

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 53.097

DOI 10.26456/vtchem2024.2.10

### РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА РАЗЛИЧНОГО ПОЛИМОРФНОГО СОСТАВА

Д.И. Герасимов, И.С. Курындин, Н.А. Никонорова,  
С.В. Бронников

ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений РАН»,  
г. Санкт-Петербург

Исследованы ориентированные пленки поливинилиденфторида, обладающие различным полиморфным составом кристаллической фазы. В результате изучения диэлектрических спектров были идентифицированы четыре основных релаксационных процесса:  $\gamma$ ,  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$  и межфазная поляризация. Данные процессы были описаны уравнениями Аррениуса или Фогеля-Фулчера-Таммана, параметры которых были определены в зависимости от морфологии и полиморфного состава образцов.

**Ключевые слова:** поливинилиденфторид, диэлектрические свойства, релаксационные процессы

Поливинилиденфторид (ПВДФ) относится к классу сегнетоэлектриков и является перспективным материалом, который может быть использован в качестве активного элемента в электромеханических преобразователях энергии, например, тактильных сенсорах и гидроакустических датчиках [1]. Одни из самых высоких значений диэлектрической проницаемости ПВДФ среди полимеров позволяют эффективно его использовать в наногенераторах и конденсаторах высокой удельной емкости [2].

ПВДФ является аморфно-кристаллическим полимером и образует как минимум 4 полиморфные модификации:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  [3]. Кристаллиты в данных модификациях различаются конформационной структурой цепи и характером упаковки макромолекул в элементарной ячейке. Наиболее стабильной модификацией является  $\alpha$ -фаза, которая образуется при кристаллизации полимера из расплава. неполярная природа  $\alpha$ -фазы связана с антипараллельной упаковкой соседних звеньев цепей, в результате чего происходит самоподавление дипольного момента. Полиморфное  $\alpha \rightarrow \beta$  превращение может быть инициировано одноосным растяжением [4] или поляризацией в поле высокой напряженности [5]. Кристаллическая  $\beta$ -модификация является полярной и характеризуется

дипольным моментом, который направлен перпендикулярно макромолекулярной цепи [6]. Данная кристаллическая модификация определяет пьезосвойства ПВДФ и вызывает значительный интерес как с практической, так и с научной точки зрения.

При практическом использовании пленок ПВДФ в электромеханических преобразователях энергии необходимо обеспечить стабильность их функциональных характеристик, которые зависят от молекулярной подвижности и механизма релаксационных явлений в полимере. Для ПВДФ характерны различные температурные области проявления релаксационных процессов. Наиболее низкотемпературный  $\gamma$ -процесс обусловлен мелкомасштабной модой молекулярной подвижности в условиях стеклообразного состояния [7]. Он локализован в аморфной части полимера и на дефектных участках кристаллической  $\alpha$ -фазы. При увеличении температуры наблюдается  $\alpha_a$ -релаксация, обусловленная кооперативным сегментальным движением в неупорядоченных (аморфных) областях.

Различия в молекулярной подвижности в аморфных и кристаллических фазах приводят к особенностям релаксационного поведения ПВДФ по сравнению с аморфными полимерами. Это связано с тем, что в аморфных полимерах размер кооперативно перестраиваемой области при температуре стеклования приближается к его значению по макроскопическому объему образца, а в кристаллизующихся полимерах он ограничен размерами неупорядоченной области между кристаллитами. Таким образом, температура стеклования и интенсивность  $\alpha_a$ -процесса зависят от морфологии образцов. Появление  $\alpha_c$ -процесса обычно связывают с возникновением подвижности различного рода дефектов, локализованных либо на поверхности кристаллитов, либо на границе раздела кристаллит-аморфная часть. К наиболее высокотемпературным процессам относят межфазную поляризацию (MWS-процесс), которая характерна для полимеров с гетерогенной структурой. MWS-процесс обусловлен накоплением заряда на границе раздела микрофаз с различной диэлектрической проницаемостью и проводимостью, которые, в свою очередь, определяются морфологией [8].

Пьезоэлектрические свойства ПВДФ зависят не только от содержания полярной кристаллической модификации, но также от морфологии, которая определяет возможность ориентации диполей в одном направлении. Целью данной работы было изучение влияния полиморфного состава кристаллической фазы на диэлектрические свойства и характеристики релаксационных процессов в ориентированных пленках ПВДФ. Систематическое исследование кристаллического полиморфизма, дипольной подвижности и макромолекулярного упорядочения цепей в полимере позволит сделать выводы об условиях достижения максимальных величин пьезоотклика.

### Экспериментальная часть

Для получения пленок использовали промышленную марку ПВДФ Kynar-720 (Atofina Chemicals Inc., USA) с молекулярной массой  $M_w = 1.9 \cdot 10^5$  г/моль и температурой плавления  $T_{пл} = 172^\circ\text{C}$ . Формование пленки из расплава температурой  $200^\circ\text{C}$  проводили на лабораторном экструдере SCAMIA (Франция), оснащенным плоскощелевой фильерой с высотой зазора 1.5 мм. Скорость приема пленки значительно превышала скорость выхода расплава (кратность фильерой вытяжки  $\lambda = 15$ ), за счет чего создавали ориентирующие воздействия на расплав.

Полученные экструдированные пленки подвергали термообработке – отжигу в изометрических условиях при температурах  $120^\circ\text{C}$  и  $170^\circ\text{C}$ . Отожженные пленки, как будет показано далее, содержали только неполярную  $\alpha$ -фазу.

Образцы, обладающие полярной кристаллической  $\beta$ -модификацией, были получены путем одноосного растяжения отождённых пленок сначала при комнатной температуре на 70%, затем при повышенной ( $T = 100^\circ\text{C}$ ) на 40%.

Степень кристалличности ( $\chi$ ) отождённых и одноосно вытянутых пленок ПВДФ определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения проводили на калориметре DSC 204 F1 (Netzsch, Германия) в инертной среде (аргон, 25 мл/мин) при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Для расчета фактора ориентации ( $f_c$ ) использовали дифракционные азимутальные кривые интенсивности, соответствующие периоду идентичности плоскости (110):

$$f_c = \left( \frac{3 \overline{\cos^2 \varphi} - 1}{2} \right), \quad (1)$$

где  $\overline{\cos^2 \varphi}$  – средняя величина квадрата косинуса угла между направлением ориентации пленок и расположением молекулярной цепи.

Полиморфный состав пленок ПВДФ исследовали методом широкоугольного рентгеновского рассеяния на дифрактометре ДРОН 2.0 (Буревестник, Россия) с использованием меридиональных рефлексов на  $2\theta = 39^\circ$  и  $35^\circ$ , относящихся к кристаллитам  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм, соответственно.

Диэлектрические спектры пленок (частотные зависимости  $\varepsilon''$ ) были получены на широкополосном диэлектрическом спектрометре «Concept-81» фирмы «Novocontrol Technologies» с автоматическим частотным анализатором высокого разрешения ALPHA-ANB. Пленку зажимали между латунными электродами. Диэлектрические измерения проводили в интервале частот от 0.1 до  $3 \cdot 10^6$  Гц и температур от  $-100$  до  $180^\circ\text{C}$ . Для получения количественных характеристик наблюдаемых релаксационных процессов и наиболее вероятного времени релаксации, комплексную диэлектрическую проницаемость, рассчитываемую как

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2)$$

где  $\varepsilon'$  – диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon''$  – диэлектрические потери и  $\omega$  – круговая частота, описывали эмпирической формулой Гавриляка-Негами (ГН) [9]:

$$\varepsilon(\omega)^* - \varepsilon_\infty = \sum_{k=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_k}{[1+(i\omega\tau_{HNk})^a]^b} \quad (3)$$

где  $\Delta\varepsilon$  – инкремент диэлектрической проницаемости:  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ ,  $\varepsilon_0 = \varepsilon'$  при  $\omega \rightarrow 0$ ,  $\varepsilon_\infty = \varepsilon'$  при  $\omega \rightarrow \infty$ ;  $\tau_{HN}$  – характеристическое время релаксации Гавриляка-Негами;  $a$  и  $b$  – параметры, отвечающие за расширение и асимметрию распределения времен релаксации, соответственно;  $k$  – номер релаксационных процессов и  $n$  – число релаксационных процессов.

Наиболее вероятное время релаксации,  $\tau_{\text{макс}}$ , отвечающее значению времени релаксации при  $\varepsilon''_{\text{макс}}$  на зависимости  $\varepsilon'' = f(\omega)$ , определяется как [9]:

$$\tau_{\text{макс}} = \tau_{HN} \left[ \frac{\sin \frac{\pi ab}{2(b+1)}}{\sin \frac{\pi a}{2(b+1)}} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (4)$$

Разделение процессов и вычисление их параметров проводили с использованием программы WinFit «Novocontrol Technologies», основанной на минимизации суммы квадратов отклонений функций от искоемых переменных.

### Результаты и их обсуждение

#### *Формирование надмолекулярной структуры в процессе получения ориентированных пленок ПВДФ*

В данной работе были исследованы пленки, полученные при  $\lambda = 15$ , поскольку для этого значения кратности фильерной вытяжки при последующем одноосном растяжении наиболее эффективно протекает полиморфный  $\alpha \rightarrow \beta$  переход [10]. Основным параметром стадии изометрического отжига образцов является температура его проведения. За счет вовлечения в кристаллиты цепей из аморфной и околокристаллической части, в которой содержатся различного рода дефекты (петли, концы цепей и другие нарушения поверхности кристаллитов), происходит существенное увеличение степени кристалличности исследуемых образцов при отжиге. Следует отметить, что отожженные пленки ПВДФ обладают набором рентгеновских рефлексов, относящихся исключительно к неполярной кристаллической  $\alpha$ -фазе. Для дальнейшего исследования образцов, обладающих только неполярной кристаллической  $\alpha$ -модификацией (далее будем их обозначать как  $\alpha$ -ПВДФ), была выбрана температура отжига  $120^\circ\text{C}$ . Выбранная

температура позволяет получить пленки, обладающие бóльшей, по сравнению с экструдированными, степенью кристалличности ( $\chi = 63\%$ ), но со структурой, сформированной при значительно меньшей температуре, по сравнению с  $T_{пл}$ . Благодаря этому появляется возможность проследить протекание всех высокотемпературных диэлектрических процессов без какого-либо их искажения (температурной предысторией образца).

Для получения образцов с высоким содержанием полярной  $\beta$ -модификации, была выбрана температура отжига  $170^\circ\text{C}$ , так как после отжига при данной температуре образцы имеют наибольшую степень кристалличности ( $\chi = 70\%$ ) [11]. Это необходимо для реализации пьезоэлектрического эффекта, поскольку кристаллическая часть полимера, главным образом, ответственна за пьезосвойства. Полиморфный  $\alpha \rightarrow \beta$  переход инициировался, как было упомянуто ранее, одноосным растяжением сначала при комнатной ( $T = 20^\circ\text{C}$ ), а затем при повышенной температуре ( $T = 100^\circ\text{C}$ ).

Ранее методом рентгеновского рассеяния было показано, что с ростом степени растяжения возрастает содержание  $\beta$ -фазы [10]. В данной работе были исследованы пленки, полученные растяжением сначала на 70% при комнатной температуре, а затем на 40% при  $100^\circ\text{C}$ , так как при данных условиях было достигнуто содержание  $\beta$ -фазы 66% и после поляризации получены высокие значения пьезомодуля [10] (далее эти образцы будем обозначать как  $\beta$ -ПВДФ).

#### *Диэлектрическое поведение пленок ПВДФ с различным фазовым составом кристаллической части*

ПВДФ является полярным полимером, и его морфология существенно влияет на возможность ориентации диполей. Изменение морфологии может привести к изменениям молекулярной подвижности, что, в свою очередь, повлияет на диэлектрические характеристики материала: диэлектрическую проницаемость  $\epsilon'$ , диэлектрические потери  $\epsilon''$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ . В данной работе для исследования пленок ПВДФ с различным фазовым составом был применен метод широкополосной диэлектрической спектроскопии.

Для визуализации диэлектрического поведения исследуемых пленок ПВДФ в широком частотно-температурном интервале были построены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  при различных частотах (рис. 1).

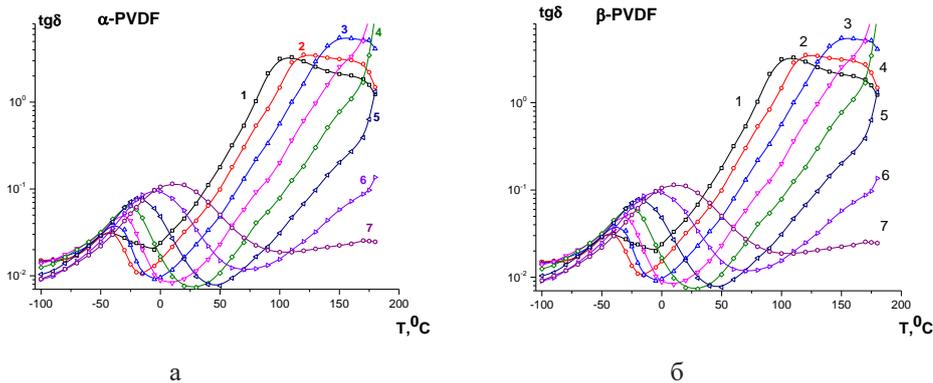


Рис. 1. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  для образцов (а)  $\alpha$ -ПВДФ и (б)  $\beta$ -ПВДФ при 0.1 (1), 1 (2), 10 (3),  $10^2$  (4),  $10^3$  (5),  $10^4$  (6) и  $10^5$  (7) Гц

С целью проведения систематического анализа, в первую очередь, необходимо выделить основные температурные зоны протекания процессов, которые в дальнейшем будут проанализированы (рис. 2). Следует отметить, что для каждого рассмотренного процесса наблюдалось смещение температурного положения максимума  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  с ростом частоты, что является характерным признаком релаксации дипольной поляризации.

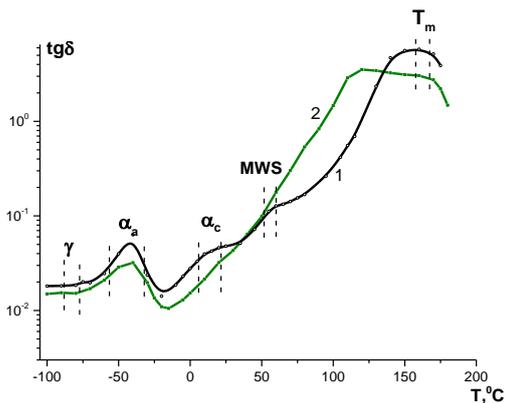


Рис. 2. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  для образца  $\alpha$ -ПВДФ (1) и  $\beta$ -ПВДФ (2) при частоте 1 Гц.

Локализация максимума тангенса диэлектрических потерь на температурной шкале определяла время релаксации, соответствующее рассматриваемой частоте. Как показано на рис. 2, по мере роста температуры последовательно наблюдаются релаксационные процессы:  $\gamma$ ,  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$  и MWS-процесс и, наконец, процесс плавления.

Наиболее вероятные времена релаксации характеризовали величиной  $-\lg \tau_{\text{макс}}$ , которую рассчитали для всех наблюдаемых

релаксационных процессов из диэлектрических спектров (частотных зависимостей  $\epsilon''$ ) по формуле (3), и изображили в зависимости от обратной температуры (рис. 3).

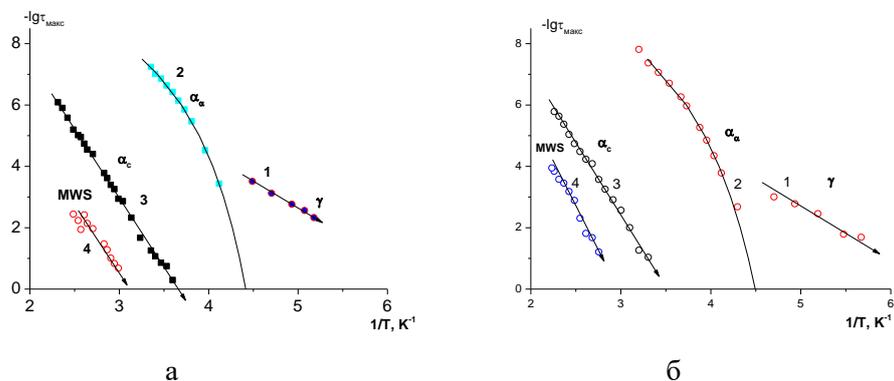


Рис. 3. Зависимости  $-\lg \tau_{\max}$  от обратной температуры для образца  $\alpha$ - (а) и  $\beta$ - ПВДФ (б); в области  $\gamma$ - (1),  $\alpha_a$ - (2),  $\alpha_c$ - (3) и MWS- (4) процессов. Точки – вычисления  $\tau_{\max}$  по формуле (4). Сплошные линии – зависимости, описанные формулами (5) и (6).

Для  $\gamma$ -,  $\alpha_c$ - и MWS- процессов зависимости  $-\lg \tau_{\max}$  от обратной температуры линейны и описываются уравнением Аррениуса (рис. 3а и б, кривые 1, 3 и 4):

$$\tau_{\max}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

где  $\tau_0 = \tau_{\max}$  при  $T \rightarrow \infty$ ,  $E_a$  – энергия активации релаксационного процесса и  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Для  $\alpha_a$ -процесса зависимость  $-\lg \tau_{\max} = f(1/T)$  нелинейна (рис. 3а и б, кривые 2), что характерно для кооперативных форм молекулярной подвижности, обусловленных сегментальной подвижностью и связанных с переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние.  $\alpha_a$ -процесс описывается эмпирическим уравнением Фогеля-Фулчера-Таммана:

$$\tau_{\max}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (6)$$

где  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $B$  – активационный параметр,  $T_0$  – температура Фогеля.

Величины параметров всех диэлектрических процессов представлены в таблице 1. Видно, что они зависят от полиморфного состава образцов ПВДФ.

Таблица. 1.

Значения параметров уравнений Аррениуса и Фогеля-Фулчера-Таммана для образцов  $\alpha$ - и  $\beta$ -ПВДФ в релаксационных  $\gamma$ -,  $\alpha_a$ -,  $\alpha_c$ - и MWS- процессах.

Релаксационный процесс	Состав образца	$\tau_0, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{эВ}$	$B, \text{эВ}$	$T_0, ^\circ\text{C}$
$\gamma$ - релаксация	$\alpha$ -ПВДФ	$7.94 \cdot 10^{-10}$	0.31	-	-
	$\beta$ -ПВДФ	$9.77 \cdot 10^{-9}$	0.26	-	-
$\alpha_a$ - релаксация	$\alpha$ -ПВДФ	$5.01 \cdot 10^{-10}$	-	0.088	-81
	$\beta$ -ПВДФ	$1.25 \cdot 10^{-11}$	-	0.103	-89
$\alpha_c$ - релаксация	$\alpha$ -ПВДФ	$5.01 \cdot 10^{-16}$	0.78	-	-
	$\beta$ -ПВДФ	$1.86 \cdot 10^{-16}$	0.84	-	-
MWS - процесс	$\alpha$ -ПВДФ	$1.04 \cdot 10^{-14}$	0.81	-	-
	$\beta$ -ПВДФ	$1.25 \cdot 10^{-16}$	0.99	-	-

### Выводы

Результатом одноосного растяжения пленок ПВДФ, которое сопровождается полиморфным  $\alpha \rightarrow \beta$  переходом и морфологическими трансформациями структуры, является изменение диэлектрических характеристик исследуемых образцов. Наблюдаемые диэлектрические процессы обусловлены протекающими кооперативными конформационными перестройками, локализованными на различных масштабных уровнях исследуемых образцов. Процессы реорганизации протекают как в аморфной, так и в кристаллической части полимера, а также на границе раздела их фаз. При одноосном растяжении отожженных пленок наблюдается увеличение степени ориентации, что приводит к торможению релаксационных процессов (т.е. возрастанию энергии активации).

### Список литературы

1. X. Wang, F. Sun, G. Yin, B. Liu, M. Dong // Sensors. 2018, V.18 (2), Paper 330.
2. L. Lu, W. Ding, J. Liu, B. Yang // Nano Energy. 2020, V.78, Paper 105251.
3. N. Meng, X. Ren, X. Zhu, J. Wu, B. Yang, F. Gao, H. Zhang, Y. Liao, E. Bilotti, M.J. Reece, H. Yan // J. Mat. Chem. 2020, V.8, P. 16436-16442.
4. L. Sun, B. Li, Z. Zhang, W. Zhong // Eur. Pol. J. 2010, V.46 (11), P. 2112-2119.
5. H. Ambran, R. Darwin, S. Suparno, D. Mitra // AIP Conf. Proc. 2016, V. 1719 (1).
6. S. Abdalla, A. Obaid, F.M. Al-Marzouki // Results in Physics. 2016, V.6, P. 617-626.
7. S. Yano // J. Polym. Sci. A-2 Polym. 1970, V.8, P. 1057-1072.
8. P. Xu, X. Zhang // Eur. Pol. J. 2011, V.47 (5), P. 1031-1038.
9. S. Havriliak, S. Negami // Polymer. 1967, V.8, P. 161-210.
10. Д.И. Герасимов, И.С. Курындин, В.К. Лаврентьев, Е.А. Волгина, Д.Э. Темнов, Г.К. Ельяшевич // Физ. тверд. тела. 2022, Т. 64 (10), С. 1459-1466.

11. D. Gerasimov, I. Kuryndin, V. Lavrentyev et al. // *Iran. Polym. J.* 2024, V.33 (1), P. 1-10.

*Об авторах:*

ГЕРАСИМОВ Дмитрий Игоревич – аспирант ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений РАН» (199004, Большой проспект Васильевского острова, 31, Санкт-Петербург); e-mail: dmitrygerasimov1997@gmail.com

КУРЫНДИН Иван Сергеевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений РАН» (199004, Большой проспект Васильевского острова, 31, Санкт-Петербург); e-mail: isk76@mail.ru

НИКОНОРОВА Наталья Алексеевна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений РАН» (199004, Большой проспект Васильевского острова, 31, Санкт-Петербург); e-mail: n\_nikonorova2004@mail.ru

БРОННИКОВ Сергей Васильевич – доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений РАН» (199004, Большой проспект Васильевского острова, 31, Санкт-Петербург); e-mail: sergebronnikov@gmail.com

## **RELAXATION PROCESSES IN ORIENTED POLYVINYLIDENE FLUORIDE FILMS OF VARIOUS POLYMORPHIC COMPOSITIONS**

**D.I. Gerasimov, I.S. Kuryndin, N.A. Nikonorova, S.V. Bronnikov**

*Russian Academy of Sciences, Institute of Macromolecular Compounds,  
St. Petersburg*

Oriented polyvinylidene fluoride films with various crystalline phase polymorphic compositions have been studied. As a result of examining the dielectric spectra, four major relaxation processes ( $\gamma$ ,  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$  and interfacial polarization) were identified. These relaxations were described using either Arrhenius or Vogel-Fulcher-Tammann equations. The equations parameters were determined. They were shown to depend on morphology and polymorphic composition of the samples.

**Keywords:** *polyvinylidene fluoride, dielectric properties, relaxation processes*

Дата поступления в редакцию: 04.06.2024.

Дата принятия в печать: 11.04.2024.