытяжки (направление 1) [58]. В соответствии с выражением (38), это означает, что измеряемая скорость дает информацию о константе C_{11}. Учитывая, что $C_{11} = C_f$, значение отмеченной упругой постоянной можно в первом приближении оценивать по соотношению (25), так как скорость v_{11} измерялась при комнатной температуре. Согласно (25), одним из параметров, определяющих C_f, является "линейная" степень кристалличности, задаваемая отношением продольного размера кристалла l_c (находимого по ширине рефлекса 001) к большому периоду $L = l_c + l_a$, где l_a – длина аморфного участка.

Данные табл. 3 показывают, что повышение температуры вытяжки сопровождается снижением "линейной" степени кристалличности, т.е. это один из факторов, который сказывается на значении упругой постоянной C_{11}. Последняя, в соответствии с выражением (25), определяется еще и долей анизотропной аморфной фазы $(1 - \xi)$. Ее значения в рамках определенной модели можно оценить по температурным зависимостям скорости звука [58]. Из табл. 3 видно, что рост температуры вытяжки сопровождается снижением и доли анизотропной аморфной фазы или участков ПНЦ. Данные ИК-спектроскопии также подтверждают такой вывод. Из табл. 3 следует, что снижение температуры вытяжки существенно повышает нормированную оптическую плотность полосы 470 см$^{-1}$, которая ответственна за цепи в конформации плоского зигзага в неупорядоченной фазе [4]. Поскольку в участках ПНЦ должны присутствовать преимущественно изомеры с вытянутой конформацией, этот факт указывает на увеличение доли анизотропной аморфной фазы при снижении температуры вытяжки. Из представленных экспериментальных данных

можно судить и о плотности упаковки цепей в участках ПНЦ.

Данные малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 12в) показывают, что вытяжка при более высокой температуре приводит к смещению меридианального рефлекса к более низким углам, т.е. к росту большого периода L (табл. 3). Размер области когерентного рассеяния при этом повышается (см. значения r_c в табл. 3), а его интенсивность растет. Интенсивность рефлекса характеризует структурную гетерогенность в пленке вдоль оси вытяжки, так как она пропорциональна величине $(\Delta\rho)^2$, где $\Delta\rho$ – разница электронных плотностей в фибрилярных кристаллах и в аморфных прослойках между ними. Понижение интенсивности рефлекса в пленках с более низкой T_d (рис. 12в) означает, что аморфные прослойки в них имеют большую плотность упаковки. Это может быть следствием того, что в прослойках увеличивается доля участков цепей в конформации плоского зигзага (см. значения D/d в табл. 3) и одновременно повышается корреляция в их ориентации, так как уменьшение T_d приводит одновременно и к росту дихроичного отношения R полосы 470 см$^{-1}$.

Рисунки 12а и 12б позволяют проследить за структурными изменениями в рассматриваемых пленках и при регистрации в них пьезоэффекта. Видно, что различия в микроструктуре исходных (ненагруженных) пленок проявляются и в их разной реакции на внешнее механическое напряжение. Для пленок с низкой T_d деформация вдоль оси вытяжки сопровождается проявлением заметных нелинейных свойств, так как деформация пленки в направлении 1 индуцирует усиление ее оптической анизотропии (рис. 12б). Одновременно при отмеченной деформации повышается и скорость звука. В соответствии с выражением (38), последнее обстоятельство равносильно повышению константы упругости $C_{11} = C_f$. Такое поведение является общим для микрофибриллярных полимерных систем, поскольку отмечается для целого ряда жесткоцепных ориентированных полимеров [72]. Из рис. 12а и табл. 3 следует, что понижение температуры текстурирования приводит к усилению указанной нелинейности, так как значения $\partial v_{11}/\partial X_1$ и $\partial(\Delta n)/\partial x_1$ при этом закономерно повышаются (табл. 3). Этот эффект сопровождается увеличением пьезоэлектрической константы d_{31} (рис. 12). Рост d_{31} при уменьшении T_d

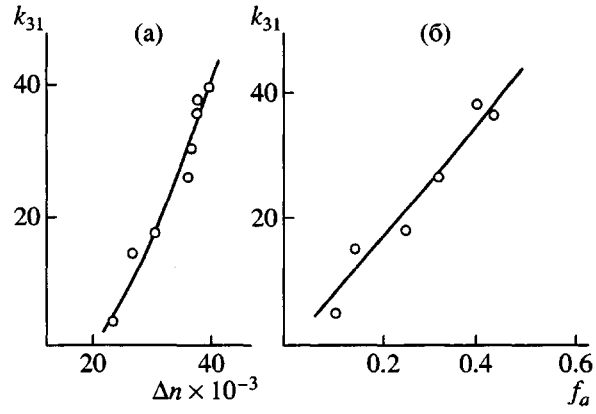


Рис. 13. Зависимость константы электрострикции k_{31} от величины двойного лучепреломления (а) и параметра ориентации цепей аморфной фазы (б) в одноосно-вытянутых пленках ПВДФ с различной термической усадкой после свободного отжига [80].

обусловлен увеличением вклада в этот коэффициент константы электрострикции k_{31}, которая связана со специфической реакцией цепей анизотропной аморфной фазы на внешнее механическое напряжение. Такой вывод качественно согласуется и с результатами по ориентированным пленкам ПВДФ, так как рост двойного лучепреломления и параметра ориентации цепей аморфной фазы сопровождается повышением константы электрострикции k_{31} (рис. 13) [80]. Как уже отмечалось, при снижении T_d в сополимерных пленках на основе ВДФ возрастает Δn (рис. 12) и повышается дихроичное отношение полосы "аморфности" 470 см$^{-1}$, т.е. улучшается ориентационная упорядоченность в сегментах анизотропной аморфной фазы. Поэтому более высокие значения пьезоэлектрической константы d_{31} в пленках, вытянутых при низкой температуре, следует отнести к повышенному вкладу в нее электрострикционного эффекта.

Для проявления этого эффекта требуется повышенный свободный объем, так как приближение к T_g приводит к исчезновению электрострикции (рис. 3а). Для одного из представителей рассматриваемого класса соединений (сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом) прямо обнаружено, что при приближении к T_g повышается плотность упаковки в аморфной фазе, так как при этом перестает наблюдаться малоугловой рефлекс [81]. Можно, однако, показать, что для проявления электрострикции этот фактор не

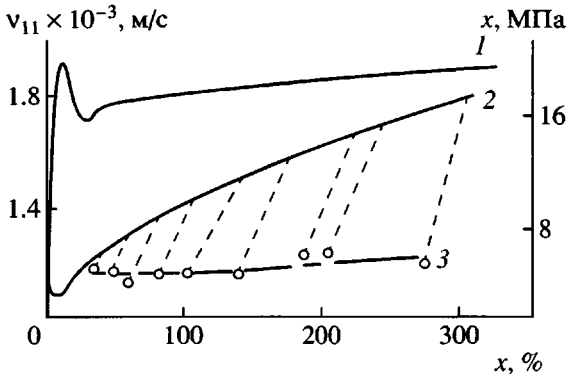


Рис. 14. Диаграмма растяжения при комнатной температуре пленки сополимера ВДФ–ТФЭ состава 94 : 6, полученной кристаллизацией из расплава (*1*), и зависимость продольной скорости звука от деформации при одноосной вытяжке (*2*); *3* – скорость звука в разгруженном состоянии [82].

является достаточным. Как отмечено выше, в холодновытянутых пленках рассматриваемых выше сополимеров плотность упаковки цепей аморфной фазы наиболее высокая, поскольку малоугловой рефлекс имеет самую низкую интенсивность. Тем не менее в таких пленках отмечается более высокая пьезоактивность, повышенный вклад в которую дает электрострикция. Это свидетельствует о наличии еще одного фактора, определяющего константу электрострикции. Речь должна идти о динамических характеристиках цепей аморфной фазы. Доказательство частично следует из рис. 3. Из него видно, что выше T_g рост температуры, с одной стороны, интенсифицирует кооперативную подвижность цепей аморфной фазы (рис. 3б), а, с другой стороны, приводит к повышению константы электрострикции. Таким образом, проявление эффектов, ответственных за электрострикцию, лимитируется активационными параметрами динамики сегментов аморфной фазы. Их средние частоты переориентации повышаются с увеличением температуры [4, 33, 34], достигая при комнатной температуре значений ~10^7 Гц. Отмеченный фактор играет важную роль в явлениях электрострикции. Об этом можно судить по следующему факту. Для изотропных (слабо ориентированных) пленок ПВДФ константа электрострикции оказывается низкой [80]. Вместе с тем деформационно-индуцированное изменение скорости звука в таких пленках, положительное значение которого коррелирует с константой электрострикции, характеризуется даже отрицательным наклоном зависимости $v(x)$ [82] (см. начальную часть кривой *2* на рис. 14). С другой стороны, показано [57], что холодная вытяжка (T_d = 60°C) изотропных пленок сополимера на основе ВДФ сопровождается (за счет сильной аморфизаци) уменьшением как средних времен релаксации сегментов аморфной фазы, так и энтальпии и энтропии активации ее теплового движения. Наиболее высокие значения $\partial v_{11}/\partial X_1$ при такой температуре вытяжки (рис. 12 и табл. 3) доказывают, что характер динамики в аморфной фазе прямо сказывается на степени структурно-деформационных перестроек. Среди них, как отмечалось выше, будут как конформационные переходы в отдельных цепях, так и разворот на уровне отдельных доменов аморфной фазы.

Отдельно следует рассмотреть влияние конформационного состояния сегментов аморфной фазы в ненагруженной ориентированной пленке на структурные изменения при ее деформации. Как видно из рис. 14, для пленки в ориентированном состоянии (x = 200 % и более) ее механическое нагружение вдоль оси 1 сопровождается сильным обратимым повышением скорости звука v_{11}. В соответстви с выражением (38), его следует приписать нелинейным эффектам, приводящим к увеличению константы C_{11}. Она может расти вследствии ряда причин. Одна из них – упоминавшиеся выше развороты кристаллов и доменов аморфной фазы в направлении силы в случае исходной разориентации этих единиц. Другая причина, вызывающая, как отмечено ранее, более существенный рост C_{11}, – это переход части сегментов аморфной фазы в упорядоченное состояние по границам с торцевой поверхностью кристаллов. Так как модули кристалла и аморфной фазы в комнатных условиях различаются более чем на порядок, процесс должен сопровождаться существенным повышением скорости звука. Представляется, что этот процесс реализуется главным образом при больших деформациях. Прямые указания на реализацию такого процесса получены методами ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции в больших углах [83]. Изотропные пленки из сополимера ВДФ–ТФЭ состава 94 : 6 готовили кристаллизацией из раствора в ДМФА. Ориентацию осуществляли в одном случае холодной вытяжкой при комнатной температуре, а в другом случае – при T_d = 120°C. Ориенти-

Таблица 4. Характеристики вытянутых при низкой температуре пленок сополимера ВДФ–ТФЭ состава 94 : 6 при их упругом нагружении [83]

x, %	l_{001}	$l_{110,200}$	$\Delta\varphi_{0.5}$, град	R	D/d, $см^{-1}$	R	D/d, $см^{-1}$	R	D/d, $см^{-1}$	R	D/d, $см^{-1}$
	нм			442 $см^{-1}$		411 $см^{-1}$		216 $см^{-1}$		70 $см^{-1}$	
0	6.0	7.0	49.4	4.6	51	2.9	54	3.0	15	2.6	32
4	6.5	7.0	43.9	–	–	–	–	–	–	–	–
10	7.7	6.9	–	7.0	61	1.8	46	1.2	13	6.4	70

рованные пленки деформировали вдоль оси 1 и регистрировали изменение ряда структурных характеристик. Результаты представлены в табл. 4 и на рис. 15, 16.

Деформация пленки, вытянутой при низкой температуре в направлении 1 (рис. 15) сопровождается, как и в предыдущем случае, ростом продольной скорости v_{11} и двойного лучепреломления Δn. При этом толщина пленки меняется линейно с деформацией. Сопоставление кривых *2* и *3* на рис. 15 показывает, что учет отмеченного факта приводит к более высоким значениям деформационно-индуцированной оптической анизотропии пленки. Линейность зависимости толщины пленки от деформации (кривая *4*) позволяет рассчитать коэффициент Пуассона μ_{31}. Он оказался заведомо выше, чем 0.5 и составил 0.73. Этот результат хорошо согласуется со значениями 0.8 и 0.75 соотвественно для ориентированных ПЭНП [84] и ПВДФ [9].

В табл. 4 приводятся характеристики, которые поясняют суть структурных изменений, ответственных за отмеченный рост v_{11} и Δn. Сопоставление нормированных интенсивностей полос поглощения 411 и 216 $см^{-1}$, которые характеризуют конформации $TGTG^-$ [4], показывает, что нагружение пленки создает некоторую тенденцию к снижению их концентрации. Происходящее при этом увеличение оптической плотности полос 442 и 70 $см^{-1}$, ответственных за конформацию плоского зигзага, указывает на перегруппировки типа $TGTG^- \longrightarrow (TT)_n$. Снижение дихроичного отношения для полос, соответствующих спиральным конформациям, и его рост для полос, отвечающих за конформации плоского зигзага (табл. 4), показывают, что отмеченные конформационные перестройки затрагивают главным образом участки цепей, оси которых совпадают с направлением действующей силы. Особенно впечатляет более чем двукратное повышение интенсивнсти полосы 70 $см^{-1}$. Она характеризует либрационные моды колебаний в решетке [4] и потому указывает на увеличение объемной доли кристаллов полярной β-фазы.

Рентгеновские данные уточняют механизм этого явления. Поперечный размер кристалла ($l_{110.200}$) остается при деформации неизменным, в то время как его продольные размеры (l_{001}) имеют явную тенденцию к повышению. Это хорошо согласуется со снижением частоты продольной акустической моды при нагружении ориентированного ПЭ, обнаруженным методом комбинационного рассеяния [85]. Таким образом, высказанное ранее соображение о возможности вхождения части цепей аморфной фазы в кристалл со стороны его торцевых поверхностей получает экспериментальное подтверждение. Так как в аморфной фазе упаковка цепей менее плотная, обратимый переход части ее цепей в кристалл должен сопровождаться существенным изменением объема и, следовательно, толщины нагружаемых пленок. Это обстоятельство может быть главной причиной упоминавшихся "аномально" высоких коэффициентов Пуассона μ_{31}.

Азимутальное сканирование аморфного гало в экваториальном направлении ($2\theta = 18°$) характеризовали шириной на половине высоты $\Delta\varphi_{0.5}$. Она дает информацию о разориентации участков анизотропной аморфной фазы относительно оси вытяжки. Из табл. 4 видно, что нагружение пленки приводит к снижению указанного параметра. Это надо связывать с улучшением ориентации доменов анизотропной аморфной фазы. Некоторую детализацию такого процесса можно видеть на примере текстурированной пленки того же сополимера с другими условиями одноосной вытяжки (рис. 16). Нагружение этой пленки также приводит к росту продольной скорости v_{11}, хотя и в меньшей степени, чем для пленки, вытянутой при низкой температуре (рис. 15). С ростом деформа-

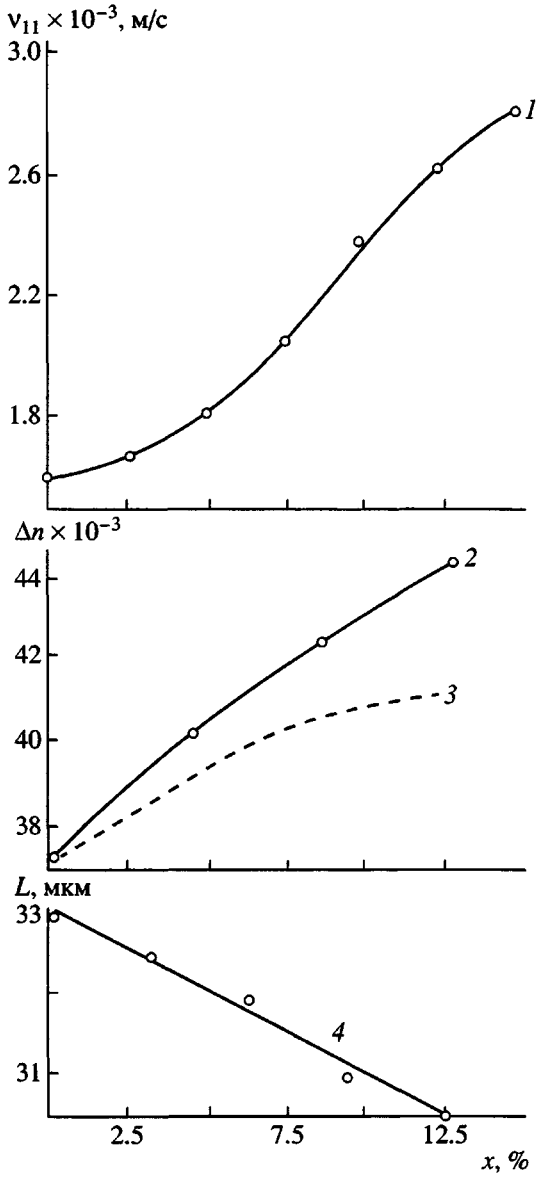


Рис. 15. Зависимости продольной скорости звука (*1*), двойного лучепреломления (*2*, *3*) и толщины пленки (*4*) от деформации для вытянутой при низкой температуре пленки сополимера ВДФ–ТФЭ состава 94 : 6, полученной кристаллизацией из раствора в ДМФА; кривые *2* и *3* получены соответственно с учетом коэффициента Пуассона и без его учета [83].

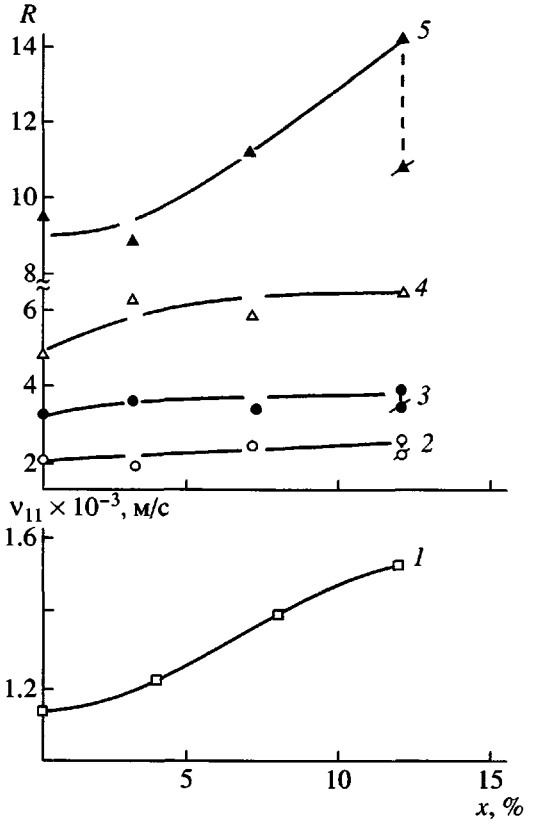


Рис. 16. Деформационно-индуцированные изменения продольной скорости звука (*1*) и дихроичного отношения *R* полос поглощения 490 (*2*), 508 (*3*), 840 (*4*) и 1275 $см^{-1}$ (*5*) в одноосно-вытянутых (при 120°C, кратность вытяжки 4) пленках сополимера ВДФ–ТФЭ, полученных кристаллизацией из раствора в ДМФА; штриховые линии показывают изменение *R* после изометрической выдержки деформированных пленок [83].

ции пленки повышается и дихроичное отношение для ряда структурно-чувствительных полос, большинство из которых отвечает за конформацию плоского зигзага (рис. 16). Наиболее интенсивно оно растет для полосы 1275 $см^{-1}$, характеризующей длинные *транс*-последовательности: $(-TT)_n$, при $n \geq 4$ [4]. Такие длинные участки цепей в конформации плоского зигзага и должны образовывать домены анизотропной аморфной фазы. Поэтому существенное повышение дихроичного отношения для указанной полосы при нагружении ориентированной пленки должно отражать процесс разворота таких доменов вдоль оси вытяжки.

Изучение струтурных изменений, вызванных деформацией ориентированных полимеров может быть полезным и при анализе некоторых мало понятных результатов, полученных при наблюдении пьезоэлектричества в рассматриваемом классе соединений. Например, из рис. 8б видно, что изометрический отжиг в одноосно-вытянутых пленках ПВДФ (кривая *2* на рис. 8б) приводит к снижению пьезоконстанты e_{31}, что у авторов работы [44] не находит разумного объясне-

ния. Действительно, результат, на первый взгляд, представляется мало понятным. В соответствии с выражением (17), константу e_{31} можно записать в виде

$$e_{31} = 2\varepsilon_{33}\gamma_{31}P_{r3}, \quad (40)$$

где P_{r3} – проекция вектора остаточной поляризации на нормаль к плоскости пленки (ось 3). Величина P_{r3} повышается при отжиге за счет совершенствования структуры кристаллов и увеличения их объемной доли [86]. В соответствии с выражением (40) и рис. 4, следовало бы ожидать роста e_{31}. Эксперимент, как видно, дает обратную тенденцию. Согласно соотношению (40), это может быть следствием более существенного уменьшения произведения $\varepsilon_{33}\gamma_{31}$. Установлено, что изометрический отжиг текстурированных пленок рассматриваемых полимеров действительно сопровождается снижением ε_{33}, которое в условиях комнатной температуры связывается с уменьшением доли неупорядоченной фазы [86]. В цитируемой работе, как и в более ранней работе [60], есть косвенные указания на то, что отжиг приводит к уменьшению и константы электрострикции γ_{31}. Как показано выше, последняя коррелирует с продольной скоростью звука v_{11} вдоль оси вытяжки текстурированной пленки. По результатам работ [60, 86] после отжига v_{11} оказывается ниже, что указывает на понижение γ_{31}. Молекулярный механизм такого снижения следует из данных ИК-спектроскопии [60, 83, 86]. Здесь показано, что изометрический отжиг приводит к повышению степени кристалличности, который протекает по механизму необратимого вхождения в кристалл цепей аморфной фазы с конформацией плоского зигзага [86] и некоторого увеличения числа участков цепей в конформации $TGTG^-$ [60]. Рисунок 16 дает детали отмеченных процессов. Штриховые части кривых *5* и *2* показывают изменение дихроичного отношения для полос 1275 и 840 $см^{-1}$ в процессе изометрической выдержки (отжига) ориентированных пленок. Указанные полосы характеризуют длинные цепные сегменты в конформации плоского зигзага [4], поэтому снижение дихроичного отношения указывает на их заметную разориентацию при упомянутом отжиге. Как показано выше, доля сегментов цепей с конформацией плоского зигзага и степень их упорядоченности в доменах анизотропной аморфной фазы играют определяющую роль для процессов электрострикции (см., например, рис. 13б). Если названные характеристики снижаются при отжиге, то вклад электрострикции в измеряемые пьезоконстанты будет уменьшаться. Если же исходить из того, что электрострикция вносит существенный вклад в поперечный пьезоэффект [5], то отжиг должен приводить к снижению константы e_{31}, как это и следует из рис. 8б.

По-видимому, все описанные выше экспериментальные данные следует рассматривать с позиций регулирования такого параметра, как степень складчатости формируемых кристаллов. С точки зрения темы обзора, наличие в них складок имеет два последствия. Из схематического изображения ламелярного кристалла (рис. 17) следует, что упаковка цепей в конформации плоского зигзага за счет выхода зарядов q^+ и q^- на полярные плоскости приводит к тому, что он приобретает дипольный момент μ_c. Присутствие в таком кристалле складчатых областей вызывает снижение дипольного момента сегнетоэлектрического кристалла. Действительно, если участок цепи в конформации плоского зигзага имеет дипольный момент, направленный перпендикулярно оси макромолекулы, то дипольный момент сегмента складки будет менять направление по отношению к таковому у центральной части кристалла. Соответственно его спонтанная поляризация будет уменьшаться. Поскольку все пьезоэлектрические константы прямо пропорциональны остаточной (и, следовательно, спонтанной) поляризации (см. соотношения (16)–(17) и рис. 4), складчатость кристалла будет снижать пьезоотклик за счет уменьшения P_r. С другой стороны, реакция складчатой области на внешнее напряжение из-за своей топологии не будет обеспечивать благоприятных для пьезоотклика деформационно-индуцированных структурно-конформационных изменений.

Степень складчатости ориентированного микрофибрилярного кристалла можно регулировать рядом способов. Один из них связан с использованием для текстурирования холодной вытяжки. Известно, что степень складчатости при этом снижается [87]. Проведение такой вытяжки для сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена [58] показывает, что снижение степени складчатости полярных кристаллов действительно благоприятно сказывается на пьезоотклике

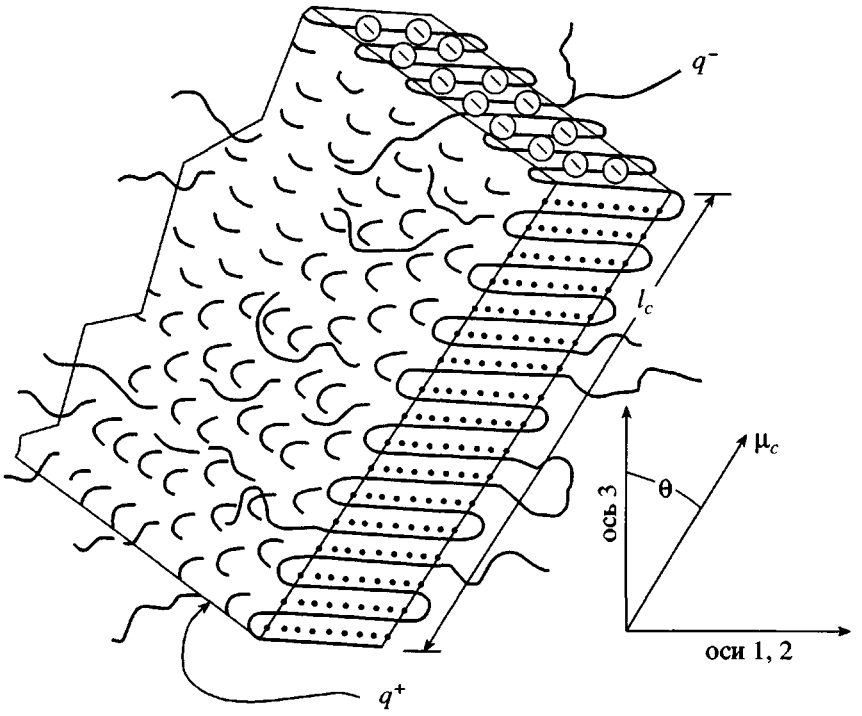


Рис. 17. Схематическое изображение ламелярного кристалла гибкоцепных полимеров [7]; q^+, q^- – заряды дипольных моментов групп CF_2 участков цепей, образующих решетку.

рассматриваемых полимеров, так как в образцах, полученных низкотемпературной вытяжкой, обнаружены наибольшие значения пьезоконстанты d_{31}. Из табл. 3 видно, какие структурные характеристики обеспечивают формирование кристаллов с меньшей степенью складчатости. Для этого достаточно проанализировать, как повышение температуры вытяжки сказывается на длине аморфных промежутков l_a вдоль оси микрофибрилы. Для пленок с $T_d = 60$ и 100°C (в которых пьезомодули различаются более чем в 2 раза (рис. 12)) их можно найти по разнице большого периода L и продольного размера кристалла l_{001} (вдоль оси c макромолекулы).

С учетом соотношения $L = l_c + l_a$ из данных табл. 3 следует, что для образца с $T_d = 60$°C $l_a = 1.9$ нм, а для образца с более высокой температурой вытяжки – уже 3.8 нм. Уменьшение промежутка между соседними кристаллитами понижает конформационную энтропию выходящих из них участков аморфной фазы. Соответственно уменьшается вероятность формирования ими складок. Образование складок однозначно требует присутствия спиральных конформаций и должно сопровождаться снижением концентрации в аморфной фазе изомеров в виде плоского зигзага. В этой связи повышенная интенсивность полосы 470 $см^{-1}$ (характерной для конформаций плоского зигзага в неупорядоченной фазе [4]) в пленках, подвергнутых холодной вытяжке (табл. 3), может служить доказательством справедливости высказанной гипотезы. Уменьшение доли складчатых областей в соседних с кристаллитами участках аморфной фазы и соответственно увеличение в ней числа изомеров в конформации плоского зигзага при приложении нагрузки вдоль оси вытяжки благоприятствует встраиванию цепей в торцевую часть кристалла (достраивание кристалла). Если его полярная ось имеет преимущественное направление по отношению к нормали к поверхности пленки, то такой процесс будет восприниматься как поперечный пьезоэффект, так как он сопровождается повышением компоненты поляризации по оси 3.

ПРОЯВЛЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ

Наряду с холодной вытяжкой для регулирования степени складчатости микрофибрилярных кристаллов могут быть использованы и другие

приемы. Одним из них в случае кристаллизующихся полимеров служит отжиг и кристаллизация под высоким давлением. Пионерские работы [88, 89] в этом направлении и их дальнейшее развитие [90] касаются кристаллизации одного из наиболее изученных гибкоцепных полимеров – ПЭ. Суть упомянутого приема сводится к тому, что если отжиг полимера под давлением проводить в гексагональной фазе (с менее плотной упаковкой), то вместо складчатых кристаллов (**КСЦ**) формируются кристаллы с вытянутыми цепями (**КВЦ**), имеющие большие линейные размеры. Такая морфология полимеров приводит к сильному повышению упругих характеристик после одноосной вытяжки. Учитывая, что ПВДФ и сополимеры на основе ВДФ относятся к классу гибкоцепных полимеров, к ним был применен аналогичный подход. Полученные результаты удобнее рассмотреть на сополимерах ВДФ–ТрФЭ различного состава. В них в более явном виде проявляются модификации структурных характеристик в электромеханических свойствах. Удобство этих сополимеров состоит в том, что при достаточно больших содержаниях сомономера ТрФЭ температура плавления и точка Кюри в них существенно различаются [1]. Это означает, что сополимер, будучи в твердом состоянии, может получаться как в сегнетоэлектрическом, так и в параэлектрическом состоянии. Как уже подчеркивалось выше, параэлектрическая фаза характеризуется гексагональной упаковкой [5, 91] в отличие от орторомбической упаковки в сегнетоэлектрических кристаллах [4].

На рис. 18 показана фазовая диаграмма для сегнетоэлектрического сополимера ВДФ–ТрФЭ состава 94 : 6. Из нее видно, что для температур выше тройной точки повышение давления в расплаве переводит его в гексагональную (параэлектрическую) фазу. Высокая подвижность цепей в кристаллах этой фазы [91] послужила основанием для использования отжига выше точки Кюри для модификации структуры пленок рассматриваемых сополимеров. Проведение таких опытов на сополимерах ВДФ–ТрФЭ с малым содержанием ТрФЭ [92] показало, что при этом образуются толстые ламелярные кристаллы с толщиной 0.1 мкм. Такие ламели образованы смешанными кристаллами в α-, β- и даже γ-модификации. После процесса поляризации в сильных электрических полях оставалась только полярная β-форма.

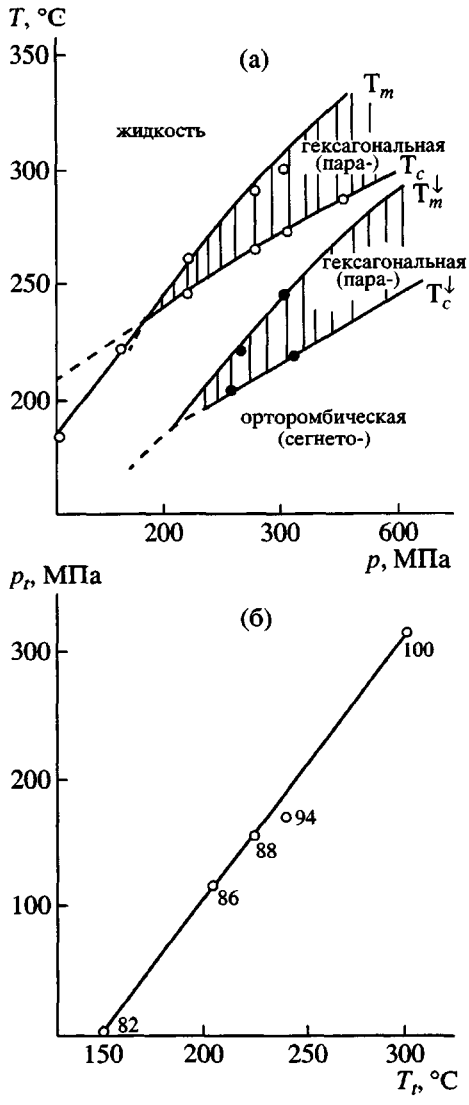


Рис. 18. Фазовая *p–T* диаграмма для сополимера ВДФ–ТрФЭ состава 94 : 6, полученная в режиме нагревания и охлаждения (а) и зависимость параметров тройной точки от состава сополимера ВДФ–ТрФЭ (б) [53]. Цифры у прямой – содержание ВДФ в сополимере (мол. %).

Пьезоэлектрические характеристики получаемых после отжига пленок представлены в табл. 5. Из нее видно, что все изотропные пленки (за исключением состава 94 : 6) характеризуются очень высокими значениями коэффициента электромеханической связи по толщине K_t. Кроме того, для изотропного состояния отмечаются и высокие значения пьезоэлектрической константы d, которые к тому же сохраняют свою стабильность вплоть до очень высоких температур (150–160°C). Это достигается вследствие того, что морфология толстых ламелярных кристаллов обес-

Таблица 5. Пьезоэлектрические характеристики пленок сополимера ВДФ–ТрФЭ, полученных отжигом в параэлектрическом состоянии [92]

Содержание ВДФ, мол. %	Ориентация	E_p, МВ/м	K_t	v, км/с	d_{31}, пКл/Н
81	Изотропная	100	0.29	2.42	9.4
86		130	0.25	2.58	8.5
88		110	0.22	2.43	8.0
94		110	0	–	–
81	Одноосная	75	0.28	2.36	8.9
86		72	0.16	2.24	18.0
88		80	0.18	2.13	19.0
94		81	0.19	2.27	20.5
100		101	0.20	2.30	25.0

Таблица 6. Сопоставление скоростей звука и коэффициентов электромеханической связи в пленках сополимера ВДФ–ТрФЭ состава 75 : 25 с текстурой одиночного кристалла (а) и с ламелярными кристаллами (б) [93]

Морфология	T, K	Скорость звука, м/с					Коэффициент электромеханической связи				
		продольная			поперечная						
		v_{11}	v_{22}	v_{33}	v_{44}	v_{55}	K_{33}	K_{31}	K_{32}	K_{15}	K_{24}
а	10	6210	2440	2841	1530	1530	0.275	0.02	0.07	0.19	0.15
б	10	2705	2385	2925	1485	1505	0.26	0.02	0.03	0.18	0.16
а	295	3050	1820	2370	1160	1065	0.295	0.10	0.07	0.17	0.20
б	295	1735	1565	2450	1160	1065	0.285	0.06	0.05	0.17	0.18

печивает повышенную термическую устойчивость доменов β-фазы и создаваемой ими остаточной поляризации [1, 92]. Текстурирование указанных пленок приводит к понижению термической стабильности пьезоконстанты d [92]. Однако, как видно из табл. 5, процедура одноосной вытяжки имеет и положительные последствия. Везде снижаются коэрцитивные поля, а пьезоэлектрическая константа d_{31} почти во всех сополимерах повышается в 2 и более раз.

Если одноосно-вытянутые пленки сополимеров ВДФ–ТрФЭ подвергнуть изометрическому отжигу в параэлектрическом состоянии кристаллов, то при соблюдении определенных граничных условий отмечается образование текстуры одиночного кристалла [93]. Анализ данных рентгеновской дифракции показывает, что кристаллографические плоскости 110 оказываются сориентированными параллельно поверхности пленки. Здесь практически не прослеживается аморфной фазы, а значение остаточной поляризации достигает 100 мКл/м^2, что близко к теоретическому значению 130 мКл/м^2. В табл. 6 сопоставлен ряд характеристик для такой пленки и обычной пленки, в которой присутствуют ламелярные кристаллы. Видно, что в пленке с текстурой монокристалла всегда имеют место более высокие значения продольной скорости звука, в то время как величины скорости поперечных волн в пленках разного типа практически не различимы. По коэффициентам электромеханической связи разница между двумя типами пленок получается незначительной, но для пленки с текстурой монокристалла получено самое высокое из сообщаемых в литературе значение K_{33}.

Следует остановиться на величинах коэффициента K_{31}. Для ламелярной пленки K_{31} ниже, чем K_{33} почти в 5 раз. Это указывает на то, что диссипация энергии при распространении ее потока вдоль направления 1 (ось вытяжки) значительно выше, чем в направлении нормали к поверхности пленки. Как отмечено выше, это обусловлено наличием вдоль оси 1 поверхностей складывания ламелярных кристаллов. Сопоставление значений K_{33} и K_{31} в пленке с текстурой монокристалла показывает, что такие различия также весьма су-

Таблица 7. Сравнение пьезоэлектрических свойств пленок ПВДФ, полученных различными способами [100]

Способ приготовления образца	Давление, кг/см^2	T, °C	$e_{31} \times 10^2$, Кл/м^2	$C \times 10^{-8}$, Па	d_{31}, пКл/Н
Вытяжка	1	75	1.0	1.5	6.7
	4×10^5	165	2.7	1.4	20
	4×10^5	200	3.0	1.4	21
	4×10^5	250	4.1	1.6	26
	4×10^5	265	1.7	1.3	13
Одноосное сжатие	5×10^3	125	1.2/2.8*	1.5/1.5*	8.0/19.0*

* В числителе даны значения для поляризации после сжатия, в знаменателе – для поляризации в момент сжатия.

щественны. Это свидетельствует о том, что дефекты в виде несовершенств упаковки внутри фибрил, хоть и в меньшей степени, но все же присутствуют и в этой пленке. Еще одно обстоятельство, не обсуждавшееся авторами [93], сводится к следующему. Сравнение значений констант K_{31} для комнатной температуры и для 10 K показывает, что для обеих пленок при низких температурах они оказываются в несколько раз ниже. Данное обстоятельство не вполне объяснимо и, безусловно, требует дополнительного исследования. Можно предположить, что часть цепей аморфной фазы внутри фибрилл находится в напряженном состоянии, и релаксация этих напряжений при охлаждении до низких температур идет путем разрывов таких цепей. Появление в результате этого дополнительных несовершенств упаковки в микрофибрилах будет причиной снижения K_{31}.

Анализ данных по кинетике кристаллизации рассматриваемых сополимеров показывает [94–96], что их кристаллизация в метастабильной высокоподвижной гексагональной фазе (т.е. в параэлектрическом состоянии) всегда приводит к образованию орторомбических КВЦ. Морфология при этом характеризуется присутствием или толстых сигарообразных кристаллов или ламелярных кристаллов, образующих стопы. То, что такая морфология характеризуется более высокой устойчивостью, показано методом малоуглового рентгеновского рассеяния [97]. Для сополимеров ВДФ–ТрФЭ состава 86 : 14 при кристаллизации из расплава было обнаружено присутствие наряду с обычными ламелями еще и ламелей, уложенных в стопы. Температурные исследования показывают, что ламели, уложенные в стопы, действительно характеризуются более высокими температурами плавления [97].

Принципиальная воэможность формирования сегнетоэлектрических кристаллов КВЦ показана и для ПВДФ [98, 99]. Для гомополимера ситуация осложняется тем, что кристаллизация из расплава при обычных условиях протекает в неполярной α-фазе [4], а точка Кюри находится выше температуры плавления [1]. Поэтому авторы предложили двустадийную схему формирования КВЦ. Вначале проводили превращение α ⟶ β путем стандартной процедуры одноосной вытяжки, а на второй стадии осуществляли кристаллизацию такой пленки под высоким давлением. При правильном подборе режимов кристаллизации получались пленки ПВДФ, содержащие КВЦ. После проведения поляризации коэффициент электромеханической связи K_{33} мог достигать 0.27 [98, 99]. Как видно из табл. 7, в лучшую сторону изменялись и другие пьезоэлектрические характеристики [100].

В табл. 7 сопоставлены пьезо- константы e_{31} и d_{31} для пленок ПВДФ, полученных одноосной вытяжкой при нормальном и повышенном давлениях. Из представленных данных следует, что повышение давления при одноосной вытяжке приводит к увеличению названных пьезоконстант в несколько раз. Варьирование температуры вытяжки T_d позволяет оптимизировать условия получения повышенных пьезоконстант. Увеличение температуры вытяжки до определенного значения сопровождается ростом пьезоконстант. Дальнейшее повышение T_d, как видно, приводит уже к их снижению. Это обстоятельство авторами [98–100] связывается с понижением структурного совершенства получаемых пленок за счет более высокой вероятности протекания в цепях ПВДФ процессов термодеструкции. Необходимо отметить и еще одно важное обстоятельство, следующее из табл. 7. Значения полученных пьезо-

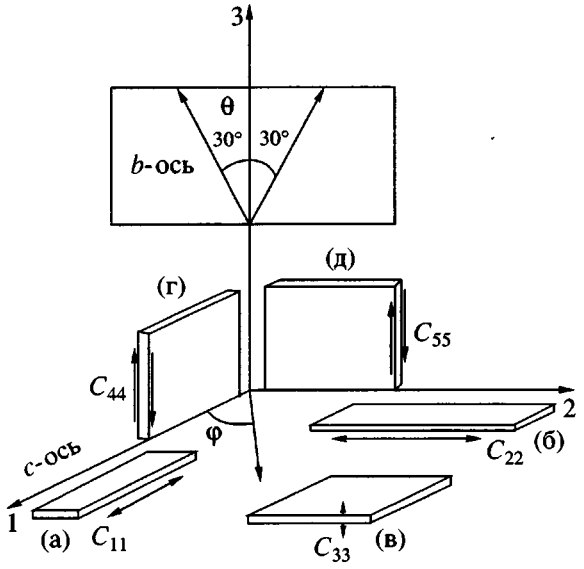


Рис. 19. Схематическое изображение пяти различных типов резонаторов (а-д) в поляризованных пленках сополимера ВДФ–ТрФЭ состава 75 : 25 с текстурой монокристалла [101].

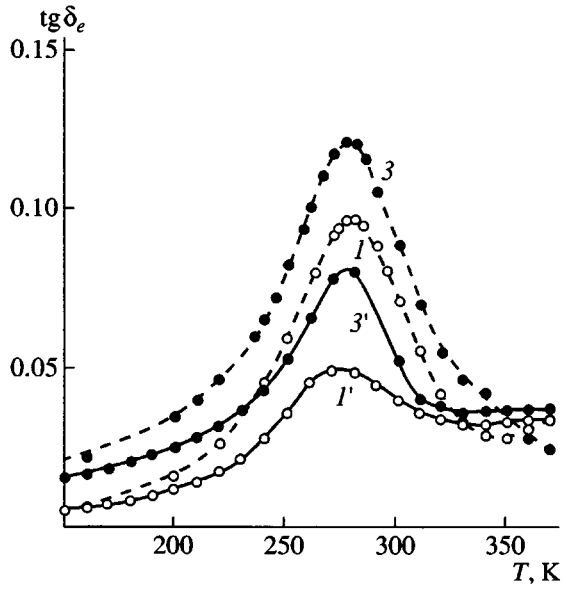


Рис. 20. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для направлений 1 (*1*, *1'*) и 3 (*3*, *3'*) для ориентированных пленок сополимера ВДФ–ТрФЭ до (*1*, *3*) и после процесса поляризации (*1'*, *3'*) [101].

констант оказываются весьма чувствительными к условиям поляризации. Если она проводится в момент наложения одноосного давления, то пьезоконстанты оказываются в 2 раза более высокими.

Определенное обобщение представленных выше результатов приведено в более поздней работе цитируемых авторов, где подробно исследованы текстурированные пленки сополимера ВДФ–ТрФЭ состава 75 : 25 [101]. Вытянутые при низкой температуре пленки кристаллизовали в параэлектрической (гексагональной) фазе, после чего они имели текстуру, практически совпадающую с текстурой монокристалла, так как параметр распределения осей *c* по ориентациям был близок к единице. Пьезоэлектрические, упругие и электрические характеристики таких пленок после поляризации получали из параметров продольного *LE* и поперечного *TE* резонанса с геометрией пленок, представленной на рис. 19 [31]. Поскольку авторы акцентировали свое внимание на получении пленок с текстурой монокристалла, в первую очередь интересно было бы проверить, присутствует ли в них аморфная фаза. Определенную информацию об этом можно получить из диэлектрических данных [101].

На рис. 20 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для направлений 3 (нормаль к поверхности) и 1 (ось вытяжки). Видно, что для обоих направлений в области температуры стеклования $\mathrm{tg}\,\delta$ проходит через максимум, указывающий на релаксационный процесс. Самое простое – это связать его с микроброуновским движением в аморфной фазе [4]. Однако последние работы по диэлектрической релаксации в ПВДФ и сополимерах на основе ВДФ [33, 34, 57, 63, 102] показывают, что в рассматриваемой области температур существуют два типа подвижности. Подвижность одного типа локализована собственно в аморфной фазе, а подвижность другого типа связывается с кристаллической фазой, причем для разделения обоих релаксационных процессов требуется широкий частотный диапазон электрического поля. Согласно авторам работы [101], показанный на рис. 20 релаксационный процесс следует связывать с подвижностью на определенных дефектах кристаллической фазы. Именно эта подвижность и определяет температурную зависимость пьезоконстант *d* и *e* (рис. 21, 22), так как их характерные изменения приходятся как раз на область данного релаксационного процесса. На рис. 21 и 22 наряду с измеренными пьезоконстантами приведены (сплошными линиями) их значения, рас-

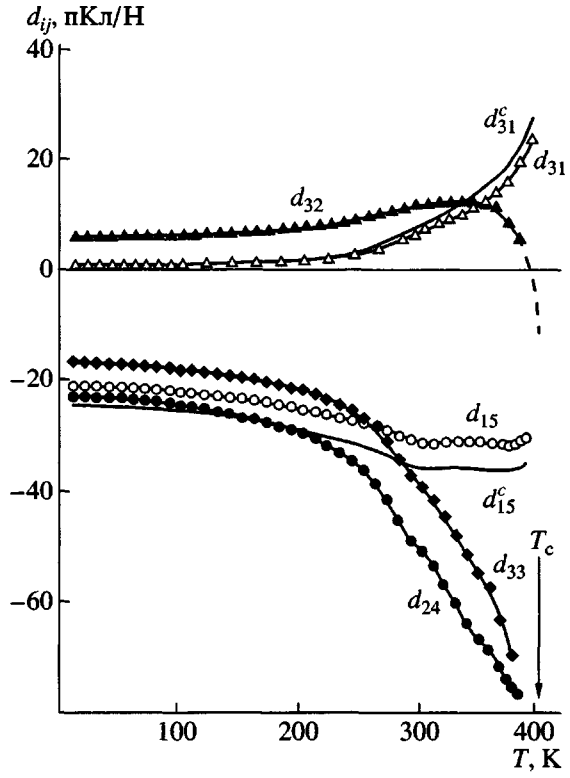


Рис. 21. Температурные зависимости пьезоконстант по деформации d_{ij} в пленках сополимера ВДФ–ТрФЭ состава 75 : 25 с текстурой монокристалла [101]. Сплошные линии – расчет для кристалла. T_C – точка Кюри.

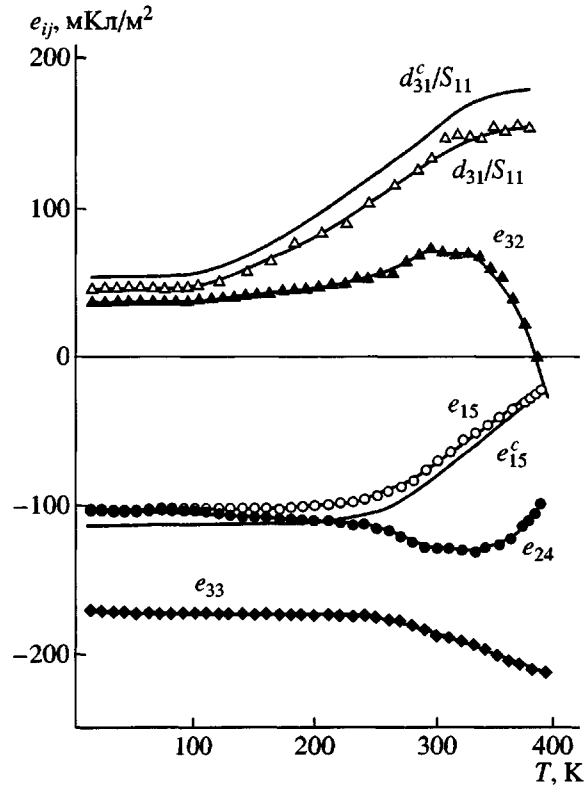


Рис. 22. Температурные зависимости пьезоконстант по напряжению e_{ij} в пленках сополимера ВДФ–ТрФЭ состава 75 : 25 с текстурой монокристалла [101]. Сплошные линии – расчет для кристалла.

считанные для кристалла. Как видно, они практически совпадают с измеренными. Это должно быть следствием предположения о том, что в измеряемых пленках нет аморфной фазы в обычном понимании и ее вклад в измеряемые пьезоконстанты не учитывался. В этом случае значения, например, пьезоконстант d_{ij}^c для кристалла рассчитывали по соотношениям [101]

$$d_{31} = d_{31}^c \cos\theta \quad (41)$$

$$d_{32} = d_{32}^c \cos^3\theta + (d_{33}^c - d_{24}^c)\sin^2\theta\cos\theta \quad (42)$$

$$d_{33} = d_{33}^c \cos^3\theta + (d_{32}^c + d_{24}^c)\sin^2\theta\cos\theta \quad (43)$$

$$d_{24} = d_{24}^c \cos\theta\cos 2\theta + (d_{33}^c - d_{32}^c)\sin\theta\sin 2\theta \quad (44)$$

$$d_{15} = d_{15}^c \cos\theta, \quad (45)$$

где θ – угол, образованный полярной осью b решетки с нормалью к поверхности пленки, который, в соответствии с данными [101], составляет 30° (рис. 19). Отсутствие аморфной фазы для рассматриваемых пленок является сильным допущением, и его следовало бы экспериментально обосновывать. По-видимому, доля неупорядоченных областей (в виде анизотропной аморфной фазы) здесь мала и это, согласно данным табл. 8, находит подтверждение. Видно, что в обычных пленках (первая строка в табл. 8) константа d_{31} значительно выше, чем в "монокристаллических". Если считать, что электрострикционный вклад определяется долей неупорядоченной фазы [5], то это обстоятельство означает, что в "монокристаллических" пленках ее должно быть существенно меньше, чем в обычных пленках. Высокая степень кристалличности может получаться за счет двух процессов. Первый протекает на стадии изометрического отжига при кристаллизации вытянутой при низкой температуре пленки в гексагональной фазе. Доказательством этого служит обнаруженное при таком процессе сильное повышение кристалличности в сополимерах ВДФ–ТФЭ

Таблица 8. Пьезоконстанты для полимерных пленок на основе ПВДФ с ламелярными кристаллами (б, а*) и сополимера ВДФ–ТрФЭ состава 75 : 25 с текстурой монокристалла (а)

Текстура	T, К	d, пКл/Н					e, мКл/м^2					Ссылка
		d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{24}	d_{15}	e_{31}	e_{32}	e_{33}	e_{24}	e_{15}	
б	295	16.5	1.5	–33	–38.3	–15.7	–	–	–	–	–	[103]
а	295	7	12	–38	–50	–31	140	72	–185	–128	–73	[101]
а	10	0.6	6	–17	–23	–21	45	37	–170	–104	–103	[101]
а*	295	–0.25	–4.05	–25.2	4.28	–30.7	–130	–145	–276	–9	135	[104]

* Рассчитана для идеального монокристалла.

[86]. Другой процесс, ответственный за снижение доли аморфной фазы, – процесс поляризация. Как следует из рис. 20, для обоих направлений после поляризации становится существенно ниже интегральная интенсивность релаксационного процесса в области стеклования. Так как пленки в работе [101] имели текстуру монокристалла, снижение при поляризации максимального значения $\mathrm{tg}\,\delta$ для обоих направлений (рис. 20) означает уменьшение в таком процессе доли как внутрифибрилярных аморфных цепей (направление 1), так и межфибрилярных неупорядоченных областей (направление 3). Вывод о понижении доли аморфной фазы в процессе поляризации, следующий из анализа диэлектрических данных [101], качественно согласуется с обсуждавшимися выше рентгеновскими данными для ПВДФ (рис. 5).

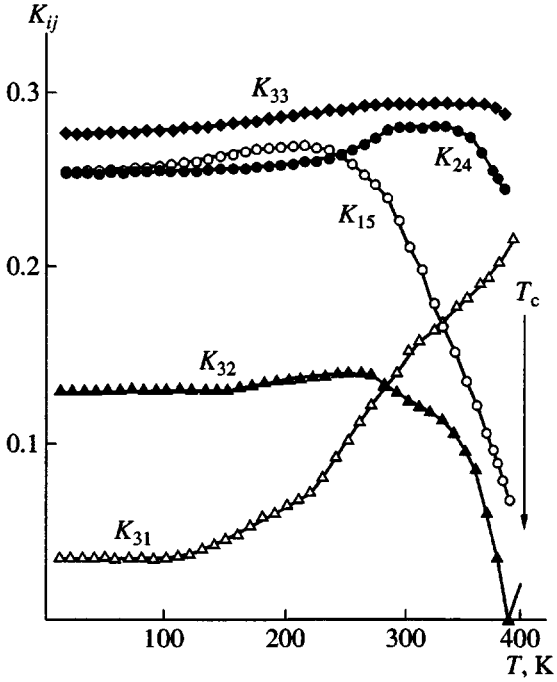


Рис. 23. Температурные зависимости коэффициентов электромеханической связи K_{ij} в пленках сополимера ВДФ–ТрФЭ состава 75 : 25 с текстурой монокристалла [101].

Примерное равенство пьезоконстант d_{31}, d_{32} и d_{33} для "монокристаллических" пленок при 10 К с таковыми, рассчитанными для идеального монокристалла (последняя строка табл. 8), также косвенно подтверждает вывод о малой доле анизотропной аморфной фазы в этих пленках. Такая фаза реализуется скорее всего в форме кинк-дефектов в сегнетоэлектрических кристаллах с конформацией плоского зигзага. Приближение исследуемых пленок к "монокристаллическим" при понижении температуры может осуществляться через уменьшение концентрации температурно-индуцированных конформационных дефектов (в форме *TG*-изомеров) в аморфных областях.

Из рис. 22 видно, что к переходу в области стеклования наиболее чувствительна пьезоконстанта e_{15}, которая связана со сдвиговой деформацией вдоль оси макромолекулы. Предполагается, что появление подвижности, регистрируемой на рис. 20, связано с резким повышением амплитуды вращательных или торсионных движений цепей в кристалле. Вследствие этого повышаются межцепные расстояния в решетке, и сдвиговые деформации протекают более эффективно. Подтверждение сказанному можно наблюдать и на температурных зависимостях коэффициента электромеханической связи K_{15}, который, как видно из рис. 23, также резко снижается в области обсуждаемого релаксационного процесса. Представляет интерес повышение коэффициента электромеханической связи K_{31} с увеличением температуры (рис. 23). Как видно, он начинает расти в области 100 К, т.е. когда в рассматриваемых полимерах появляется локализованная подвиж-

ность [4, 33, 34, 57, 63]. В области, где обычно появляется микроброуновское движение (220 K), K_{31} растет еще интенсивнее. Отсюда следует вывод о том, что эффективность распространения потока энергии вдоль направления осей макромолекул при обратном пьезоэффекте лимитируется присутствием определеного типа подвижности. Следует отметить, что при приближении к точке Кюри K_{31} в отличие от K_{15} сохраняет тенденцию к росту, благодаря чему его значение достигает 0.2 и более.

Интересным представляется сопоставить температурное поведение пьезоконстант e_{31} для пленок в "монокристаллическом" и в обычном текстурированном состоянии. Для этого можно сравнить рис. 1 и 22. С учетом соотношения (5), кривая на рис. 22, построенная по рассчитанным значениям d_{31}/S_{11}, и есть температурная зависимость e_{31}. Сравнение ее с кривой *1* на рис. 1 показывает, что качественно их поведение одинаковое. Как в обычной, так и в "монокристаллической" пленке в области стеклования происходит рост e_{31}. Иначе говоря, размораживание подвижности в неупорядоченной фазе сопровождается повышением пьезоконстанты e_{31}. Есть, однако, некоторый нюанс: для обычной пленки (рис. 1) основное повышение e_{31} наблюдается при температурах выше –40°C, в то время как в "монокристаллической" оно начинается уже с –100°C (рис. 22). Показано, что в рассматриваемых пленках с высокой степенью кристалличности усиливается интенсивность низкотемпературного релаксационного процесса, связываемого с дефектами кристаллитов [33, 34, 57, 63]. Согласно этим работам, упомянутая подвижность размораживается именно при температуре около –100°C [33, 34, 57, 63]. Так как в "монокристаллической" пленке степень кристалличности очень высокая, показанный на рис. 22 подьем e_{31} следует связывать с проявлением именно низкотемпературной подвижности.

Последние исследования по структуре ПВДФ [103–106] обнаруживают, что при определенных условиях ориентационной кристаллизации в нем может формироваться текстура типа "шиш-кебаб", которая часто реализуется в ПЭ [90]. Рассмотрение деталей такой микроструктуры имеет смысл, так как при этом открываются новые варианты специфической реакции пленок с такой структурой на внешние механические или электрические поля. Схема фрагмента упомянутой текстуры показана на рис. 24в, 24г. Здесь надо выделять два сорта кристаллов, причем одни из них образуются протяженными выпрямленными цепями. Их можно считать областями КВЦ (рис. 24а), которые характеризуются очень высокими размерами в продольном направлении [90]. Второй тип кристаллов, которые нарастают на основной кристалл по эпитаксиальному механизму, характеризуется присутствием уже КСЦ (рис. 24б, 24в). Именно они создают так называемый большой период, поскольку характеризуются чередованием областей с различной плотностью упаковки.

Как показано для ПЭ [105], в процессе роста КСЦ при их определенном поперечном размере выгодным становится закручивание ламели (рис. 24г), при котором меняется ее локальная микротекстура. Похожая ситуация может реализоваться и при кристаллизации ПВДФ, который также является гибкоцепным полимером. Определенные указания на это дают данные по анизотропии акустического модуля в текстурированных пленках рассматриваемых полимеров [107]. Рисунок 24г дает схематическое представление о том, как подобный тип структуры может сказываться в макроскопически проявляемом пьезоэффекте. Будем предполагать, что полярная ось *b* сегнетоэлектрического КСЦ, расположенного вблизи КВЦ, направлена по нормали к поверхности пленки и создает, таким образом, дипольный момент M_i. Как видно из рис. 24г, закручивание ламели вокруг оси *a* меняет направление дипольного момента с M_i до M_j. Суммарный дипольный момент, создаваемый закрученной ламелью, $M = \sum_{i=1}^{n} M_i$, где n – число пластин в ламели. В выбранном случае закручивание создает снижение остаточной поляризации, так как уменьшается проекция полного дипольного момента на нормаль к поверхности. Если при деформации вдоль оси 1 (ось макромолекул) будет происходить частичное раскручивание ламели, то это приведет к изменению дипольного момента M и соответственно поперечной составляющей вектора остаточной поляризации. Этот процесс будет восприниматься как проявление поперечного пьезоэффекта, и потому такой вид надмолекулярной структуры может специфическим образом вносить свой вклад в наблюдаемое пьезоэлектричество.

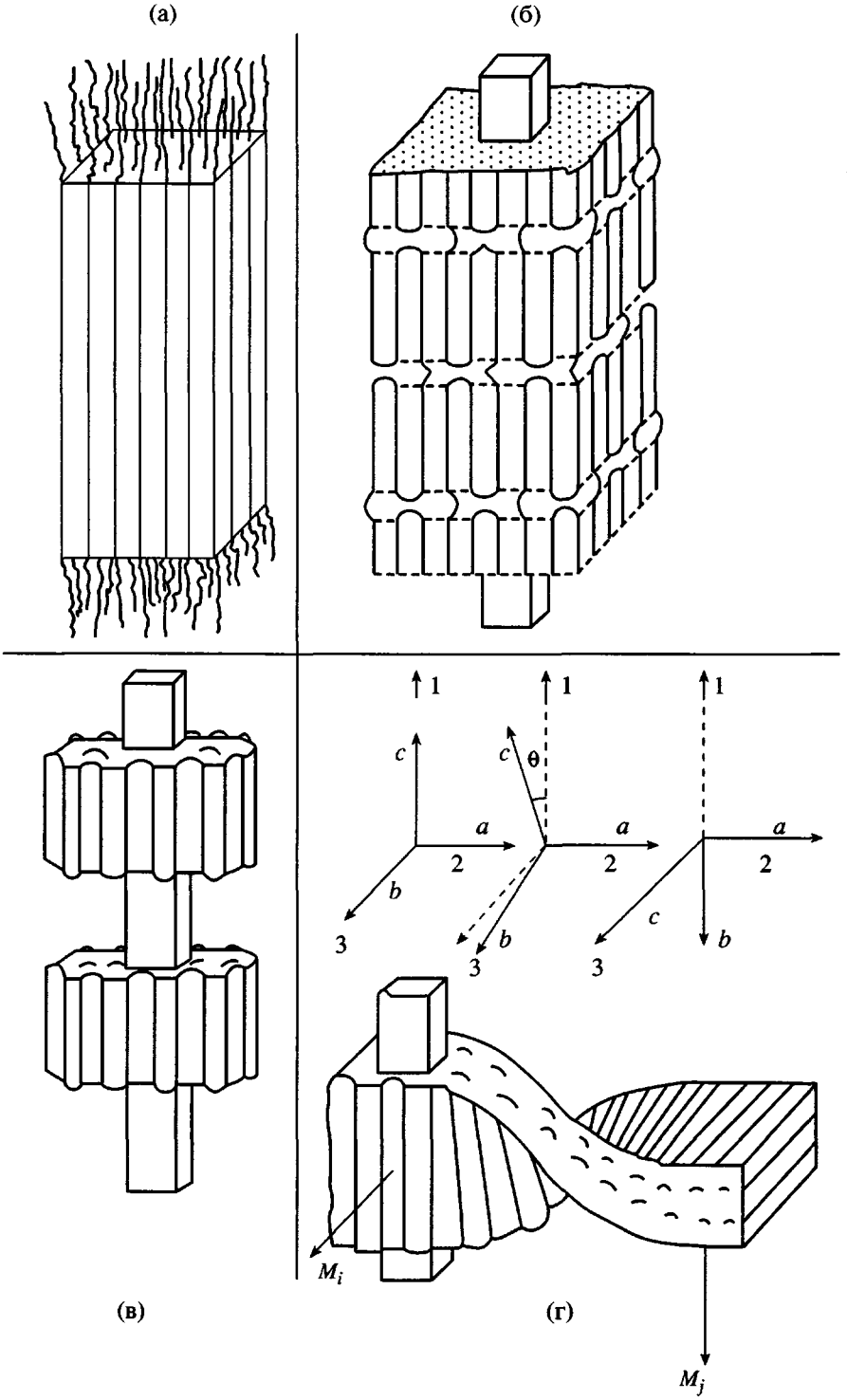


Рис. 24. Схема формирования в ориентированных гибкоцепных кристаллизующихся полимерах кристаллов из вытянутых цепей (а), кристаллов из сложенных цепей (б) и текстуры типа "шиш-кебаб" (в, г).

Представленные выше структурные данные указывают прежде всего на структурно-динамическую гетерогенность рассмотренных полимеров. Этим они принципиально отличаются от классических пьезоэлектрических кристаллов. Отмеченное, с одной стороны, создает сложность в интепретации механизмов макроскопически проявляемого пьезоэффекта, а с другой стороны, открывает определенные возможности для практического использования отмеченной гетерогенности. Поэтому представляется важным в первую очередь выявить ее масштаб. Та-

кие возможности появились с развитием техники атомно силовой микроскопии (**АСМ**), и в печати появилось несколько публикаций по этому поводу.

На примере сополимеров ВДФ–ТрФЭ исследована локальная пьезоактивность в тонких поляризованных пленках [108]. Для этого использовался метод сканирующей туннельной микроскопии. Пленки толщиной ~1 мкм готовились методом спинирования. После поляризации верхний рабочий электрод являлся одним из электродов конденсатора, на который подавалось переменное поле с амплитудой ~10 В и частотой 20 Гц. Возникающие при этом колебания поверхности за счет обратного пьезоэффекта создавали переменный туннельный ток I_t, который экспоненциально зависит от туннельного зазора между иглой и верхним электродом [109]. Преимущество данного метода сводится к тому, что пьезоконстанта d_{33} измеряется локально в точке под иглой. При сканировании вдоль плоскости можно, таким образом, оценить флуктуации пьезоэлектрического коэффициента. Поперечное разрешение в таких экспериментах определяется практически только толщиной иглы, которая составляла 20 нм. Для поляризованной пленки на сканируемой длине в 180 нм зарегистрированы флуктуации амплитуды колебательного движения поверхности в 20% относительно среднего значения с характерным размером между точками ≤50 нм. Если считать, что движение локализовано в пределах кристаллической ламели, то полученное значение оказывается выше размера сегнетоэлектрического кристалла, который обычно не превышает 10 нм. Поэтому движение должно быть локализовано областью проявления большого периода или областями стопламелей, которые при особых условиях кристаллизации могут достигать размеров до 100 нм [92–95].

Очень важное наблюдение сводится к тому, что параметры пьезоэлектрической гетерогенности можно регулировать. Показано, что в слабо заполяризованных пленках упомянутые флуктуации усиливаются, а в частично деполяризованных пленках область их локализации заметно сужается (<10 нм). Среднее значение пьезоконстанты d_{33} составляет ~30 пм/В, что по порядку величины совпадает с макроскопически измеренной константой в более толстых пленках [4]. Согласно выводам авторов [108], удивительно высокие значения флуктуаций пьезоконстанты d_{33} наряду с гетерогенностью кристаллизующихся полимеров могут быть связаны и с изменением условий туннелирования в напыляемый верхний электрод. Для исключения возможного артефакта на тех же сополимерах топология поверхности поляризованных пленок при подаче электрического поля исследовалась также методом сканирующей ближнепольной акустической микроскопии [110]. Этот метод лишен отмеченного недостатка, но существенно уступает первому по разрешению (~ 1 мкм). Показано, что поверхность исходной пленки характеризуется шероховатостью масштаба 100 нм с периодичностью вдоль поверхности 1–2 мкм. Величина шероховатости соизмерима с таковой, обнаруженной в экспериментах по сканирующей электронной микроскопии [111, 112], но более чем на порядок выше, чем в опытах по сканирующей туннельной микроскопии [109]. Переходная зона между поляризованной и неполяризованной частями образца оказывается достаточно узкой (~3.5 мкм). После процесса повторного напыления алюминия на пленку, когда d_{33} снижается до 22 пм/В (за счет предполагаемой деполяризации при нагреве), ширина этой зоны на порядок расширяется. Регистрируемая локальная пьезоактивность при изменении полярности возбуждающего поля обнаруживает гистерезисный характер. Величина коэрцитивного поля в 50 [108] и 40 МВ/м [110] достаточно хорошо согласуется с результатами других исследований [1].

Таким образом, зоны локализации пьезоэлектрической активности являются следствием существующей в кристаллизующихся полимерах структурной и динамической гетерогенности. Очевидно, наблюдаемое локальное пьезоэлектричество имеет прямое отношение к более общей проблеме локального пьезоэффекта в разупорядоченных диэлектриках [113]. Несмотря на то, что работ в этом направлении мало, требования практики заставляют использовать данный эффект в новейших направлениях нанотехнологии. С этих позиций заслуживает внимания одна из работ по использованию рассмотренных материалов в проблеме миниатюризации элементов памяти [114]. Здесь техника АСМ была использована для создания ячеек памяти на пленках сополимера ВДФ–ТрФЭ состава 73 : 27. Тонкая пленка сополимера наносилась на платиновую подложку методом спинирования. Далее элект-

Таблица 9. Предельно возможные значения макроскопических пьезоконстант d и e для модельной пленки ПВДФ с сегнетоэлектрическими кристаллами β-фазы [115]

Константа	d_{max}, пКл/Н e_{max}, мКл/м^2	Вклад в значение константы, %			
		k	μ	ΔV	d^c, e^c
d_{31}	144.9	4.4	86.7	−6.1	14.8
d_{32}	16.7	−12.7	96.8	27.5	−11.6
d_{33}	−186.3	2.0	88.9	−8.0	16.9
e_{31}	161.1	10.6	89.3	0.6	−0.4
e_{32}	17.8	−10.1	101.0	55.6	−46.5
e_{33}	−202.5	−1.8	88.8	−12.4	25.4

род в виде иглы приводился в контакт с пленкой. При подаче на иглу электрического импульса с достаточным напряжением проходил локальный процесс поляризации. Образовывался заполяризованный домен только в области контакта электрода с пленкой. Эксперименты показали, что размер заполяризованной локальной зоны достигал 30 нм. Как видно, этот размер совпадает с размером области проявления локального пьезоэлектричества, полученным в работе [108]. Созданный таким способом локальный домен с конечным значением остаточной поляризации служит элементом памяти. Снятие информации с таких доменов осуществляется путем зондового сканирования вдоль поверхности. Информация может быть стерта за счет подачи на домен коэрцитивного поля противоположной полярности. Время стирания или, другими словами, переключения поляризации определяется величиной приложенного поля и может достигать 1 мкс и ниже [7]. Таким образом, структурная и динамическая гетерогенность сегнетоэлектрических полимеров может быть предметом использования в нанотехнологиях.

В заключении кратко остановимся на перспективах практического применения рассмотренных материалов в будущем. Эту проблему уже давно затронули авторы работы [115]. Они рассчитали предельные значения некоторых макроскопически измеряемых пьезоконстант в предположении гетерогенной структуры ПВДФ, который закристаллизован в сегнетоэлектрической β-фазе. При расчете они исходили из предложенной в работе [8] модели в виде сферических полярных кристаллов, погруженных в непьезоэлектрическую аморфную матрицу. Было получено уравнение для макроскопически измеряемых пьезоконстант, в котором учитывался вклад от размерного эффекта, электрострикции и собственного пьезоэффекта за счет присутствия кристаллов с нецентросимметричной решеткой. Варьируя ряд параметров пленки (долю кристаллической фазы, степень разориентации полярных осей решетки относительно нормали к поверхности пленки), авторы рассчитали предельные значения ряда констант при строгом учете анизотропии свойств пленок. Значения некоторых материальных констант (коэффициенты Пуассона, константы электрострикции, упругие постоянные и т.д.) были взяты из экспериментов. Результаты расчетов представлены в табл. 9. Из нее следует очень оптимистический прогноз. Действительно, например, по пьезоконстанте d ПВДФ становится соизмеримым с такими известными классическими пьезокристаллами как сегнетова соль (d = 275 пКл/Н), титанат бария (d = 78 пКл/Н) и керамика PZT (d = 110 пКл/Н). Значения коэффициента электромеханической связи в них составляют соответственно 0.66, 0.21 и 0.31 при его предельном значении в ПВДФ 0.63 [115].

Справедливости ради стоит отметить, что, согласно расчетам авторов [53], максимальное значение этого параметра в полимерах на основе винилиденфторида должно достигать 0.37. В четырех последних столбцах табл. 9 дан процентный вклад в рассматриваемые пьезоконстанты электрострикции k, размерного эффекта μ, изменения объема ΔV и собственно кристаллов d^c, e^c. Приведенные цифры показывают, что превалирующим вкладом является размерный эффект. Они, таким образом, рисуют радужные перспективы для будущего рассмотренных материалов. Однако за почти 20-летний период с момента опубликования работы [115] до сегодняшнего времени не наблюдалось существенного приближения экспери-

ментально получаемых пьезоконстант к теоретически предсказанным. Это свидетельствует о том, что выбранная модель при феноменологическом описании не учитывает целый ряд реально протекающих молекулярных перегруппировок при воздействии механического и электрического полей. В ней совершенно не отражены присутствие анизотропной аморфной фазы и возможность протекания в ней процессов обратимой кристаллизации под действием механических или электрических полей. Никак не учтена возможность вклада в макроскопически измеряемый пьезоэффект явлений поворотной изомерии и т.д. Тем не менее, в работе [115] сделан ряд очень ценных замечаний относительно перспектив улучшения макроскопических пьезоэлектрических параметров. Первое связано с тем, что работа не должна вестись только по пути улучшения упругих характеристик получаемых пленок.

Как было показано, для поперечного пьезоэффекта вклад электрострикции и размерного эффекта определяется присутствием неупорядоченной фазы. Поэтому ее доля и, самое главное, микроструктура должны обеспечивать высокую восприимчивость ее кинетических единиц к внешним механическим и электрическим полям. Естественно, такой отклик должен сопровождаться или изменением дипольных моментов в таких единицах (электрострикция) и(или) существенным изменением геометрии пленки (размерный эффект). Как это следует из табл. 9, именно эти два эффекта дают определяющий вклад в измеряемые пьезоконстанты.

Поскольку вклад коэффициентов Пуассона μ_{ij} в макроскопически получаемые пьезоконстанты велик, отдельной задачей стоит нахождение связей между компонентами μ_{ij} и структурой рассматриваемых полимеров. Приводимые в обзоре экспериментальные значения, например μ_{31}, оказываются "аномально" высокими и не обьяснимыми с точки зрения механики классического твердого тела. Причинй таких "аномалий" может быть именно специфическая реакция цепных макромолекул в неупорядоченных областях на внешнюю деформацию ориентированного кристаллизующегося полимера. Если модификация структуры ориентированных полимеров приводит к повышению компоненты μ_{31}, то она приводит к росту пьезоконстант [5]. В этой связи возникает вопрос, каких предельных значений μ_{31} можно ожидать в рассматриваемых полимерах. Вопрос принимает принципиальное значение, так как ответ на него позволяет предсказать максимальные пьезоконстанты. В таком аспекте представляют интерес данные по влиянию внешней деформации ориентированных пленок ПВДФ на изменение ряда характерных межплоскостных расстояний в решетке ссгнетоэлектрической β-фазы.

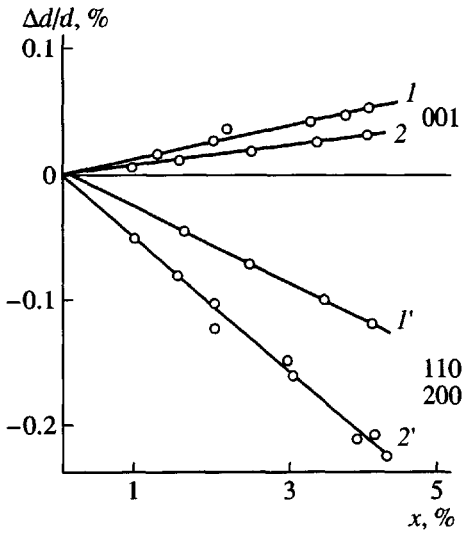


Рис. 25. Зависимость межплоскостных расстояний d для рефлексов 001 (*1*, *2*) и 110, 200 (*1'*, *2'*) от макроскопической деформации x ориентированных пленок ПВДФ с кристаллами β-фазы; *1*, *1'* – отжиг при 120 и *2*, *2'* – при 175°C [9].

На рис. 25 представлены указанные результаты. Из него видно, что макроскопическая деформация ориентированной пленки сопровождается небольшим повышением расстояния между плоскостями 001 и, наоборот, их существенным снижением для плоскости 110, 200. Нормали к плоскостям 001 совпадают с действующей силой (направление 1 деформации), вдоль которой располагаются оси макромолекул, и потому малые изменения расстояния между ними при деформации объсняются высоким значением упругого модуля вдоль оси c решетки β-фазы (238 ГПа [116]). Приведенные на рис. 25 зависимости показывают, что небольшая деформация кристалла вдоль оси c приводит к существенному снижению постоянных решетки вдоль направлений a и b. Формально коэффициент Пуассона μ' для рассматриваемого кристалла можно оценить согласно следующему соотношению [115]:

$$\mu' = \frac{\Delta d_{(110,200)}/d_{(110,200)}}{\Delta d_{(001)}/d_{(001)}} \qquad (46)$$

Значения μ', рассчитанные по соотношению (46), оказываются удивительно высокими. Для пленки, отожженной при 120°C μ' = 4. Другими словами, собственно в кристалле при деформации пленки можно ожидать очень существенных изменений геометрии. Из рис. 25 следует очень важный вывод о роли неупорядоченной фазы в отмеченном явлении. Как видно, повышение температуры отжига ориентированной пленки сопровождается снижением μ' с 4 до 3. Известно, что при отжиге преимущественно меняется микроструктура неупорядоченной фазы, поэтому последняя косвенно сказывается и на упругих характеристиках кристалла. В связи с тем, что размерный эффект создает основной вклад в поперечный пьезоотклик рассматриваемых полимеров, отдельной темой исследований должно быть установление количественных связей между характеристиками микроструктуры аморфных областей и упругими свойствами собственно кристаллов. Регулирование последних за счет направленого видоизменения характера неупорядоченной фазы можно использовать для получения высоких значений коэффициента Пуассона кристалла, который будет вносить свой вклад в наблюдаемые пьезоконстанты .

Рассмотренные данные показывают, что другой возможностью регулирования пьезоэлектрических свойств ПВДФ и сополимеров на основе ВДФ может быть изменение характера вторичных структур (морфологии). Изменчивость надмолекулярной организации в кристаллизующихся полимерах является их общим свойством. В этой связи актуальным становится развитие методов, чувствительных к тому или иному типу морфологии. Определенные перспективы здесь получает метод ИК-спектроскопии, с помощью которого обнаружены "аномалии" в частотном сдвиге ряда полос поглощения при изменении характера надмолекулярной организации [117].

Еще одна проблема сводится к тому, что в материале должна быть создана высокая остаточная поляризация, которая при прочих равных условиях определяет значения получаемых пьезоконстант (рис. 4). Выше уже отмечено, что наличие складчатых поверхностей в ламелярных кристаллах уменьшает остаточную поляризацию. Развиваемые методы для снижения числа таких складок, безусловно, требуют неразрушающих методов контроля их количества в получаемой пленке. Метод ИК-спектроскопии имеет перспективы для решения и этой проблемы, так как применительно к ПЭ разрабатываются подходы к анализу колебательных состояний для складчатых поверхностей [118].

Важный аспект проблемы получения высокой остаточной поляризации для рассматриваемых материалов сводится к следующему. Поскольку коэрцитивные поля в исследуемых полимерах высоки [1], возникают определенные технические проблемы с обеспечением повышенных пробойных напряжений. Этого можно достигнуть за счет оптимизации структуры пленки при классическом (контактном) методе поляризации. Безусловно, следует идти и по пути использования новых методов поляризации (коронный разряд, поляризация в пучке ускоренных электронов), которые лишены отмеченных неудобств. Задача создания повышенной остаточной поляризации также является комплексной, так как она требует понимания механизма взаимодействия рассмотренных полимеров с полями высокой напряженности [1, 4]. Разработки последних лет показывают, что прогресс здесь может быть достигнут на пути модификации процессов поляризации, когда наложение поля высокой напряженности совмещается с неким внешним водействием, инициирующим молекулярные перегруппировки в рассмотренных полимерах. Об одном из таких методов уже упоминалось выше, а результаты его применения отражены в табл. 7. Видно, что если поляризация пленки ПВДФ проводится с одновременным одноосным сжатием, то получаемая пьезоконстанта e оказывается в 2 с лишним раза выше, чем в случае раздельного осуществления операций. Другой пример касается способов поляризации с одновременным проведением процесса одноосной вытяжки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механизм макроскопической пьезоактивности в сегнетоэлектрических пленках на основе ПВДФ должен учитывать структурную и динамическую гетерогенность кристаллизующихся полимеров. Основной вклад в наблюдаемые пьезконстанты для поперечного эффекта создают размерный эффект и электрострикция, за которые отвечают области неупорядоченной фазы. Отмеченные эффекты должны быть взаимосвязаны, а механизм их проявления требует учета

протекания молекуляных перегруппировок в мобильной фазе полимера под действием механических или электрических полей.

Прогресс в понимании механизмов макроскопической пьезоактивности (и как следствие в ее регулировании) в большой степени определяется общим состоянием проблемы структуры гибкоцепных кристаллизующихся полимеров в изотропной и текстурированной форме. Знание тонких деталей микроструктуры и динамики областей аморфной фазы может в будущем помочь в создании строгой теории рассматриваемых явлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кочервинский В.В.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 10. С. 904.
2. *Кочервинский В.В.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 383.
3. The Application of Ferroelectric Polymers / Ed. by Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M. Glasgow; London: Blackie; New York: Chapman and Hall, 1988.
4. *Кочервинский В.В.* // Успехи химии. 1996. V. 65. № 10. P. 936.
5. *Кочервинский В.В.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 4. С. 699.
6. *Furukawa T.* // IEEE Trans. Elec. Insul. 1989. V. 24. P. 375.
7. *Броадхерст М., Девис Г.* Электреты / Под ред. Сесслер Г. М.: Мир, 1983. С. 357.
8. *Wada Y., Hayakawa R.* // Ferroelectrics. 1981. V. 32. P. 115.
9. *Tasaka S., Miyata S.* // Ferroelectrics. 1981. V. 32. P. 17.
10. *Ohigashi H.* // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 949.
11. *Sussner H.* // Phys. Lett. A. 1976. V. 58. P. 426.
12. *Furukawa T., Aiba J., Fukada E.* // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 3615.
13. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2106.
14. *Scheinbeim J.I., Chung K.T., Pae C.D., Newman B.A.* // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 6101.
15. *Кочервинский В.В, Мурашева Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т.33. № 10. С. 2096.
16. *Yamada T.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 6335.
17. *Yamada T., Ueda T., Kitayama T.* // Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1980. V. 23. P. 397.
18. *Hugishihata Y., Sako J., Yagi T.* // Ferroelectrics. 1981. V. 32. P. 85.
19. *Wang H., Zhang Q.M., Cross L.E., Sykes A.O.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 3394.
20. *Sasaki S., Funato A., Kubo K., Chiba A.* // Jpn. J. Appl. Phys. Pt I, 1995. V. 34. P. 3177.
21. *Furukawa T., Seo N.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. P. 675.
22. *Ogura H., Chiba A.* // Ferroelectrics. 1987. V. 74. P. 347.
23. *Hasegawa R., Takahasi Y., Chatani Y., Tadakoro H.* // Polym. J. 1972. V. 3. P. 600.
24. *Tashiro K., Takano K., Kobayashi M., Chatani Y., Tadakoro H.* // Polymer. 1984. V. 25. P. 195.
25. *Furukawa T., Wen J.X., Suzuki K., Takashina Y., Date M.* // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. P. 829.
26. *Ikeda S., Watanabe T.* // Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1989. V. 32. P. 335.
27. *Newman B.A., Scheinbeim J.I., Sen A.* // Ferroelectrics. 1984. V. 57. P. 229.
28. *Satoh M., Ando Y., Nishida K., Fukada E.* // Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1980. V. 23. P. 445.
29. *Wang T.T.* // Ferroelectrics. 1982. V. 41. P. 213.
30. *Верховская К.А., Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С.1669.
31. *Кочервинский В.В., Кузьмин Н.Н., Задорин А.Н.* // Высокомолек. соед. А, 1996. V. 38. № 11. P. 1822.
32. *Newman B.A., Yoon C.H., Pae K.D., Schenibeim J.I.* // J. Appl. Phys. 1979. V. 52. P. 6095.
33. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1669.
34. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 27.
35. *Geiss D.* // Synth. Metals. 1990. V. 37. P. 283.
36. *Кочервинский В.В., Соколов В.Г., Зубков В.М.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 530.
37. *Kepler R.G., Anderson R.A., Lagase R.R.* // Ferroelectrics. 1984. V. 57. P. 151.
38. *Вунддерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
39. *Nix E.L., Holt L., McGrath J.C., Ward I.M.* // Ferroelectrics. 1981. V. 32. P. 103.

40. *Tasaka S., Niki J., Ojio T., Miyata S.* // Polym. J. 1984. V. 16. P. 41.

41. *Takahashi N., Odajima A.* Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1979. V. 22. P.151.

42. *Odajima A., Takahashi N., Fujii H.* Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1980 . V. 23. P. 387.

43. *Nakamura K., Teramoto Y., Murayama N.* // Ferroelectrics. 1984. V. 57. P. 139.

44. *McBrierty V.J., Douglass D.C., Wang T.T.* // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 41. P. 1051.

45. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2106.

46. *Chang K.T., Newman B.A., Sceinbeim J.I., Pae K.D.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 52. P. 6557.

47. *Scheinbeim J.I., Chung K.T.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 52. P. 5983.

48. *Yagi T., Higashihata Y., Fukuyama K., Sako J.* // Ferroelectrics. 1984. V. 57. P. 327.

49. *Wang T.T.* // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P.6091.

50. *Nagai M., Uehara H., Kanamoto T.* // Kobunshi Ronbunshu. 1996. V. 53. P. 555.

51. *Nagai M., Nakamura K., Uehara H., Kanamoto T., Takahashi Y., Furukawa T. J.* Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 2549.

52. *Peterlin A.* // J. Appl.Phys. 1977. V. 48. P. 4099.

53. *Ohigashi H., Hattori T.* // Ferroelectrics. 1995. V. 171. P. 11.

54. *Nogales A., Ezquerra T.A., Battalan F., Frick B., López-Cabarcos E., Balta-Calleja F.J.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 2301.

55. *Hu J.Z., Wang W., Bai S., Pugmire R.J., Taylor C.M.V., Grant D.M.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 3359.

56. *Castagnet S., Gacougnolle J.L., Dang P.* // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 5133

57. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1127.

58. *Кочервинский В.В., Ромадин В.Ф., Глухов В.А., Соколов В.Г., Саидахметов М. А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1382.

59. *Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Ромадин В.Ф., Островский Б.И., Кузнецова С.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2311.

60. *Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Локшин Б.В.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 282.

61. *Murthy N.S., Minor H., Bednarchuk C., Krimm S.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 7. P.1712.

62. *Fu Y., Annis B., Boller A., Jin Y., Wunderlich B.* // J. Polym. Sci., Polym Phys. 1994. V. 32. P. 2289.

63. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1925.

64. *Yamada K., Oie M., Takayanagi M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. P. 1063.

65. *Куксенко В.С., Низимидинов С., Слуцкер А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 11. С. 2352.

66. *Генин Я.В., Герасимов В.И., Гинзбург Б.М., Султонов Н., Цванкин Д.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 1. С. 85.

67. *Гинзбург Б.М., Баранов В.Г., Громов В.И., Курбанов К.Б.* // Механика полимеров. 1974. № 1. С. 3.

68. *Ginzburg B.M., Sultanov N.* // J. Macromol. Sci., Phys. 2001. V. 40. № 2. P. 207.

69. *Nitta K.-H., Takayanagi M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 357.

70. *Schaffner F., Jungnikel B.J.* // IEEE Trans. Diel. Electr. Insul. 1994. V. 1. № 4. P. 553.

71. *Schreiber R., Veeman W.S., Gabriesle W., Arnauts J.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 14. P. 4647.

72. *Yeh W.-Y., Young R.J.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 857.

73. *Michler G.H.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1999. V. 38. P. 787.

74. *Flory P., Yoon D.J., Dill K.* // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 862.

75. *Yoon D.J., Flory P.* // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 868.

76. *Dvey-Aharon H., Sluckin T.J., Taylor P.L.* // Ferroelectrics. 1981. V. 32. P. 25.

77. *Kaji K.* // Makromol. Chem. 1974. B. 175. S. 311.

78. *Al-Hussein M., Davies G.R., Ward I.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 755.

79. *Isner-Brom P., Brissaud M., Heintz R., Eyraud L., Bauer F.* // Ferroelectrics. 1995. V. 171. P. 271.

80. *Тасака С., Мията С.* // Кобунси Ромбунсю. 1979. V. 36. P. 689.

81. *Гинзбург Б.М., Султонов Н.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 674.

82. *Кочервинский В.В., Глухов В.А., Кузнецова С.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1530.

83. *Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Овчинников Ю.К., Трофимов Н.А., Локшин Б.В.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1829.

84. *Richardson I.D., Ward I.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 667.

85. *Kober K., Gorshkova I.A., Savitsky A.V., Tshmel A.E.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36 . P. 2829.

86. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1518.

87. *Беляев О.Ф.* Дис.... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2002.

88. *Зубов Ю.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф., Котов Н.М., Селихова В.И., Щирец В.С., Белов Г.П.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. С. 1118.

89. *Bassett D.C.* Development in Crystalline Polymer-1. London: Applied Sci., 1982.

90. *Щербина М.А., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Неверов В.М., Аулов В.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1768.

91. *Bellet–Amalric E., Legrand J.F.* // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 3. P. 225.

92. *Koga K., Nakano N., Hattori T., Ohigashi H.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. P. 965.

93. *Ohigashi H., Omote K., Gomyo T.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 3281.

94. *Hikosaka M., Sakurai K., Ohigashi H., Koizumi T.* // Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1. 1993. V. 32. P. 2029.

95. *Hikosaka M., Sakurai K., Ohigashi H., Koizumi T.* // Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1. 1993. V. 32. P. 2780.

96. *Hikosaka M., Sakurai K., Ohigashi H., Keller A.* // Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1. 1994. V. 33. P. 214.

97. *Sasaki S., Kubo K., Funato A., Chiba A.* // Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1. 1996. V. 35. P. 3496.

98. *Ohigashi H., Watanabe T., Li G.R.* //. Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1. 1991. V. 30. P. 111.

99. *Hattori T., Kanaoka M., Ohigashi H.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 2016.

100. *Tagashira K., Imaga S., Matsushige K., Takemura T.* // Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1980. V. 23. P. 513.

101. *Omote K., Ohigashi H., Koga K.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 6. P. 2760.

102. *Zhang X., Furukawa T.* // Acta Polymerica Sinica. 1995. V. 4. № 2. P. 161.

103. *Magonov S., Heaton M.G.* // Amer. Lab. 1998. V. 30. № 10. P. 9.

104. *Lu W., Debelak K.A., Witt A.R., Collins W.E.* // Polym. News. 2000. V. 25. № 11. P. 365.

105. *Samon J.M., Schultz J.M., Hsiao B.S., Seifert S., Stribeck N., Gurke I., Collins G., Saw C.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 8121.

106. *Wu J., Schultz J.M., Yeh F., Hsiao B.S., Chu B.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 1765.

107. *Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Мадорская Л.Я., Локшин Б.В.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2590.

108. *Birk H., Glatz-Reichenbach J., Li-Jie, Schreck E., Dransfeld K.* // J. Vac. Soc. Technol. B. 1991. V. 9. P. 1162.

109. *Hansma P.K., Tersoff J.* // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. № 2. P. R1.

110. *Guthner P., Glatz-Reichenbach J., Dransfeld K.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 7895.

111. *Lovinger A.J.* // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 910.

112. *Ohigashi H., Akama S., Koga K.* // J. Appl. Phys. Jpn. 1988. V. 27. P. 2144.

113. *Deich L.I.* // J. Phys., Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 2045.

114. *Matsushige K., Yamada H., Tanaka H., Horiuchi T., Chen X.Q.* // Nanotechnology. 1998. V. 9. P. 208.

115. *Tashiro K., Tadokoro H.* // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 961.

116. *Tashiro K., Tadokoro H., Kobayashi M.* // Ferroelectrics. 1981. V. 32. P. 167.

117. *Kobayashi M., Sakashita M.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 1. P. 748.

118. *Wolf S., Schmid K., Hagele P.C.* // Polymer. 1990. V. 31. № 7. P. 1222.

Structural Aspects of Piezoelectricity in Crystallizable Ferroelectric Polymers: Vinylidene Fluoride Homopolymer and Copolymers

V. V. Kochervinskii

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

Abstract—The mechanism of piezoelectricity in ferroelectric PVDF and its copolymers should take account of the structural–dynamic heterogeneity of crystallizable flexible-chain polymers. The presence of at least two phases (crystalline and amorphous) in the bulk of a film ensures the existence of three components of macroscopic piezoelectricity. Crystals with a noncentrosymmetric lattice make a small contribution to the observed piezoelectric constants, whereas the dimensional effect and electrostriction, which are interrelated, play the profound part. The structural and dynamic characteristics of the disordered phase have a substantial effect on these contributions. The electrostrictive character of piezoelectric activity in these polymers (as predicted by the phenomenological theory) can be actuated via the mechanism of strain-induced rotational-isomeric transitions in chains of the mobile anisotropic amorphous phase. These transitions are accompanied by a change in the dipole moment of kinetic units and are limited primarily by high-amplitude cooperative mobility. For textured films, the electrostriction constant is determined to a great extent by the relative amount of the anisotropic phase and the orientation state of its chains. The possibility that the reversible transition (forced by a mechanical or an electric field) of a part of domains of the anisotropic amorphous phase to the crystal phase contributes to macroscopic piezoelectric activity was considered. In textured films, the behavior of observed piezoelectricity is basically rationalized in terms of the microfibrillar structure of an oriented crystallizable polymer. The main contribution to the piezoelectric constants d_{31} and e_{31} will be made by intrafibrillar disordered regions. For the longitudinal piezoelectric effect, the important role must be played by the response of amorphous interlayers between fibrils to external excitation. The type of morphology (supermolecular structure) in the crystallizing phase affects the value of the electromechanical coupling factor. Crystallization yielding thick lamellar crystals and the formation of crystallites with a reduced amount of folded surfaces lead to the highest electromechanical coupling coefficients.