

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 8

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензент сборника:

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru**

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1161-2

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016
© Тверской государственной
университет, 2016

УДК 54-162.37:54-1(14+16):537.622.6

**СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ
(ПВДФ И ФТОРОПЛАСТ-42, ЭЛАСТОМЕР СКФ-32) И
КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Р.И. Шакирзянов¹, В.А. Астахов¹, А.Т. Морченко¹, Н.П. Бессонова², Н.А. Шмакова²,
А.Е. Афонькин², А.А. Корлюков³, М.И. Бузин³

¹ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС»

119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4

²Акционерное общество «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова»

105064, Москва, пер. Обуха, 3-1/12, стр. 6.

³ФГБУН «Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова»

119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28

shakirzyanoff.rafael@yandex.ru

Аннотация: Изучены некоторые структурные свойства пленочных образцов сегнетоэлектрических полимеров поливинилиденфторида (ПВДФ) и фторопласта-42 (Ф-42), эластомера марки СКФ-32, а также композитов на их основе, где в качестве наполнителя использовались включения частиц феррита марки 2000НМ. Из данных ИК спектроскопии следует, что в пленке СКФ-32 отсутствуют участки цепей винилиденфторида с длинными последовательностями в конформации плоского зигзага. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выявлено, что частицы феррита в сегнетоэлектрических полимерах ПВДФ (Ф2М) и Ф-42 способствуют образованию новых центров кристаллизации. С помощью методов поляризационной оптической микроскопии и рассеяния лазерного излучения установлено, что пленки ПВДФ, полученные горячим прессованием, имеют надмолекулярную сферолитную структуру, в то время как образцы, полученные осаждением из раствора, не имеют такой структуры.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические полимеры, ферриты, композиционные материалы.

Введение

Поливинилиденфторид (ПВДФ) – кристаллизующийся полимер, который обладает высокими пьезоэлектрическими и пирозлектрическими свойствами [1, 2]. Известно, что ПВДФ и его сополимеры кристаллизуется в 4 фазы, из которых наиболее часто выделяют неполярную α -фазу и полярную β -фазу. Для практических применений используют ПВДФ с большой долей β -фазы, т.к. данная фаза обладает нескомпенсированным дипольным моментом, а, следовательно, и сегнетоэлектричеством [3].

ПВДФ является перспективным полимерным сегнетоэлектриком. Наряду с его уникальными для полимеров электрофизическими свойствами нельзя не отметить высокие конструкционные свойства ПВДФ: стойкость к различным химическим средам, высокая прочность и эластичность, радиационная стойкость, а также широкий интервал

эксплуатационных температур [4]. Поэтому в литературе обсуждаются различные способы применения как ПВДФ, так и композитов на его основе в электронике и радиотехнике: в качестве связующей матрицы для композитных материалов, 3D-сенсоров и актюаторов, приложений хранения энергии (электронной информации), систем диагностики, элементы с особыми диаграммами направленности излучения и т.д. [5-9].

Экспериментальная часть

Пленочные образцы ПВДФ, Ф-42 и композиты полимер/феррит 2000НМ готовились как методом горячего прессования, так и методом осаждения из раствора. Термограммы композитов полимер/феррит 2000НМ были получены с помощью дифференциального сканирующего калориметра *Perkin-Elmer DSC-7*. Для изучения микроструктуры экспериментальных образцов использовались микроскоп *Karl Zeiss Jenaval* и гелий-неоновый лазер ЛГ-72 с длиной волны света 630 нм. ИК спектры получены на спектрометре *Bruker Equinox 55s* с Фурье-преобразованием. Съемку осуществляли в режимах пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения АТР (кристалл *ZnSe*), где в последнем случае зондировался поверхностный слой полимера, толщиной 0,5–2 мкм.

Обсуждение результатов

На термограммах (см. рис. 1) ДСК, полученных для образцов композита ПВДФ/2000НМ видно, что температура плавления незначительно изменяется от концентрации вводимого порошка.

Влияние частиц ферритового порошка в полимерных матрицах на теплопоглощение при нагреве представлено данными Таблицы 1. Так как в действительности выделить кристаллизовавшиеся молекулы не представляется возможным, степень кристалличности находилась косвенным методом. Так, например, ее упрощенно можно найти по формуле $X = \Delta H^x / \Delta H^{100}$. Для полностью кристаллизовавшегося полимера ПВДФ $\Delta H^{100} = 93,45$ Дж/г [10]. Результаты теплопоглощения при двух циклах нагрева и тепловыделения пленочного образца Ф-42/2000НМ представлены данными Таблицы 2.

Таким образом, оценка влияния ферритовых частиц на полимерную матрицу показывает, что наполнитель способствует образованию новых центров кристаллизации в полимерах Ф-42, ПВДФ.

В результате наблюдения микроструктуры образцов полимера ПВДФ в видимом поляризованном свете получены изображения интерференционных картин, показанные на рис. 2.

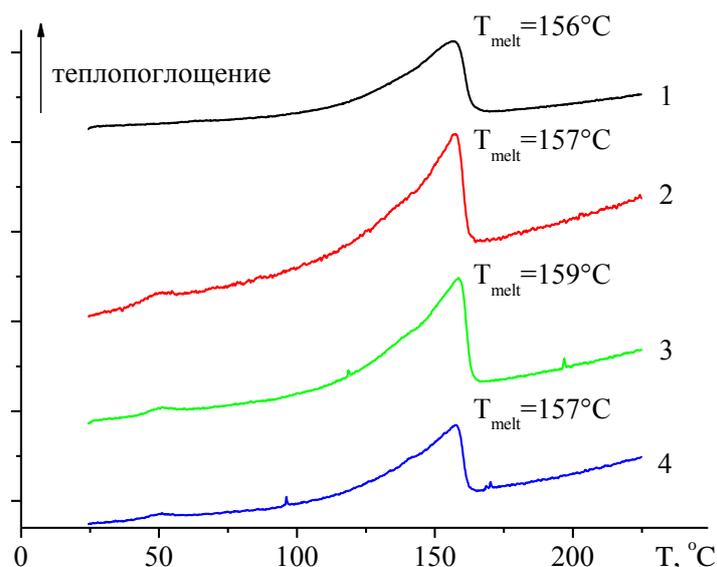


Рис. 1. Экспериментальные ДСК термограммы образцов 1 – ПВДФ, 2 – композит с 5 об. % 2000НМ, 3 – композит 10 %, 4 – композит 30 %.

Таблица 1. Степень кристалличности для пленки ПВДФ/2000НМ (расчет)

Содержание ПВДФ в композите, об. %	Содержание ПВДФ в композите, масс. %	Энтальпия плавления, Дж/г	Приведенная энтальпия плавления, Дж/г	Степень кристалличности, %
100	100	43	43	46
95	88	35	39,8	42,5
90	78,3	31	39,6	42,4
70	48,9	18	36,8	39,4

Таблица 2. Показатели теплопоглощения и тепловыделения в образце Ф-42/2000НМ

Содержание феррита (об. %)	Энтальпия плавления при I цикле нагрева, Дж/г	Энтальпия кристаллизации при охлаждении, Дж/г	Энтальпия плавления при II цикле нагрева, Дж/г
0	17	19	18
5	21,8	20,6	25,2
10	24,8	24,8	26,1
15	48,5	48,5	52,2

Экспериментальная пленка образца полимера ПВДФ, полученная из расплава, имеет значительную толщину (490 мкм), что позволяет судить о надмолекулярной сферолитной структуре только на поверхности и в тонком приповерхностном слое.

Для исследования поведения линейно поляризованного света, проходящего через весь объем, использовалась система, состоящая из лазера, поляризатора, образца, анализатора и экрана. Наиболее типичные картины представлены на рис. 3.

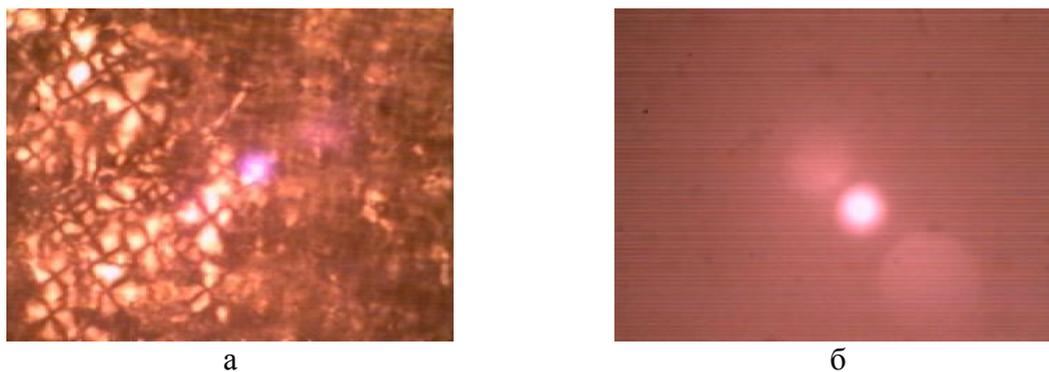


Рис. 2. Микроструктуры пленок ПВДФ, полученных методом кристаллизации из расплава (а) и кристаллизации из раствора (б).



Рис. 3. Снимки наблюдаемой структуры пленок ПВДФ, полученных методами кристаллизации из расплава (а) и кристаллизации из раствора (б).

Из рис. 2 б и рис. 3 б видно, что образец, полученный из раствора, рассеивает свет, в то время как интерференционная картина образца, полученного из расплава (см. рис. 2 а и 3 а), представляет из себя ярко выраженный симметричный четырёхлистник. Такая форма интерференционной картины характерна для сферолитной надмолекулярной структуры. Физическое и математическое описание интерференционных картин такого рода свидетельствует о высоком уровне совершенства надмолекулярной структуры образцов [11].

Данные ИК спектроскопии для образцов Ф-42 и СКФ-32 (см. рис. 4) качественно подтверждают выводы об отсутствии в последнем кристаллической фазы. Подобные результаты были получены в [4, 15]. На ИК спектре для СКФ-32 (кривая 1) практически не выявлены длинные участки цепей в конформации плоского зигзага, что говорит об отсутствии высокосимметричной структуры цепей, а следовательно, и о малой кристалличности. Об этом говорит слабая интенсивность его полосы 840 см^{-1} , которая отвечает за отмеченные последовательности [2, 3, 12]. В работе [15] методом ЯМР ^{19}F также было показано, что микроструктура цепей эластомера характеризуется повышенным содержанием дефектов химического присоединения («голова к голове»), которые могут образовываться из-за нарушения последовательности связей между

мономерами винилиденфторида и трифторхлорэтилена, что ведет к образованию большого процента $-CF_2-CF_2-$ групп. Повышенная интенсивность полосы 820 см^{-1} указывает на присутствие цепных последовательностей в конформации T_3GT_3G- , которая характерна для неполярной γ -фазы. Высокая интенсивность полос «аморфности» 740 и 905 см^{-1} [2-3, 14] в СКФ-32 также подтверждает слабо выраженную кристалличность и отсутствие совершенных кристаллов. Есть и более простое объяснение этих результатов: из-за большего по сравнению с атомами F, H, C радиуса атома хлора, он встраиваясь в молекулярную цепочку, вызывает ее искажения, которые приводят к нарушению дальнего порядка в цепи.

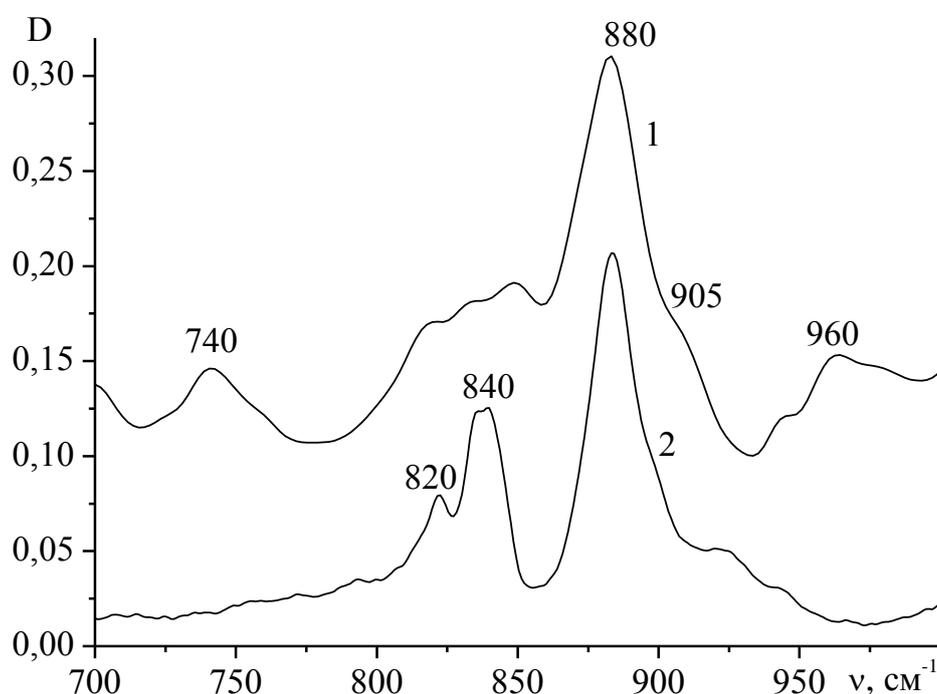


Рис. 4. ИК спектр пленок сополимеров СКФ-32 (1) и Ф-42 (2), полученных кристаллизацией из раствора при комнатной температуре, D – оптическая плотность (отн.ед.).

Заключение

Методом ИК спектроскопии установлено, что микроструктура эластомера характеризуется отсутствием конформации типа плоского зигзага, что говорит о малой степени кристалличности. С помощью метода ДСК показано, что в зависимости от содержания ферритовой фазы в композитах ПВДФ/2000НМ, Ф-42/2000НМ удельная теплота поглощения при нагреве возрастает. Это может означать, что частицы феррита в полимерах ПВДФ, Ф-42 способствуют образованию новых центров кристаллизации.

Библиографический список:

1. **Kawai, H.** The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride) / H. Kawai // Japanese Journal of Applied Physics. – 1969. – V. 8. – № 6. – P. 975-976.
2. **Sessler, G.M.** Piezoelectricity in polyvinylidene fluoride / G.M. Sessler // The Journal of the Acoustical Society of America. – 1981. – V. 70. – I. 6. – P. 1596-1608.
3. **Кочервинский, В.В.** Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – № 10. – С. 936-987.
4. **Шакирзянов, Р.И.** Электрофизические свойства ПВДФ и систем на его основе / Р.И. Шакирзянов, В.А. Астахов, А.Т. Морченко и др. // XXIV Международная конференция «Электромагнитное поле и материалы (Фундаментальные физические исследования)»: сборник материалов, Москва, 18-19 ноября 2016. – М.: Изд-во ИНФРА-М, 2016. – С. 343-355.
5. **Кочервинский, В.В.** Свойства и применение фторсодержащих полимерных пленок с пьезо- и пироактивностью / В.В. Кочервинский // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 4. – С. 383-388.
6. **Shiratori, A.** Fabrication of poly (vinylidene fluoride) film and application to printing technology / A. Shiratori, N. Yamada, A. Nishioka, G. Murasawa // Mechanical Engineering Journal. – 2016. – V. 3. – № 1. – P. 14-00405-1-14-00405-8.
7. **Martins, P.** Polymer-based magnetoelectric materials / P. Martins, S. Lanceros-Méndez // Advanced Functional Materials. – 2013. – V. 23. – I. 27– P. 3371-3385.
8. **Wei, J.J.** Mechanical and dielectric behavior of poly(vinylidene)-poly(arylene ether nitrile) composites as film capacitors for energy storage applications / J.J. Wei, L.K. Yan, J.L. Song, M. Chao // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – V. 88 – № 12. – P. 2029-2034.
9. **Wang, Q.** Polymer nanocomposites for electrical energy storage / Q. Wang, L. Zhu // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2011. – V. 49. – I. 20. – P. 1421-1429.
10. **Mabboux, P.** Chemical bonding structure of low dielectric constant $Si:O:C:H$ films characterized by solid-state NMR / P.Y. Mabboux; K.K. Gleason // Journal of the Electrochemical Society. – 2005. – V. 152. – I. 1. – P. 7-13.
11. **Lonjon, A.** Structural and electrical properties of gold nanowires/P(VDF-TrFE) nanocomposites / A. Lonjon, L. Laffont, P. Demont, E. Dantras, L. Colette // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2010. – V. 43. – № 34. – P. 345401-1-345401-7.
12. **Каргин, В.А.** Морфология процесса образования шейки при одноосном растяжении пленок кристаллического полистирола / В.А. Каргин, Т.И. Соколова и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1964. – Т. 6. – № 9. – С. 1562-1564.
13. **Nalva, H.S.** Ferroelectric polymers – chemistry, physics and applications / H.S. Navla. – New York: Marcel Dekker Inc, 1995. – 912 p.
14. **Кочервинский, В.В.** Влияние структуры сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом на характеристики локального пьезоэлектрического отклика / В.В. Кочервинский, Д.А. Киселев, М.Д. Малинкович и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2014. – Т. 56. – № 1. – С. 53-68.
15. **Kochervinskii, V.V.** Structure formation and electrical properties of fluorine-containing elastomer on the base of polyvinylidene fluoride / V.V. Kochervinskii, N.O. Sharonova, R.I. Shakirzyanov et al. // International Journal of Pharmacy and Technology. – 2016. – V. 8. – I. 4. – P. 4864-4889.