02

Исследование влияния ориентационной вытяжки на структурные и электроактивные свойства пленок сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом методом спектроскопии комбинационного рассеяния

© Д.К. Деримедведь [1,2,3], Е.Л. Бурьянская [2,4], А.А. Мальцев [2,5], И.Б. Коновалова [2,6], Е.И. Мареев [3], П.А. Михалев [2,3], Н.В. Минаев [3]

[1] Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ,
Москва, Россия
[2] МГТУ им. Н.Э. Баумана,
Москва, Россия
[3] Институт фотонных технологий, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ Курчатовский институт,
Троицк, Москва, Россия
[4] Национальный исследовательский технологический университет МИСИС,
Москва, Россия
[5] Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
Москва, Россия
[6] Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Москва, Россия

e-mail: drmdvdd@gmail.com

Поступила в редакцию 03.05.2025 г.
В окончательной редакции 25.07.2025 г.
Принята к публикации 24.10.2025 г.

Исследовано влияние одноосной ориентационной вытяжки на структурные и электроактивные свойства пленок сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). По результатам анализа спектров КР сделано предположение о значительном увеличении доли сегнетоактивной β-фазы при механической вытяжке, что косвенно подтверждается ростом величины пьезокоэффициента. Установлена корреляция между структурными изменениями и ростом электрической прочности материала. Предложенные режимы вытяжки и методы анализа структурного состава сегнетоэлектрических полимерных пленок могут быть использованы для создания биомедицинских пьезоэлектрических устройств.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния, сегнетоэлектрические полимеры, пьезоэлектричество, сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом.

DOI: 10.61011/OS.2025.11.62157.7942-25

Одной из важных задач современных медицинских биотехнологий является создание и внедрение малогабаритных носимых и имплантируемых устройств (датчиков, источников питания). Устройства, работающие на пьезокерамических материалах, имеют ограничения в специфических условиях биологической среды из-за малой пластичности и плохой биосовместимости. Альтернативой им могут стать электроактивные полимерные материалы, в частности сегнетоэлектрические пленки на основе материала поливинилиденфторид (ПВДФ, широко известный как поливинилиденфторид) и его сополимеров [1,2]. Они не только обладают механической гибкостью и биосовместимостью, но также их акустический импеданс близок к уровню импеданса воды и биотканей, что важно при создании имплантируемых устройств [3].

Для расширения областей применения и улучшения характеристик пленок сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТФЭ) необходимо изучение как материала, так и возможности его модификаций с целью улучшения свойств (пьезоэлектрических, пироэлектрических, механических).

Практическая применимость полукристаллических полимеров определяется их структурно-конформационным составом, отвечающим за электроактивные свойства. Кристаллическая фаза сополимеров ВДФ описывается тремя конформациями макромолекул: $(TGTG^-)_n$ — α-фаза, $(TTTTT)_n$ — β-фаза, $(T3GT3G^-)_n$ — γ-фаза [4]. β-фаза придает материалу электроактивные, в том числе пьезоэлектрические свойства, γ-фаза меньше влияет на эти свойства, а α-фаза электронеактивна. Преобразование между ними возможно путем механических, термических или электрических воздействий, что используется для модификации материала [1]. В работе рассмотрен метод ориентационной вытяжки для изменения фазового состава и установлена взаимосвязь между условиями

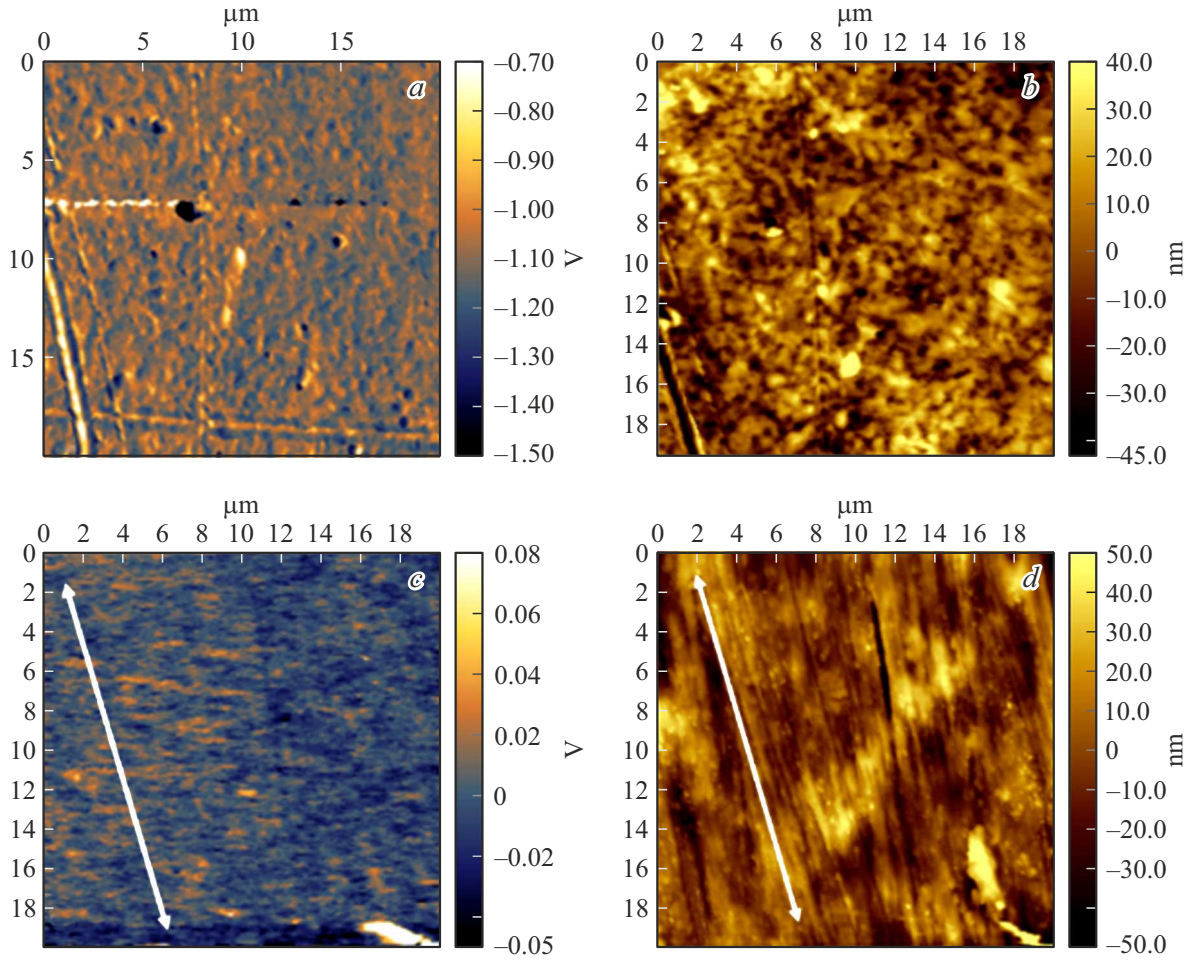

Рис. 1. Карты распределения сигналов поверхностного потенциала для (*a*) исходной и (*c*) ориентированной пленок и топографии поверхности для (*b*) исходной и (*d*) ориентированной пленок, стрелочками на рисунке показано направление вытяжки.

обработки, структурными изменениями и электроактивными свойствами [5].

Для анализа структурного состава сополимеров винилиденфторида наиболее распространены методы инфракрасной (ИК) спектроскопии и рентгеновской дифракции (XRD) [6]. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) также используется для количественной оценки конформаций в материале из-за значительной величины дипольного момента C–F-связей и его изменчивостью под влиянием окружения молекулы [7]. Этот метод дополняет ИК спектроскопию, так как чувствителен для неактивных в ИК спектроскопии переходов [8]. В частности, более полно охарактеризовать β- и γ-фазы с близко расположенными пиками в ИК спектре возможно при анализе спектра КР, в котором пики этих конформаций разнесены, что и было проведено в настоящей работе.

В рамках исследования подготовлены два типа образцов: исходная изотропная и ориентированная пленки сополимера ВДФ-ТФЭ в соотношении 94 : 6. Пленки получены методом полива в чашках Петри из раствора полимера порошка фторопласта Ф2М марки Б (ГалоПолимер, Кирово-Чепецк) в этилацетате с последующим вакуумированием для удаления остатков растворителя. Одноосная ориентационная вытяжка производилась вручную с использованием лабораторного стенда при температуре 75°C с кратностью вытяжки $\lambda = 4$. Размеры образца исходной пленки составили 20×20 mm, толщина 45–50 μm, размеры образца после вытяжки составили 60×15 mm, толщина снизилась до 30 μm.

Образцы пленок были подвергнуты контактной поляризации на лабораторном стенде [9] при комнатной температуре в течение 5 min, напряженность поляризующего поля составила 200 MV/m. С учетом числа точек и разбросов измеренных значений электрической прочности для определения усредненного значения использовалась двухпараметрическая модель Вейбулла [10,11], согласно которой статистический набор большого числа (> 15) значений поля E_b можно описать функцией

$$F(x) = 1 - \exp\left[-(x/\alpha)^{\beta_b}\right],$$

где x — текущее значение E_b, α — некоторое характеристическое поле, при котором оказываются пробитыми как минимум 63.2% испытуемых образцов; параметр β_b характеризует дисперсию величины E_b относительного

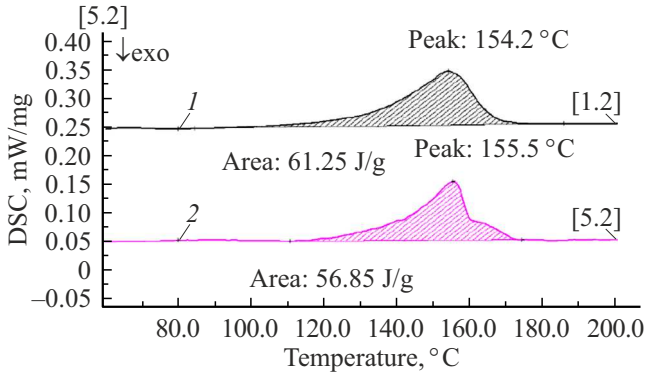

Рис. 2. Кривые первых нагревов ДСК для исходной и ориентированной пленок.

среднего значения. В результате исследований показано увеличение электрической прочности после ориентации с уровня $E_0 = 417 \pm 7$ MV/m для исходной пленки до $E_s = 468 \pm 3$ MV/m для вытянутой. Это может быть связано с перекристаллизацией пленки при вытяжке и изменением фазового состава.

Значения продольных пьезокоэффициентов d_{33} были измерены квазистатическим методом Берлинкура с помощью d_{33}-метра YE2730A (Sinocera Piezotronics, INC, Китай). Для ориентированной пленки значение d_{33} составило 11 pC/N, тогда как для исходной пленки значения пьезокоэффициента равны 0.

Морфология и сегнетоэлектрические свойства поверхности пленок исследованы методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ, NTEGRA Prima, НТ-МДТ, Зеленоград, РФ). Показано изменение морфологии пленки после вытяжки (рис. 1, *b, d*) и увеличение среднеквадратичной шероховатости поверхности образцов с 16 nm для исходной до 19 nm для ориентированной пленки, что объясняется появлением продольных дефектов, вероятно, связанных с образованием полос сброса. В режиме микроскопии зонда Кельвина получены карты распределения сигналов поверхностного потенциала, соответствующие распределения сегнетоэлектрических доменов на поверхности пленки (рис. 1, *a, c*). Величина поверхностного потенциала заметно снижается после ориентационной вытяжки, что может быть связано с образованием дефектов на поверхности. При этом полученные значения отличны от нуля, что говорит о наличии спонтанной поляризации в пленках.

Степень кристалличности материала определялась методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью прибора NETZSCH DSC 204F1 Phoenix (NETZSCH-Gerätebau GmbH) и рассчитывалась по упрощенной формуле

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{\oslash}}$$

где ΔH_m — энтальпия плавления пленки, $\Delta H_m^{\oslash}$ — энтальпия плавления полностью кристаллического материала, которая составляет 104.5 J/K [12]. Для исходной изотропной пленки она составила 58%, для ориентированной — 54% (рис. 2). Это свидетельствует о незначительном снижении степени кристалличности. Стоит отметить наличие длинного низкотемпературного „хвоста“ для изотропного образца, что может говорить о дефектности кристаллитов в пленке, следовательно, можно предположить, что в процессе вытяжки снизилась общая дефектность кристаллической фазы.

Спектры КР (получены на КР-спектрометре Thermo Nicolet Almega XR Raman, источник $\lambda = 532$ nm, $P_{\text{nom}} = 15$ mW, микрофокусный объектив MPlan 50X, $NA = 0.75$) формировались путём усреднения данных 20 измерений длительностью 10 s в диапазоне 200–3200 cm^{-1} (рис. 3). В связи с наличием флуоресценции в образцах применялась процедура фотообесцвечивания ($t_{\text{phb}} = 10$ min).

Относительное содержание каждой фазы определялось соотношением значений интенсивности спектральных линий в спектре КР, метод основан на интерпретации спектров с идентификацией колебательных мод химических групп, характерных для различных конформаций ВДФ [8]. Наиболее интенсивные спектральные линии для трех конформаций находятся в области 800–900 cm–1: 797 cm^{-1} для α-фазы, 811 cm^{-1} для γ-фазы и 840 cm^{-1} для β-фазы и близкорасположенному малоинтенсивному пику γ-фазы [3]. Для дополнительной качественной оценки также анализировались малоинтенсивные пики в области до 700 cm^{-1} (рис. 4, *a*). Приведенные значения характеристических спектральных линий приблизительны, так как могут отличаться зависимости от температуры, степени кристалличности и методов аппроксимации [8,13]. На основании этих значений анализировались изменения в конформационном составе. Отдельный анализ спектральных линий КР ТФЭ не проводился из-за их слабой интенсивности и малосодержательности в рамках исследования. Стоит отметить, что в области 380 cm^{-1} наблюдается малоинтенсивный пик, относящийся к колебательным модам этого соединения. Также заметно наложение на

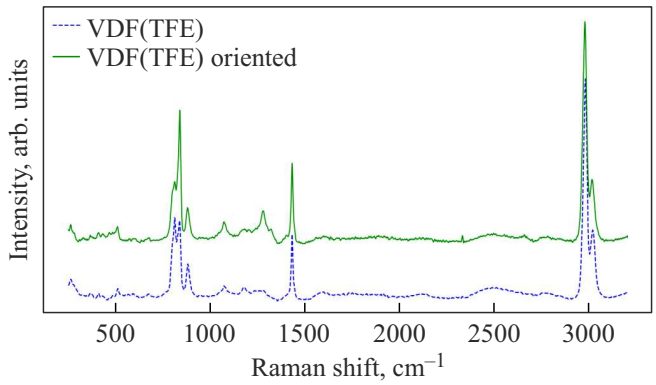

Рис. 3. Общий вид спектров КР для пленок ВДФ-ТФЭ, полученных на поверхности исходного (VDF(TFE)) и ориентированного (VDF(TFE) oriented) образцов.

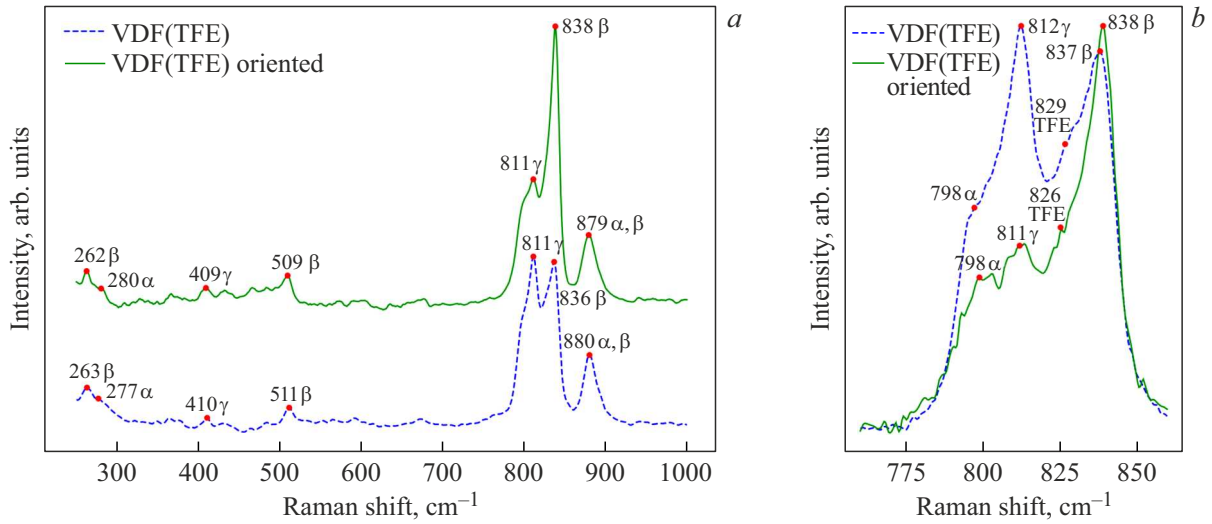

Рис. 4. Спектры КР-пленок ВДФ-ТФЭ, полученные на поверхности исходного (VDF(TFE)) и ориентированного (VDF(TFE) oriented) образцов: (*a*) — исследуемая часть спектра с указанными пиками и соответствующими им конформациями, (*b*) — увеличенная несглаженная часть спектра с выраженными пиками.

основные спектральные линии ВДФ малоинтенсивных полос ТФЭ в области 826–829 cm^{-1}, выраженное в виде асимметричного контура линии 839 cm^{-1} и небольших пиков на его склоне (рис. 4, *b*).

Спектры КР исходного и ориентированного образцов демонстрируют различия в распределении фазового состава (рис. 4, *a*). Для исходной пленки ВДФ-ТФЭ соотношения различных фаз составили: $I_\alpha : I_\gamma : I\beta = 24 : 39 : 37$. Малое содержание сегнетоактивной β-фазы (37%) снижает возможность поляризации пленки [14]. После ориентационной вытяжки спектральный профиль претерпевает значительные изменения: $I_\alpha : I_\gamma : I_\beta = 19 : 26 : 55$. Увеличение доли β-фазы до 55% свидетельствует о перестройке кристаллической структуры под действием механического напряжения. Это согласуется с приведенными данными о перекристаллизации в условиях одноосной деформации.

Стоит отметить, что наблюдаемый эффект выраженного изменения фазового соотношения с характерным изменением спектральных характеристик при механической вытяжке для сополимера ВДФ-ТФЭ получен впервые в сравнении с ранними работами [5].

В результате проведения исследований установлено, что одноосная вытяжка (ориентация) приводит к значительным структурным изменениям полимера с незначительным уменьшением общей кристалличности и значительной перестройке кристаллической структуры с увеличением доли электроактивной β-фазы с 37% до 55% (по данным анализа КР-спектров). Данные по изменению структуры хорошо согласуются с изменением свойств пленок — увеличением электрической прочности, изменением морфологии поверхности и возможностью контактной поляризации с обеспечением значения пьезокоэффициента d_{33} в поляризованной пленке 11 pC/N.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке государственного задания МГТУ им. Н.Э. Баумана (тема № FSFN-2024-0014) в части разработки новых сегнетоактивных полимерных материалов и сенсорных устройств на их основе и государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“ в части анализа образцов методом спектроскопии КР с помощью оборудования ЦКП „Структурная диагностика материалов“ КККиФ НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S.K. Ghosh, D. Mandal. J. Materials Chemistry A, **9** (4), 1887–1909 (2021). DOI: 10.1039/D0TA08547B

[2] P. Saxena, P. Shukla. Polymer Bulletin, **79** (8), 5635–5665 (2022). DOI: 10.1007/s00289-021-03790-y

[3] V.V. Kochervinskii, M.A. Gradova, O.V. Gradov, G.A. Kirakosyan, D.A. Kiselev, M.I. Buzin, B.V. Lokshin, A.A. Korlyukov, A.A. Maltsev, I.A. Malyshkina. J. Appl. Polymer Science, **139** (42), 1–12 (2022). DOI: 10.1002/app.53025

[4] W. Zhang, G. Wu, H. Zeng, Z. Li, W. Wu, H. Jiang, W. Zhang, R. Wu, Y. Huang, Z. Lei. Polymers, **15** (13), 2766 (2023). DOI: 10.3390/polym15132766

[5] Д.К. Деримедведь, В.С. Киркин, А.А. Мальцев, С.В. Кондрашов, Е.И. Мареев, П.А. Михалев, Н.В. Минаев. В сб.: *Труды XXIV Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы*, под ред. Л.В. Недоспасова, Е.Н. Тимохина, Т.Ю. Астахова, Ю.В. Тертышной, Е.Д. Никольской (РУДН, М., 2024), с. 305–308.

[6] T.R. Venkatesan, A.A. Gulyakova, R. Gerhard. J. Advanced Dielectrics, **10** (5), 2050023 (2020). DOI: 10.1142/S2010135X2050023X
[7] P.M. Resende, J.-D. Isasa, G. Hadziioannou, G. Fleury. Macromolecules, **56** (23), 9673–9684 (2023). DOI: 10.1021/acs.macromol.3c01700
[8] S.M. Purushothaman, M.F. Tronco, M. Ponçot, C.S. Chitralekha, N. Guigo, M. Malfois, N. Kalarikkal, S. Thomas, I. Royaud, D. Rouxel. ACS Appl. Polymer Materials, **6** (14), 8291–8305 (2024). DOI: 10.1021/acsapm.4c01157
[9] S.V. Kondrashov, E.L. Buryanskaya, A.S. Osipkov, V.S. Kirkin, M.V. Butina, P.A. Mikhalev, D.S. Ryzhenko, M.O. Makeev. Int. J. Mol. Sci., **26** (13), 6309 (2025). DOI: 10.3390/ijms26136309
[10] R. Tao, J. Shi, M. Rafiee, A. Akbarzadeh, D. Therriault. Materials Advances, **3** (12), 4851?4860 (2022). DOI: 10.1039/D2MA00072E
[11] В.В. Кочервинский, О.В. Градов, М.А. Градова. Успехи химии, **91** (11), RCR5037 (2022). DOI: 10.57634/RCR5037
[12] L. Wu, Z. Jin, Y. Liu, H. Ning, X. Liu, Alamusi, N. Hu. Nanotechnology Reviews, **11** (1), 1386–1407 (2022). DOI: 10.1515/ntrev-2022-0082
[13] В.И. Бачурин, Н.Г. Савинский, А.П. Храмов, М.А. Смирнова, Р.В. Селюков. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **11**, 58–68 (2024). DOI: 10.31857/S1028096024110075
[14] E. Buryanskaya, S. Kondrashov, A. Osipkov, S. Lermontov, N. Vlasenko, D. Derimedved, T. Petrova, M. Makeev, D. Kiselev. In: *2024 8th International Conference on Information, Control, and Communication Technologies* (IEEE, Vladikavkaz, 2024), p. 1–4. DOI: 10.1109/ICCT62929.2024.10874917