

04,14

## Формирование структуры и процессы деполяризационной релаксации в пористых пьезопленках поливинилиденфторида

© Д.И. Герасимов<sup>1</sup>, И.С. Курындин<sup>1</sup>, В.К. Лаврентьев<sup>1</sup>, Е.А. Волгина<sup>2</sup>,  
Д.Э. Темнов<sup>2</sup>, Г.К. Ельяшевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dmitrygerasimov1997@gmail.com

Поступила в Редакцию 26 мая 2022 г.

В окончательной редакции 26 мая 2022 г.

Принята к публикации 30 мая 2022 г.

Исследованы пьезоактивные пористые пленки поливинилиденфторида, полученные экструзией расплава с последующим отжигом в изометрических условиях, одноосным растяжением и термофиксацией. Показано, что в процессе одноосного растяжения отожженных пленок протекают два конкурирующих ориентационных процесса: полиморфный переход неполярной кристаллической  $\alpha$ -фазы в полярную пьезоактивную  $\beta$ -фазу и формирование пористой структуры. Установлено, что степень ориентации экструдированных пленок является ключевым фактором, определяющим эффективность реализации обоих процессов. Методом термостимулированной деполяризации изучены процессы релаксации диполей в ориентированной структуре пленок и определена энергия активации для исследуемых процессов. Проведена поляризация пленок коронным разрядом и высоковольтным контактным методом и получены зависимости величины пьезомодуля от условий поляризации. Максимальное значение пьезомодуля  $d_{31} = 30.1$  pC/N достигнуто при поляризации пленок в поле коронного разряда.

**Ключевые слова:** поливинилиденфторид, пористые пленки, надмолекулярная структура, пьезоэлектрические свойства, поляризация, релаксационные процессы.

DOI: 10.21883/FIT.2022.10.53090.389

### 1. Введение

В настоящее время большой научный и технологический интерес представляют электроактивные полимерные соединения и материалы на их основе для применения в различных областях в качестве наногенераторов [1–3], тактильных сенсоров [4–5] и сепараторов в химических источниках тока [6–7]. Среди известных полимеров, поливинилиденфторид (ПВДФ) занимает особое место благодаря сочетанию высоких пиро-, ферро- и пьезоэлектрических характеристик [8] с хорошими механическими свойствами [9] и высокой химической стойкостью. На физико-химические и функциональные свойства ПВДФ в значительной степени влияют полиморфный состав полимера, его степень кристалличности, надмолекулярная структура и степень ориентации [10].

ПВДФ является полиморфным аморфно-кристаллическим полимером, и его кристаллическая структура представлена следующими конформациями цепи:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  [11]. При кристаллизации из расплава в ПВДФ формируется стабильная неполярная  $\alpha$ -фаза, которая характеризуется TGTC' конфигурацией, в результате чего диполи мономерных звеньев направлены противоположно друг другу, что приводит к нулевому суммарному дипольному моменту элементарной ячейки. Полимер-

ные цепи в кристаллической  $\beta$ -фазе имеют полярную TTTT-конформацию, которая обладает наибольшим суммарным дипольным моментом, и именно формирование такой структуры обеспечивает высокие пьезоэлектрические характеристики материалов на основе ПВДФ.

Полиморфный  $\alpha$ – $\beta$  переход может быть инициирован в условиях механических воздействий (растяжения, изгиба) или поляризации в поле высокого напряжения [12]. Распространенным методом получения пленок ПВДФ является их формирование из раствора диметилформамида [13] или диметилсульфоксида [14]. В высокотехнологичных и экологически чистых процессах пленки ПВДФ могут быть получены без использования токсичных растворителей и добавок, например, экструзией расплава полимера. Последующее одноосное растяжение экструдированных образцов при повышенных температурах является эффективным методом получения пьезоактивных пленок ПВДФ, поскольку при этом происходит вытягивание молекулярных цепей, что приводит к ориентации диполей в направлении вытяжки. Результат этого процесса зависит от степени и скорости растяжения пленок, а также от температуры, которая влияет на подвижность молекулярных цепей.

Для проявления выраженных пьезоэлектрических свойств необходимо провести поляризацию пленок, при которой происходит ориентирование сегнетоэлектриче-

ских доменов. Широко применяются два способа обработки пленок ПВДФ: высоковольтная контактная поляризация и поляризация в поле коронного разряда, причем обработка проводится при повышенной температуре (50–90°C). Строение кристаллической структуры, полиморфный состав образцов и условия проведения их поляризации оказывают значительное влияние на электроактивные свойства пленок ПВДФ, в том числе на пьезомодуль ( $d_{31}$ ). Поляризованное состояние образцов может быть исследовано методом термостимулированной деполяризации (ТСД), который является чувствительным к изменениям структуры и полиморфного состава. Этот метод позволяет провести систематическое исследование процесса поляризации пленок ПВДФ, установить влияние надмолекулярной структуры на эффективность процесса поляризации и определить количественные характеристики релаксационных явлений. Поскольку на сегодняшний день отсутствует единая теория природы происходящих процессов деполяризации, то их исследование в пленках ПВДФ в области температур проведения поляризации является важной задачей как с научной, так и с практической точек зрения.

Ранее в ряде работ было показано, что высокими пьезоэлектрическими характеристиками обладают пористые пленки, поскольку повышенная (по сравнению с плотными образцами) удельная поверхность таких материалов способствует возрастанию плотности электрического заряда и, соответственно, росту пьезомодуля [15]. В работах [16–18] были получены высокопористые пленки ПВДФ в процессе, основанном на переработке расплава и включающим в себя ряд стадий ориентационных воздействий. В то же время известно, что такие воздействия позволяют осуществить полиморфные превращения в ПВДФ. Возможность придания различных свойств в одном технологическом процессе является привлекательной перспективой для разработки новых полифункциональных материалов на основе этого полимера.

Целью работы было получение пьезоактивных пористых пленок ПВДФ, охарактеризование их надмолекулярной структуры, определение условий реализации эффективного полиморфного  $\alpha$ – $\beta$  перехода, а также исследование влияния способа поляризации на пьезоотклик образцов и анализ процессов релаксации диполей в исследуемых материалах. Разработка методов получения пленок ПВДФ с варьируемыми функциональными свойствами — пористостью и пьезоактивностью — позволит значительно расширить области их практического применения.

## 2. Объекты и методы исследования

Для получения пленок использовали гранулы ПВДФ коммерческой марки Купар-720 (Atofina Chemicals, USA) с молекулярной массой  $M_w = 190000 \text{ g} \cdot \text{mole}^{-1}$  и тем-

пературой плавления 168°C. Формование пленок проводили экструзией расплава ПВДФ через плоскощелевую фильеру на лабораторной линии (Scamia, France). Температура экструзионной головки составляла 200°C. Приложенные к расплаву полимера ориентационные воздействия характеризовали кратностью фильерной вытяжки  $\lambda$ :

$$\lambda = S \cdot \rho \cdot l/m, \quad (1)$$

где  $S$  — площадь фильеры,  $\rho$  — плотность экструдированной пленки ( $1.78 \text{ g/cm}^3$ ),  $l$  и  $m$  — длина и масса образца соответственно.

Процесс получения пористых пленок состоял из ряда последовательных стадий, и включал в себя отжиг экструдированных пленок в изометрических условиях, одноосное растяжение отожженных пленок и термическую стабилизацию растянутых образцов [19].

Отжиг экструдированных пленок проводили в течение 4 часов при температуре  $T = 167^\circ\text{C}$ , близкой к температуре плавления полимера. Отожженные пленки растягивали на воздухе в направлении ориентации: сначала при комнатной („холодная“ вытяжка), затем при повышенной температурах („горячая“ вытяжка). Степень „холодной“ вытяжки ( $\varepsilon_1$ ) варьировали от 1.3 до 1.9 раза, „горячую“ вытяжку в 1.4 раза ( $\varepsilon_2$ ) проводили при температуре  $T = 100^\circ\text{C}$ . В процессе растяжения происходило образование пористой структуры, визуальное фиксируемое по помутнению образцов. Суммарную степень вытяжки рассчитывали по формуле:  $\varepsilon_\Sigma = \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2$ .

Для придания стабильности сформированной структуры после растяжения проводили термофиксацию пленок в течение 1 часа при температуре  $T = 100^\circ\text{C}$ .

Долю объема образца, занимаемого порами, характеризовали общей пористостью ( $P$ ), которую определяли гравиметрическим методом и рассчитывали по формуле

$$P = [(\rho - \rho_0)/\rho] \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотности экструдированной и пористой пленки, соответственно.

Полиморфный состав пленок ПВДФ исследовали методом широкоугольного рентгеновского рассеяния (WAXS) с использованием меридиональных рефлексов на  $2\theta = 39^\circ$  и  $35^\circ$ , относящихся к кристаллитам  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм, соответственно. Фактор ориентации ( $f_c$ ) определяли методом WAXS на дифрактометре DRON 2.0 (Буревестник, Россия) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для расчета  $f_c$  использовали дифракционные азимутальные кривые интенсивности рефлекса, соответствующего периоду идентичности

$$f_c = (3 \cdot \cos^2 \varphi - 1)/2, \quad (3)$$

где  $\varphi$  — угол между направлением ориентации пленок и расположением молекулярной цепи.

Определение степени кристалличности пленок ПВДФ проводили методом WAXS по соотношению площадей пиков кристаллической фазы и площади аморфного гало.

**Таблица 1.** Фактор ориентации ( $f_c$ ) и степень кристалличности ( $\chi$ ) экструдированных и отожженных пленок

Кратность фильерной вытяжки, $\lambda$	Фактор ориентации, $f_c$		Степень кристалличности, $\chi$ , %	
	Экструдированные	Отожженные	Экструдированные	Отожженные
15	0.46	0.58	41.7	62.0
29	0.56	0.64	42.5	64.2
44	0.61	0.70	43.1	65.3
76	0.69	0.78	44.5	65.1

Релаксационные процессы в поляризованных образцах изучали методом термостимулированной деполяризации в температурном диапазоне от 0–70°C в атмосфере гелия на установке TSC II (Setaram, Франция). Величины деполяризационных токов измеряли с помощью электрометра Keithley с разрешением  $10^{-16}$  А. Перед началом эксперимента пленки ПВДФ подвергали поляризации при 40°C в поле 100 V/mm в течение 2 минут, затем резко охлаждали в электрическом поле. Спектры ТСД были получены в короткозамкнутом состоянии при линейной скорости нагревания 3, 6 и 9°C/min. Для количественного описания релаксационных процессов был использован метод, основанный на теории активированных состояний Эйринга, по уравнению

$$\tau(T) = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right), \quad (4)$$

где  $\tau$  — характерное время релаксации,  $k$  — постоянная Больцмана,  $h$  — постоянная Планка,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  — энтальпия и энтропия активированных состояний, соответственно. Построение графика, соответствующего уравнению (4), в координатах Аррениуса  $\ln(1/\tau T) \sim 1/T$  позволяет вычислить энтальпию и энтропию, а также энергию активации  $E_a = \Delta H - T\Delta S$ .

Для получения пьезоактивных пленок ПВДФ поляризацию проводили двумя методами — высоковольтной контактной поляризацией и поляризацией в поле коронного разряда. При поляризации электрическим полем в качестве контактных электродов использовали эвтектический сплав Ga–In–Sn. Напряженность электрического поля варьировали от 50 до 90 kV/mm. Пленки поляризовали в течение 1.5 часов при повышенной температуре (50–90°C) в поле высокого напряжения и затем охлаждали до комнатной температуры в электрическом поле.

Поляризацию коронным разрядом проводили с помощью щеточного электрода (катода) и цилиндрического барабана, вращающегося со скоростью 4 rpm, при напряженности поля 120 kV/mm. Образцы поляризовали в течение 5 min при температуре 70°C и затем охлаждали до комнатной температуры при сохранении поля.

Пьезомодуль  $d_{31}$  измеряли с помощью потенциостата Р-30 (Elins, Россия) по возникающей разности потенциалов при приложении механической нагрузки (5Н) в направлении ориентации пленки.

### 3. Результаты и обсуждение

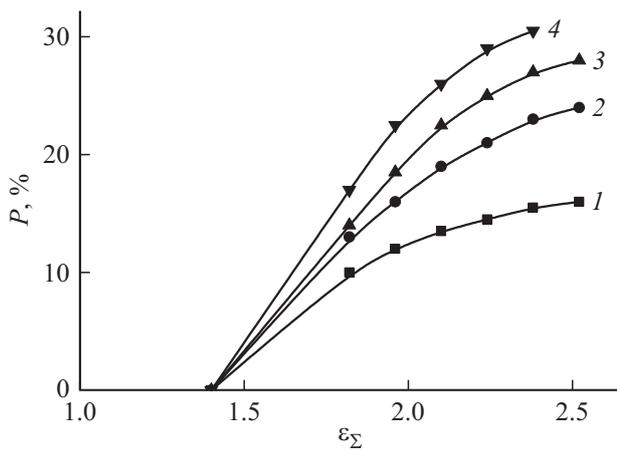
#### 3.1. Трансформации структуры в процессе получения пористых пленок ПВДФ

При приложении растягивающих усилий к расплаву на стадии экструзии в пленках формируется кристаллическая структура, степень ориентации которой зависит от кратности фильерной вытяжки  $\lambda$ . Результаты исследований показали, что при низких значениях  $\lambda < 20$  в кристаллической фазе образцов преобладает слабо ориентированная сферолитная структура, при  $\lambda > 20$  — ориентированная ламеллярная структура [20]. С ростом кратности фильерной вытяжки возрастает степень ориентации пленок, что подтверждается полученными значениями факторов ориентации (табл. 1).

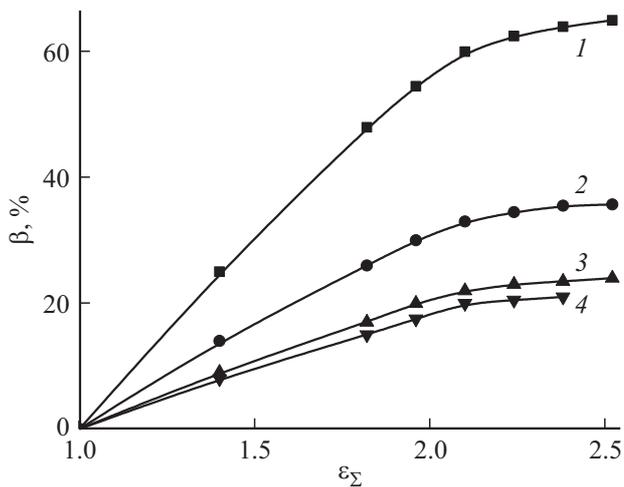
Изометрический отжиг приводит к значительному увеличению степени кристалличности образцов за счет вовлечения цепей макромолекул из аморфных и околокристаллических областей в кристаллиты (табл. 1). Как следствие перестройки структуры в условиях напряженного состояния образца при фиксации его размеров, возрастает доля напряженных проходных цепей, соединяющих ламели, и достигается так называемое „жесткоэластическое“ состояние — способность к большим обратимым деформациям при высоком модуле упругости [21]. Как видно в табл. 1, с ростом  $\lambda$  наблюдается тенденция к увеличению и степени кристалличности, и фактора ориентации как для экструдированных, так и для отожженных пленок.

Одноосное растяжение инициирует в данных пленках процессы и порообразования, и полиморфного  $\alpha$ – $\beta$  перехода, эффективность которых существенно зависит от исходной кристаллической структуры и условий растяжения. Образование пустот (пор) происходит в результате раздвижения и изгиба ламелей. Пленки начинают терять прозрачность вследствие рассеяния света на стенках пор. По мере роста степени растяжения происходит увеличение числа и размеров пор. Как видно на рис. 1, эффективность порообразования повышается с кратностью фильерной вытяжки. Максимальное значение общей пористости было получено для образца с  $\lambda = 76$  и  $\varepsilon_{\Sigma} = 2.38$  и составляло 28%.

Исследования методом рентгеновской дифракции показали, что и экструдированные, и отожженные образцы



**Рис. 1.** Зависимость общей пористости от суммарной степени вытяжки для пленок ПВДФ, сформированных при  $\lambda = 15$  (1), 29 (2), 44 (3) и 76 (4).



**Рис. 2.** Зависимость содержания  $\beta$ -фазы от суммарной степени вытяжки для пористых пленок, сформированных при кратностях фильерной вытяжки 15 (1), 29 (2), 44 (3) и 76 (4).

обладают набором рефлексов, относящихся исключительно к  $\alpha$ -фазе ПВДФ. В то же время полученные последующим одноосным растяжением отожженных пленок пористые образцы содержат в своей кристаллической структуре кристаллиты  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций, причем чем меньше были значения  $\lambda$  на стадии экструзии, тем более эффективно происходит полиморфный переход и тем выше содержание пьезоактивных  $\beta$ -кристаллитов в пористых пленках. Этот результат объясняется тем, что менее упорядоченная сферолитная структура, сформированная при низких фильерных вытяжках, более выгодна для осуществления структурных преобразований под действием растяжения, чем более совершенная ламеллярная, образующаяся при высоких  $\lambda$ . В то же время ранее было показано [22], что чем выше была величина  $\lambda$  на стадии экструзии, тем большая пористость

наблюдалась у полученных пьезоактивных образцов. Таким образом, порообразование и  $\alpha$ - $\beta$ -переход при проведении одноосного растяжения являются конкурирующими процессами, и преимущественная реализация каждого из них определяется условиями формирования структуры исходных (экструдированных) пленок.

Достигнутая доля  $\beta$ -фазы в пористых пленках зависит также от величины ориентационного воздействия при растяжении. Как видно на рис. 2, с ростом суммарной степени вытяжки содержание полярной  $\beta$ -фазы сначала возрастает, затем ее рост замедляется и выходит на постоянное значение. Максимальное значение содержания  $\beta$ -фазы, равное 67%, было достигнуто для образца, сформированного при  $\lambda = 15$  и подвергнутого одноосному растяжению до величины  $\epsilon_{\Sigma} = 2.66$ .

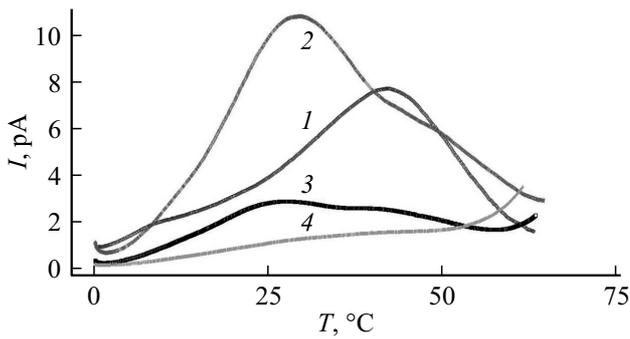
Полученные результаты позволяют выбрать условия процесса формирования структуры образцов, обеспечивающих требуемое сочетание функциональных характеристик ориентированных пленок ПВДФ — пористости и пьезоактивности.

### 3.2. Процессы деполяризации при нагревании ориентированных пленок ПВДФ

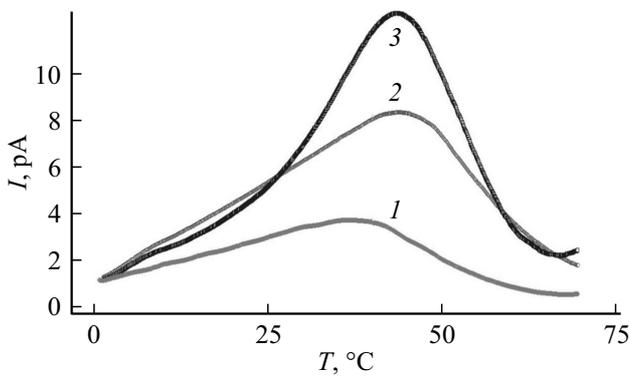
Для реализации существенных пьезоэлектрических свойств в пленках ПВДФ необходимо провести ориентацию диполей, которая может быть достигнута поляризацией образцов. Большую роль в эффективности процесса поляризации играет дипольная подвижность, которая может быть сильно затруднена высокой ориентацией пленок ПВДФ. С целью увеличения эффективности поляризации и, как следствие, повышения пьезомодуля, требуется исследовать влияние параметров получения ( $\lambda$  и  $\epsilon_{\Sigma}$ ) на дипольную подвижность изучаемых образцов. Дипольная подвижность может быть изучена методом термостимулированной деполяризации. Данный метод позволяет проанализировать явления деполяризации, наблюдаемые в пленках ПВДФ, и дать им количественную оценку.

Для ПВДФ типичными являются два релаксационных процесса, регистрируемых методом ТСД [23]: первый наблюдается при температуре, близкой к температуре стеклования ПВДФ ( $T_g = -40^\circ\text{C}$ ), второй протекает в области температур  $20$ – $70^\circ\text{C}$ , при которых обычно проводится поляризация образцов. Природу релаксационных процессов в данной области температур связывают с переориентацией диполей, релаксацией сегнетоэлектрической поляризации и/или миграцией объемного заряда [24].

На рис. 3 представлены кривые ТСД для пленок ПВДФ, полученных при различных кратностях фильерной вытяжки  $\lambda$  и одинаковой суммарной степени растяжения  $\epsilon_{\Sigma} = 2.1$ . Как видно на рисунке, интенсивность пика ТСД и его температурное положение существенно зависит от величины  $\lambda$ , которая оказывает значительное влияние на структуру исследуемых образцов. Интенсивность пика, предположительно, связана с содержа-



**Рис. 3.** Кривые ТСД для пленок, сформованных при  $\lambda = 15$  (1), 29 (2), 44 (3) и 76 (4); суммарная степень вытяжки  $\varepsilon_{\Sigma} = 2.1$ .



**Рис. 4.** Кривые ТСД для пленок, полученных при кратности фильерной вытяжки  $\lambda = 15$  и суммарной степени вытяжки:  $\varepsilon_{\Sigma} = 1.82$  (1), 2.1 (2), 2.38 (3).

нием кристаллитов полярной пьезоактивной  $\beta$ -фазы и их способностью к поляризации. Положение максимума кривой ТСД обусловлено общей пористостью пленок, обеспечивающей возможность стекания зарядов по поверхности пор. Увеличение общей пористости приводит к смещению максимума в область более низких температур.

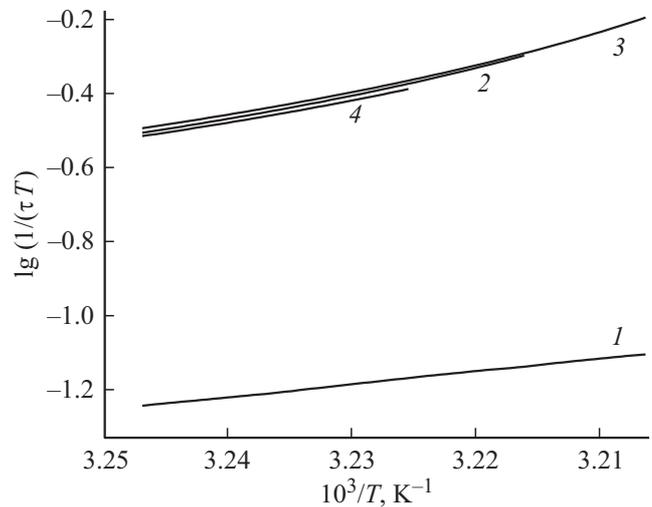
Сделанный вывод о влиянии содержания  $\beta$ -фазы на интенсивность пика ТСД подтверждается данными, представленными на рис. 4. Как показано на рис. 2, для образцов, сформованных при  $\lambda = 15$ , с увеличением ориентационных воздействий на стадии одноосного растяжения ( $\varepsilon_{\Sigma}$ ) возрастает доля полярной  $\beta$ -фазы, и, как следствие, увеличивается интенсивность пика ТСД.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что природа наблюдаемого релаксационного процесса связана с подвижностью диполей, на которую оказывает существенное влияние ориентационный порядок в структуре полимера.

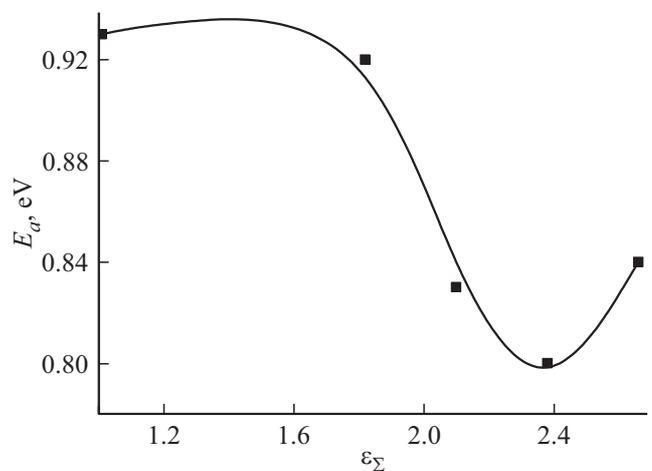
Построение зависимости времени релаксации ( $\tau$ ) от температуры в координатах Аррениуса позволяет рассчитать величину энергии активации  $E_a$  релаксационных процессов. Линейная зависимость  $\lg(1/\tau T)$  от  $1000/T$  (рис. 5) является типичной для локальных форм мо-

лекулярной подвижности, когда процесс переориентации диполей определяется только внутримолекулярными взаимодействиями и может быть во всем диапазоне температур охарактеризован одним значением величины  $E_a$ . Эту величину рассчитывали с использованием формулы 4. Как видно на рис. 6, для пленки, полученной при  $\lambda = 29$ , зависимость  $E_a$  от суммарной степени растяжения (точка  $\varepsilon_{\Sigma} = 1$  соответствует отожженной пленке) имеет минимум при  $\varepsilon_{\Sigma} = 2.38$ , то есть при данной степени растяжения формируется структура, оптимальная для последующей поляризации с точки зрения сочетания содержания пьезоактивной  $\beta$ -фазы и ориентации цепей полимера.

Для всех исследуемых образцов была определена энергия активации релаксационных процессов диполей и ее значения приведены в табл. 2.



**Рис. 5.** Определение параметров релаксационных процессов для пленок ПВДФ, полученных при  $\lambda = 29$  и  $\varepsilon_{\Sigma} = 1.82$  (1), 2.1 (2), 2.38 (3) и 2.66 (4).



**Рис. 6.** Зависимость энергии активации  $E_a$  от суммарной степени вытяжки  $\varepsilon_{\Sigma}$  для пористой пленки (экструзия при  $\lambda = 29$ ).

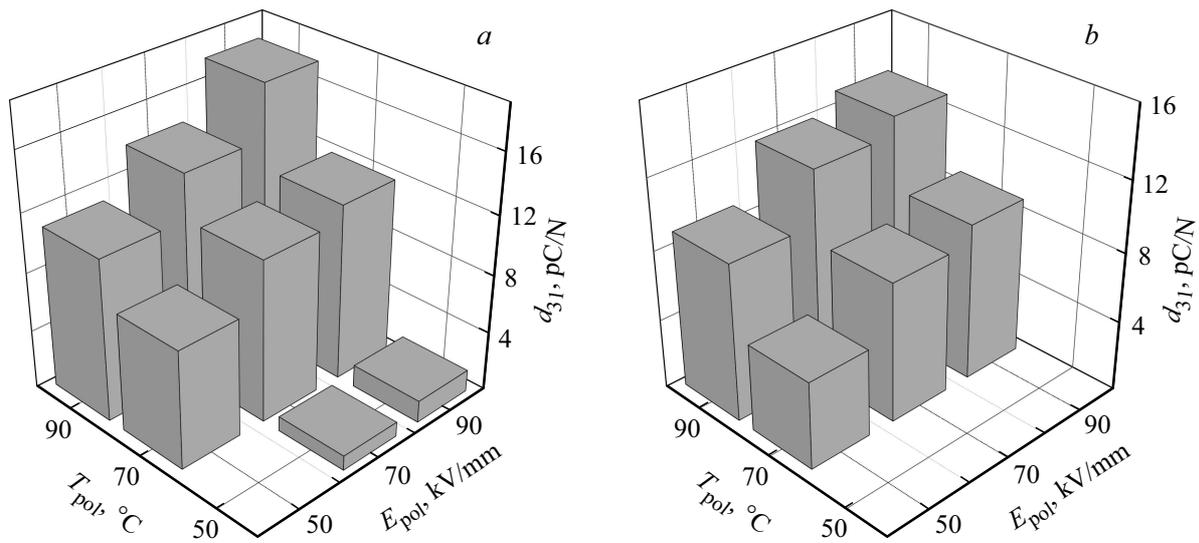


Рис. 7. Зависимость величины пьезомодуля от напряженности электрического поля и температуры поляризации для пленок, полученных при  $\lambda = 15$  (a) и  $29$  (b) и ( $\epsilon_\Sigma = 2.1$ ).

Таблица 2. Энергии активации  $E_a$  (eV) для пористых пленок ПВДФ

$\lambda$	$\epsilon_\Sigma$				
	*	1.82	2.1	2.38	2.66
15	0.94	0.94	0.93	0.92	0.93
29	0.93	0.92	0.83	0.80	0.88
44	0.93	0.84	0.80	0.92	0.95
76	0.92	0.96	0.97	—	—

Примечание. \* соответствует отоженным пленкам ПВДФ.

Как видно в табл. 2 с увеличением  $\lambda$  наблюдается смещение минимума энергии активации в сторону более низких значений степеней растяжения. Это связано с тем, что в пленках, сформированных при низких  $\lambda$ , исходная структура является слабо ориентированной, и в ней сохраняется подвижность диполей даже при больших степенях растяжения. Таким образом, положение минимума  $E_a$  позволяет определить параметры процесса получения пленок ПВДФ, которые обеспечивают достижение наибольших значений пьезомодулей.

### 3.3. Пьезоэлектрические характеристики ориентированных пленок ПВДФ

Необходимым условием реализации пьезоактивности в пленках ПВДФ является их поляризация. В данной работе для поляризации образцов были использованы два метода: высоковольтная поляризация и поляризация в поле коронного разряда. Величину пьезоотклика характеризуют пьезоэлектрическими коэффициентами  $d_{ij}$  (pC/N), где  $i$ -направление поляризационной оси в материале;  $j$ -направление приложенного механического усилия. Было исследовано влияние способа и условий

проведения поляризации на пьезомодуль  $d_{31}$  в пленках ПВДФ при варьировании параметров процесса их получения ( $\lambda$  и  $\epsilon_\Sigma$ ).

#### 3.3.1. Высоковольтная контактная поляризация

Высоковольтную контактную поляризацию проводили при различных температурах ( $T_{pol}$ ) и величинах напряженности электрического поля ( $E_{pol}$ ). Полученные результаты представлены на рис. 7. Максимальная напряженность электрического поля ограничивается напряжением пробоя, которое, в свою очередь, зависит от температуры поляризации и общей пористости пленок. Проведенные исследования показали, что пьезомодуль увеличивается с ростом содержания  $\beta$ -фазы, напряженности поля и температуры поляризации. Наибольшее значение пьезомодуля было достигнуто после проведения поляризации при температуре  $90^\circ\text{C}$  и напряженности электрического поля  $90\text{ kV/mm}$ .

#### 3.3.2. Поляризация коронным разрядом

При поляризации коронным разрядом снижается опасность электрического пробоя, поэтому возможно использование высоких напряженностей электрического поля, максимальные значения которого ограничиваются эффектами стекания заряда. Этим методом были поляризованы образцы, сформированные при  $\lambda = 15$  и  $29$ , для которых имеет место эффективный полиморфный  $\alpha-\beta$  переход в процессе растяжения. Результаты измерений пьезомодуля образцов в зависимости от степени суммарной вытяжки, представлены на рис. 8.

Как видно на рис. 8, влияние суммарной степени растяжения на величину пьезоэлектрического коэффициента имеет выраженную экстремальную зависимость с максимумом при  $\epsilon_\Sigma = 2.38$ . Данный результат согласуется с

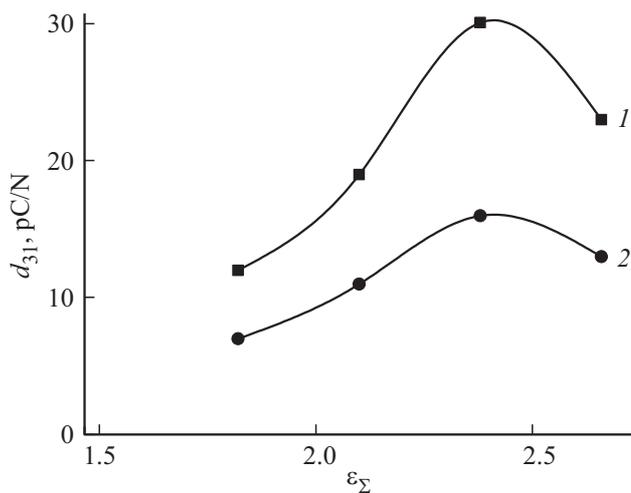


Рис. 8. Зависимость пьезомодуля пленок ПВДФ, сформованных при  $\lambda = 15$  (1) и 29 (2), от суммарной степени вытяжки  $\epsilon_{\Sigma}$ .

тем фактом, что энергия активации  $E_a$  (рис. 6) имеет минимум при суммарной степени растяжения равной 2.38. Наличие максимума величины пьезомодуля  $d_{31}$  может быть объяснено двумя факторами. С одной стороны, с увеличением суммарной степени растяжения возрастает содержание полярной  $\beta$ -фазы, что закономерно приводит к росту пьезомодуля. С другой стороны, на подвижность диполей оказывает влияние степень ориентации пленок. Известно [25], что в молекулах ПВДФ диполи расположены перпендикулярно по отношению к молекулярной цепи, поэтому для более ориентированных структур поворот и ориентация диполей вдоль поляризованного поля затруднены, что приводит к менее эффективной поляризации и, соответственно, более низким величинам  $d_{31}$ . Эти затруднения связаны с тем, что в сильно ориентированном состоянии вместе с поворотом полярной группировки происходят изменения и в геометрическом расположении примыкающей макромолекулярной цепи. Именно поэтому максимум пьезоэлектрического коэффициента наблюдается в пленках, сочетающих высокое содержание  $\beta$ -фазы и относительно небольшую ориентацию структуры полимера.

Полученные результаты показывают, что поляризация коронным разрядом позволяет более эффективно осуществлять ориентацию диполей, поскольку она проводится при более высоких напряженностях электрического поля по сравнению с высоковольтной контактной поляризацией.

#### 4. Заключение

Проведено систематическое исследование влияния параметров процесса получения пористых ориентированных пленок ПВДФ (кратности фильерной вытяжки на стадии экструзии и суммарной степени растяжения на стадии порообразования) и полиморфного перехода на

формирование их структуры (степень кристалличности, фактор ориентации и содержание полярной  $\beta$ -фазы) и пьезоэлектрические свойства ( $d_{31}$ ). Методом ТСД проанализированы релаксационные процессы в исследуемых образцах, определены их энергии активации, а также оптимальные условия получения пленок ПВДФ для достижения максимальных пьезоэлектрических характеристик. Сравнительный анализ условий и методов поляризации показал, что наибольшее значение пьезомодуля  $d_{31}$  достигается в образцах, прошедших поляризацию в поле коронного разряда и составляет 30.1 пС/Н. Достигнутые величины пьезомодуля  $d_{31}$  позволяют использовать полученные пьезоактивные пленки ПВДФ в системах накопления и преобразования энергии (наногенераторы, пьезосенсоры, гидро-акустические преобразователи).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] L. Yu, P. Zhou, D. Wu, L. Wang, L. Lin, D. Sun. *Microsyst. Technol.* **25**, 3151 (2019).
- [2] K. Shi, B. Sun, X. Huang, P. Jiang. *Nano Energy* **52**, 153 (2018).
- [3] F.R. Fan, W. Tang, Z.L. Wang. *Adv. Mater.* **28**, 4283 (2016).
- [4] W. Deng, T. Yang, L. Jin, C. Yan, H. Huang, X. Chu, Z. Wang, D. Xiong, G. Tian, Y. Gao. *Nano Energy* **55**, 516 (2019).
- [5] Y. Hu, W. Kang, Y. Fang, L. Xie, L. Qiu, T. Jin. *Appl. Sci.* **8**, 836 (2018).
- [6] Al. Ahmad, U.R. Farooqui, N.A. Hamid. *Polymer* **142**, 330 (2018).
- [7] L. Ahmadian-Alam, H. Mahdavi. *Polym. Adv. Technol.* **29**, 8, 2287 (2018).
- [8] E. Fukada, T. Furukawa. *Ultrasonics* **19**, 31 (1981).
- [9] M. Jungin, M.P. Hee, K. Eunjoo. *J. Ind. Eng. Chem.* **65**, 112 (2018).
- [10] Ed. Basset. *Development in Crystalline Polymers*. Applied Science Publisher, London (1982). P. 195–261.
- [11] A.J. Lovinger. *Science* **220**, 4602, 1115 (1983).
- [12] M.M. Nasef, H. Saidi, K.Z.M. Dahlan. *J. Polym. Degrad. Stab.* **75**, 1, 85 (2002).
- [13] X. He, K. Yao. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 11, 112909 (2006).
- [14] S. Satapathy, S. Pawar, P.K. Gupta, K.B.R. Varma. *Bull. Mater. Sci.* **34**, 4, 727 (2011).
- [15] R. Gerhard-Multhaupt. *Proceedings 11th Int. Symp. Electr.* **36**, (2002).
- [16] C. Lei, B. Hu, R. Xu, Q. Cai, W. Shi. *J. Appl. Polymer Sci.* **131**, 7, 40077 (2014).
- [17] M. Shulin, G. Zhihao, W. Rongyan, T. Jie, M.Z. Jian. *Polym. Adv. Technol.* **32**, 2397 (2021).
- [18] G.K. Elyashevich, D.I. Gerasimov, I.S. Kuryndin, V.K. Lavrentyev, E.Y. Rosova, M.E. Vylegzhanina. *Coatings* **12**, 51 (2022).
- [19] Г.К. Ельяшевич, Е.Ю. Розова, Е.А. Карпов. Патент РФ № 2140936 (1997).
- [20] D.I. Gerasimov, I.S. Kuryndin, V.K. Lavrentyev, D.E. Temnov, G.K. Elyashevich. *AIP Conf. Proc.* **2308**, 030001-1 (2020).

- [21] I.Yu. Dmitriev, V. Bukošek, V.K. Lavrentyev, G.K. Elyashevich. *Acta Chim. Slov.* **54**, 784 (2007).
- [22] G.K. Elyashevich, I.S. Kuryndin, I.Yu. Dmitriev, V.K. Lavrentyev, N.N. Saprykina, V. Bukošek. *Chin. J. Polym. Sci.* **37**, 1283 (2019).
- [23] T. Yamada, T. Mizutani, M. Ieda. *J. Phys. D* **15**, 289 (1982).
- [24] A.F. Butenko, A.E. Sergeeva, S.N. Fedosov. *Фотоэлектроника* **15**, 77 (2006).
- [25] N. Karasawa, W.A. Goddard. *Macromolecules* **28**, 6765 (1995).

*Редактор Т.Н. Василевская*