

УДК 541.64:539.199:537.226

## СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ПРИВИТЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА: СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. Е. А. Клеймюк<sup>а</sup>, А. И. Косякова<sup>а</sup>, А. И. Бузин<sup>а</sup>, В. Г. Шевченко<sup>а</sup>, Ю. Н. Лупоносов<sup>а,\*</sup>, С. А. Пономаренко<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

\*e-mail: luponosov@ispm.ru

Поступила в редакцию 06.04.2022 г.

После доработки 23.05.2022 г.

Принята к публикации 01.07.2022 г.

Сополимеры на основе поливинилиденфторида с привитыми цепями полиэтилметакрилата впервые синтезированы методом фотоиндуцированной обратимо-дезактивационной радикальной полимеризации. В качестве исходных полимерных цепей для модификации были использованы двойные и тройные сополимеры винилиденфторида с хлортрифторэтиленом и трифторэтиленом. Исследовано влияние содержания привитых цепей на термические и диэлектрические свойства сополимеров. Показано, что увеличение содержания привитых цепей приводит к снижению температуры деструкции сополимеров, уменьшению диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, но значительно улучшает их пленкообразующие свойства за счет уменьшения степени кристалличности.

DOI: 10.31857/S2308114722700133

В современном мире постоянно растет спрос на функциональные материалы и устройства, такие как электронный текстиль, дисплеи, наногенераторы, искусственная кожа и т.д., важными параметрами которых являются портативность, миниатюрный размер и экологичность. Отдельные полимерные материалы обладают уникальным набором свойств, среди которых возможность обратимого растяжения, биосовместимость, проводящие свойства, способность реагировать на внешние раздражители. Все это способствует развитию исследований в соответствующих направлениях полимерной науки и технологии [1, 2]. Важный класс функциональных материалов – сегнетоэлектрические полимеры, которые имеют спонтанные, но термодинамически стабильные состояния поляризации, переключаемые приложением достаточно сильного внешнего электрического поля. Исследования сегнетоэлектрических полимеров, обладающих уникальными электрическими свойствами, открывают большие возможности их применения в качестве активных материалов в энергонезависимой памяти, пьезоэлектрических или пирозэлектрических сенсорах, электромеханических приводах или искусственных мышцах, наногенераторах электроэнергии, а

также электронике с автономным питанием и т.д. [3–6].

Сегнетоэлектрические полимеры, такие как ПВДФ или его сополимер с трифторэтиленом (ТФЭ) (П(ВДФ-co-ТФЭ)) имеют большие пьезоэлектрические коэффициенты и высокий электрический выход, поэтому могут быть перспективными материалами для гибких наногенераторов [7]. Пьезоэлектрические и пирозэлектрические эффекты делают сегнетоэлектрические полимеры подходящими функциональными материалами для создания на их основе гибких сенсоров давления и температуры, которые могут применяться для изготовления искусственной и портативной электроники. Такие полимеры способны давать достаточно быстрый отклик, изменяя свое состояние поляризации при незначительном внешнем воздействии [8].

Благодаря уникальным сегнетоэлектрическим и диэлектрическим свойствам, поливинилиденфторид является очень перспективным материалом для применения в гибкой и носимой электронике [9, 10]. Однако для проявления необходимых свойств нужно, чтобы ПВДФ находился в кристаллической  $\beta$ -фазе, перевод в которую является весьма энергозатратным процессом, поскольку требует проведения высокотемператур-

ного отжига, поляризации под действием сильного электрического поля или высоких механических деформаций [11, 12]. Все это несовместимо со многими технологическими процессами производства тонкопленочных устройств.

Для уменьшения степени кристалличности и снижения температуры Кюри часто получают различные сополимеры на основе поливинилиденфторида [13]. Среди недостатков такого приема можно отметить невысокую диэлектрическую проницаемость, большие диэлектрические потери и необходимость снижения рабочих напряжений, которые значительно ограничивают возможности их использования, особенно в части носимой электроники.

Одним из вариантов решения некоторых проблем сополимеров на основе ПВДФ, а также наделением их новыми ценными функциями может стать прививка к ним полярных полимерных цепей. Данный подход позволит тонко настраивать свойства сополимеров, так как функциональные группы могут повышать полярность макромолекулы, уменьшать значения рабочего напряжения и остаточной поляризации, сохраняя при этом проявление сегнетоэлектрических свойств, что, несомненно, расширит их области применения. На сегодняшний день известны работы, проводимые в этой области, где в качестве привитых цепей используют ПАН, ПММА или ПС [14–17]. Однако привитые сополимеры с полиэтилметакрилатом (ПЭМА) остаются малоизученными [18]. Актуальным направлением исследования полимеров на основе ПВДФ является получение их композитов с различными наночастицами, например титанатом бария, с целью улучшения диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств [19–21]. Важными вопросами в этом направлении остаются возможность получения высоконаполненных композитов и отсутствие агрегации наночастиц. В данном случае использование ПЭМА, содержащего более длинные по сравнению с ПММА алкильные фрагменты, может оказать положительный эффект и способствовать лучшему изолированию наночастиц друг от друга в полимерной матрице. Также введение ПЭМА в полимеры с ПВДФ может более эффективно снижать степень кристалличности по сравнению с ПММА, тем самым ослабляя взаимодействие и изменяя направление полярных доменов ПВДФ, что дает возможность сегнетоэлектрику уменьшить диэлектрические потери, повысить прочность на пробой и снизить высокие потери энергии в сильном электрическом поле [22].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Методы анализа*

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре "Bruker WP-250 SY" на частоте 250.13 МГц с использованием сигнала ДМСО- $d_6$  (2.49 м.д.) и ацетон- $d_6$  (2.04 м.д.) в качестве внутреннего стандарта. Для спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  готовили 2%-ные растворы анализируемых веществ, результаты обрабатывали на компьютере с использованием специального программного обеспечения "ACDLabs".

Термогравиметрический анализ образца проводили в динамическом режиме в диапазоне от 50 до 700°C с использованием системы "TG50 Mettler Toledo" с точностью определения веса образца до 1 мкг. Скорость нагревания составляла 10 град/мин в атмосфере воздуха и азота.

Методом ДСК образец исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler Toledo DSC30" со скоростью нагревания или охлаждения 20 град/мин в атмосфере аргона.

Оптическую поляризационную микроскопию выполняли на приборе "Axioscop 40 A Pol" ("Carl Zeiss", Германия) с нагревательным модулем.

ИК-спектроскопические исследования с преобразованием Фурье (FTIR) проводили на приборе "Varian Scimitar 2000 FT-IR" в спектральном диапазоне от 2800 до 11000  $\text{cm}^{-1}$  с максимальным разрешением 0.5  $\text{cm}^{-1}$ .

Диэлектрические свойства изучали на пленках толщиной 100 мкм, изготовленных из растворов сополимеров в ДМФА методом полива на тефлоновые чаши. Пленки оставляли до полного высыхания при температуре 70–80°C. Диэлектрическую проницаемость, диэлектрические потери и проводимость измеряли при комнатной температуре на анализаторе импеданса "Novocontrol Alpha-A" с активной ячейкой для образцов ZGS Alpha и позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 мм. Частота измерений изменялась в диапазоне 0.1–10<sup>6</sup> Гц, напряжение, подаваемое на электроды, составляло 1 В.

### *Материалы*

Для синтеза привитых сополимеров использовали коммерчески доступные исходные реагенты П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) (9 мол. % хлортрифторэтилена-ХТФЭ) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) (7 мол. % ХТФЭ) ("PolyK Technologies, State College", USA), хлорид меди (II) ( $\text{CuCl}_2$ , 99%) и 2,2'-бипиридин (Вру, 99%) ("Acros Organics B.V.B.A."), *трис*-(2-диметиламиноэтил)амин ( $\text{Me}_6\text{-TREN}$ , 99%) ("Abcr GmbH"), этилметакрилат (ЭМА, 99%) ("Acros Organics B.V.B.A."). В качестве растворителя для проведения реакции применяли N-ме-

тилпирролидон (МП). Все реакции проводили в атмосфере аргона.

#### Синтез П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА

В трехгорлую колбу на 100 мл в атмосфере аргона помещали 2.5 г П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (3.2 ммоль) и 0.017 г  $\text{CuCl}_2$  (0.1 ммоль). К смеси добавили 50 мл МП и нагревали до полного растворения полимера. Затем в колбу загружали 0.118 мл  $\text{Me}_6\text{-TREN}$  (0.4 ммоль), и добавляли 8.9 мл ЭМА (70.8 ммоль). Реакционную массу перемешивали при облучении УФ-светом ( $\lambda = 365$  нм, мощность лампы 26 Вт), поддерживая температурный режим в диапазоне 18–25°C. Пробы объемом 10 мл отбирали в определенное время (табл. 1), осаждали в смеси  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  (1 : 1 об. %). Образец каждой фракции в виде волокон кремового цвета перемешивали 15 мин при интенсивном кипении в 50 мл хлороформа, отфильтровывали и сушили в вакуумном шкафу при температуре 60°C в течение 8 ч. Высушенные образцы составляли от 360 до 720 мг в зависимости от продолжительности полимеризации и содержания ПЭМА.

#### Синтез П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА

Аналогичным способом, используя 2.5 г П(ВДФ-ТФЭ-ХТФЭ) (2.4 ммоль), 0.013 г  $\text{CuCl}_2$  (0.1 ммоль), 0.118 мл  $\text{Me}_6\text{-TREN}$  (0.4 ммоль), 8.9 мл этилметакрилата (70.8 ммоль) получали привитые сополимеры П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА. Высушенные образцы составляли от 430 до 670 мг в зависимости от продолжительности полимеризации и содержания ПЭМА.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

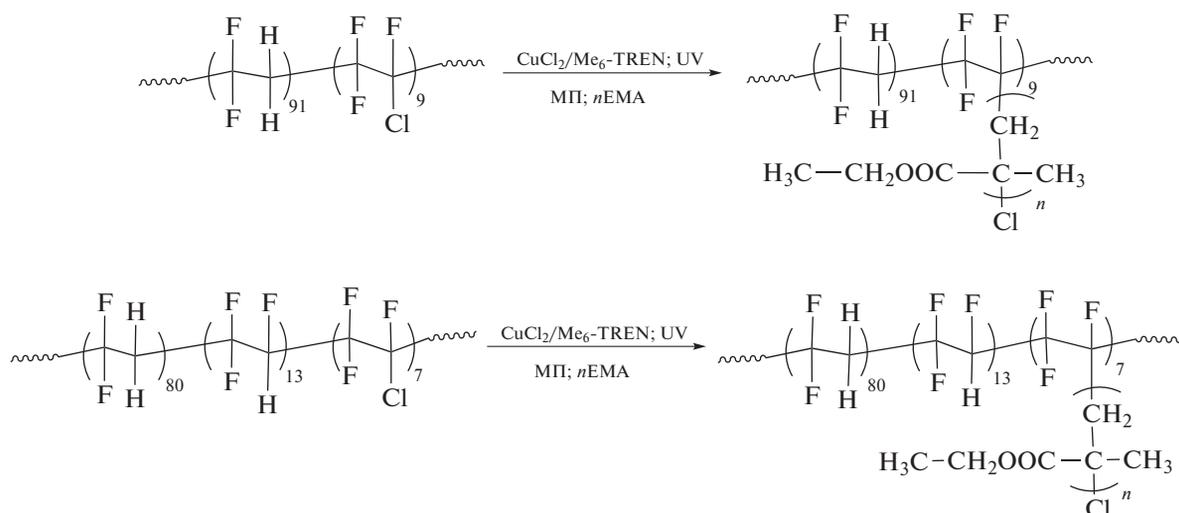
#### Синтез и определение содержания ПЭМА в полученных образцах

Для синтеза новых привитых сополимеров на основе ПВДФ в качестве исходных были выбраны двойной и тройной сополимеры винидиленфторида – П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) соответственно, а в качестве прививки – ПЭМА. Наличие атома хлора у исходных сополимеров позволяет провести по этому фрагменту функционализацию методом радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) [23]. Существует множество различных вариантов проведения ATRP. Один из наиболее перспективных – фотоиндуцированная обратимо-дезактивационная радикальная полимеризация (RDRP) [24, 25], механизм которой детально изучен и описан в работах [26–29]. Этот метод зарекомендовал себя, как эффективный для получения сополимеров П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) с привитыми це-

**Таблица 1.** Мольное содержание ПЭМА в полученных привитых сополимерах П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА

Фракция, №	Время реакции, мин	ПЭМА, мол. %
П(ВДФ- <i>co</i> -ХТФЭ)- <i>прив</i> -ПЭМА		
1	30	1.3
2	60	2.1
3	360	4.7
4	540	6.0
П(ВДФ- <i>co</i> -ТФЭ- <i>co</i> -ХТФЭ)- <i>прив</i> -ПЭМА		
1	30	4.1
2	60	10.8
3	180	27.3
4	360	50.5
5	540	65.4

пями ПАН, а также ММА [30, 31]. Преимуществами RDRP являются возможность регулировать молекулярно-массовые характеристики привитых сополимеров путем изменения количества лиганда и времени реакции, а также возможность проведения синтеза при комнатной температуре. Низкое мольное содержание каталитической системы (0.02 ммоль  $\text{Cu(II)}$  и 0.12 ммоль  $\text{Me}_6\text{-TREN}$  для П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА, а также 0.02 ммоль  $\text{Cu(II)}$  и 0.12 ммоль  $\text{Me}_6\text{-TREN}$  в случае П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА дает возможность уменьшить загрязнение полимера остаточными ионами металла, наличие которых может отрицательно сказываться на диэлектрических и сегнетоэлектрических свойствах материала [31]. Ранее сообщалось, что сополимер П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА [18] был синтезирован методом ATRP с переносом электрона (ARGET-ATRP), используя медь в качестве восстановителя [32]. Однако метод RDRP для получения привитых полимеров с ПЭМА не описан. В данной работе впервые с использованием  $\text{Cu(II)}$ -катализируемой фотоиндуцируемой RDRP были получены сополимеры П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА



В результате проведенных исследований было найдено, что содержание ПЭМА в полимере возрастает с увеличением продолжительности реакции (рис. 1), что позволяет в определенной степени контролировать процесс. Следует отметить, что осуществлять контроль за ходом полимеризации методом ГПХ оказалось невозможным ввиду известной проблемы детектирования фторированных полимеров – небольшой разницы между показателем преломления полимера и элюента. В связи с этим контроль мольного содержания ПЭМА в образцах проводили методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ .

Рассмотрим спектры ЯМР  $^1\text{H}$  исходного сополимера П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) и привитого П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (рис. 2) и рассчитаем содержание ПЭМА в полученных образцах, основываясь на расчетах близких аналогов [24, 31, 33–35].

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  исходного двойного сополимера П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) (рис. 2а), можно выделить три группы пиков: в области 2.2–2.4 м.д. ( $I_1$ ), 2.65–3.0 м.д. ( $I_2$ ) и 3.0–3.25 м.д. ( $I_3$ ). Согласно литературным источникам [34], пик, соответствующий области 3.0–3.25 м.д. ( $I_3$ ) относится к соединению звеньев ВДФ и ХТФЭ по типу “хвост к хвосту”. Две группы множественных пиков в области 2.65–3.0 м.д. ( $I_2$ ) и 2.2–2.4 м.д. ( $I_1$ ) соответствуют соединениям “голова к хвосту” в случае  $I_2$  и “хвост к хвосту” для  $I_1$  нескольких единиц ВДФ.

На спектре привитого П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА по сравнению с исходным П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) наблюдается новый пик в области 3.8–4.2 м.д. (м, 2H, –O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>) (рис. 2б, сигнал 1), который можно использовать для расчета мольного содержания привитого ПЭМА. Также на спектре появляются сопутствующие пики в области 1.5–2.0 (м, 2H, –CH<sub>2</sub>–C(CH<sub>3</sub>)–) (рис. 2б,

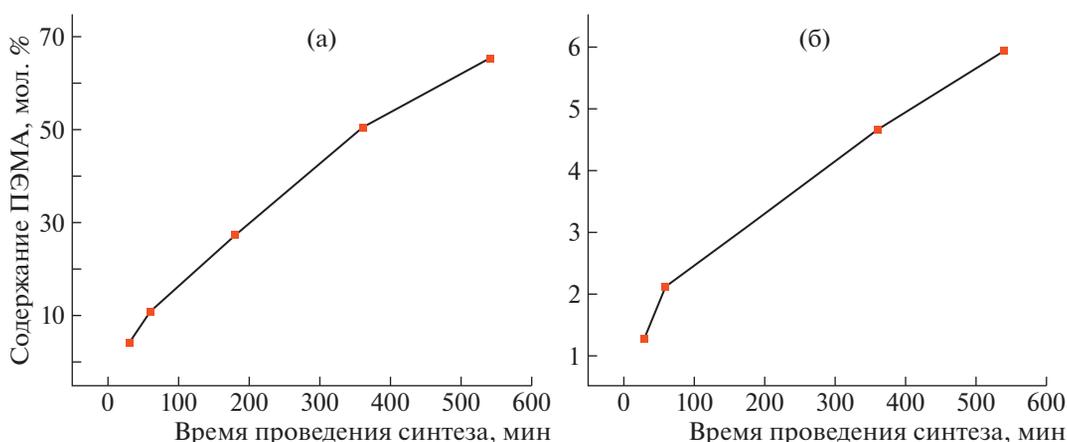


Рис. 1. Зависимость содержания ПЭМА, привитого на боковые цепи П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) (а) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) (б) от времени реакции. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

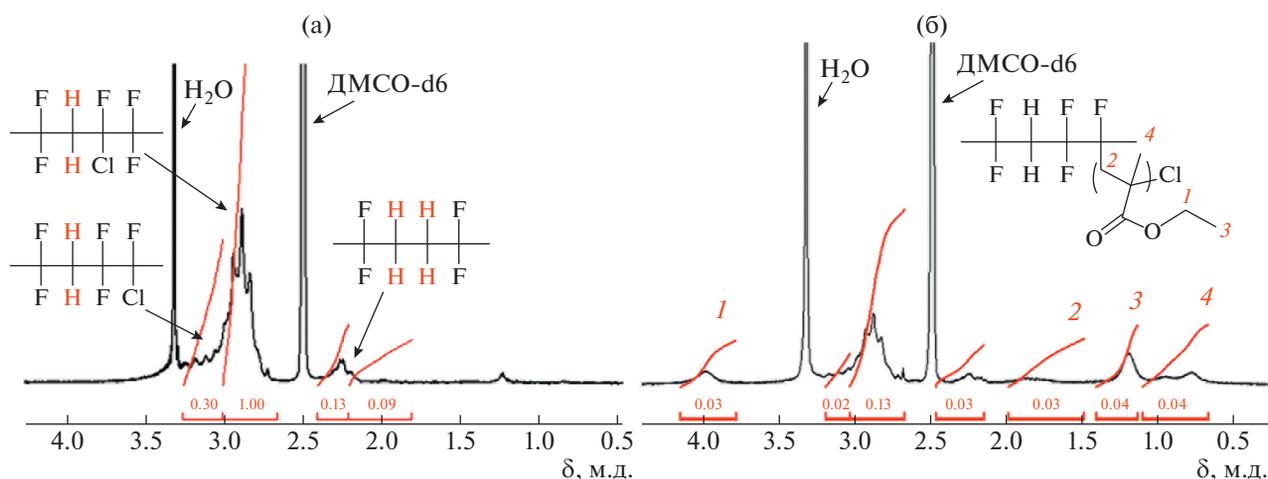


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  исходного П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) (а) в сравнении с привитым П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (б).

сигнал 2), 0.6–1.1 (м, 3Н,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ ) (рис. 2б, сигнал 4), 1.1–1.4 (м, 3Н,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) (рис. 2б, сигнал 3), интегральная интенсивность которых возрастает с увеличением доли ПЭМА в образце. Согласно литературным данным [18, 34], новый широкий пик, появляющийся в спектре в области 3.8–4.2 м.д. привитого П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА, идентифицируется как протон этильной группы цепи ПЭМА ( $I_4$ ).

Таким образом, соотнесение литературных данных и результатов анализа ЯМР  $^1\text{H}$  позволяет применить формулу для расчета мольного содержания привитого ПЭМА [18, 34, 37, 36]:

$$\text{ПЭМА} = \frac{2}{3} \cdot \frac{I_4 \cdot 91}{I_1 + I_2 + I_3}, \quad (1)$$

где  $I_1$  – интегральная интенсивность сигналов в области 2.2–2.4 м.д.,  $I_2$  – в области 2.65–3.0 м.д.,  $I_3$  – в области 3.0–3.25 м.д.,  $I_4$  – в области 3.8–4.2 м.д., как описано выше.

На рис. 3 показаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  исходного тройного сополимера П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) и привитого сополимера на его основе П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА. В спектре привитого сополимера наблюдается новый пик в области 4.0–4.2 м.д. (м, 2Н,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) (рис. 3б, сигнал 5), который можно использовать для расчета мольного содержания привитого ПЭМА [18, 34, 36, 37], а также наличие сопутствующих пиков ПЭМА в областях 0.6–1.1 м.д. (м, 3Н,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ ), 1.1–1.4 м.д. (м, 3Н,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) и 1.5–2.0 м.д. (м, 2Н,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ ), интегральная интенсивность которых возрастает с увеличением доли ПЭМА.

Литературные данные подтверждают, что пик при 3.3–3.4 м.д. ( $I_4$ ) (рис. 3, сигнал 2) соответствует соединению “хвост к хвосту” звеньев ВДФ и

ХТФЭ. Группы множественных пиков при 3.3–2.9 м.д. ( $I_2$ ) (рис. 3, сигнал 3) относится к соединению типа “голова к хвосту” и 2.5–2.3 м.д. ( $I_1$ ) (рис. 3, сигнал 4) отвечают соединениям прямой последовательности ВДФ и нескольких единиц ВДФ “хвост к хвосту”. Протон ТФЭ (м, 1Н,  $-\text{CF}_2-\text{CFH}-$ ) соответствует сигналу при 5.9–5.1 м.д. ( $I_3$ ) (рис. 3, сигнал 1).

Таким образом, при помощи анализа спектров ЯМР было определено мольное содержание привитого ПЭМА в полученных полимерах П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (табл. 1). Существенно меньшее содержание ПЭМА в случае П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА по сравнению с П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА предположительно можно объяснить влиянием стереических факторов на каталитический процесс.

Структура полученных привитых полимеров дополнительно была подтверждена ИК-спектроскопией. Было найдено, что в ИК-спектрах сополимеров П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА присутствует интенсивная полоса поглощения при  $1720 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы этилметакрилатного фрагмента (рис. 4).

#### Термические свойства

Термическую и термоокислительную стабильность полученных сополимеров изучали методом термogravиметрического анализа (рис. 5). Температуры деструкции  $T_d$ , соответствующие 5%-ной потере массы образцов, суммированы в табл. 2. Соплимеры П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) демонстрируют высокую термостабильность как в инертной атмосфере, так и

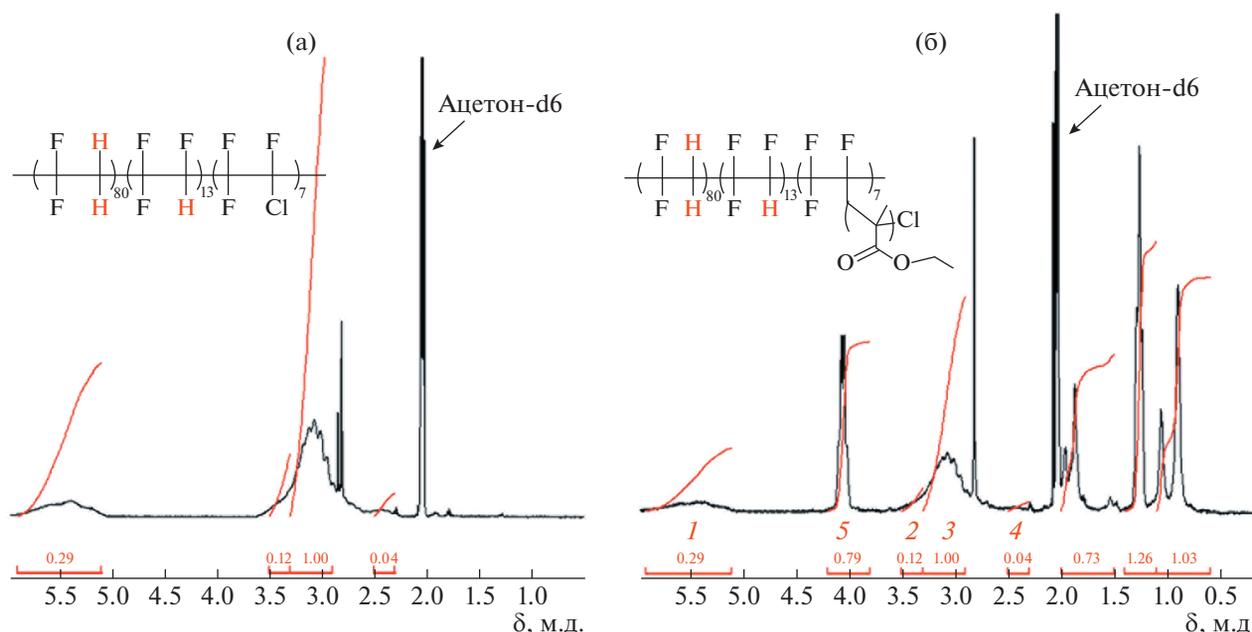


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  исходного П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) (а) в сравнении с привитым П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (б).

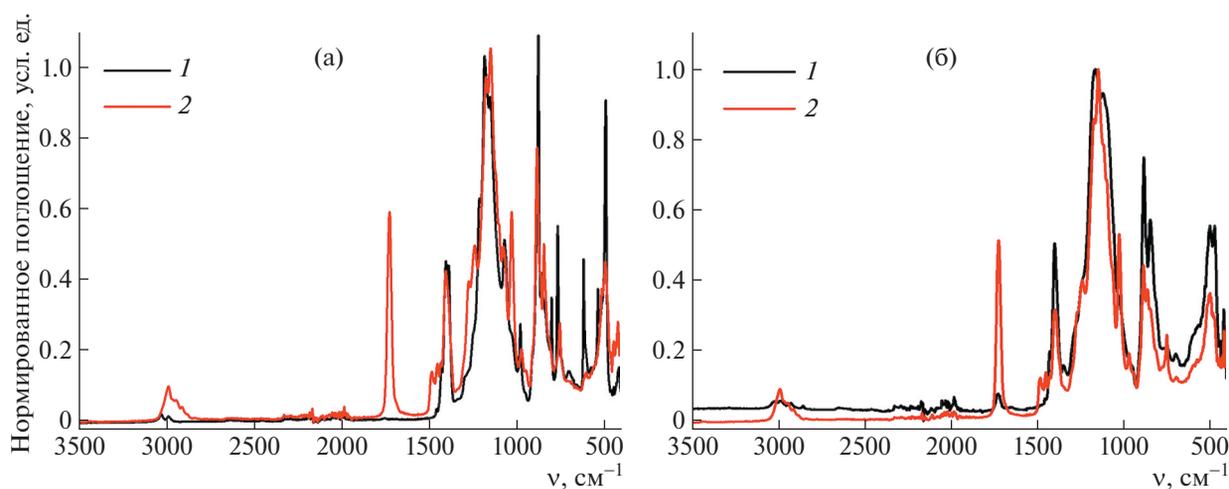


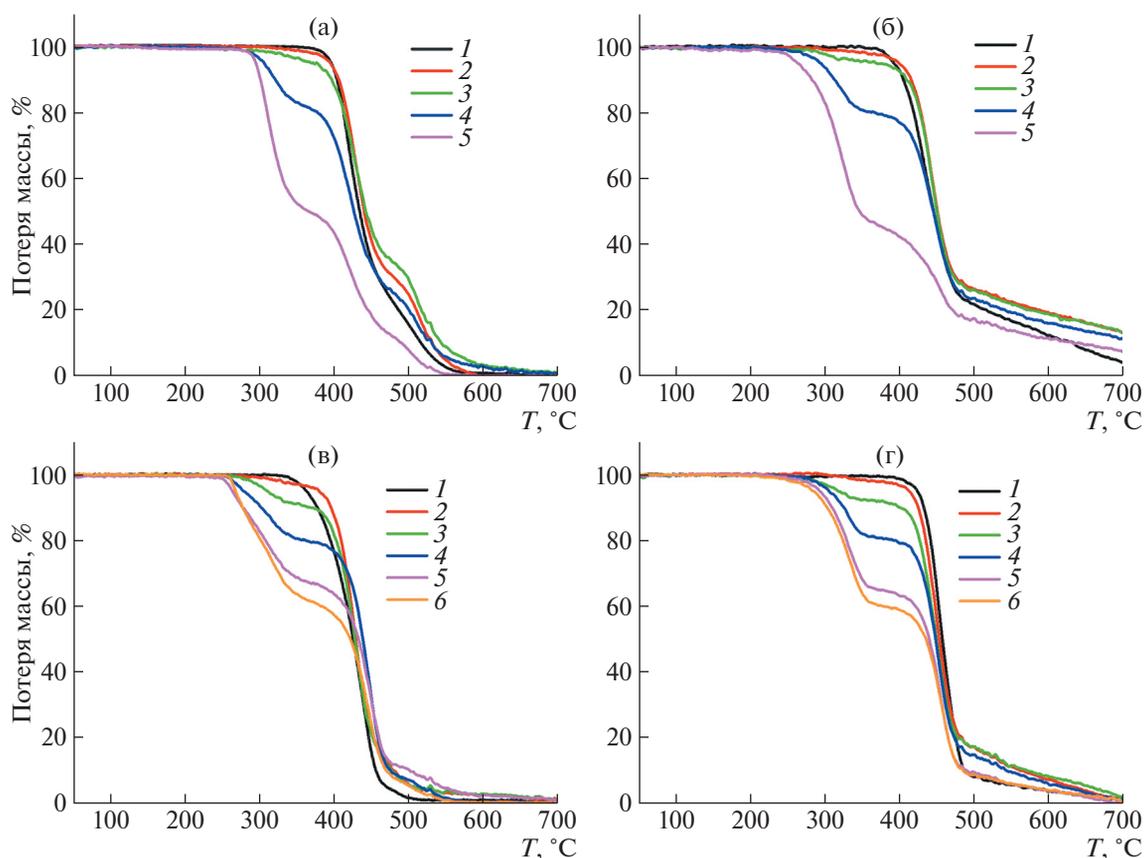
Рис. 4. ИК-спектры исходных сополимеров и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ) (1) и П(ВДФ-*co*-ХТФЭ) (1) в сравнении с привитыми П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (2) и П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (2).

на воздухе. Прививка ПЭМА приводит к понижению термостабильности. При высоких содержаниях ПЭМА резко уменьшается  $T_d$ , причем деградация становится двухступенчатым процессом.

Обращает на себя внимание тот факт, что в случае П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА потеря массы на первой стадии деградации (рис. 5а, 5б) существенно превышает содержание ПЭМА в сополимере, т.е. присутствие ПЭМА облегчает частичную деградацию основной цепи сополимера. В случае П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-

ПЭМА, потеря массы на первой стадии близка к содержанию ПЭМА в сополимере.

На рис. 6 приведены сканы ДСК второго нагревания привитых сополимеров П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА. Температура плавления  $T_{пл}$ , энтальпия плавления  $\Delta H_{пл}$ , степень кристалличности фазы ВДФ  $\chi$ , а также температура стеклования  $T_g$ , скачок теплоемкости  $\Delta C_p$  и содержание фазы ПЭМА по данным ДСК ( $\omega_{ПЭМА}^{ДСК}$ ) сопо-



**Рис. 5.** Термическая и термоокислительная стабильность привитых сополимеров на воздухе (а, в) и в инертной атмосфере (б, г), полученные методом ТГА для образцов П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (а, б) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (в, г). Содержание ПЭМА 0 (1), 1.3 (2), 2.1 (3), 4.7 (4) и 6.0 мол. % (5) (а, б); 0 (1), 4.1 (2), 10.8 (3), 27.3 (4), 50.5 (5) и 65.4 мол. % (6) (в, г).

лимеров суммированы в табл. 2. Степень кристалличности фазы ПВДФ в привитых сополимерах была рассчитана следующим образом:

$$\chi = \Delta H_{\text{пл}} \omega_{\text{ВДФ}}^{-1} \Delta H_{\text{пл}}^{*-1}, \quad (2)$$

где  $\omega_{\text{ВДФ}}$  – массовая доля ВДФ в сополимере,  $\Delta H_{\text{пл}}^*$  – энтальпия плавления 100% кристаллического ПВДФ ( $\Delta H_{\text{пл}}^* = 104.7$  Дж/г [38]).

Содержание фазы ПЭМА найдено по формуле

$$\omega_{\text{ПЭМА}}^{\text{ДСК}} = \Delta C_p \Delta C_p^{*-1} \times 100\% \quad (3)$$

Здесь  $\Delta C_p^*$  – скачок теплоемкости при расстекловывании 100% аморфного ПЭМА ( $\Delta C_p^* = 0.28$  Дж/г К [39]).

На сканах ДСК образцов П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА наблюдается эндотермический пик в области 150–170°C, соответствующий плавлению фазы ПВДФ. Пик плавления исходного образца П(ВДФ-*co*-ХТФЭ), проявляющийся при 167°C, имеет небольшое низкотемпературное плечо. Прививка ПЭМА приводит к

возникновению ярко выраженной бимодальности пика плавления с максимумами при 160 и 167°C, связанной с переходом из одной кристаллической модификации в другую. Плавление при 167°C характерно как для  $\alpha$ , так и для  $\beta$  кристаллических фаз чистого ПВДФ [40]. С повышением содержания ПЭМА степень кристалличности, рассчитанная по формуле (2), уменьшается и при содержании 6.0 мол. % бимодальность исчезает, а температура плавления фазы ВДФ понижается до 158°C.

На сканах ДСК образцов П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА присутствует эндотермический пик в области 110–130°C, соответствующий плавлению фазы ВДФ. С ростом содержания ПЭМА энтальпия плавления, а следовательно, и степень кристалличности фазы ВДФ падает. Кроме того, на сканах ДСК образцов с небольшим содержанием ПЭМА виден низкотемпературный эндотермический пик при 26 (2.1 Дж/г), 28 (2.4 Дж/г) и 33°C (2.8 Дж/г) для образцов с содержанием 4.1, 10.8 и 27.3 мол. % соответственно. В работе [41] у сополимеров П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА с мольным соотноше-

**Таблица 2.** Теплофизические характеристики привитых сополимеров П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА

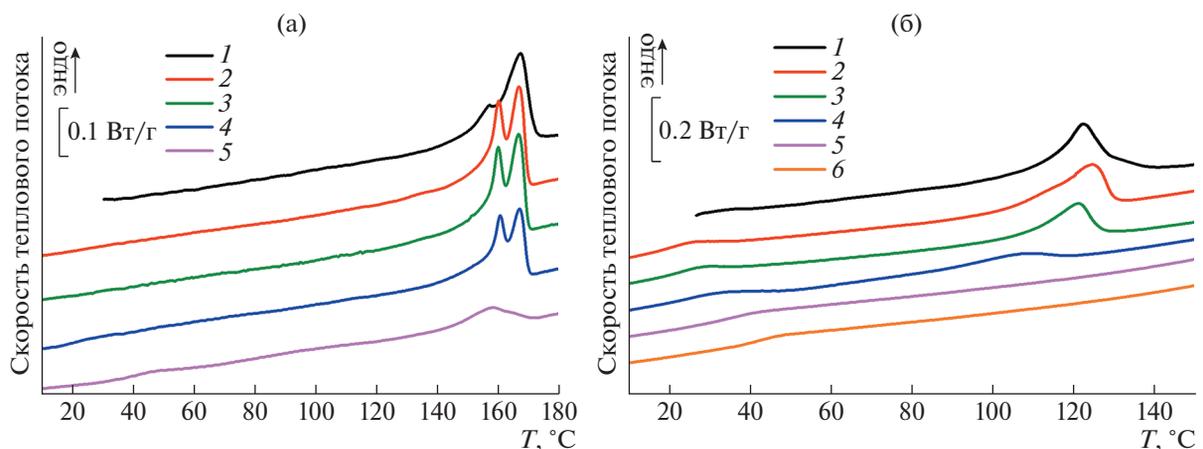
Мольное соотношение*	$T_d^*$ O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$\omega_{ВДФ}^*$ , %	$\omega_{ПЭМА}^*$ , %	$T_{пл}$ , °С	$T_c$ , °С	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$\Delta C_p$ , Дж/г К	$\chi$ , %	$\omega_{ПЭМА}^{ДСК}$ , %
П(ВДФ- <i>co</i> -ХТФЭ)- <i>прив</i> -ПЭМА									
91 : 9 : 0	395/392	84.7	—	167	—	16.3	—	18.4	—
91 : 9 : 1.3	394/398	82.9	—	160,167	—	16.9	—	19.4	—
91 : 9 : 2.1	375/379	81.7	—	160,167	—	16.2	—	18.9	—
91 : 9 : 4.7	296/268	79.2	—	160,167	—	11.1	—	13.4	—
91 : 9 : 6.0	294/265	77.1	—	158	—	3.4	—	4.2	—
П(ВДФ- <i>co</i> -ТФЭ- <i>co</i> -ХТФЭ)- <i>прив</i> -ПЭМА									
80 : 13 : 7 : 0	378/425	73.1	—	122	—	16.2	—	21.1	—
80 : 13 : 7 : 4.1	379/415	68.5	—	124	—	14.0	—	19.5	—
80 : 13 : 7 : 10.8	310/318	62.2	—	121	—	9.4	—	14.4	—
80 : 13 : 7 : 27.3	278/305	50.6	—	107	—	3.2	—	6.0	—
80 : 13 : 7 : 50.5	263/294	—	45.1	—	38	—	0.12	—	43
80 : 13 : 7 : 65.4	267/285	—	51.6	—	44	—	0.14	—	50

Примечание.  $T_d$  – температура 5%-ной потери массы в атмосфере воздуха и азота – по данным ТГА;  $T_{пл}$ , энтальпия плавления  $\Delta H_{пл}$ , степень кристалличности  $\chi$  фазы ВДФ – по данным ДСК; температура стеклования  $T_c$ , скачок теплоемкости  $\Delta C_p$  и содержание фазы ПЭМА  $\omega_{ПЭМА}^{ДСК}$  – по данным ДСК.

\*Определено методом ЯМР <sup>1</sup>H.

нием компонентов основной цепи 80 : 18 : 2 наблюдался похожий низкотемпературный эндотермический пик, хотя и при более высокой тем-

пературе (около 90°С), который соответствовал температуре Кюри. При более высоком содержании ПЭМА исчезают как низкотемпературный



**Рис. 6.** Сканы ДСК второго нагревания изученных привитых сополимеров П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (а) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (б). Содержание ПЭМА 0 (1), 1.3 (2), 2.1 (3), 4.7 (4) и 6.0 мол. % (5) (а); 0 (1), 4.1 (2), 10.8 (3), 27.3 (4), 50.5 (5) и 65.4 мол. % (6).

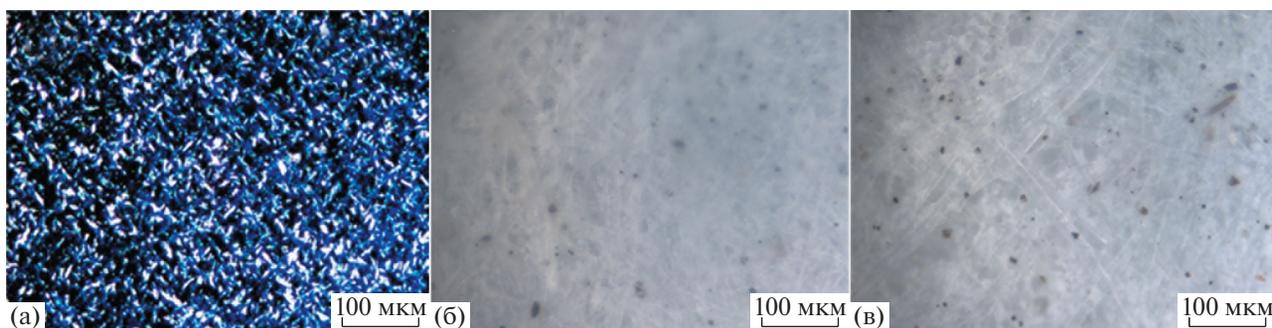


Рис. 7. Оптические микрофотографии поверхности полученных пленок исходного П(ВДФ–со–ХТФЭ) (а), П(ВДФ–со–ХТФЭ)–прив–ПЭМА (1.3%) (б) и П(ВДФ–со–ХТФЭ)–прив–ПЭМА (6.0%) (в).

пик, так и пик плавления кристаллической фазы ВДФ. Вместо этого на сканах ДСК образцов с содержанием 50.5 и 65.4 мол. % возникает скачок теплоемкости, характерный для области стеклования полимеров. Содержание ПЭМА  $\omega_{\text{ПЭМА}}^{\text{ДСК}}$ , рассчитанное из соотношения скачка теплоемкости при расстекловывании этих образцов к табличному значению для чистого ПЭМА по формуле (3) [39], хорошо коррелирует с массовой долей ПЭМА в сополимерах по данным ЯМР  $^1\text{H}$  (табл. 1). Полученные результаты подтверждают, что такой скачок теплоемкости относится к расстекловыванию фазы ПЭМА. Для чистого ПЭМА характерно стеклование при  $65^\circ\text{C}$  [39], для ПВДФ – при  $-61^\circ\text{C}$  [38]. Температуры стеклования привитых сополимеров лежат между этими значениями. Подобное смещение температуры стеклования указывает на то, что привитые цепи ПЭМА связаны с основной цепью сополимеров ковалентной связью.

Приведенные данные ДСК подтверждаются снимками поверхности пленок, полученными с помощью оптического микроскопа (рис. 7). Даже малое количество аморфного ПЭМА (1.3%) в сополимере влияет на его кристаллическую структуру и свойства, благодаря чему привитой полимер имеет хорошую пленкообразующую способность в отличие от исходного сополимера П(ВДФ–со–ХТФЭ), который проявляет кристаллические свойства.

#### Диэлектрические свойства

Диэлектрические свойства исходных двойного и тройного сополимера, а также синтезированных привитых сополимеров изучали в частотном диапазоне  $0.1-10^6$  Гц при комнатной температуре. Тонкие пленки 100 мкм были изготовлены методом полива раствора полимера в ДМФА на тefлоновые чаши.

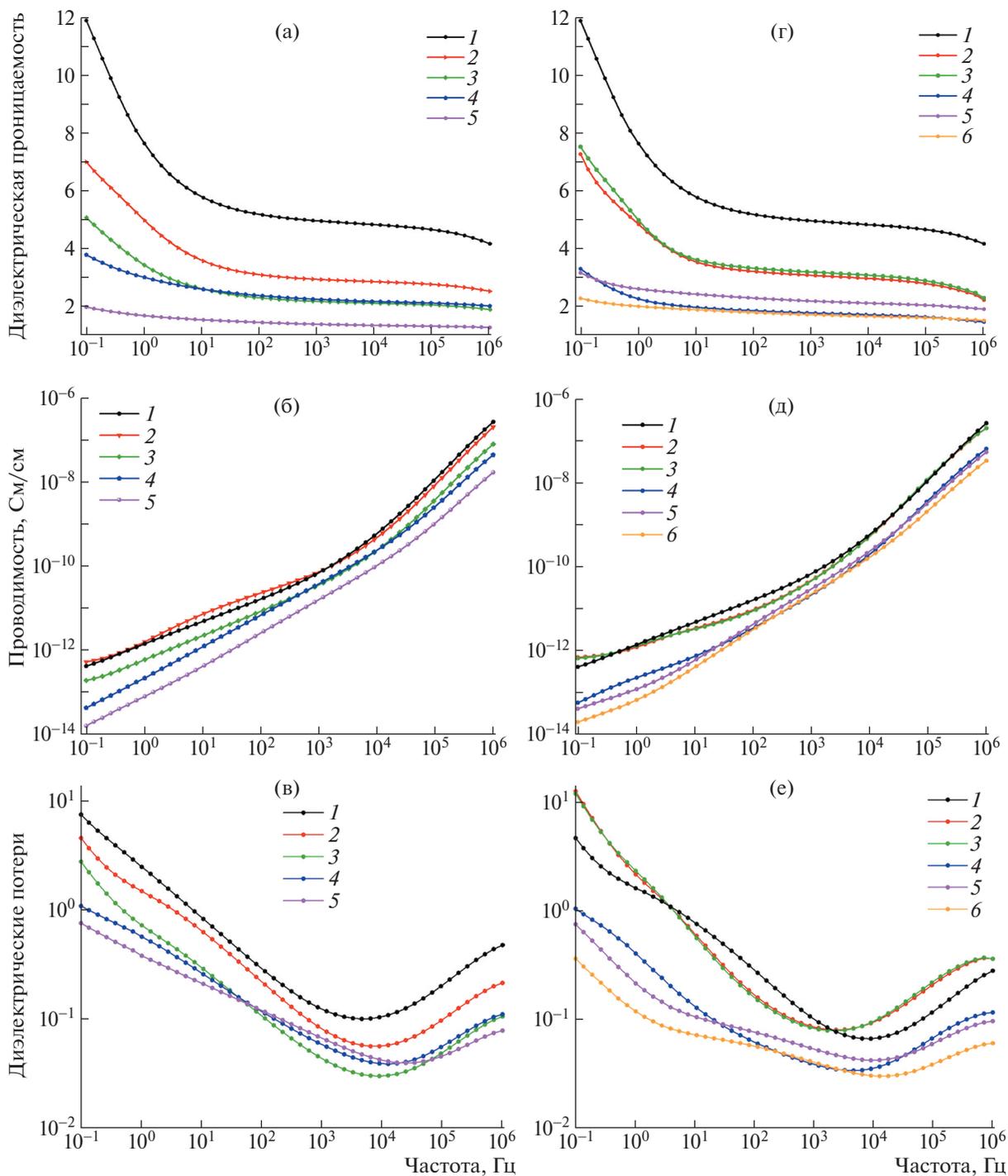
Для привитых полимеров на основе П(ВДФ–со–ХТФЭ) диэлектрическая проницаемость сни-

жается практически в два раза во всем исследованном частотном диапазоне при мольном содержании ПЭМА 1.3% (рис. 8а). С дальнейшим увеличением содержания ПЭМА в сополимерах значения диэлектрической постоянной продолжают уменьшаться, что вызвано, по-видимому, ограничением дипольно-сегментальной подвижности из-за роста массы полимерной цепи. Величина проводимости уменьшается с падением диэлектрической проницаемости при повышении содержания ПЭМА в образцах (рис. 8б).

Диэлектрическая проницаемость привитых полимеров на основе П(ВДФ–со–ТФЭ–со–ХТФЭ) практически не меняется вплоть до мольного содержания ПЭМА 10.8%, а затем резко уменьшается (рис. 8в), по той же причине, что и полимеров на основе П(ВДФ–со–ХТФЭ) – снижение дипольно-сегментальной подвижности из-за роста массы полимерной цепи с увеличением содержания ПЭМА. В пользу этого свидетельствует также поведение диэлектрических потерь, которые не меняются до мольного содержания ПЭМА 10.8%, а затем резко уменьшаются (рис. 8д). В области  $10^6$  Гц наблюдается начало релаксационного процесса, максимум которого лежит на более высоких частотах. При частотах ниже  $10^2$  Гц диэлектрическая проницаемость и потери (рис. 8а, 8в, 8д, 8е) возрастают с уменьшением частоты, что связано с электродной поляризацией из-за наличия примесной проводимости.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование метода RDRP позволяет получать сополимеры на основе П(ВДФ–со–ХТФЭ) и П(ВДФ–со–ТФЭ–со–ХТФЭ) с привитыми цепями ПЭМА. Преимуществами использованного метода является малое количество катализатора, а также проведение реакции при комнатной температуре. Термическая и термоокислительная стабильность полимеров уменьшается с увеличением содержания ПЭМА. Повышение мольного содержания ПЭМА приводит к понижению тем-



**Рис. 8.** Диэлектрическая проницаемость (а, г), проводимость (б, д) и диэлектрические потери (в, е) для серии привитых сополимеров П(ВДФ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (а, б, в) и П(ВДФ-*co*-ТФЭ-*co*-ХТФЭ)-*прив*-ПЭМА (г, д, е). Содержание ПЭМА 0 (1), 1.3 (2), 2.1 (3), 4.7 (4) и 6.0 мол. % (5) (а-в); 4.1 (1), 10.8 (2), 27.3 (3), 50.5 (4), 65.4 (5) и 0 мол. % (6).

пературы и теплоты плавления, что косвенно указывает на уменьшение кристалличности обоих серий полимеров. Исследование диэлектрических свойств показало, что возрастание содержания ПЭМА в сополимерах способствует сниже-

нию значения диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь, что может быть вызвано снижением дипольно-сегментальной подвижности ввиду увеличения массы полимерной цепи с повышением содержания ПЭМА.

Исследования методом ЯМР  $^1\text{H}$  проводились в Центре коллективного пользования “Центр исследования полимеров” в рамках госзадания от Министерства науки и высшего образования России (тема FFSM-2021-0005).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-30028).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li Q., Wang Q.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2016. V. 217. P. 1228.
2. *Chen X., Han X., Shen Q.-D.* // *Adv. Electron. Mater.* 2017. V. 1600460. P. 1.
3. *Fan R.F., Tang W., Wang Z.L.* // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 4283.
4. *Prateek, Thakur V.K., Gupta R.K.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 4260.
5. *Liu Z., Zhang S., Jin Y.M., Ouyang H., Zou Y., Wang X.X., Xie L.X., Li Z.* // *Sci. Technol.* 2017. V. 32. P. 064004.
6. *Wang X.* // *Nano Energy.* 2012. V. 1. P. 13.
7. *Pi Z., Zhang J., Wen Ch., Zhang Z., Wu D.* // *Nano Energy.* 2014. V. 7. P. 33.
8. *Han X., Chen X., Tang X., Chen Y.L., Liu J.H., Shen Q.D.* // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. P. 3640.
9. *Wan Ch., Bowen Ch.R.* // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 3091.
10. *Liu Y., Wang Q.* // *Adv. Sci.* 2020. V. 7. № 1902468.
11. *Correia H.M.G., Ramos M.M.D.* // *Comput. Mater. Sci.* 2005. V. 33. № 1. P. 224.
12. *Li M., Wondergem H.J., Spijkman M.J., Asadi K., Katsouras I., Blom P.W.M., Leeuw D.M.* // *Nature Mater.* 2013. V. 12. № 5. P. 433.
13. *Wang Sh., Li Q.* // *IET Nanodielectr.* 2018. V. 1. № 2. P. 80.
14. *Tan S., Xiong J., Zhao Y., Liu J., Zhang Z.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. № 15. P. 4131.
15. *Hu X., Cui G., Zhu N., Zhai J., Guo K.* // *Polym. Chem.* 2018. V. 10. № 68. P. 10.
16. *Guan F.J., Wang Yang L., Tseng J.K., Han K., Wang Q., Zhu L.* // *Macromolecules.* 2011. V. 44. № 7. P. 2190.
17. *Gong H., Miao B., Zhang X., Lu Zh.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 2. P. 1589.
18. *Li J., Tan S., Ding S., Li H., Yang L.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 44. P. 23468.
19. *Hu P., Gao S., Zhang Y., Zhang L., Wang C.* // *Compos. Sci. Technol.* 2018. V. 156. P. 109.
20. *Wanga J., Xiea Y., Liua J., Zhanga Z., Zhang Y.* // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 469. P. 437.
21. *Valiyaneerilakkal U., Singh A., Subash C.K., Singh K., Abbas S.M., Varghese S.* // *Polym. Compos.* 2015. V. 38. P. 1.
22. *Li J., Gong H., Yang Q., Xie Y., Yang L., Zhang Z.* // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 263901.
23. *Matyjaszewski K., Tsarevsky N.V.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 18. P. 6513.
24. *Hu X., Cui G., Zhu N., Zhai J., Guo K.* // *Polymers.* 2018. V. 10. № 1. P. 68.
25. *Hu X., Li J., Li H., Zhang Z.* // *J. Polym. Sci. A.* 2012. V. 50. P. 3126.
26. *Pan X., Tasdelen M.A., Laun J., Junkers T., Yagci Y., Matyjaszewski K.* // *Progr. Polym. Sci.* 2016. V. 62. P. 73.
27. *Matyjaszewski K., Tsarevsky N.V.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6513.
28. *Frick E., Anastasaki A., Haddleton D.M., Barner-Kowollik C.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 137. № 21. P. 6889.
29. *Anastasaki A., Nikolaou V., Zhang Q., Burns J., Samanta S.R., Waldron C., Haddleton A.J., McHale R., Fox D., Percec V., Wilson P., Haddleton D.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 1141.
30. *Hu X., Li J., Li H., Zhang Z.* // *J. Polym. Sci. A.* 2013. V. 51. P. 4378.
31. *Khudyshkina A.D., Luponosov Yu.N., Shevchenko V.G., Ponomarenko S.A.* // *EXPRESS Polym. Lett.* 2021. V. 15. № 10. P. 957.
32. *Zhang M.F., Russell T.P.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 3531.
33. *Hu X., Li J., Li H., Zhang Z.* // *J. Polym. Sci. A.* 2012. V. 50. P. 3126.
34. *Gong H., Li J., Di D., Lib N., Zhang Zh.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 19117.
35. *Tan S., Xiong J., Zhao Y., Liu J., Zhang Z.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. № 15. P. 1.
36. *Zhu N., Hu X., Zhang Y., Zhang K., Li Z., Guo K.* // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 474.
37. *Tan S., Xiong J., Zhao Y., Liu J., Zhang Z.* // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 6. № 15. P. 1.
38. *Gaur U., Wunderlich B.B., Wunderlich B.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1983. V. 12. P. 29.
39. *Gaur U., Lau S.-F., Wunderlich B.B., Wunderlich B.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1982. V. 11. P. 1065.
40. *Gregorio R.Jr.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 100. № 4. P. 3272.
41. *Li J., Tan S., Ding S., Li H., Yang L., Zhang Z.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 23468.