

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. Мареев³, П.А. Михалев^{2,3}, Н.В. Минаев³

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 пьезоэффициента. 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, $(TTTT)_n$ — 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

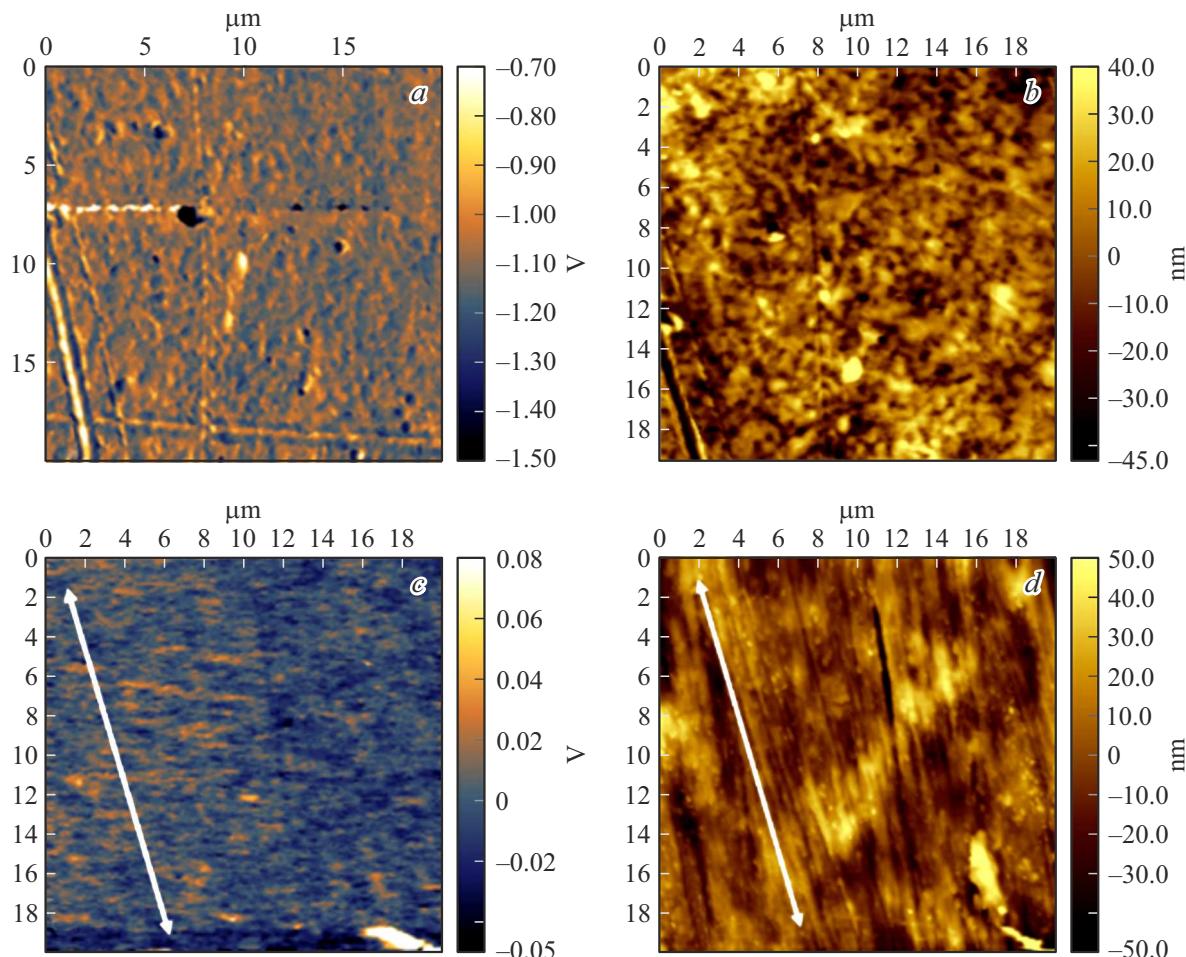


Рис. 1. Карты распределения сигналов поверхностного потенциала для (а) исходной и (с) ориентированной пленок и топографии поверхности для (б) исходной и (д) ориентированной пленок, стрелочками на рисунке показано направление вытяжки.

обработки, структурными изменениями и электроактивными свойствами [5].

Для анализа структурного состава сополимеров винилidenфторида 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 близкими расположениями 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

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

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

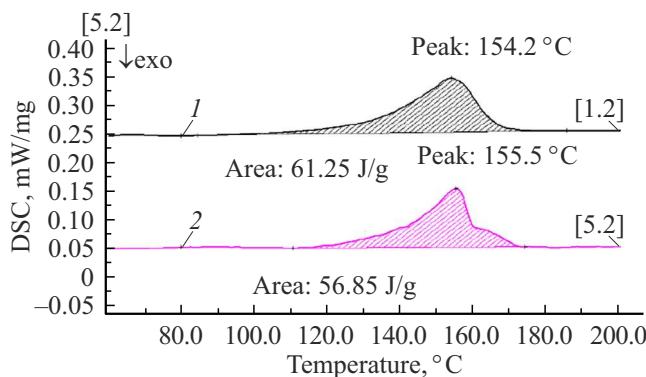


Рис. 2. Кривые первых нагревов ДСК для исходной и ориентированной пленок.

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 распределениям 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 дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью прибора NETZSCH DSC 204F1 Phoenix (NETZSCH-Gerätebau GmbH) и рассчитывалась по упрощенной формуле

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ},$$

где ΔH_m — энталпия плавления пленки, ΔH_m° — энталпия плавления полностью кристаллического ма-

териала, 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, $P_{\text{ном}} = 15$ mW, микрофокусный объектив MPlan 50X, $NA = 0.75$) формировались путем 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 в 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

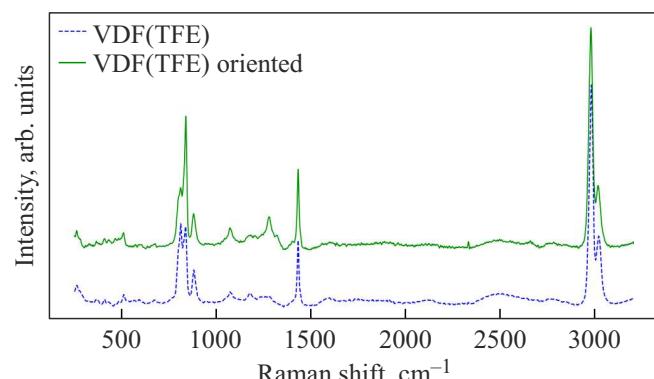


Рис. 3. Общий вид спектров КР для пленок ВДФ-ТФЭ, полученных на поверхности исходного (VDF(TFE)) и ориентированного (VDF(TFE) oriented) образцов.

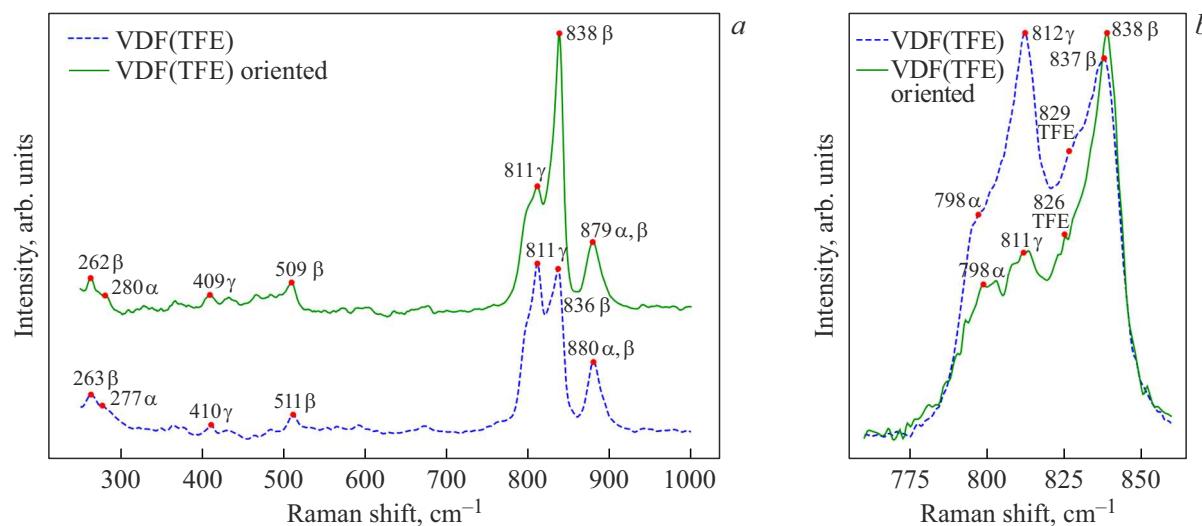


Рис. 4. Спектры КР-пленок ВДФ-ТФЭ, полученные на поверхности исходного (VDF(TFE)) и ориентированного (VDF(TFE) oriented) образцов: (а) исследуемая часть спектра с указанными пиками и соответствующими им конформациями, (б) увеличенная несглаженная часть спектра с выраженным пиками.

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

Спектры КР исходного и ориентированного образцов демонстрируют различия в распределении фазового состава (рис. 4, а). Для исходной пленки ВДФ-ТФЭ соотношение 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 пьезоэффициента d_{33} в поляризованной пленке 11 РУ/Н.

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/DOTA08547B
- [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. Деримедедь, 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. Hadzioannou, 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, Alamus, 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