

УДК 537.226

АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ФОРМ КОМПОЗИТА СОПОЛИМЕРА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С НАНОГРАФИТОМ

© 2024 г. В. И. Бачурин^{a,*}, Н. Г. Савинский^a, А. П. Храмов^{b,**}, М. А. Смирнова^a,
Р. В. Селюков^a

^aЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
НИИЦ “Курчатовский институт”, Ярославль, 150007 Россия

^bЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

*e-mail: vibachurin@mail.ru

**e-mail: artem.khramov.99.99@mail.ru

Поступила в редакцию: 11.04.2024 г.

После доработки: 17.06.2024 г.

Принята к публикации: 17.06.2024 г.

Изучено влияние условий кристаллизации сополимера винилиденфторида (ВДФ) с тетрафторэтиленом (ТФЭ) (Ф-42) из апротонных растворителей диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФ) в изотермических условиях при температуре 60, 90, 150°C на фазовый состав пленок. Исследовано содержание кристаллических фаз в пленках Ф-42 методами ИК-фурье-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгенофазового анализа. Изучено влияние наполнения пленок сополимера нанографитом на фазы кристалличности. Наполнение нанографитом изменяет кристаллическую структуру пленок полимерного пьезоэлектрика и их пьезоэлектрические свойства, формируя электроактивные β- и γ-фазы с высоким содержанием при кристаллизации из 5 мас. % растворов апротонных растворителей. Установлены некоторые особенности анализа содержания кристаллических аллотропных фаз указанными методами. Общее содержание кристаллических электроактивных фаз сополимера ВДФ/ТФЭ при изотермической кристаллизации из ДМСО и ДМФ составило 96–98%, тогда как содержание β-фазы 75–80%.

Ключевые слова: сополимер Ф-42 винилиденфторида и тетрафторэтилена, нанографит, апротонные растворители, ИК-фурье-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгенофазовый анализ, электроактивные полукристаллические полимеры.

DOI: 10.31857/S1028096024110075, EDN: REPWFG

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) является одним из наиболее интересных полукристаллических полимеров из-за его высокой биосовместимости, пленкообразующей способности, низкой стоимости, отличной химической стабильности и хороших электроактивных характеристик, включая пьезо-, пироэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Он часто используется в датчиках исполнительных механизмов, устройствах для сбора энергии [1, 2]. Примечательно, что новые полимерные композиты на основе

ПВДФ могут эффективно получать энергию от органических систем и деятельности человека, таких как движение тела и даже дыхание. Кроме того, отличная биосовместимость полимеров на основе ПВДФ делает их востребованными для применения в гибких мембранах, датчиках энергии, электронных оболочках для сбора энергии (e-skins) и даже в имплантируемых устройствах и искусственных протезах [3]. Однако у них все еще есть некоторые недостатки, такие как низкая ионная проводимость, низкая кристалличность и практически отсутствие функциональных реакционноспособных групп. Особенно низкая

кристалличность может ограничивать их пьезоэлектрические свойства, подвижность заряда и диэлектрическую проницаемость.

Взаимопревращение электрической и механической энергии имеет решающее значение для сегнетоэлектриков, что позволяет использовать их в преобразователях, исполнительных механизмах и датчиках [4]. Сегнетоэлектрические полимеры демонстрируют очень большую деформацию, вызванную электрическим полем (более 4.0%), что заметно превышает напряжение срабатывания (не более 1.7%) пьезоэлектрической керамики и кристаллов. Однако их нормализованные плотности упругой энергии остаются на порядки меньше, чем у пьезоэлектрической керамики и кристаллов, что серьезно ограничивает их практическое применение в мягких приводах. Наконец, тенденцию развития гибких электромеханических устройств на основе ПВДФ рассматривают, например, для использования пьезоэлектрических свойств биокристаллов, улучшения биосовместимости и для разработки бионических устройств [5, 6]. К настоящему времени обнаружено, что ПВДФ существует в виде трех основных полукристаллических полиморфов: α , β и γ . Среди них α -фаза (конформация транс-гош TGTG) не является электроактивной, β -фаза (конформация TTTT) обладает наиболее сильным пьезоэлектричеством, а электроактивная γ -фаза имеет конформацию T_3GT_3G' . Поперечный пьезоэлектрический коэффициент ПВДФ с низким содержанием β -фазы составляет приблизительно 20–30 пКл/Н [5]. А, например, сополимер ПВДФ–трифторэтилен обладает продольным пьезоэлектрическим коэффициентом 63.5 пКл/Н, превосходящим показатели современных пьезоэлектрических полимеров [6]. Следовательно, увеличение содержания β -фазы ПВДФ принципиально важно для повышения механических характеристик преобразования электрической энергии. Одним из способов улучшить пьезоэлектрические свойства ПВДФ и изменить кристаллическую структуру является введение в полимер наноматериалов [6]. В качестве наполнителей используют углеродные наноструктуры, титанат цирконата, титанат бария и оксид цинка, обладающие высокой пьезоэлектрической проницаемостью [7]. В [8] наполненный двуокисью титана композит ПВДФ демонстрирует деформацию более 8% и выходную плотность механической энергии 11.3 Дж/см³ в электрическом поле напряженностью 40 МВ/м в композите, что превосходит показатели эталонных монокристаллических сегнетоэлектриков-релаксаторов (в которых фазовый переход сильно размыт по температуре). Такой подход позволяет преодолеть

компромисс между механическим модулем и электрическими деформациями в обычных пьезоэлектрических полимерных композитах и открывает возможности для создания высокоэффективных сегнетоэлектрических приводов. Тем не менее сегнетоэлектрический фазовый переход в ПВДФ происходит в высоких электрических полях (более 500 МВ/м), что представляет большое неудобство для практического применения [8, 9]. В настоящей работе исследована эволюция кристаллических фаз сополимера ПВДФ–ТФЭ (тетрафторэтилен — фторопласт-42 марки В), в том числе наполненных нанографитом, при различных условиях кристаллизации из растворов апротонных растворителей: диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер Ф-42 (ПВДФ–ТФЭ) — это кристаллический полимер с температурой плавления кристаллитов 155–160°C, имеющий химическую формулу $[(\text{CF}_2-\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_m]_k$ и содержащий 71 мол. % винилидендифторида (ВДФ) (n) и 29 мол. % ТФЭ (m). Особенностью Ф-42 является склонность к сшиванию с частичной или полной потерей растворимости при радиационном облучении или при температуре, превышающей температуру плавления кристаллитов. Электрохимически эксфолиированный нанографит был получен в двухэлектродной ячейке при потенциале 10 В в 0.6 М водном растворе сульфата пероксида аммония с использованием графитовой фольги Graftex. Размер кристаллита эксфолиированного нанографита: толщина $L_c = 14.86$ нм; число слоев $N_c = 44$; размер в базальном плане $L_a = 17.08$ нм, $N_a = 69$. Более подробную информацию можно найти в [10]. Суспензию порошка эксфолиированного нанографита готовили диспергированием в апротонных растворителях ДМСО или ДМФ с использованием установки FSH-2A при 2000 об./мин в течение 1 ч, затем подвергали воздействию ультразвуком в установке PS-30A при мощности 180 Вт в течение 8 ч.

Растворы полимера 5 мас. % Ф-42 в ДМСО и ДМФА были получены растворением соответствующей навески на магнитной мешалке при температуре 70°C. Для подготовки образцов полимеров, наполненных нанографитом, раствор полимера смешивали в необходимых объемах с суспензией нанографита на магнитной мешалке так, чтобы образцы содержали 5 мас. % полимера при соотношении Ф-42/нанографит 95/5 мас. %. Далее растворы Ф-42 подвергались кристаллизации из ДМСО и ДМФ в изотермических условиях при 60°C в течение 72 ч, 90°C в течение 24 ч и 150°C в течение 24 ч. Были приготовлены 12 образцов в виде свободных пленок (табл. 1).

Таблица 1. Состав кристаллических фаз Ф-42, полученный по данным ИК-фурье-спектроскопии (ИК), спектроскопии КРС (КР), РФА (РД) при кристаллизации Ф-42 из растворов ДМФ и ДМСО

№	Растворитель	Температура	Кристаллическость	Электроактивная фаза, % F_{EA}			β -фаза, % $F(\beta)$			γ -фаза, % $F(\gamma)$			α -фаза, % $F(\alpha)$		
				ИК*	РД	КР	ИК	РД	КР	ИК	РД	КР	ИК	РД	КР
1	ДМСО	60	99.98	98.47 ± 0.36	96.1		75.02 ± 4.22	75		23.44 ± 1.22	21.1		1.53 ± 0.06	3.8	
2	ДМСО	60*	85.9	94.72 ± 0.34	92.3	71	75.77 ± 4.26	58.7	32.0	18.94 ± 1.06	33.6	39.0	5.28 ± 0.20	7.7	29.0
3	ДМФ	60	89.3	98.56 ± 0.14	90.8		60.93 ± 1.50	73.7		37.63 ± 0.92	17.1		1.44 ± 0.06	9.1	
4	ДМФ	60*	75.0	96.54 ± 0.14	96.3		62.66 ± 1.44	81		33.92 ± 0.84	15.3		3.46 ± 0.14	3.7	
5	ДМСО	90	95.3	98.86 ± 0.36	94.8	67.0	71.18 ± 4.00	72	44.0	27.68 ± 1.56	22.8	24.0	1.14 ± 0.04	5.7	32.0
6	ДМСО	90*	97.5	95.01 ± 0.34	95.7		63.36 ± 3.56	79		31.67 ± 1.78	16.7		4.99 ± 0.20	4.35	
7	ДМФ	90	96.0	97.79 ± 0.14	97.8		45.70 ± 1.12	47		52.08 ± 1.28	23		2.21 ± 0.08	30	
8	ДМФ	90*	94.5	96.56 ± 0.14	94.5	69.1	59.42 ± 1.46	70.3	49.5	37.14 ± 0.92	24.2	19.6	3.44 ± 0.14	5.5	32.5
9	ДМСО	150	90.5	97.74 ± 0.36	91.0		70.21 ± 3.94	60		27.5 ± 1.54	31		2.26 ± 0.08	9.0	
10	ДМСО	150*		97.37 ± 0.36			84.67 ± 4.76			12.70 ± 0.72			2.63 ± 0.10		
11	ДМФ	150	80.0	98.25 ± 0.14	73		62.05 ± 1.52	54		36.20 ± 0.9	19		1.75 ± 0.06	27	
12	ДМФ	150*	64.0	96.28 ± 0.14	74		72.21 ± 1.78	43		24.07 ± 0.6	31		3.72 ± 0.14	26	
13	—**	По-ро-шок	91.9	98.45 ± 0.14	98.7	57.2	93.3 ± 2.22	79.5	57.2	7.9 ± 0.2	19.2		1.55 ± 0.06	1.1	42.8

Примечание. * — наполнение Ф-42 5 мас. % наногرافита по отношению к массе полимера. Согласно расчетам погрешностей интегральных интенсивностей, относительная погрешность всех данных РД и КР ~11%.

Полученные полимерные пленки Ф-42 и композита Ф-42 с 5% наногорюфита толщиной 50–450 мкм были исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) (спектрометр EnSpectr R532), ИК-фурье-спектроскопии (спектрометр Perkin-Elmer-TWO), рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН 3М), растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп Supra-40).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Три кристаллографические модификации ПВДФ (α , β и γ) имеют дипольный момент ячейки, отличный от нуля, формирующий сегнетоэлектрические структуры. Фазы названы буквами греческого алфавита согласно порядку их открытия [11]. В полностью трансизомерной структуре все ее диполи расположены в одном направлении, перпендикулярном оси цепи. Таким образом, можно ожидать, что конформация ТТТТ (β -фаза) — конформация с самым большим дипольным моментом в ПВДФ (7×10^{-30} м³ на повторяющуюся единицу — мономерное звено). Эти полярные конформации определяют сегнетоэлектрические свойства. Однако ПВДФ кристаллизуется в наиболее термодинамически устойчивой конформации — α -фазе, которая не полярная и не пьезоэлектрическая. Поэтому для преобразования α -фазы в β -фазу требуются различные технологические операции, такие как отжиг, растяжение, поляризация, добавление наполнителей. В случае отжига α -фазы и перехода в β -фазу барьеры для вращения одинарных связей в молекуле ПВДФ относительно высоки, полимерные цепи могут быть стабилизированы в благоприятных конформациях ТТТТ или T_3GT_3G' , отличных от конформаций с наименьшей энергией TGTG'.

Анализ ИК-фурье-спектров Ф-42

Одним из наиболее распространенных методов исследования кристаллической структуры ПВДФ является ИК-фурье-спектроскопия [12, 13]. В настоящей работе в качестве материала для кристаллизации из раствора применяли сополимер Ф-42. Чередувание мономерных звеньев этого полимера известно из данных ЯМР. Методом ЯМР на ядрах ^{19}F , ^{13}C , ^1H установлено строение промышленного сополимера Ф-42 и порядок чередования мономерных звеньев ТФЭ и ВДФ в полимерной макромолекуле и ее брутто-состав: 71 моль. % ВДФ, 29 моль. % ТФЭ [14].

Результаты ИК-фурье-спектроскопии также широко используют для количественной оценки содержания электроактивной фазы в ПВДФ.

Методика расчета содержания кристаллических фаз основана на законе Бугера—Ламберта—Бера. Для образцов полимеров дополнительно вводят коэффициент χ — мольное содержание каждой определенной кристаллической фазы в образце:

$$A_\alpha = \lg \frac{I_\alpha^0}{I_\alpha} = K_\alpha C \chi_\alpha l, \quad (1)$$

$$A_\beta = \lg \frac{I_\beta^0}{I_\beta} = K_\beta C \chi_\beta l, \quad (2)$$

$$A_\gamma = \lg \frac{I_\gamma^0}{I_\gamma} = K_\gamma C \chi_\gamma l, \quad (3)$$

где A — оптическая плотность полосы поглощения в ИК-спектре, I_0 — интенсивность падающего светового потока, I — интенсивность прошедшего света, K — коэффициент поглощения светового потока, C — молярная концентрация поглощающего вещества [моль/л], χ — мольное содержание фазы, l — толщина поглощающего слоя [см]. Молярная концентрация поглощающего вещества C_i будет выражаться как число молей в единице объема:

$$C_i = n/V = (m/M_i)/(m/\rho), \quad (4)$$

где n — число молей, M_i — молекулярная масса звена сополимера Ф-42 (71 г/моль) (для ПВДФ 64 г/моль), ρ — плотность кристаллографической формы. Кристаллические плотности фаз ПВДФ по данным [15] равны: $\rho_\alpha = 1.925$ г/см³ и $\rho_\beta = 1.973$ г/см³. Плотность Ф-42 составляет 1.9–2.0 г/см³ в пределах значений для чистого ПВДФ. Для расчета концентрации используют среднюю плотность с учетом фазового состава полимера. Мольное содержание фаз ВДФ и ТФЭ в сополимере Ф-42 согласно [14] составляет 0.71 и 0.29 соответственно. Рассчитанная таким образом мольная концентрация Ф-42 составляет 0.0275 моль/см³. Мольная концентрация гомополимера ПВДФ составляет 0.0305 моль/см³ [14–19]. Значение K_α для ПВДФ было рассчитано по образцу, кристаллизованному при 160°C, в котором присутствовала только α -фаза. Для оценки значения K_β использовали образец, кристаллизованный при 60°C, который содержал только β -фазу [15]. Согласно методике, предложенной в [15], относительная доля β -фазы в образце ПВДФ, содержащем только β - и α -фазы, выражается в виде:

$$F_{\beta} = \frac{I_{840}(\beta)}{\left(\frac{K_{840}(\beta)}{K_{766}(\alpha)}\right) I_{766}(\alpha) + A_{840}(\beta)} \times 100\%, \quad (5)$$

где F_{β} — содержание β -фазы, I_{α} и I_{β} — интенсивность пиков поглощения на волновых числах 766 и 840 см^{-1} , K_{α} и K_{β} — коэффициенты поглощения при соответствующих волновых числах, значения которых равны 6.1×10^4 и $7.7 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{моль}$ соответственно. С учетом мольной фазы коэффициенты поглощения в уравнении (5) составят следующие значения:

$$K_{\Phi-42}^i = 1.585 K_{\text{ПВДФ}}^i. \quad (6)$$

Тогда $K_{\beta\Phi-42}^{840} = 12.21 \times 10^4 \text{ моль}/\text{см}^2$, $K_{\alpha\Phi-42}^{766} = 9.67 \times 10^4 \text{ моль}/\text{см}^2$.

Определение фазового состава было основано на следующих уравнениях расчета содержания электроактивной фазы F_{EA} , полярных β -фазы $F(\beta)$ и γ -фазы $F(\gamma)$ [20]:

$$F_{EA} = \frac{I_{EA}}{\left(\frac{K_{840}}{K_{763}}\right) I_{763} + I_{EA}} \times 100\%, \quad (7)$$

$$F(\beta) = F_{EA} \left(\frac{A_{\beta'}}{A_{\beta'} + A_{\gamma'}} \right) \times 100\%, \quad (8)$$

$$F(\gamma) = F_{EA} \left(\frac{A_{\gamma'}}{A_{\beta'} + A_{\gamma'}} \right) \times 100\%, \quad (9)$$

где I_{EA} — абсолютная интенсивность пика поглощения при 840 см^{-1} , I_{763} — абсолютная интенсивность пика поглощения при 763 см^{-1} , K_{840} и K_{763} — коэффициенты поглощения на соответствующих частотах поглощения, равные 7.7×10^4 и $6.1 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{моль}$ соответственно, $A_{\beta'}$ и $A_{\gamma'}$ — оптические плотности полосы поглощения, выраженные не как интенсивности в максимуме поглощения, а как интегральные площади под пиком поглощения 1275 см^{-1} , соответствующим β -фазе Φ -42, и пиком 1234 см^{-1} , соответствующим γ -фазе Φ -42, в спектральном интервале 1200–1300 см^{-1} после процедуры разделения пиков с использованием программы ACDLABS.

Расчеты проводили для образцов, приготовленных из 5 мас. % Φ -42 при разных температурах кристаллизации (60, 90, 150 $^{\circ}\text{C}$) в растворах ДМСО, ДМФ и наполненных нанографитом. На рис. 1 изображены спектры образцов, полученных при температуре кристаллизации 60 $^{\circ}\text{C}$. Стоит отметить, что интенсивный пик α -фазы при 763 см^{-1} проявляется в образцах ДМСО и ДМФ, наполненных нанографитом при температуре 60 $^{\circ}\text{C}$. Во всех остальных образцах пики α -фазы достаточно малы. В табл. 1 приведены результаты расчетов содержания кристаллических фаз на основе данных ИК-фурье-спектроскопии с использованием методики [20, 21] для всех изготовленных пленок.

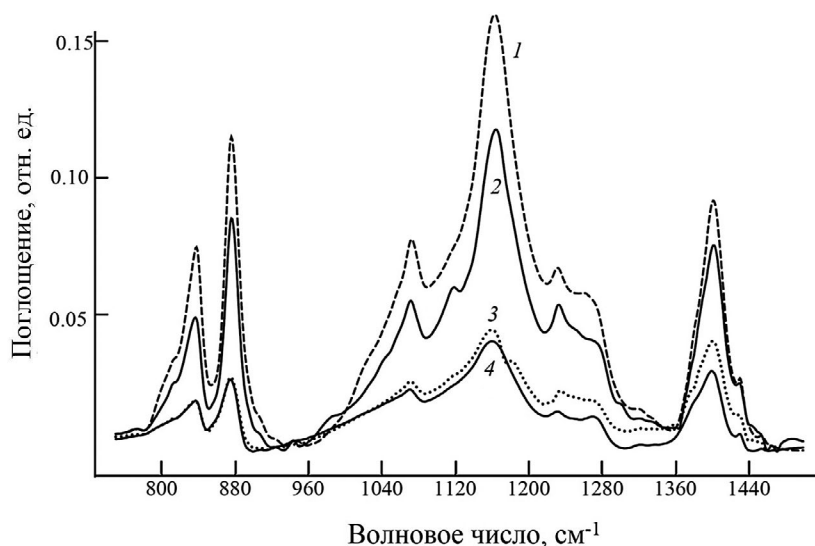


Рис. 1. ИК-фурье-спектры образцов Φ -42, кристаллизованных при 60 $^{\circ}\text{C}$ из раствора: ДМСО/ Φ -42 (1); ДМФ/ Φ -42 (2); ДМФ/ Φ -42–нанографит (3); ДМСО/ Φ -42–нанографит (4).

Таблица 2. Основные фоновые моды ПВДФ для кристаллических фаз [27]

Тип	Волновые числа, см ⁻¹								
β	445 w	845 vs			886 s	1078 m	1175 w	1283 m	1400 w
γ	766 w	843 vs	841 m	876 s	885 s	1270 m	1397 w	1434 vs	3020 vs
α	766 w	800 vs	841 m	876 s	885 s	1296 m	1430 s	2990 s	

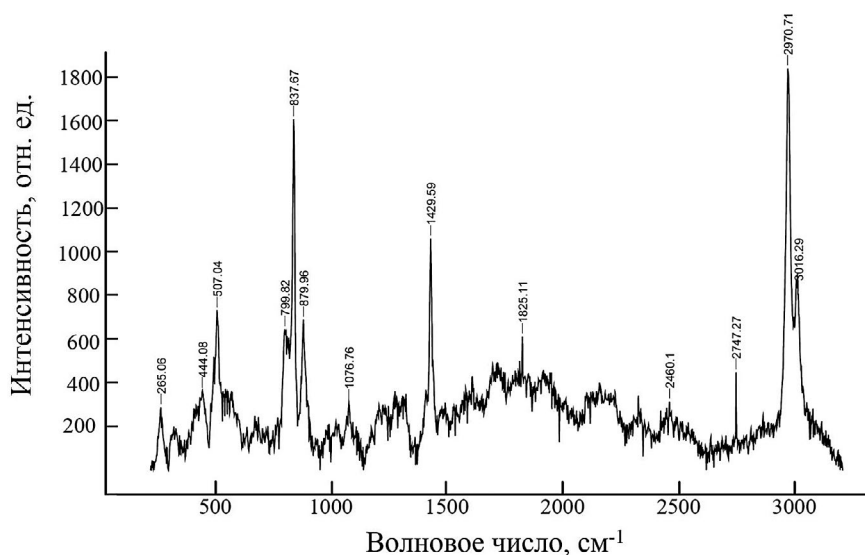
Относительная интенсивность: vs — очень сильная; s — сильная; m — средняя; w — слабая; vw — очень слабая.

Спектроскопия КРС

ПВДФ широко исследовали методами спектроскопии КРС [22–29]. В табл. 2 отражены основные фоновые моды ПВДФ в диапазоне 200–3000 см⁻¹ [27–30]. Данные таблицы позволяют определить индивидуальные аналитические полосы для кристаллической α -фазы — это область в районе 800 см⁻¹. Для остальных форм “чистых” аналитических полос нет. Если в спектре КРС преобладает полоса при 839 см⁻¹, которая является общей для β - и γ -фаз, то очень сильной она становится только для β -фазы. Более того, появление характерной для γ -формы слабой полосы при 811 см⁻¹ указывает на присутствие значительного количества последовательностей T₃GT₃G', т.е. γ -фаз. Очень сильная полоса при 795 см⁻¹ для α -фазы наблюдается только в виде плеча. Оно показывает, что последовательности TGTG, не обладающие дипольным моментом и не являющимися полярными, дают очень незначительный вклад в полимерную структуру.

На рис. 2 представлен спектр КРС пленки Ф-42, кристаллизованного из 5% Ф-42 в ДМСО

с добавлением 5% наногрфита при 60°C в течение 72 ч. Три основных пика комбинационного рассеяния при 798, 812 и 839 см⁻¹ характерны для ПВДФ. Для этих фоновых мод была использована функция разделения спектрального отклика (рис. 3). Пик низкой интенсивности при 798 см⁻¹ указывает на присутствие α -фазы в ПВДФ [22–24]. Пик при 839 см⁻¹ указывает на присутствие β -фазы. Полоса при 812 см⁻¹ соответствует γ -фазе. Пики при 484 и 512 см⁻¹ могут быть отнесены к α - и β -фазам соответственно. Пики комбинационного рассеяния при 610 и 411 см⁻¹ соответствуют α - и β -фазам [27–30]. Пик при 284 см⁻¹ соответствует β -фазе ПВДФ. Широкий пик при 881 см⁻¹ отражает все три фазы (α , β и γ). Полосы КРС, возникающие в диапазоне от 1074 до 1095 см⁻¹, могут быть отнесены к комбинации как α -, так и β -фазы. Полосы в области 1330–1590 см⁻¹ отнесены к наногрфиту. На рис. 4 представлен спектр КРС обратной поверхности пленки Ф-42 с 5% наногрфита, в которых полностью преобладают характерные полосы наногрфита $D \sim 1340$ и $G \sim 1570$ см⁻¹. То есть большая часть

**Рис. 2.** Спектр КРС порошка Ф-42.

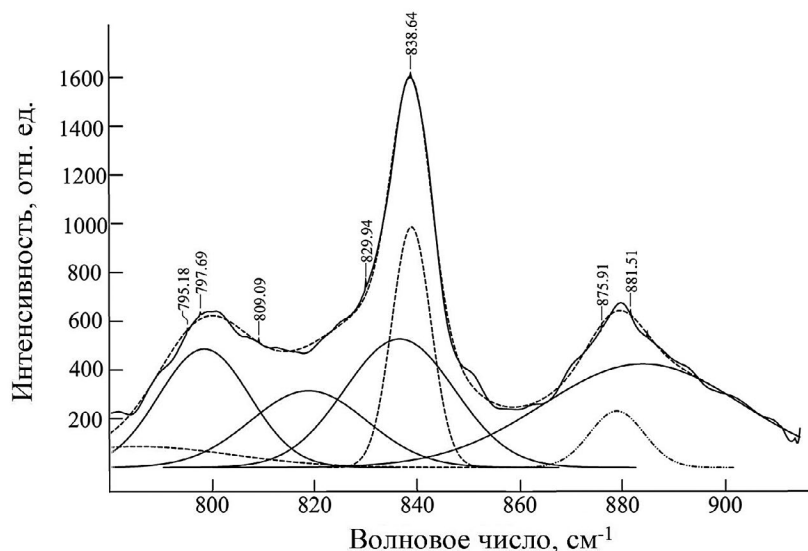


Рис. 3. Спектр КРС пленки Ф-42, кристаллизованной из 5 мас. % Ф-42 в ДМСО с добавлением 5 мас. % наногرافита при 60°C в течение 72 ч после процедуры разделения спектрального отклика.

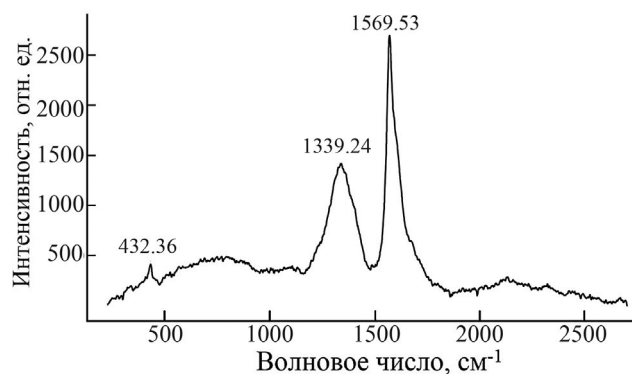


Рис. 4. Спектр КРС нижней стороны образца пленки, кристаллизованной из 5 мас. % Ф-42, наполненного 5 мас. % наногرافита, при 60°C в течение 72 ч из раствора ДМСО. В спектре наблюдаются два пика *D* (полоса около 1340 см⁻¹) и *G*-полоса около 1570 см⁻¹.

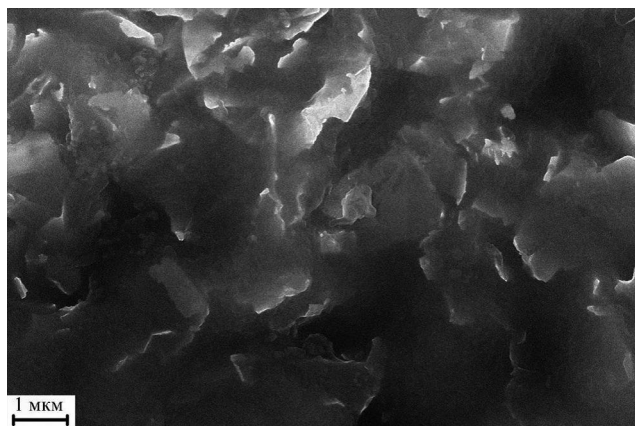


Рис. 5. РЭМ-изображение поверхности образца пленки Ф-42, наполненного 5 мас. % наногرافита.

кристаллов наногرافита осаждается в нижней части пленки Ф-42 во время кристаллизации, о чем свидетельствуют РЭМ-изображения не лицевой стороны пленки композита (рис. 5). Рассчитанное содержание кристаллических фаз Ф-42 на основании спектров КРС приведено в табл. 1.

РФА кристаллических фаз Ф-42

Метод рентгеновской дифракции позволяет фиксировать изменение ориентации осей элементарной ячейки и позволяет установить содержание и состав как кристаллической, так и аморфной фазы полимера. При совместном присутствии α - и β - фаз в образце ПВДФ на дифрактограмме будет наблюдаться интенсивный сложный пик в области $2\theta \approx 20.00^\circ$. β -фаза проявляется в виде плеча пика при более высоких значениях 2θ , а также дополнительного пика при $2\theta = 36.30^\circ$. Как правило, возникают сложности с идентификацией γ -фазы, особенно при ее совместном содержании с α -фазой. Положение γ -фазы представляет собой суперпозицию пиков 020 и 002 при $2\theta = 18.5^\circ$ и 19.2° соответственно, и более интенсивный пик 100 может быть обнаружен при $2\theta = 20.04^\circ$. Подобно α -фазе, γ -фазе соответствует более слабый пик 022 в области $2\theta = 26.8^\circ$. Таким образом, часть пиков γ -фазы совпадает или близка с α -фазой, а часть — с β -фазой. Все фазы проявляют интенсивный пик около 20° , но только α - и γ -фазы показывают другие пики, близкие к 18° , что относительно легко отличает их от β -фазы. На дифрактограммах исходного порошка Ф-42 присутствуют основной дифракционный пик

при 20.45° и рефлексы при 35.74° и 41.01° , соответствующие β -фазе в ПВДФ, которые приписывают отражениям от плоскостей (200), (020), (310), (111), (201) ромбической фазы. В то же время положение дифракционного пика при $2\theta = 18.4^\circ$ близко к отражениям 020 и 100 α -фазы.

На рис. 6 представлена дифрактограмма образца пленки Ф-42, кристаллизованного при 90°C из ДМСО с 5% нанографита, с разделением на рефлексы кристаллической и аморфной фаз. Метод рентгеновской дифракции позволяет определять степень кристалличности по формуле:

$$\varphi_{X\text{-ray}}^C = \frac{S_c}{S_c + S_{am}} \times 100\%, \quad (10)$$

где $\varphi_{X\text{-ray}}^C$ — степень кристалличности, S_c — интегральная интенсивность рефлексов кристаллической фазы, S_{am} — интегральная интенсивность рефлексов аморфной фазы [31]. Формирование аморфной фазы можно связать с гало в области углов $2\theta \sim 18^\circ$, как это принято для сополимеров ВДФ с ТФЭ [31]. Особенность упомянутого гало в сополимере Ф-42 заключается в том, что оно оказывается уже, чем в ПВДФ [32]. Другое отличие заключается в том, что в рассматриваемом сополимере аморфное гало существенно смещается по сравнению с гомополимером ($2\theta = 18.7^\circ$) к меньшим значениям ($2\theta = 17.4^\circ$). В табл. 1 представлены данные о содержании кристаллической фазы в образцах Ф-42 и состав этих фаз на основе данных РФА.

Анализ экспериментальных данных о содержании

кристаллических фаз, полученных методами ИК-фурье-спектроскопии, КРС и РФА

Экспериментальные результаты представлены в табл. 1. Можно видеть, что содержание электроактивных β - и γ -фаз во всех образцах весьма велико — от 95 до почти 99%. Содержание полярной β -фазы с большим дипольным моментом достигает 75%. Здесь необходимо отметить, что данные ИК-фурье-спектроскопии хорошо коррелируют с данными РФА, но значительно отличаются от результатов КРС, особенно при определении электроактивных фаз. Здесь необходимо уточнить, что в случае спектроскопии КРС невозможно точно рассчитать количество кристаллических фаз вследствие наличия неразделенного пика в области 880 см^{-1} , где присутствует информация обо всех трех кристаллических фазах. По сравнению с ИК-фурье-спектроскопией РФА демонстрирует меньшее суммарное содержание электроактивных фаз. При кристаллизации в исследуемом температурном интервале из растворов как ДМСО, так и ДМФ при наполнении нанографитом уменьшается общая кристалличность всех образцов, кроме образца 6 (табл. 1). Вероятно, это статистическая погрешность анализа. Для образцов, полученных при температурах 60 и 90°C в растворителях ДМСО и ДМФ, содержание β -фазы при введении нанографита увеличивается на $10\text{--}20\%$ по данным РФА и остается неизменным или незначительно изменяется в пределах 10% по данным ИК-фурье-спектроскопии. При повышении температуры кристаллизации до 150°C эта тенденция сохраняется, что достаточно необычно для гомополимера ПВДФ, который при этих температурах практически переходит в α -фазу. Ее отсутствие при 150°C указывает

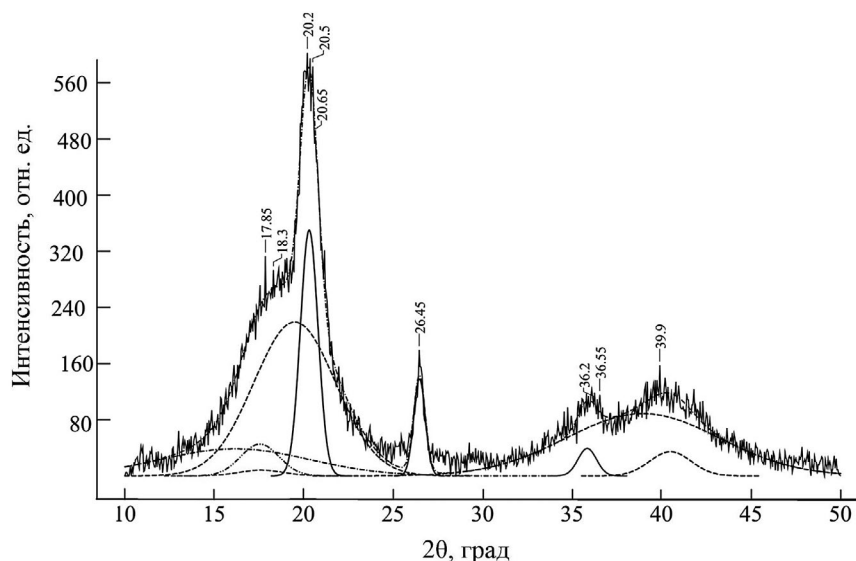


Рис. 6. Дифрактограмма образца исходного порошка Ф-42 после процедуры разделения пиков.

скорее на влияние температуры растворителя, чем на влияние состава растворителя ДМСО на содержание β -фазы. Влияние наполнения сополимера Ф-42/нанографит на условия кристаллизации вследствие малого объема информации оценить сложно. РФА позволил определить степень кристалличности. Она в исходном порошке Ф-42 довольно высокая — 92%, что на 10–15% выше по сравнению с данными [33–35]. Предельно высокая (99.9%) она в ненаполненном образце, кристаллизированном из ДМСО при 60°C; наполненный 5 мас. % нанографита образец демонстрирует 86% кристалличности. В целом ДМСО — предпочтительный растворитель для получения сополимера с максимальным содержанием электроактивной кристаллической β -фазы.

В [21, 22] обсуждено влияние температуры кристаллизации на содержание фаз в целом. В [21] установлено увеличение концентрации β -фазы при наполнении графитом, однако только за счет увеличения кристалличности образцов в целом, что не наблюдается в настоящем исследовании. Определенно, преждевременно говорить о существовании однозначных зависимостей, необходимы более широкие исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе уравнений (5), (7)–(9) для метода ИК-фурье-спектроскопии и (10) для РФА были определены общая кристалличность, относительная доля электроактивных β - и γ -фаз в образцах. Относительно высокие доли β - и γ -фаз (96–98%) были получены для образцов Ф-42, кристаллизованных из растворов ДМСО и ДМФ в изотермических условиях при температурах 60, 90 и 150°C. Содержание β -фазы в этих условиях составило 75–80%. Эти результаты показывают, что при некоторой обработке материалов Ф-42 можно получить высокоэффективные пленки с хорошей долей электроактивных кристаллических фаз для различных применений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН (тема № FFNN-2022-0017) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”. Авторы выражают благодарность А.С. Даниловой за помощь в интерпретации данных ИК-спектроскопии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумова О.В., Генералов В.М., Зайцева Э.Г., Латышевы А.В., Асеев А.Л., Пьянков С.А., Сафатов А.С. // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. С. 166.
<https://doi.org/10.31857/S0544126921030066>
2. Weinhold S., Litt M.H., Lando J.B. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. P. 1178.
<https://doi.org/10.1063/1.327425>
3. Bužarovska A., Kubin M., Makreski P., Zaroni M., Gasperini L., Selleri G., Gualandic. // *J. Polymer Res.* 2022. V. 29. № 7. P. 272.
<https://doi.org/10.1007/s10965-022-03133-z>
4. Singh P., Borkar H., Singh B.P., Singh V.N., Kumar A. // *AIP Adv.* 2014. V. 4. № 8. P. 4.
<https://doi.org/10.1063/1.4892961>
5. Guo S., Duan X., Xie M., Aw K.C., Xue Q. // *Micromachines*. 2020. V. 11. P. 1076.
<https://doi.org/10.20944/preprints202011.0262.v1>
6. Liu Y., Aziguli H., Zhang B., Xu W., Lu W., Bernholc J., Wang, Q. // *Nature*. 2018. V. 562. № 7725. P. 96.
<https://doi.org/10.1038/s41586-018-0550-z>
7. Ramaiah N., Raja V., Ramu C. // *Oriental J. Chem.* 2021. V. 37. № 5. P. 1.
<https://doi.org/10.13005/ojc/370513>
8. Guo S., Duan X., Xie M., Aw K.C., Xue Q.G. // *Micromachines*. 2020. V. 11. P. 1076.
<https://doi.org/10.3390/mi11121076>
9. Davis G.T., McKinney J.E., Broadhurst M.G., Roth S. // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. P. 4998.
<https://doi.org/10.1063/1.324446>
10. Grushevski E., Savelev D., Mazaletski L., Savinski N., Puhov D. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. V. 2086. P. 012014.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2086/1/012014>
11. Furukawa T. // *Phase Transitions: A Multinational J.* 1989. V. 18. P. 143.
<https://doi.org/10.1080/01411598908206863>
12. Живулин В.Е., Хайранов Р.Х., Злобина Н.А., Песин Л.А. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2020. № 11. С. 36.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020110175>
13. Живулин В.Е., Евсюков С.Е., Чалов Д.А., Морилова В.М., Андрейчук В.П., Хайранов Р.Х., Марга-

- мов И.Г., Песин Л.А. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 9. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S1028096022090217>
14. Тарасов А.В. Взаимодействие фторполимера (сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида) с переходными металлами (Ta, Nb, Ti, W, Mo, Re): Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. М.: ИОНХ, 2010. 119 с.
<https://doi.org/10.1002/polb.1994.0903205>
15. Gregorio J.R., Cestari M. // J. Polymer Sci. B. 1994. V. 32. № 5. P. 859.
<https://doi.org/10.1002/polb.1994.0903205>
16. Benz M., Euler W.B. // J. Appl. Polymer. Sci. 2003. V. 89. P. 1093.
<https://doi.org/10.1002/app.12267>
17. Shaik H., Rachith S.N., Rudresh K.J., Sheik A.S., Raman K.H.T., Kondaiah P., Mohan G. // J. Polym. Res. 2017. V. 24. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s10965-017-1191-x>
18. Li X., Wang Y., He T., Hu Q., Yang Y. // J. Mater. Sci.: Mater. Electronics. 2019. V. 30. P. 20174.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02400-y>
19. Li Y., Xu J.Z., Zhu L., Zhong G.J., Li Z.M. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 14951.
<https://doi.org/10.1021/jp3087607>
20. Cai X., Lei T., Sun D., Lin L. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 15382.
<https://doi.org/10.1039/c7ra01267e>
21. Li X., Wang Y., He T., Hu Q., Yang Y. // J. Mater. Sci.: Mater. Electronics. 2019. V. 30. P. 20174.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02400-y>
22. Chen C., Cai F., Zhu Y., Liao L., Qian J., Yuan F.G., Zhang N. // Smart Mater. Struct. 2019. V. 28. P. 065017.
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab15b7>
23. Vasic N., Steinmetz J., Görke M., Sinapius M., Hühne C., Garmweitner G. // Polymers. 2021. V. 13. P. 3900.
<https://doi.org/10.3390/polym13223900>
24. Boccaccio T., Bottino A., Capannelli G., Piaggio P. // J. Membrane Sci. 2002. V. 210. P. 315.
[https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(02\)00407-6](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(02)00407-6)
25. Simoes R.D., Job A.E., Chinaglia D.L., Zucolotto V., Camargo-Filho J.C., Alves N., Constantino C.J.L. // J. Raman Spectrosc. 2005. V. 36. P. 1118.
<https://doi.org/10.1002/jrs.1416>
26. Ueda A., Ali O., Zavalin A., Avanesyan S., Collins W.E. // Biosensors and Bioelectronics Open Access. 2018. V. 2018. P. BBOA-111.
<https://doi.org/10.29011/BBOA-111.100011>
27. Kobayashi M., Tashiro K., Tadokoro H. // Macromolecules. 1975. V. 8. P. 158.
<https://doi.org/10.1021/ma60044a013>
28. Miranda T., Riosbaasa V., Lohb K.J., O'Bryanc G., Loyola B.R. // Proc. SPIE. 2014. V. 9061. P. 235.
<https://doi.org/10.1117/12.2045430>
29. Chapron D., Rault F., Talbourdet A., Lemort G., Cochrane C., Bourson P., Devaux E., Campagne C. // J. Raman Spectrosc. 2021.
<https://doi.org/10.1002/jrs.6081>. HAL Id: hal-03163716.
<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-03163716>
30. Job A.E., Simoes R.D., J.A. Giacometti J.A., Zucolotto V., Oliveira O.N., Gozzi J.G., Chinaglia D.L., Constantino C.J.L. // Appl. Spectrosc. 2005. V. 59. P. 275.
<https://doi.org/10.1366/000370205358533>
31. Кочервинский В.В., Сульянов С.Н. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 1016. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3441>
32. Кочервинский В.В., Малышкина И.А., Воробьев Д.В., Бессонова Н.П. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1841. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/1979>
33. Кочервинский В.В. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. P. 865.
<https://doi.org/10.1070/RC1996v065n10ABEH000328>
34. Кочервинский В.В., Мурашева Е.М. // Высоком. соединения. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2096.
35. Кочервинский В.В., Киселев Д.А., Малинкович М.Д., Павлов А.С., Козлова Н.В., Шмакова Н.А. // Высокомол. соединения. А. 2014. Т. 56. С. 53.
<https://doi.org/10.7868/S2308112014010064>

Analysis of Crystalline Phases of Electroactive Forms of Copolymer Composite of Polyvinylidene Fluoride and Tetrafluoroethylene with Nanographite

V. I. Bachurin^{1,*}, N. G. Savinski¹, A. P. Khramov^{2,**}, M. A. Smirnova¹, R. V. Selyukov¹

¹Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, NRC “Kurchatov Institute”,
NRC “Kurchatov Institute”, Yaroslavl, 150007 Russia

²Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

*e-mail: vibachurin@mail.ru

**e-mail: artem.khramov.99.99@mail.ru

The influence of the crystallization conditions of vinylidene fluoride (VDF) copolymer with tetrafluoroethylene (TFE) (F-42) from aprotic solvents dimethyl sulfoxide (DMSO) and dimethylformamide (DMF) under isothermal conditions at 60, 90, 150°C on the phase composition of the films was studied. The content of crystalline phases in F-42 films was studied using Fourier infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, and X-ray phase analysis. The effect of filling copolymer films with nanographite on crystallinity phases was investigated. Filling with nanographite changes the crystal structure of polymer piezoelectric films and their piezoelectric properties, forming high-content electroactive β - and γ -phases during crystallization from 5 wt% solutions of aprotic solvents. Some features of the analysis of the content of crystalline allotropic phases by the above methods were found. The total content of crystalline electroactive phases of the VDF/TFE copolymer during isothermal crystallization from DMSO and DMF was 96–98%, while the content of the β -phase was 75–80%.

Keywords: copolymer F-42 of tetrafluoroethylene and vinylidene fluoride, nanographite, aprotic solvents, IR Fourier spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray phase analysis, electroactive semicrystalline polymers.