

05

Электроэластический эффект в ориентированном поливинилиденфториде

© П.Н. Якушев, В.А. Берштейн, Н.А. Перцев

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yak@pav.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 4 марта 2025 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2025 г.

Принято к публикации 15 мая 2025 г.

Экспериментально исследовано влияние постоянного электрического поля на механические свойства пленки ориентированного поливинилиденфторида. С помощью динамического механического анализа и измерения спектра скоростей ползучести обнаружены изменения модуля упругости, тангенса угла механических потерь и скорости ползучести при приложении к пленке электрического поля с напряженностью ~ 1 MV/m. При этом модуль упругости возрастает независимо от ориентации поля относительно направления макроскопической поляризации пленки, что демонстрирует существование в поливинилиденфториде нелинейного электроэластического эффекта.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, постоянное электрическое поле, модуль упругости, электроэластический эффект.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.15.60809.20306

Поливинилиденфторид (ПВДФ) является пьезоэлектрическим полимером, имеющим широкий спектр практических применений в различных устройствах [1], таких как сенсоры [2], наногенераторы [3], суперконденсаторы [4] и микроэлектромеханические системы [5]. ПВДФ обладает аморфно-кристаллическим строением и может образовывать кристаллические фазы с ненулевой спонтанной поляризацией, направление которой изменяется при приложении сильного электрического поля. Поэтому ПВДФ относится к классу сегнетоэлектриков, но его физико-механические свойства существенно отличаются от свойств классических сегнетоэлектрических кристаллов. В частности, ПВДФ характеризуется очень большим коэрцитивным полем $E_c \sim 100$ MV/m [6] и специфическим механизмом переключения поляризации [7]. Поскольку аморфная фаза ПВДФ переходит в высокоэластическое состояние при температуре около -40°C [8], другой важной особенностью этого материала является способность испытывать большие обратимые деформации при комнатной температуре. Это свойство позволяет создавать гибкие электронные устройства на основе пленок ПВДФ [3,9].

При использовании ПВДФ в качестве электромеханического преобразователя материал одновременно находится под действием электрического поля и механических напряжений. Поэтому значительный интерес представляет изучение влияния электрического поля на механические свойства ПВДФ. В настоящей работе экспериментально исследованы изменения продольного модуля упругости, тангенса угла механических потерь и скорости ползучести пленки ориентированного ПВДФ, возникающие при приложении к ней постоянного электрического поля (ЭП). В результате впервые обнаружен нелинейный электроэластический эффект, проявля-

ющийся в увеличении модуля упругости как при параллельном, так и при антипараллельном направлении поля относительно макроскопической поляризации пленки.

Исследовалась пленка ПВДФ марки YD-1 PVDF фирмы Shanghai Ofluorine Co., Ltd (PRC), изготовленная с помощью ориентационной вытяжки на 100 % при температуре $+120^\circ\text{C}$ и последующей поляризации в сильном ЭП, приложенном с использованием нанесенных на пленку алюминиевых электродов. Эта стандартная процедура [8] обеспечивает преимущественную ориентацию полимерных цепей и наличие остаточной макроскопической поляризации, перпендикулярной поверхностям пленки. Измеренные значения плотности $\rho = 1.75$ g/cm³ пленки толщиной $100\ \mu\text{m}$ и ее пьезоэлектрического коэффициента $d_{31} \approx 14$ pC/N, определенного путем измерения электрического отклика пленки вдоль нормали к электродам на приложенное вдоль оси ориентации механическое напряжение, согласуются с литературными данными [8]. Для определения степени кристалличности материала, оказывающей сильное влияние на электромеханические свойства ПВДФ [8], с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были измерены температурные зависимости проходящего через образец теплового потока (рис.1, а). Степень кристалличности K_{crys} аморфно-кристаллического полимера можно оценить по формуле $K_{crys} = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) \cdot 100\%$, где ΔH_m^0 и ΔH_m обозначают энтальпию плавления при 100 % кристаллизации полимера и ее измеренное значение соответственно [10]. Подставляя $\Delta H_m^0 = 105$ J/g [11] и $\Delta H_m \approx 60$ J/g (рис. 1, а), для исследуемой пленки ПВДФ получаем $K_{crys} \approx 57\%$, что означает наличие в ней около 43 % аморфной фазы.

Для изучения влияния ЭП на модуль упругости и тангенс угла механических потерь исследуемой пленки

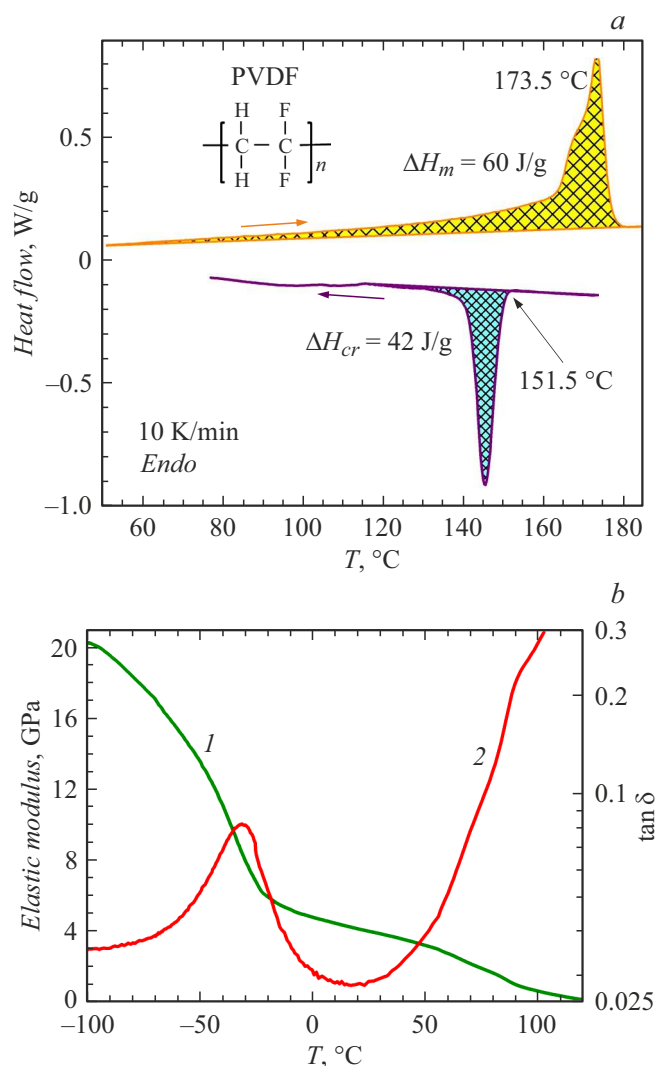


Рис. 1. *a* — кривые ДСК, полученные при первом сканировании ПВДФ. ΔH_m и ΔH_{cr} обозначают энтальпии плавления и кристаллизации соответственно. *b* — зависимости модуля упругости (1) и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ (2) от температуры T , полученные методом ДМА.

ПВДФ использовалась установка динамического механического анализа (ДМА) фирмы Seiko Instruments. Измерительный модуль DMS6100 этой установки был оснащен специально разработанной высоковольтной камерой с электродами, полностью электрически изолированными от измерительного модуля. Зазор между плоскопараллельными электродами в камере составлял 1 мм, а их размеры значительно превышали размеры области пленки, покрытой напыленными в вакууме алюминиевыми электродами (рис. 2). Захваты модуля ДМА обеспечивали приложение к пленке переменной силы F , которая изменялась с частотой 1 Гц и создавала продольные деформации с амплитудой менее 0.1 %. При этом установка ДМА определяла модуль упругости и тангенс угла механических потерь шесть раз в минуту.

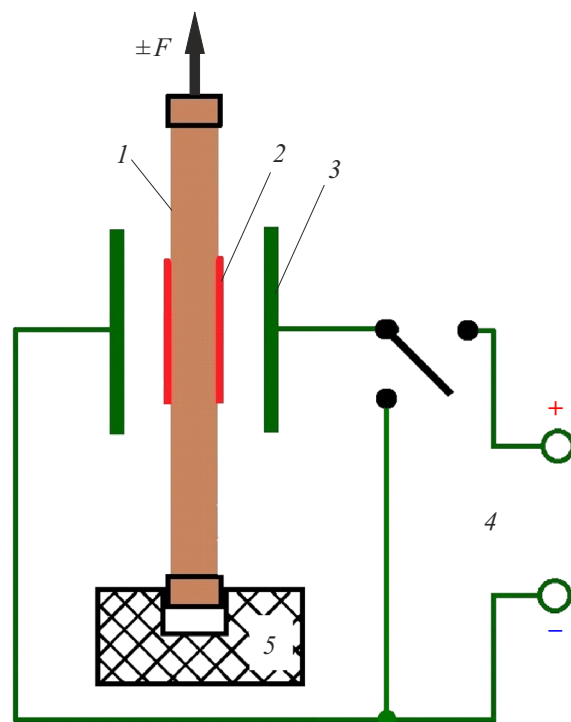


Рис. 2. Схема электромеханического эксперимента. 1 — продольное сечение пленки ПВДФ, имеющей толщину 0.1 мм, длину 30 мм и ширину 6 мм, 2 — напыленные на поверхности пленки алюминиевые электроды размером 10×6 мм, 3 — внешние электроды размером 16×9 мм, создающие ЭП в образце, 4 — высоковольтный источник постоянного напряжения, 5 — неподвижный захват образца.

Поскольку механические характеристики ПВДФ сильно зависят от температуры (рис. 1, *b*), измерения воздействия ЭП проводились при фиксированной температуре T . При этом между внешними электродами периодически создавалось электрическое напряжение заданной величины U от 5 до 8 кВ. Образец выдерживался под напряжением в течение 3–6 мин, после чего электроды шунтировались на аналогичный период времени. Этот цикл повторялся несколько раз, что позволяло определить механические параметры пленки при включенном и выключенном ЭП и характер их изменения во времени.

Типичная временная зависимость модуля упругости в ходе циклирования показана на рис. 3, *a*. В отсутствие ЭП модуль демонстрирует постепенный слабый рост, обусловленный растяжением полимерных цепей под действием постоянной компоненты приложенной силы F . Первичное приложение ЭП вызывает скачкообразное увеличение модуля упругости, которое, однако, быстро исчезает, так что модуль возвращается приблизительно к своему предыдущему значению. Наблюдаемое уменьшение, вероятно, обусловлено протеканием электрического тока через пленку, который создает в ней дефектные области, снижающие модуль упругости. При дальнейшем же циклировании модуль неизменно

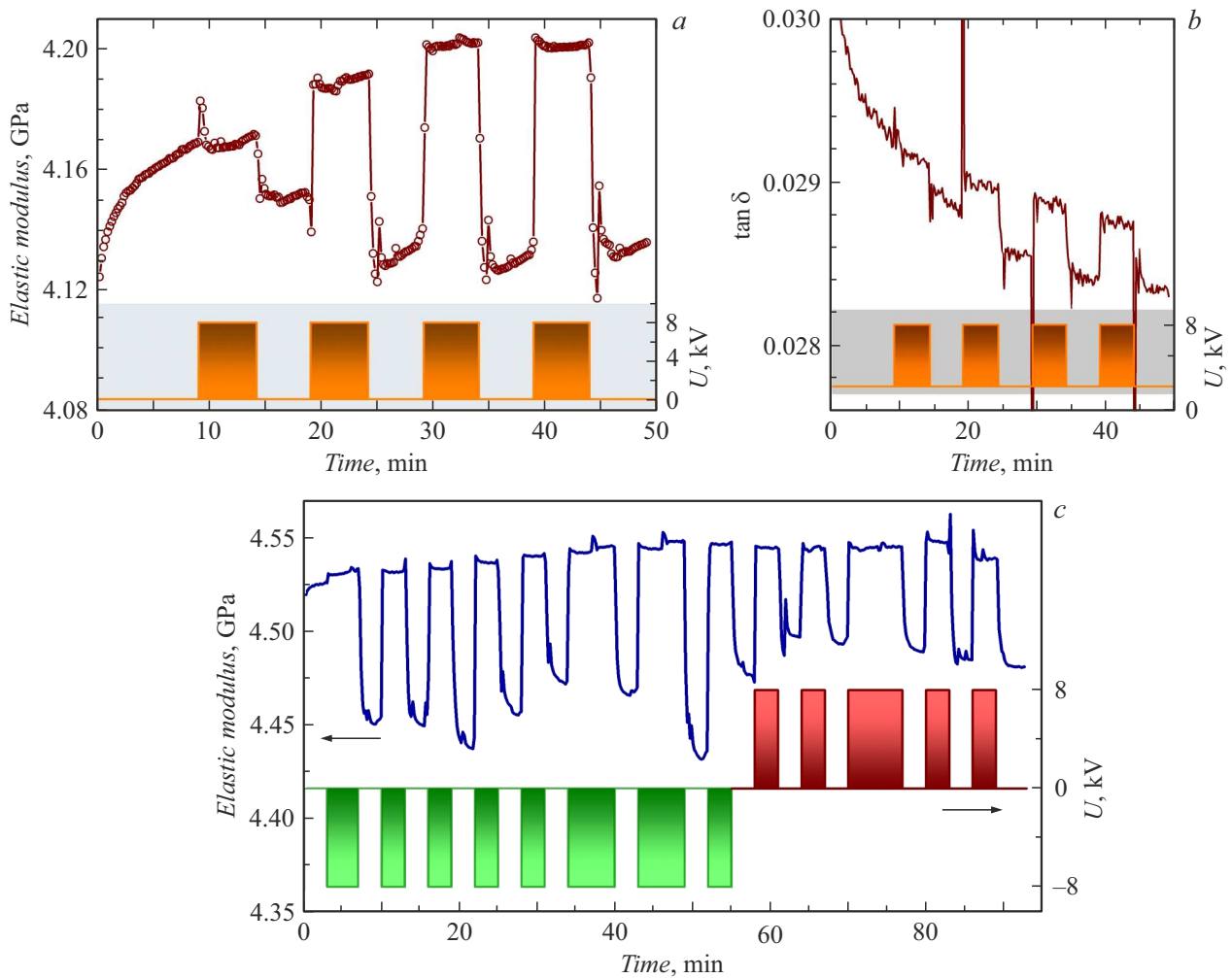


Рис. 3. Зависимости модуля упругости (*a, c*) и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ (*b*) ПВДФ от времени при циклическом приложении к пленке постоянного электрического поля ($T = 23^\circ\text{C}$, $U = 8\text{ kV}$).

скачкообразно возрастает при включении ЭП и резко уменьшается при его выключении (рис. 3, *a*). Важной особенностью обнаруженного явления, которое можно назвать „электроэластическим эффектом“, является увеличение модуля упругости независимо от ориентации ЭП относительно направления макроскопической поляризации пленки (рис. 3, *c*).

Аналогичный эксперимент, проведенный для политетрафторэтилена (ПТФЭ), мономерное звено которого не обладает суммарным дипольным моментом, показал, что модуль упругости пленки ПТФЭ не изменяется при приложении ЭП. Этот результат подтверждает, что обнаруженный эффект не связан с возможным нагревом ПВДФ в ЭП, который уменьшал бы величину модуля. Кроме того, отсутствие изменений модуля ПТФЭ позволяет связать электроэластический эффект с влиянием ЭП на переориентации полярных мономерных звеньев ПВДФ, которые должны сопровождать продольные деформации полимерных цепей, возникающие в процессе измерения модуля упругости.

Следует отметить, что электроэластический эффект проявляется и в скачкообразных изменениях тангенса угла механических потерь ПВДФ при включении и выключении ЭП (рис. 3, *b*) и наблюдается во всем исследованном диапазоне температур от -100 до 23°C . Кроме того, испытания пленки ПВДФ в режиме ползучести [12] показали, что скорость ее деформирования du/dt при постоянном механическом напряжении σ кратковременно увеличивается при включении ЭП (рис. 4). Это наблюдение показывает, что ЭП влияет и на процесс развития высокоэластических деформаций в ПВДФ.

Величину электроэластического эффекта можно охарактеризовать чувствительностью η продольного модуля упругости Y к ЭП, которая задается формулой $\eta = \delta Y / (Y_0 E)$, где $Y_0 = Y(E = 0)$, $\delta Y = Y(E) - Y_0$, а E — напряженность электрического поля внутри пленки ПВДФ. Подставляя в формулу $E = U / [d_f + \epsilon_f (d - d_f)]$ толщину исследуемой пленки $d_f = 0.1\text{ mm}$, ее относительную диэлектрическую проницаемость $\epsilon_f \approx 12$ [7] и расстояние между внешними электродами $d \approx 1\text{ mm}$,

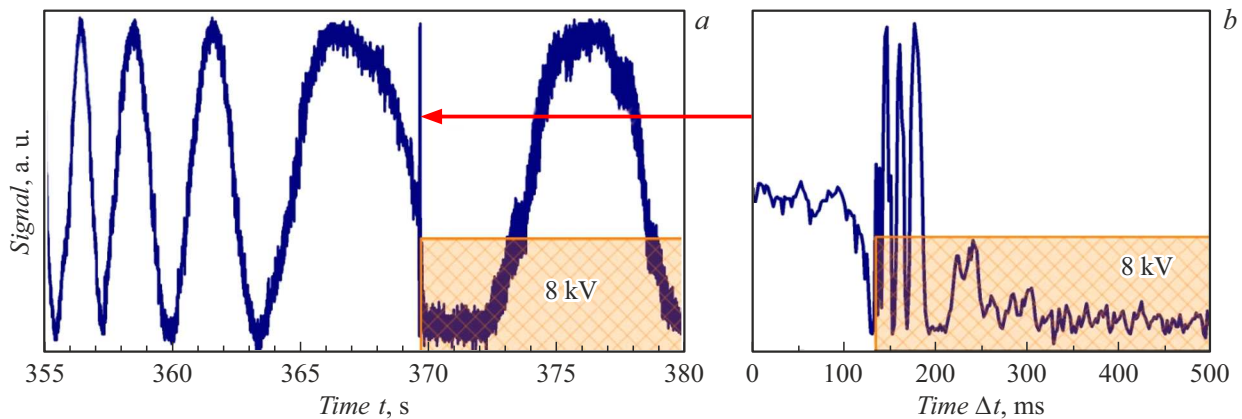


Рис. 4. *a* — интерферограмма ползучести пленки ПВДФ ($\sigma = 120$ МПа, $T = +23$ °С), подверженной воздействию постоянного ЭП ($U = 8$ kV). *b* — изменение сигнала после приложения ЭП, демонстрирующее кратковременный скачок скорости деформирования.

получаем напряженность $E \approx 0.7$ MV/m при $U = 8$ kV. Следовательно, наблюдаемому при $T = 23$ °С изменению модуля $\delta Y/Y_0 \approx 1.5\%$ (рис. 3, *a*) соответствует электрочувствительность $\eta \approx 2 \cdot 10^{-8}$ м/В.

Поскольку модуль упругости увеличивается как при положительных, так и при отрицательных значениях электрического напряжения U , обнаруженный электроэластический эффект не является линейным. В первом приближении его можно описать формулой $Y(E) = Y_0 + AE + (1/2)BE^2$, где $A = \partial Y/\partial E$ и $B = \partial^2 Y/\partial E^2$ с производными модуля Y , взятыми при $E = 0$. Линейный член в предложенной формуле объясняет наблюдаемое небольшое изменение $\delta Y(E)$, возникающее при перемене направления ЭП на противоположное. Так как основной вклад в $\delta Y(E)$ вносит квадратичный член, обнаруженное явление существенно отличается от линейного эластоэлектрического эффекта в сегнетоэлектрических кристаллах, который возникает из-за зависимости их упругих жесткостей от напряженности ЭП [13]. Нелинейный электроэластический эффект в ПВДФ, по-видимому, в основном обусловлен влиянием ЭП на переориентации полярных мономерных звеньев $\text{CH}_2\text{—CF}_2$, сопровождающие механически индуцированные деформации полимерных цепей в аморфной фазе.

Следует отметить, что пьезоэлектрические свойства кристаллической фазы ПВДФ также порождают зависимость измеряемого модуля упругости Y от ЭП. Влияние пьезоэффекта можно оценить с помощью уравнения состояния $\sigma_1 = Yu_1 - e_{31}E_3$, где σ_1 — механическое напряжение, создающее продольную деформацию u_1 , а $e_{31} = -\partial \sigma_1/\partial E_3 \approx 20$ мС/м² [14] — это пьезоэлектрический коэффициент ПВДФ, характеризующий изменение σ_1 под действием поперечного поля E_3 . Поскольку в проведенных экспериментах $Y \approx 4$ GPa, $u_1 \approx 0.1\%$, произведение $e_{31}E_3$ при $E_3 \approx 1$ MV/m оказывается на пять порядков меньше Yu_1 . Поэтому вклад пьезоэффекта пренебрежимо мал по сравнению с обнаруженными изменениями $\delta Y > 40$ МПа (рис. 3, *a*). Порождаемая ЭП

деформация пленки $\delta u_1 = e_{31}E_3/Y$ также на несколько порядков меньше скачка деформации $\delta u_1 \approx 0.03\%$, наблюдаемого в процессе ползучести после приложения поля (рис. 4).

Таким образом, нами обнаружен и проанализирован нелинейный электроэластический эффект в ориентированном ПВДФ. Полученные результаты важны для прогнозирования поведения этого пьезоэлектрического полимера в присутствии механических напряжений и электрического поля.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Физико-техническому институту им. А.Ф. Иоффе (проект № FFUG-2024-0032).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Dallaev, T. Pisarenko, D. Sobola, F. Orudzhev, S. Ramazanov, T. Trčka, *Polymers*, **14**, 4793 (2022). DOI: 10.3390/polym14224793
- [2] Y. Xin, H. Sun, H. Tian, C. Guo, X. Li, S. Wang, C. Wang, *Ferroelectrics*, **502** (1), 28 (2016). DOI: 10.1080/00150193.2016.1232582
- [3] F. R. Fan, W. Tang, Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, **28**, 4283 (2016). DOI: 10.1002/adma.201504299
- [4] S. Rajeevan, S. John, S. C. George, *J. Power Sources*, **504**, 230037 (2021). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775321005632>
- [5] F. J. Maier, M. Schneider, P. Ullmann, J. Hafner, U. Schmid, *J. Appl. Phys.*, **129**, 214507 (2021). DOI: 10.1063/5.0051313
- [6] T. Furukawa, G. E. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 1027 (1981). DOI: 10.1063/1.92232

- [7] Н.А. Перцев, А.Г. Зембильготов, ФТТ, **33** (1), 287 (1991).
<https://www.mathnet.ru/rus/ftt/v33/i1/p287>
- [8] Г.А. Луцкейкин, *Полимерные пьезоэлектрики* (Химия, М., 1990), с. 85–92, 95–97.
- [9] X. Chen, X. Han, Q.-D. Shen, Adv. Electron. Mater., **3**, 1600460 (2017). DOI: 10.1002/aelm.201600460
- [10] В.А. Берштейн, В.М. Егоров, *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров* (Химия, Л., 1990), с. 146.
- [11] J.P. Priya, J.P. Jog, J. Polymer Sci. B, **41**, 31 (2002). DOI: 10.1002/polb.10355
- [12] P.N. Yakushev, Opt. Memory Neural Networks, **18** (4), 328 (2009). DOI: 10.3103/S1060992X09040122
- [13] S.I. Chizhnikov, N.G. Sorokin, V.S. Petrakov, Ferroelectrics, **41**, 9 (1982). DOI: 10.1080/00150198208210605
- [14] T. Yagi, Y. Higashihata, K. Fukuyama, J. Sako, Ferroelectrics, **57**, 327 (1984). DOI: 10.1080/00150198408012771