

05

Термоиндуцированный деформационный переход при растяжении ориентированного поливинилиденфторида

© П.Н. Якушев, Л.В. Тихонова, Н.А. Перцев

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: yak@pav.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 марта 2026 г.

В окончательной редакции 4 мая 2026 г.

Принято к публикации 6 мая 2026 г.

Экспериментально исследована температурная зависимость продольной деформации пленки ориентированного поливинилиденфторида, создаваемой постоянным напряжением. Установлено, что деформация растяжения ε , возрастающая при нагревании пленки от -80°C , начинает уменьшаться выше пороговой температуры T^* , превышающей температуру стеклования аморфной фазы. При этом T^* и максимальная деформация $\varepsilon(T^*)$ увеличиваются с ростом приложенного напряжения. Наблюдаемый деформационный переход объяснен возрастанием при нагреве энтропийной силы конформационного происхождения.

Ключевые слова: ориентированный поливинилиденфторид, термоиндуцированный деформационный переход, аморфная фаза, энтропийное напряжение.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.15.63402.20685

Изучение механизмов деформирования полимеров представляет большой практический интерес, так как они широко используются в качестве конструкционных и функциональных материалов [1,2]. Одним из важнейших функциональных полимеров является поливинилиденфторид (ПВДФ), который может обладать пьезоэлектрическими и пироэлектрическими свойствами, позволяющими создавать гибкие электронные устройства для технических и биомедицинских приложений [3–7], в том числе сенсоры и сборщики энергии [8,9]. Однако пленки ПВДФ становятся пригодными для практического применения только после поляризации в сильном электрическом поле и ориентационной вытяжки при повышенных температурах [10]. Поэтому особого внимания заслуживают процессы деформирования пленок ориентированного ПВДФ, которые могут подвергаться механическим напряжениям и нагреву в процессе эксплуатации. Хотя механические свойства ПВДФ и его сополимеров уже рассматривались в ряде работ [11–17], влияние температуры на деформационные процессы в пленках ПВДФ изучено недостаточно.

В настоящей работе экспериментально исследована температурная зависимость продольной деформации ε пленки ориентированного ПВДФ, создаваемой растягивающим напряжением σ . При этом наблюдался термоиндуцированный деформационный переход, проявляющийся в изменении знака производной $\partial\varepsilon/\partial T$ при пороговой температуре $T^*(\sigma)$. Проведенный теоретический анализ позволяет объяснить наблюдаемый переход действием энтропийной силы конформационной природы, оказывающей большое влияние на механическое поведение аморфной фазы в высокоэластическом состоянии.

Существование области слабой температурной зависимости деформации $\varepsilon(\sigma, T)$ вблизи T^* может представлять интерес для практического применения пленок ориентированного ПВДФ.

Эксперименты проводились с помощью установки динамического механического анализа (ДМА) фирмы Seiko Instruments, которая позволяет измерять удлинение ΔL полимерной пленки, возникающее под действием постоянной растягивающей силы F . Величина F выбиралась таким образом, чтобы в пленке создавалось напряжение σ в интервале от 0.2 до 10 МПа. После охлаждения пленки до -80°C температура увеличивалась со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{min}$, и по измеренным значениям $\Delta L(\sigma, T)$ определялась температурная зависимость продольной деформации пленки $\varepsilon = \Delta L/L_0$, где L_0 — ее исходная длина. Сравнение с результатами контрольных экспериментов, проведенных при фиксированной температуре, показало, что выбранная низкая скорость нагревания обеспечивает достижение деформаций пленки, близких к их квазистатическим значениям $\varepsilon(\sigma, T)$.

Исследовалось деформирование пленки ПВДФ марки YD-1 PVDF производства фирмы Shanghai Ofluorine Co., Ltd (PRC), полученной путем ориентационной вытяжки при температуре $+120^\circ\text{C}$ и поляризации в сильном электрическом поле. Пленка ориентированного ПВДФ толщиной $120\ \mu\text{m}$ имела высокую плотность и большой динамический модуль упругости, свидетельствующие об отсутствии пористости, и содержала около 43% аморфной фазы [17]. Температурные зависимости продольной деформации пленки шириной 8 mm и длиной 20 mm, полученные при нескольких значениях напряжения σ , показаны на рис. 1. Общей особенностью

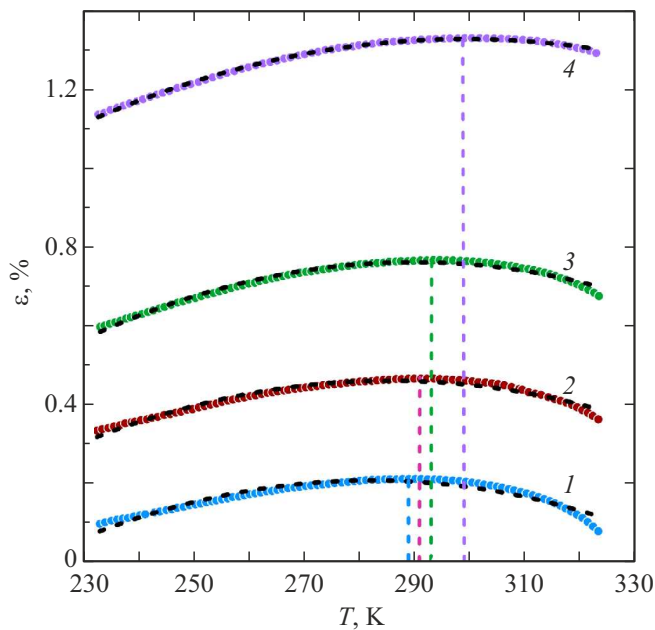


Рис. 1. Температурные зависимости продольной деформации ε пленки ориентированного ПВДФ, полученные при различных значениях приложенного напряжения σ . Термомеханические кривые 1–4 получены при растягивающем напряжении, равном 0,2, 0,8, 1,6 и 3,2 МПа соответственно. Вертикальные линии показывают значения пороговой температуры $T^*(\sigma)$. Результаты аппроксимации экспериментальных данных квадратичной функцией $\varepsilon(\sigma, T) = a(\sigma) + b(\sigma)T + c(\sigma)T^2$ показаны штриховыми линиями.

этих зависимостей является достижение максимальной деформации ε_{\max} при некоторой пороговой температуре T^* , выше которой деформация начинает уменьшаться при дальнейшем нагревании. Максимальное значение деформации $\varepsilon(T^*) = \varepsilon_{\max}$ и пороговая температура $T^*(\sigma)$ возрастают с ростом растягивающего напряжения σ (рис. 2). При этом все значения $T^*(\sigma)$ существенно превышают температуру стеклования $T_g \approx -(30-40)^\circ\text{C}$ аморфной фазы. Термомеханические кривые, приведенные на рис. 1, позволяют построить зависимость деформации ε , измеренной при выбранной температуре T , от приложенного напряжения σ . Как показывает рис. 3, а, зависимости $\varepsilon(\sigma)$ являются нелинейными и качественно подобны тем, которые характеризуют процесс высокоэластической деформации полимерной пленки [1].

Следует отметить, что эффективный модуль $E_{eff} = \sigma/\varepsilon$ пленки ПВДФ, оцениваемый по результатам термомеханического эксперимента (около 300 МПа при $\sigma = 3.2$ МПа и $T = 20^\circ\text{C}$), на порядок меньше динамического упругого модуля E той же пленки, измеренного методом ДМА на частоте 10 Нз (около 4 ГПа при $T = 20^\circ\text{C}$) [17]. Столь малое значение E_{eff} можно объяснить длительным статическим нагружением пленки в термомеханическом эксперименте, при котором существенный вклад в деформацию ПВДФ могут вносить процессы, требующие преодоления потен-

циальных барьеров, например изменения конформаций полимерных цепей, играющие важную роль при высокоэластической деформации линейных полимеров [1].

Переходя к теоретическому анализу происхождения обнаруженного деформационного перехода, следует подчеркнуть, что ПВДФ является неоднородным материалом, механические свойства которого зависят от характеристик как аморфной, так и кристаллической фазы. В частности, упругий модуль E ориентированного ПВДФ можно приближенно рассчитать с помощью

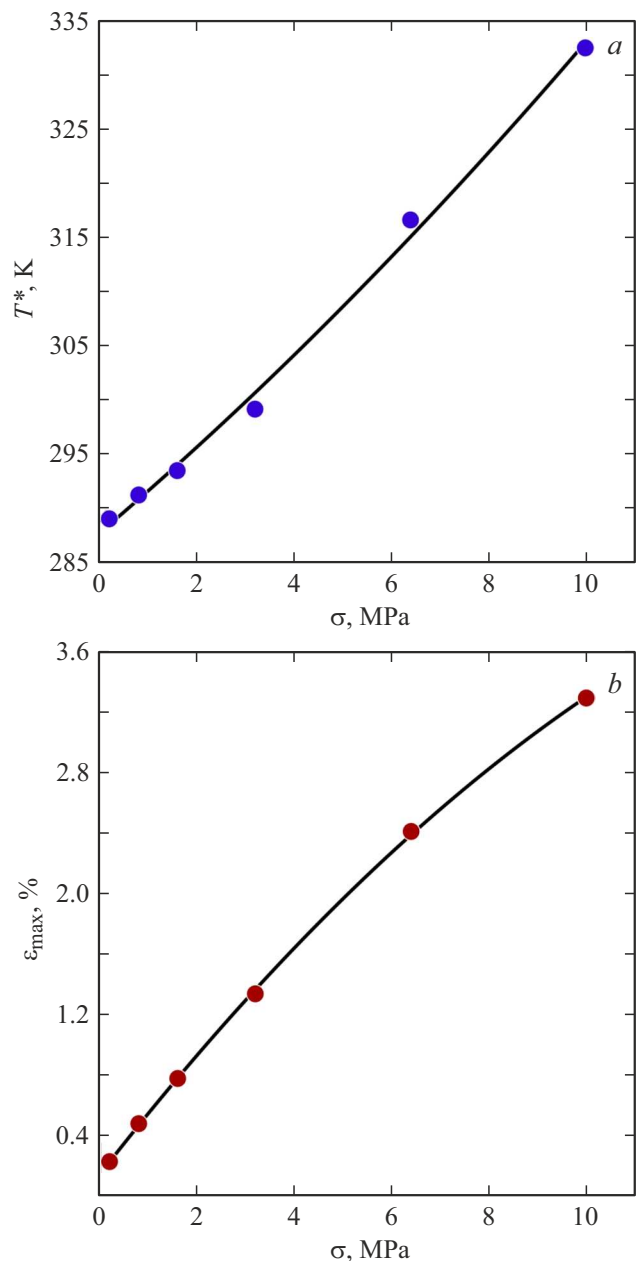


Рис. 2. Зависимости пороговой температуры T^* (а) и максимальной деформации $\varepsilon_{\max} = \varepsilon(T^*)$ (б) от величины растягивающего напряжения σ , приложенного к пленке ПВДФ. Линии показывают результаты аппроксимации экспериментальных данных квадратичными функциями $T^*(\sigma)$ и $\varepsilon_{\max}(\sigma)$.

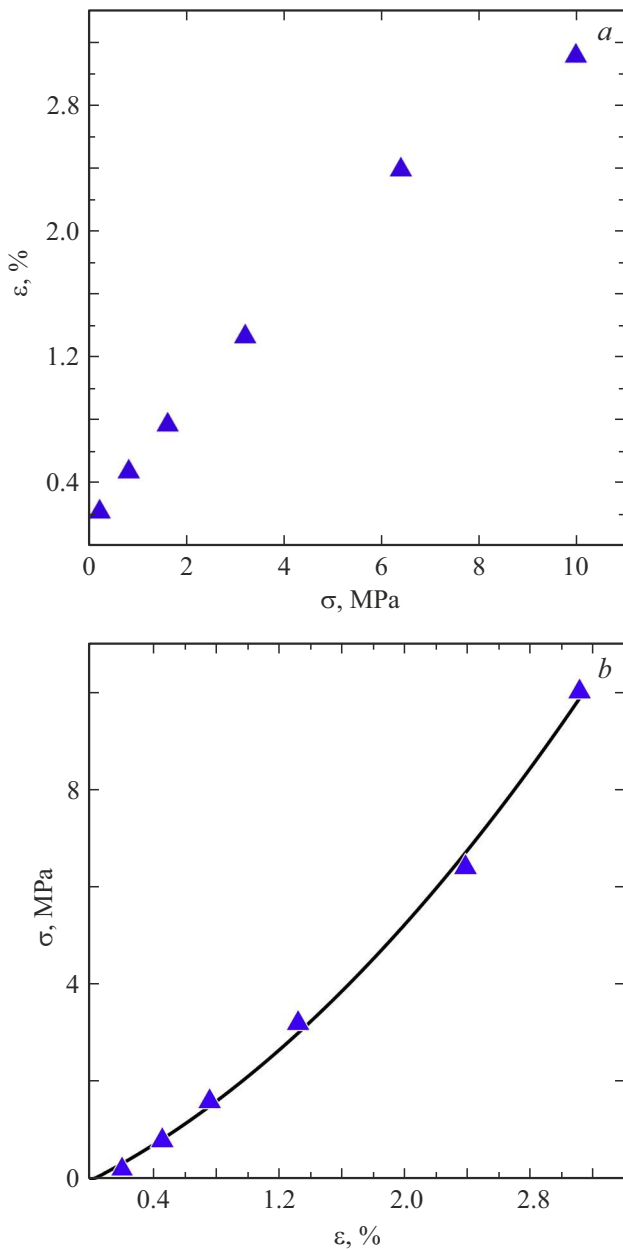


Рис. 3. *a* — зависимость деформации пленки ПВДФ от приложенного напряжения при температуре $T = 20^\circ\text{C}$. Точки соответствуют значениям деформаций $\varepsilon(\sigma, T = 20^\circ\text{C})$ на термомеханических кривых $\varepsilon(\sigma, T)$, полученных при разных напряжениях σ . *b* — результаты измерений деформации пленки, перестроенные в виде зависимости $\varepsilon(\sigma)$, и их аппроксимация квадратичной функцией $\sigma = g\varepsilon + h\varepsilon^2$ с положительными коэффициентами (сплошная линия).

усреднения Ройсса [18], которое имеет вид

$$\frac{1}{E} = \frac{K_{crys}}{E_c} + \frac{1 - K_{crys}}{E_a}, \quad (1)$$

где E_c и E_a — упругие модули кристаллической и аморфной фаз соответственно, K_{crys} — степень кристалличности полимера. Поскольку при $T > T_g$ имеет место

неравенство $E_c \gg E_a$ и исследуемая пленка ПВДФ содержит более 40% аморфной фазы, формула (1) сводится к приближенному соотношению $E \approx E_a / (1 - K_{crys})$. Следовательно, механическое поведение ориентированного ПВДФ при малых деформациях $\varepsilon \ll 1$ должно определяться свойствами аморфной фазы, находящейся в высокоэластическом состоянии при $T > T_g$.

Для оценки квазиравновесной деформации пленки $\varepsilon(\sigma, T)$, достигаемой при абсолютной температуре T , воспользуемся уравнением состояния $\sigma = \sigma_{int}(\varepsilon)$, где σ_{int} — внутреннее напряжение, возникающее при растяжении пленки. Напряжение σ_{int} можно представить в виде суммы „упругого“ вклада σ_{el} , в основном обусловленного увеличением межатомных расстояний, и „энтропийного“ вклада σ_S , порождаемого изменениями конформаций полимерных цепей. Поскольку измеряемые деформации пленки малы (рис. 2, *b*), для расчета σ_{el} можно использовать линейное приближение $\sigma_{el} = E(T)\varepsilon_{el}$, где $\varepsilon_{el} = \chi\varepsilon$ — упругий вклад в деформацию ПВДФ ($\chi < 1$). Энтропийный же вклад во внутреннее напряжение σ_{int} можно оценить с помощью известной формулы

$$\sigma_S = AT \left(\lambda_S - \frac{1}{\lambda_S^2} \right) \left(2\lambda_S^2 + \frac{1}{\lambda_S} \right), \quad (2)$$

где параметр $A > 0$ считается не зависящим от температуры T , а $\lambda_S > 1$ — относительное удлинение пленки по отношению к неориентированному состоянию, обусловленное изменениями конформаций полимерных цепей [19]. Так как эксперименты проводились на предварительно ориентированной пленке ПВДФ, величину λ_S следует задать соотношением $\lambda_S = n(1 + \varepsilon_S)$, где $\varepsilon_S = (1 - \chi)\varepsilon$ — конформационный вклад в деформацию пленки $\varepsilon(\sigma, T)$, а $n = \lambda_S(\varepsilon_S = 0)$. Измерение длины механически свободной пленки до и после нагрева до 140°C дает значение $n \approx 2$ для исследованной пленки ПВДФ.

Подстановка $\lambda_S(\varepsilon_S)$ в формулу (2) показывает, что в диапазоне деформаций $|\varepsilon_S| < 20\%$ зависимость $\sigma_S(\varepsilon_S)$ с хорошей точностью аппроксимируется квадратичной функцией. Учитывая, что при температуре T_0 начала термомеханического эксперимента исходное энтропийное напряжение $\sigma_S(\varepsilon = 0) = ATn^{-3}(2n^6 - n^3 - 1)$ полностью компенсируется внутренним упругим напряжением $\sigma_{el}(\varepsilon = 0)$, для зависимости $\sigma_S(\varepsilon_S)$ получаем

$$\begin{aligned} \sigma_S = & A(T - T_0)n^{-3}(2n^6 - n^3 - 1) \\ & + 3ATn^{-3}[(2n^6 + 1)\varepsilon_S + 2(n^6 - 1)\varepsilon_S^2]. \end{aligned} \quad (3)$$

Наличие в формуле (3) квадратичного члена с положительным коэффициентом приводит к нелинейному соотношению между приложенным напряжением σ и деформацией пленки ε , которое подобно экспериментальной зависимости, показанной на рис. 3, *b*.

С учетом формулы (3) уравнение состояния $\sigma = \sigma_{el} + \sigma_S$ принимает вид

$$\sigma = E(T)\chi\varepsilon + A_n(T - T_0) + B_n T(1 - \chi)\varepsilon + D_n T(1 - \chi)^2 \varepsilon^2, \quad (4)$$

где введены обозначения $A_n = An^{-3}(2n^6 - n^3 - 1)$, $B_n = 3An^{-3}(2n^6 + 1)$ и $D_n = 6An^{-3}(n^6 - 1)$. Так как упругий модуль E ПВДФ уменьшается с ростом температуры T [17], первое слагаемое в правой части формулы (4) приводит к увеличению упругого вклада $\varepsilon_{el}(\sigma, T)$ в деформацию пленки при нагревании. Возрастание же коэффициентов остальных слагаемых уменьшает конформационный вклад $\varepsilon_S(\sigma, T)$ в деформацию пленки. В результате ее полная деформация $\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_S$ может изменяться немонотонно, достигая максимума при пороговой температуре T^* , при которой производная $\partial\varepsilon/\partial T$ становится равной нулю.

Приведенные на рис. 3 данные показывают, что отклонения от линейного соотношения между приложенным напряжением σ и деформацией ε исследуемой пленки ПВДФ сравнительно малы. Поэтому при расчете температурной зависимости $\varepsilon(\sigma = \text{const}, T)$ квадратичным членом в формуле (4) можно пренебречь, что позволяет записать ее в виде

$$\varepsilon \approx \frac{\sigma - A_n(T - T_0)}{\chi E(T) + (1 - \chi)B_n T}, \quad (5)$$

где параметр χ считается не зависящим от температуры. Используя формулу (5) и выполняющееся при $T = T^*$ условие $\partial\varepsilon/\partial T = 0$, получаем для пороговой абсолютной температуры T^* уравнение

$$T^* = T_0 + \frac{\sigma}{A_n} + \frac{\chi E(T^*) + (1 - \chi)B_n T^*}{\chi E'(T^*) + (1 - \chi)B_n}, \quad (6)$$

где $E'(T^*)$ обозначает производную $\partial E/\partial T$, взятую при $T = T^*$. Анализ показывает, что уравнение (6) может объяснить наличие максимума на температурной зависимости деформации пленки ПВДФ (рис. 1) и возрастание пороговой температуры T^* с ростом приложенного напряжения σ (рис. 2, а). Однако предложенная модель предсказывает возникновение деформационного перехода только в присутствии нелинейной температурной зависимости упругого модуля E пленки, которая весьма вероятна вблизи $T^* > T_g$ [17]. Отметим также, что уравнение (6) выведено для пленки ориентированного полимера ($n > 1$), которая имеет ненулевой коэффициент A_n .

Проведенный теоретический анализ показывает, что обнаруженный термоиндуцированный деформационный переход можно объяснить возрастанием энтропийного вклада во внутреннее напряжение пленки при нагревании ориентированного ПВДФ. Это свойство приводит к уменьшению деформации растяжения $\varepsilon(\sigma, T)$ нагруженной пленки с ростом температуры при $T > T^*$, несмотря на дальнейшее снижение модуля упругости $E(T)$ ПВДФ. Соответственно, можно ожидать, что при некоторой температуре $T^{**} > T^*$ деформация растяжения пленки обратится в нуль и при дальнейшем нагреве

возникнут деформации сжатия, т.е. длина пленки станет меньше, чем до начала термомеханического эксперимента (усадка под растягивающим напряжением). Для проверки этого предположения было проведено измерение деформации пленки ПВДФ при нагревании до повышенной температуры $T = 170^\circ\text{C}$ под напряжением $\sigma = 10$ МПа. Представленные на рис. 4 результаты демонстрируют возникновение деформации сжатия $\varepsilon < 0$ при температурах выше $T^{**} \approx 70^\circ\text{C}$, которая возрастает до -17% при $T \approx 160^\circ\text{C}$. Появление деформаций сжатия ориентированной пленки в присутствии растягивающего напряжения $\sigma > 0$ объясняется действием энтропийной силы конформационного происхождения, стремящейся вернуть ПВДФ в неориентированное состояние ($n = 1$). Действительно, формула (5) предсказывает, что деформация ε обращается в нуль при температуре $T^{**} = T_0 + \sigma/A_n$ и становится отрицательной при $T > T^{**}$.

Отметим также, что процесс деформирования напряженной пленки является обратимым вплоть до температуры, несколько превышающей T^* ($\sim 70^\circ\text{C}$ при $\sigma = 10$ МПа), т.е. температурная зависимость $\varepsilon(\sigma = \text{const}, T)$ повторяется при охлаждении пленки. Однако при нагревании до более высоких температур

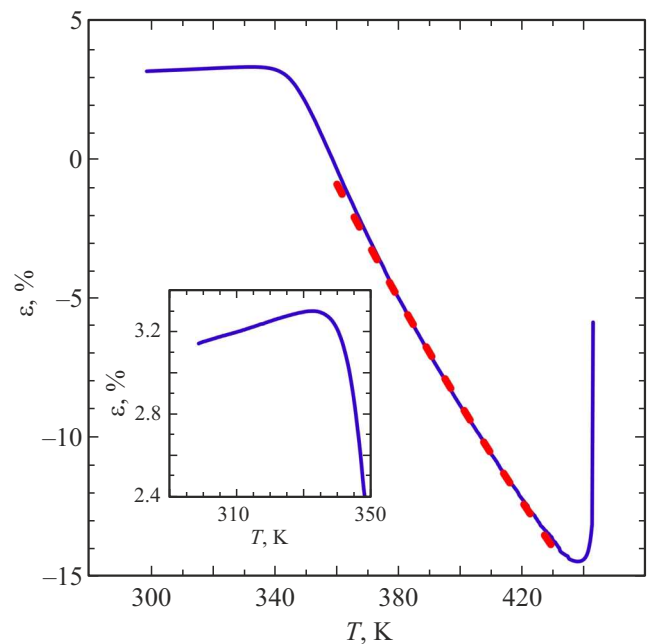


Рис. 4. Температурная зависимость продольной деформации ε пленки ориентированного ПВДФ, полученная при растягивающем напряжении $\sigma = 10$ МПа. Штриховая линия показывает результаты аппроксимации промежуточной части экспериментальной кривой с помощью формулы (5). В приближении линейного уменьшения модуля упругости $E(T)$ при нагревании эта формула сводится к соотношению $\varepsilon = (T^{**} - T)/(Q + qT)$, которое удовлетворительно описывает экспериментальные данные при $T^{**} = 356$ К, $Q = 1$ К и $q = 0.01$. На вставке — зависимость $\varepsilon(T)$ вблизи температуры T^* деформационного перехода.

полная обратимость полная обратимость уже не наблюдается, и деформация сжатия охлажденной пленки может быть намного меньше, чем при первичном нагревании до той же температуры. Неполную обратимость процесса деформирования можно объяснить проскальзыванием соседних полимерных цепей вдоль оси ориентации, которое также проявляется в резком уменьшении деформаций сжатия пленки при $T > 170^\circ\text{C}$ (рис. 4), когда произошло плавление кристаллической фазы.

Таким образом, нами впервые описан термоиндуцированный деформационный переход в пленке ориентированного ПВДФ, к которой приложено постоянное растягивающее напряжение. Предложена феноменологическая модель деформирования ПВДФ, объясняющая переход возрастанием при нагревании энтропийной силы конформационной природы, играющей важную роль в высокоэластической компоненте этого аморфно-кристаллического полимера. Существование деформационных явлений энтропийного происхождения необходимо учитывать при эксплуатации пленок ПВДФ.

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] А.А. Аскадский, *Деформация полимеров* (Химия, М., 1973).
- [2] A.S. Argon, *The physics of deformation and fracture of polymers* (Cambridge University Press, 2013). DOI: 10.1017/CBO9781139033046
- [3] P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, *Prog. Polymer Sci.*, **39**, 683 (2014). DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006
- [4] F.R. Fan, W. Tang, Z.L. Wang, *Adv. Mater.*, **28**, 4283 (2016). DOI: 10.1002/adma.201504299
- [5] X. Chen, X. Han, Q.-D. Shen, *Adv. Electron. Mater.*, **3**, 1600460 (2017). DOI: 10.1002/aelm.201600460
- [6] L. Lu, W. Ding, J. Liu, B. Yang, *Nano Energy*, **78**, 10525 (2020). DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105251
- [7] V.O.C. Concha, L. Timóteo, L.A.N. Duarte, J.O. Bahú, F.L. Munoz, A.P. Silva, L. Lodi, P. Severino, J. León-Pulido, E.B. Souto, *J. Mater. Sci.*, **59**, 14185 (2024). DOI: 10.1007/s10853-024-10046-3
- [8] K.R. Rashmi, A.S. Rao, A. Jayarama, R. Pinto, *Sensors Actuators A*, **295**, 574 (2019). DOI: 10.1016/j.sna.2019.06.021
- [9] R. Dallaev, T. Pisarenko, D. Sobola, F. Orudzhev, S. Ramazanov, T. Trčka, *Polymers*, **14**, 4793 (2022). DOI: 10.3390/polym14224793
- [10] Г.А. Лушейкин, *Полимерные пьезоэлектрики* (Химия, М., 1990).
- [11] J.D. Carbeck, G.C. Rutledge, *Polymer*, **37** (22), 5089 (1996). DOI: 10.1016/0032-3861(96)00366-7
- [12] V. Sencadas, R. Barbosa, J.F. Mano, S. Lanceros-Mendez, *Ferroelectrics*, **294**, 61 (2003). DOI: 10.1080/00150190390238621
- [13] L. Laiarinandrasana, J. Besson, M. Lafarge, G. Hochstetter, *Int. J. Plast.*, **25** (7), 1301 (2009). DOI: 10.1016/j.ijplas.2008.09.008
- [14] F.-C. Sun, A.M. Dongare, A.D. Asandei, S.P. Alpay, S. Nakhmanson, *J. Mater. Chem. C*, **3** (32), 8389 (2015). DOI: 10.1039/C5TC01224D
- [15] К.А. Верховская, Л.Н. Коротков, О.А. Караева, *Кристаллография*, **64** (4), 586 (2019). DOI: 10.1134/S0023476119040271 [К.А. Verkhovskaya, L.N. Korotkov, O.A. Karaeva, *Crystallogr. Rep.*, **64** (4), 611 (2019). DOI: 10.1134/S1063774519040254].
- [16] Д.И. Герасимов, *Пьезоэлектрические свойства и структура пористых ориентированных пленок поливинил-иденфторида*, канд. дис. (Нальчик, 2025). https://diser.kbsu.ru/D.212.076.09/disser_gerasimov25.pdf
- [17] П.Н. Якушев, В.А. Берштейн, Н.А. Перцев, *Письма в ЖТФ*, **51** (15), 31 (2025). DOI: 10.61011/PJTF.2025.15.60809.20306. [P.N. Yakushev, V.A. Bershtein, N.A. Pertsev, *Tech. Phys. Lett.*, **51** (8), 28 (2025). DOI: 10.61011/TPL.2025.08.61539.20306].
- [18] L. Govaert, B. Brown, P. Smith, *Macromolecules*, **25**, 3480 (1992). DOI: 10.1021/ma00039a027
- [19] V.I. Kartsovnik, D. Volchenkov, *Entropy*, **24**, 1260 (2022). DOI: 10.3390/e24091260