

ГЕРАСИМОВ
Дмитрий Игоревич

**ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОРИСТЫХ
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Нальчик

2025

**Работа выполнена в Филиале федерального государственного учреждения
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» –
Институт высокомолекулярных соединений**

Научный руководитель: **Бронников Сергей Васильевич,**
доктор физико-математических наук,
профессор.

Официальные оппоненты: **Пахомов Павел Михайлович,**
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физической химии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Тверской государственный
университет».

Мясникова Любовь Петровна,
кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Физико-технического института им. А.Ф.
Иоффе Российской академии наук.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный
исследовательский университет ИТМО».

Защита состоится «24» декабря 2025 г. в 13 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.308.03, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», по адресу: 360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Главный корпус, Центр общественных инициатив КБГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Кабардино–Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (<http://diser.kbsu.ru>).

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, КБГУ, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.308.03 (e-mail: a.zhansitov@kbsu.ru).

Автореферат разослан « » _____ 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Жанситов Азамат Асланович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований. В настоящее время проводятся активные исследования, связанные с получением материалов для устройств по преобразованию энергии и ее накоплению. В частности, синтезируются и исследуются полимерные материалы, которые могут быть использованы в качестве электромеханических преобразователей энергии и различных сенсоров. Среди таких материалов особый интерес вызывает поливинилиденфторид (ПВДФ) и сополимеры на его основе. ПВДФ относится к классу кристаллизующихся гибкоцепных полимеров. Его структура представлена несколькими кристаллическими модификациями. Самыми распространёнными из них являются неполярная α -фаза и полярная β -фаза. Известно, что пьезосвойства ПВДФ в основном зависят от полиморфного состава кристаллической фазы. Наличие полярных кристаллов β -фазы является необходимым условием для проявления выраженных сегнетоэлектрических свойств, пиро- и пьезоотклика. Такие свойства полярной кристаллической модификации обусловлены взаимным расположением атомов с высокой разностью в электроотрицательности фтора, углерода и водорода. Для практического применения наиболее удобны пленочные полимерные материалы. Высокотехнологичным методом изготовления пленок является экструзия расплава полимера. Этот метод может быть отнесен к так называемым «зеленым технологиям», поскольку в процессе получения не используются токсичные вещества и опасные добавки. Известно, что при экструзии расплава ПВДФ в процессе кристаллизации формируется только неполярная α -фаза, а полиморфный $\alpha \rightarrow \beta$ переход может быть инициирован одноосным растяжением. В процессе одноосного растяжения при определенных условиях возможно формирование пористой структуры в образцах. В случае, когда поры занимают большой объем, они начинают сливаться между собой, образуя развитую сеть сквозных каналов, и пленка становится проницаемой для жидкости. Это позволяет за одну стадию технологического процесса (растяжение) получать пьезоактивные пористые материалы для различных областей применения.

Таким образом, получение ориентированных пористых пленок ПВДФ, основанное на экструзии расплава полимера с их последующей термомеханической обработкой, является **актуальной** задачей как с научной, так и с практической точки зрения.

Цель диссертационной работы: установление взаимосвязи термомеханических параметров процесса получения ориентированных пористых пленок ПВДФ с их структурой и пьезоэлектрическими свойствами. Для достижения выдвинутой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Получить ориентированные пленки ПВДФ методом экструзии расплава полимера и изучить влияние кратности фильерной вытяжки на морфологию кристаллической структуры образцов;
2. Исследовать влияние тепловых воздействий на стадии изометрического отжига образцов на строение кристаллической структуры пленок ПВДФ;
3. Подтвердить возможность инициирования полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в ориентированных пленках ПВДФ методом одноосного растяжения и определить условия достижения максимального содержания полярной кристаллической β -модификации;
4. Изучить влияние термомеханических воздействий процесса получения на формирование пористой структуры в пленках ПВДФ и определить условия возникновения в образцах сквозных пор;

5. Определить оптимальные условия проведения поляризации пленок ПВДФ с целью достижения максимальных пьезоэлектрических характеристик.

Объекты и методы исследования

Объектами исследований являлись экструдированные, отоженные, пористые ориентированные, а также пьезоактивные пленки ПВДФ.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые получены пленки ПВДФ с широким спектром физико-механических характеристик: от высокопористых пленок со сквозной проницаемостью для жидкостей до ориентированных пористых пленок ПВДФ с высокими величинами пьезоэлектрического отклика при варьировании только тепловых и ориентационных параметров технологического процесса. Показано, что ориентация надмолекулярной структуры пленок влияет не только на физико-механические характеристики образцов, но и на успешность проведения поляризации пленок ПВДФ, от которой в существенной мере зависят пьезосвойства исследуемого материала.

Практическая значимость работы:

- Разработан метод получения ориентированных пористых пленок ПВДФ с выраженными пьезоэлектрическими характеристиками;
- Определены ориентационные параметры процесса получения пленок ПВДФ, позволяющие регулировать их структуру, достижение максимального значения общей пористости или содержания полярной β -модификации;
- Экспериментально установлен оптимальный режим контактной термополяризации пленок ПВДФ, обеспечивающий высокие значения пьезоэлектрического модуля.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод, основанный на экструзии расплава полимера с последующими стадиями изометрического отжига, одноосного растяжения и термофиксации, позволяет одновременно реализовывать в пленках ПВДФ высокое содержание полярной кристаллической β -модификации и развитую пористую структуру;

2. Кратность фильерной вытяжки определяет превалирование либо полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, либо процессов порообразования, протекающих в пленках ПВДФ при одноосном растяжении;

3. Поляризация пленок ПВДФ в поле коронного разряда является наиболее эффективным способом поляризации, приводя к наибольшим величинам пьезоэлектрического модуля.

Обоснованность и достоверность диссертационного исследования обеспечивается согласованием результатов, полученных с использованием различных методов исследования, их воспроизводимостью, согласованностью свойств и характеристик полученных пленок ПВДФ с результатами исследований, имеющимися в научной литературе.

Апробация результатов. Результаты работы были представлены на всероссийских и международных конференциях: IX научно-техническая конференция студентов, аспирантов, молодых ученых "Неделя науки 2019"; СПбГТИ (ТУ), апрель 2019; International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists "Modern Problems of Polymer Science"; IMC, October 2019; VIII и IX Межвузовский конкурс-конференция научных работ имени А.А. Яковкина "Физическая химия – основа новых технологий и материалов; СПбГТИ (ТУ), ноябрь 2019; ноябрь 2020; 16-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием "Современные проблемы науки о полимерах". Санкт-Петербург, октябрь 2022; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2023». Москва, апрель 2023; Современные проблемы науки о полимерах. Санкт-Петербург, ноябрь 2023; XXX Каргинские чтения. Тверь, март 2024.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано **22 работы, из них статей – 10, тезисов докладов – 11 и 1 патент РФ.**

Личный вклад автора заключался в получении образцов; исследовании структуры и свойств пленок ПВДФ; анализе, обработке и интерпретации полученных данных, а также подготовке докладов и публикаций.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка используемой литературы (145 наименований). Работа изложена на 142 страницах и включает 14 таблиц и 48 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Обзор посвящен всестороннему анализу научной литературы по ПВДФ, включающий в себя известные подходы к формированию как пористой структуры, так и высокого содержания полярной кристаллической модификации. Подробно рассмотрены механизмы пьезоэлектрического отклика в полимерных системах, а также влияние строения кристаллической структуры ПВДФ, а именно, степени кристалличности, типа надмолекулярной структуры и фактора ориентации, на пьезоэлектрические свойства пленок ПВДФ. Рассмотрены различные методы поляризации пленок ПВДФ, позволяющие реализовывать высокие пьезосвойства в данном полимере. Особое внимание уделено как уже существующим, так и перспективным областям применения пьезоэлектрических пленок ПВДФ. В заключительной части обзора сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава включает описание основных стадий получения ориентированных пористых пленок ПВДФ. Также представлены основные методы исследования строения кристаллической структуры, пористой структуры, механических, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств, а также сепарационных характеристик пленок ПВДФ.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ КАК КЛЮЧЕВОГО ФАКТОРА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

3.1 Формирование и развитие ориентированной кристаллической структуры в пленках поливинилиденфторида

В основе процесса получения пористых ориентированных пленок ПВДФ лежит экструзия расплава полимера. Кристаллическая структура экструдированных образцов представлена только неполярной кристаллической α -модификацией. При приложении ориентирующих воздействий на расплав полимера, которые характеризовали величиной кратности фильерной вытяжки λ , при последующей кристаллизации в пленках ПВДФ формировалась ориентированная кристаллическая структура. Методом широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР) было

показано, что увеличение кратности фильерной вытяжки приводит к существенному росту фактора ориентации (f_c) образцов. С целью улучшения механических свойств и увеличения степени кристалличности экструдированных пленок ПВДФ они были подвергнуты изотермическому отжигу. Следует учитывать, что экструдированные образцы обладают ориентированной структурой, и при нагреве образцов до температур, близких к температуре плавления полимера, возможны процессы механической релаксации, ведущих к потерям ориентированной структуры пленок ПВДФ. Вследствие этого отжиг образцов был проведён в изометрическом режиме при жесткой фиксации концов пленок. Это позволяло избежать процессов разупорядочения кристаллической структуры, ведущих к усадке образцов.

С целью исследования влияния температуры проведения изометрического отжига на величину степени кристалличности (χ) пленок ПВДФ, экструдированные образцы были отожжены в температурном интервале от 120 до 170°C в течение 4 часов. На рисунке 1а представлены зависимости величины степени кристалличности от температуры проведения отжига ($T_{отж}$). Ход зависимостей для всех образцов ПВДФ носит немонотонный характер с выраженным минимумом величины степени кристалличности при 150°C. Наибольшие величины степени кристалличности были достигнуты при температуре отжига 170°C, близкой к температуре плавления полимера. Наличие минимума величины степени кристалличности от температуры проведения отжига позволяет сделать предположение, что именно при 150°C в образцах возникает подвижность макромолекул в кристаллической части, что делает возможным осуществление значительных перестроек кристаллической структуры при дальнейшем увеличении температуры отжига. Образцы, сформованные при $\lambda = 15$ и отожженные при различных температурах, были исследованы методом динамического механического анализа (ДМА). Выбор образцов был обусловлен тем, что они демонстрируют наилучшие пьезоэлектрические свойства (см. § 4.2). Полученные значения тангенса угла механических потерь ($\tan \delta$) в широком температурном интервале представлены на рисунке 1б, из которого видно, что для образцов действительно наблюдался процесс вблизи 150°C, что хорошо коррелирует с зависимостью величины степени кристалличности от температуры проведения изометрического отжига (рисунок 1а).

При температуре отжига 170°C для образцов при всех λ наблюдаются наибольшие степени кристалличности (рисунок 1а), что приводит к обеднению аморфной фазы макромолекулярными цепями, благоприятно влияя на процесс порообразования. Также, при $T_{отж} = 170^\circ\text{C}$, образцы обладают наиболее совершенной кристаллической структурой, наибольшим числом напряженных проходных цепей (НПЦ), что обуславливает высокие механические характеристики ПВДФ. Поэтому для дальнейшей работы температура проведения изометрического отжига была выбрана 170°C.

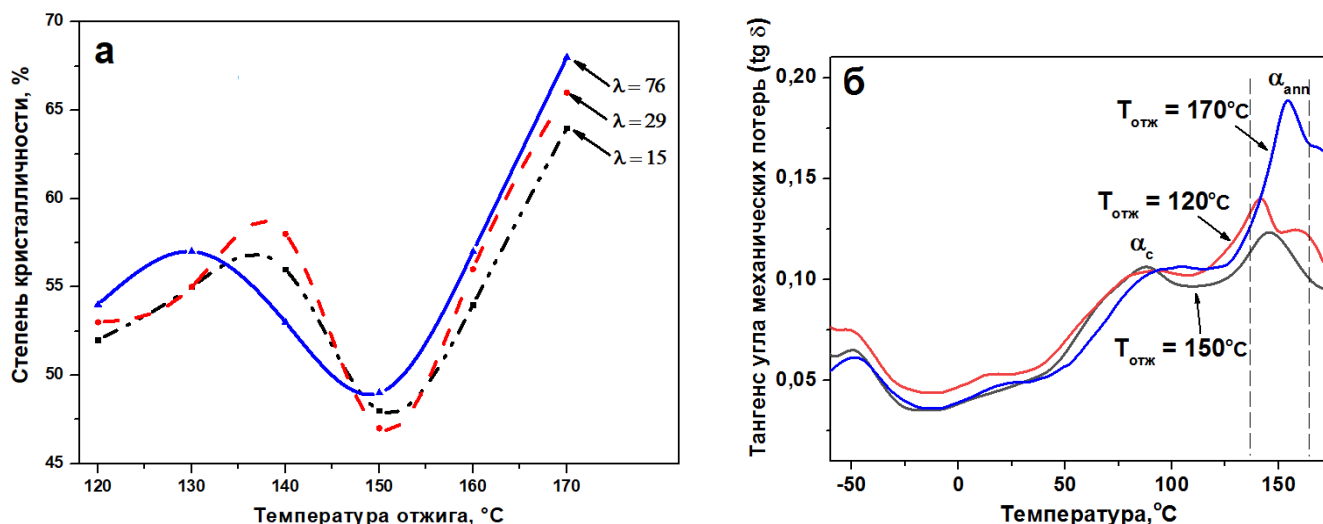


Рисунок 1 – Зависимость степени кристалличности пленок ПВДФ от температуры проведения изометрического отжига (а); температурная зависимость тангенса угла механических потерь для отожженных пленок ПВДФ, сформованных при $\lambda = 15$ и отожженных при различных температурах (б)

3.2 Формирование пористой структуры пленок поливинилиденфторида под действием ориентационной вытяжки

Для осуществления полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в пленках ПВДФ был выбран метод одноосного растяжения образцов. Однако в условиях приложения растягивающих напряжений, направленных вдоль ориентации образца, происходит изменение расстояний между соседними ламелями, несоединенных проходными цепями. Вследствие этого ламели изгибаются и раздвигаются, происходит формирование нарушений сплошности структуры, то есть образуются поры. Увеличение степени одноосного растяжения приводит к увеличению числа пор, а при достижении определённого момента, рост числа пор замедляется, и начинают преобладать процессы слияния пор с образованием сквозных каналов. Рисунок 2 представляет схему проведения одноосного растяжения отожженных пленок ПВДФ. На первой стадии отожженная пленка ПВДФ растягивалась на величину ε_1 со скоростью 40 мм/мин при температуре 20°C . Далее температура поднималась до 100°C , образец выдерживался при установленной температуре 1 час и после этого подвергался второй стадии одноосного растяжения на величину ε_2 . Следует отметить, что варьирование суммарной степени растяжения $\varepsilon_\Sigma = \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2$ происходило только за счет изменения ε_1 (от 1.3 до 1.9) при неизменной $\varepsilon_2 = 1.4$.

В условиях приложения растягивающих напряжений к отожженным пленкам ПВДФ, они теряют прозрачность и становятся молочно-белыми, что является свидетельством образования пористой структуры, которая была охарактеризована величиной общей пористости.

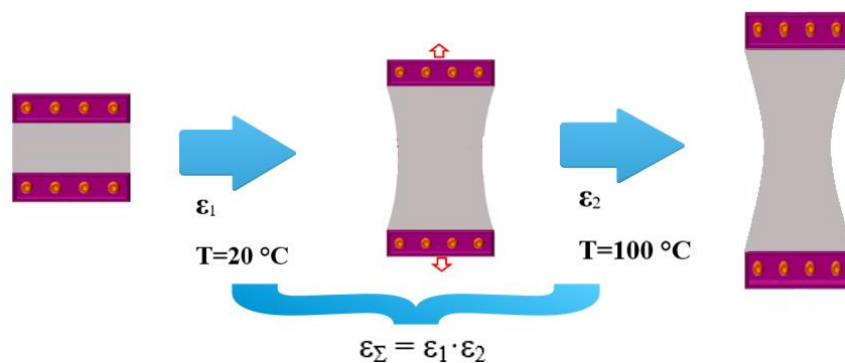


Рисунок 2 – Схема проведения одноосного растяжения пленок ПВДФ в двустадийном процессе

На рисунке 3а представлены зависимости величины общей пористости (P) образцов от ориентационных параметров процесса получения (λ и ε_{Σ}). Из полученного вида зависимости можно сделать вывод, что существует предельная величина общей пористости, при достижении которой не происходит образование новых пор, а протекают процессы слияния уже существующих пор с увеличением доли сквозных каналов и их размеров. Некоторое замедление роста общей пористости при высоких величинах суммарных степеней растяжения можно объяснить появлением пластических перестроек кристаллической структуры пленок, связанных не с изгибом и раздвижением ламелей, а с изменением взаимного расположения ламелей друг относительно друга. Благодаря наличию развитой пористой структуры, в образцах возможно появление сквозной проницаемости для жидкости (G), которая была оценена по скорости протекания этанола через пористую пленку ПВДФ. Зависимость проницаемости образцов от ориентационных параметров процесса получения представлена на рисунке 3б.

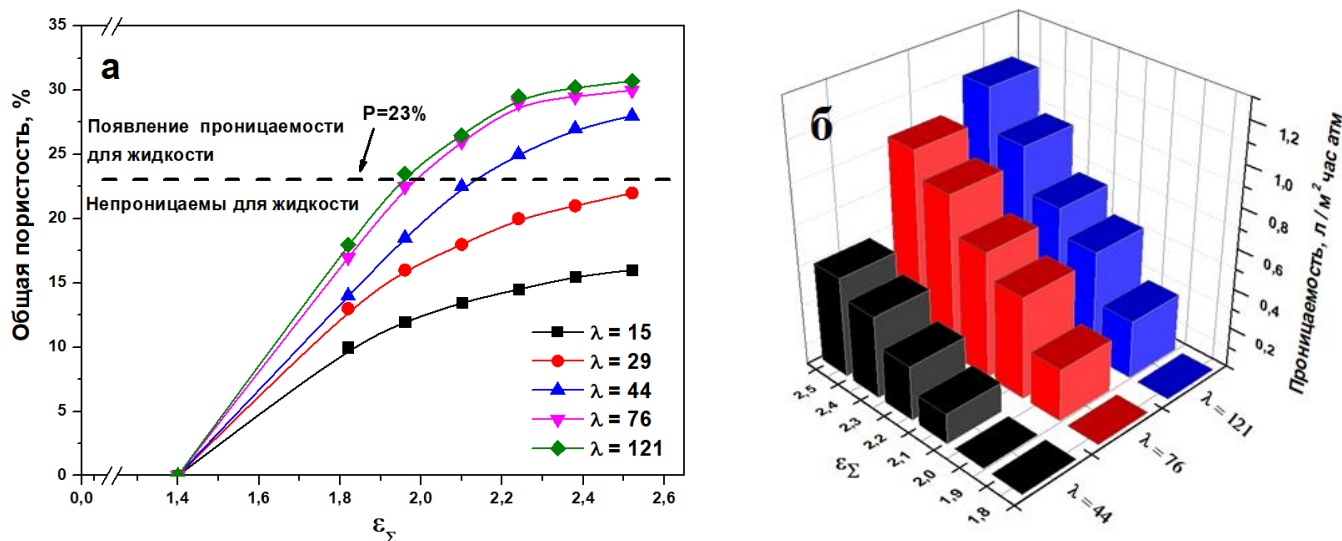


Рисунок 3 - Общая пористость образцов, сформованных при различных величинах λ , в зависимости от суммарной степени растяжения (а); зависимость проницаемости пленок ПВДФ от ориентационных параметров процесса получения (б)

Достижение величины общей пористости 23% приводило к появлению в образцах сквозной проницаемости по жидкости, из чего можно сделать вывод о том, что именно данная величина общей пористости является перколяционным порогом

формирования сквозных каналов в пленках ПВДФ, обуславливающих проницаемость по жидкости.

3.3 Полиморфный переход в ориентированных пленках поливинилиденфторида, инициированный одноосным растяжением

Кристаллическая структура как экструдированных, так и отоженных образцов, представлена исключительно неполярной кристаллической α -модификацией. Однако пьезоэлектрические свойства ПВДФ, с которыми связаны наиболее перспективные области применения данного полимера, обусловлены наличием высокого содержания полярной β -модификации. Инициирование полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода требует перехода макромолекулярных цепей ПВДФ в ориентированное состояние с последующей стабилизацией сформировавшейся кристаллической структуры, что в данной работе было осуществлено методом одноосного растяжения. Известно, что полиморфный $\alpha \rightarrow \beta$ переход в ПВДФ наиболее эффективно протекает при температурах 80 - 100°C. Однако при высоких температурах не происходит формирование пористой структуры. Именно поэтому растяжение было решено проводить в два этапа. При комнатной температуре на первом этапе происходило формирование пористой структуры образцов. На втором этапе, при 100°C, в образцах эффективно реализовывался полиморфный $\alpha \rightarrow \beta$ переход. С целью стабилизации сформированной структуры, образцы подвергались термофиксации при 100°C.

Полиморфный состав образцов, сформованных при $\lambda = 15$ и вытянутых в 2.1 раза ($\epsilon_1 = 1.5$, $\epsilon_2 = 1.4$) был качественно исследован методом ИК-Фурье спектроскопии с целью подтверждения формирования полярной кристаллической модификации в предложенном методе одноосного растяжения (рисунок 4а). Образцом сравнения являлась отоженная при 170°C пленка, сформованная также при $\lambda = 15$. ИК-спектр отоженных образцов представлен набором характеристических полос, ответственных только за неполярную кристаллическую α -фазу ПВДФ (974, 762 и 486 см^{-1}). Одноосно растянутые пленки демонстрировали заметное изменение спектральных характеристик: в спектре образца появляются интенсивные полосы поглощения, характерные для β -фазы ПВДФ (1275, 841 и 510 см^{-1}), подтверждающие полиморфный переход $\alpha \rightarrow \beta$. Кроме того, ИК-спектры выявили уменьшение интенсивности характерных пиков α -фазы.

Определение содержания α -фазы и β -фазы в отоженной и одноосно вытянутой пленках ПВДФ осуществлялось по соотношению рефлексов меридиональных распределений интенсивности ШУРР при 39° и 35°, соответственно. Рисунок 4б подтверждает протекание полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в одноосно вытянутых образцах ПВДФ. Таким образом, выбранные условия проведения стадий одноосного растяжения позволяют получать образцы, обладающие как развитой пористой структурой, так и высоким содержанием полярной β -модификации.

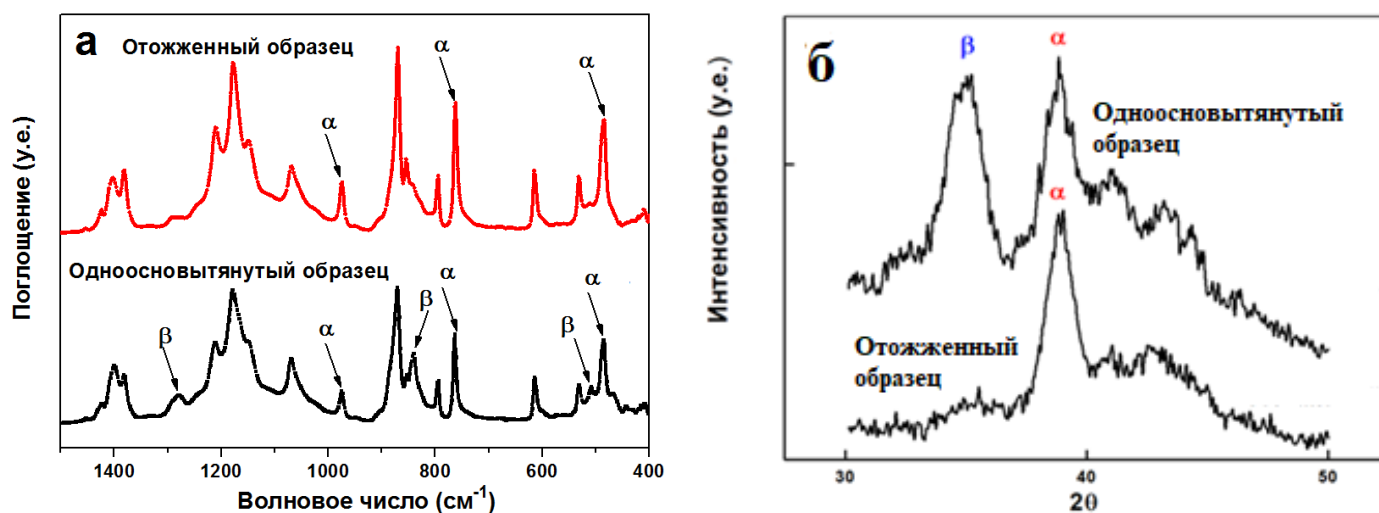


Рисунок 4 – ИК-спектры (а) и дифрактограммы ШУРР (б) отоженной и одноосновытянутой пленки ПДВФ ($\lambda = 15$, $\varepsilon_{\Sigma} = 2.1$)

Представляло интерес проследить влияние ориентационных параметров процесса получения ориентированных пленок ПВДФ на полноту протекания полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода. На рисунке 5 представлена зависимость содержания полярной кристаллической β -модификации как от кратности фильерной вытяжки, так и от суммарной степени растяжения образцов.

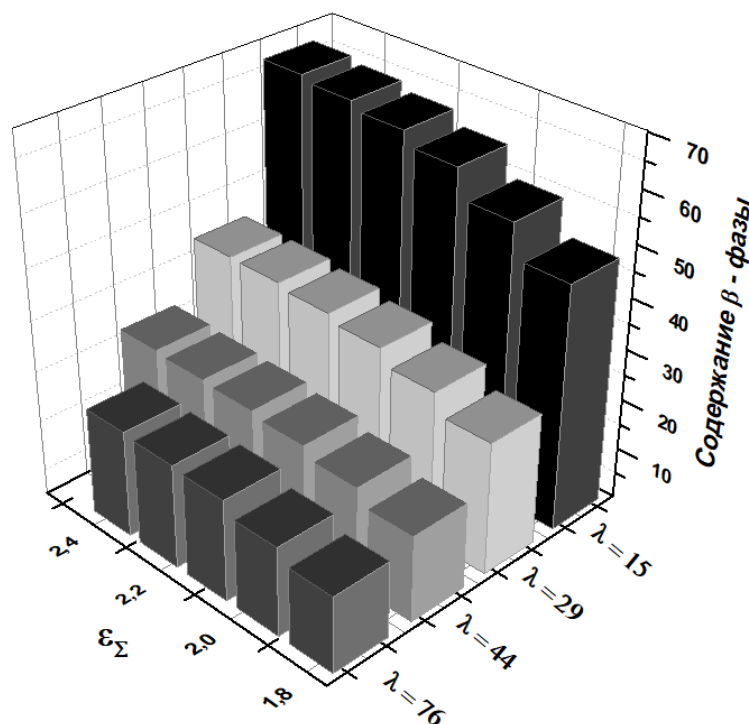


Рисунок 5 – Содержание полярной кристаллической β -модификации от кратности фильерной вытяжки и суммарной степени растяжения

Из полученных данных можно сделать вывод, что наиболее успешно полиморфный переход протекает в образцах, сформированных при низких кратностях фильерной вытяжки ($\lambda = 15$). Для всех образцов наблюдается рост содержания полярной β -модификации с увеличением суммарной степени растяжения. Это может быть обусловлено тем, что полиморфный переход в полной мере происходит только после ориентации кристаллитов α -фазы. То есть, при низких суммарных степенях

растяжения происходит частичное образование полярной модификации и преобладают процессы разворачивания и ориентации кристаллитов α -фазы. При дальнейшем растяжении уже ориентированных кристаллитов α -фазы полиморфный переход протекает успешно, что и отражается ростом содержания β -модификации.

Отожженные пленки ПВДФ, сформованные при низких величинах кратности фильерной вытяжки, обладают слабо ориентированной и несовершенной сферолитической кристаллической структурой. При увеличении кратности фильерной вытяжки происходит формирование более совершенной и ориентированной ламеллярной структуры. Для таких структур характерны процессы раздвижения и изгиба ламелей в условиях внешней механической деформации. Это приводит к низким величинам содержания полярной кристаллической модификации в образцах, сформованных при высоких λ , и одновременно к высоким величинам общей пористости.

На рисунке 6а представлена зависимость как общей пористости, так и содержания полярной β -модификации в образцах от кратности фильерной вытяжки при фиксированной суммарной степени растяжения $\varepsilon_{\Sigma} = 2.1$. Из полученных зависимостей можно сделать вывод, что процессы порообразования и полиморфного перехода являются конкурирующими при одноосном растяжении образцов, а параметром процесса получения, определяющим преобладающий процесс, является кратность фильерной вытяжки. Существует предположение, что интенсивность α_c – релаксационного процесса (рисунок 1б) определяет полноту полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в процессе одноосного растяжения. Вследствие этого, образцы, сформованные при $\lambda = 15$ и 76, и отожженные при 170°C, были исследованы методом ДМА. На рисунке 6б представлены зависимости величин тангенса угла механических потерь в температурном диапазоне протекания α_c –релаксации в пленках ПВДФ.

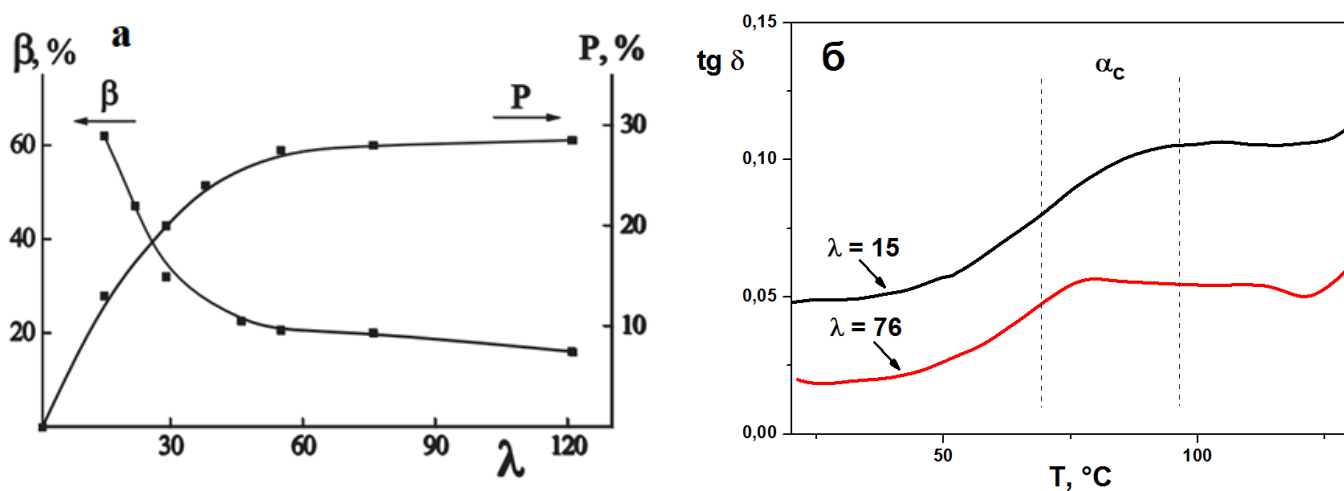


Рисунок 6 – Зависимость доли β -модификации и общей пористости пленок ПВДФ от кратности фильерной вытяжки λ ($\varepsilon_{\Sigma} = 2.1$) (а); температурная зависимость тангенса угла механических потерь отожженных пленок ПВДФ с различной кратностью фильерной вытяжки (б)

Наблюдается существенная разница в температурных зависимостях тангенса угла механических потерь для образцов, сформованных при различных кратностях фильерной вытяжки. Для образцов с $\lambda = 15$, интенсивность пика альфа-процесса в два раза выше, чем для образцов с $\lambda = 76$. Это подтверждает формирование высокой доли НПЦ в образцах, сформованных при высоких кратностях фильерной вытяжки. Низкая эффективность полиморфного перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в образцах с высокой

кратностью фильерной вытяжки может быть связана с тем, что более упорядоченная структура как кристаллической, так и аморфной части ПВДФ, сильно ограничивает подвижность молекулярных цепей в α -фазе, что препятствует их разворачиванию и ориентированию, а, значит, приводит к слабому протеканию полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода. Таким образом, предложенный процесс получения пленок ПВДФ, основанный на экструзии расплава полимера с последующими стадиями изометрического отжига, одноосного растяжения и термофиксации позволяет достигать высокого содержания полярной кристаллической β -модификации в сочетании с развитой пористой структурой образцов. Надмолекулярная структура исследуемых образцов, формируемая на стадии экструзии расплава ПВДФ, регулируется кратностью фильерной вытяжки λ и существенно трансформируется на последующих стадиях процесса получения. Она определяет эффективность процессов, протекающих при одноосном растяжении пленок. В образцах, сформированных при низких λ , наблюдается эффективное протекание полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, в то время как для образцов, сформированных при высоких λ , характерны процессы активного порообразования.

ГЛАВА 4. СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

4.1 Процессы диэлектрической релаксации в ориентированных пленках поливинилиденфторида

При практическом использовании ориентированных пленок ПВДФ, например, в качестве активного компонента в устройствах преобразования энергии, необходимо обеспечить стабильность их электрофизических свойств. Известно, что стабильность данных свойств зависит от молекулярной подвижности полимерных цепей, которую можно исследовать методом диэлектрической спектроскопии (ДС) в широком частотно-температурном интервале. Использование метода ДС позволяет наблюдать процессы релаксации, протекающие на различных масштабных уровнях: от локальной подвижности в боковых цепях макромолекул и сегментальной подвижности, до релаксации всей полимерной цепи.

Наибольшие изменения структура образцов ПВДФ претерпевает за стадии одноосного растяжения. Данные изменения касаются полиморфного состава образцов, типа и строения надмолекулярной структуры, а также ее ориентации. Поэтому является наиболее интересным и важным сравнить диэлектрические свойства отожженных образцов и образцов после одноосного растяжения. В качестве отожженных пленок были выбраны образцы, сформированные при $\lambda = 15$ и отожженные при 120°C . Проведение отжига при данной температуре позволяет сформировать кристаллическую структуру, характеризующуюся более высокими степенями кристалличности, по сравнению с таковой в экструдированных образцах, однако сформированную при значительно более низкой температуре, чем температура плавления полимера. Это позволяет исследовать все высокотемпературные диэлектрические процессы, не допуская их искажений вследствие термической истории образца. В дальнейшем данный образец будет обозначаться как α -ПВДФ. Сравнение данного образца проводили с одноосно растянутой пленкой ПВДФ, сформированной при $\lambda = 15$, отожженной при 170°C и растянутой на $\epsilon_\Sigma = 2.38$ (β -ПВДФ).

Молекулярная подвижность определяет локализацию релаксационных процессов в спектре. В диапазоне температур от -100 до 200°C в исследуемых образцах ПВДФ обнаруживается несколько релаксационных процессов, о чем говорит наличие локальных максимумов на зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) от температуры и частоты (рисунок 7). Они обозначены как γ -, α_a -, α_c - и MWS-процесс (межфазная поляризация).

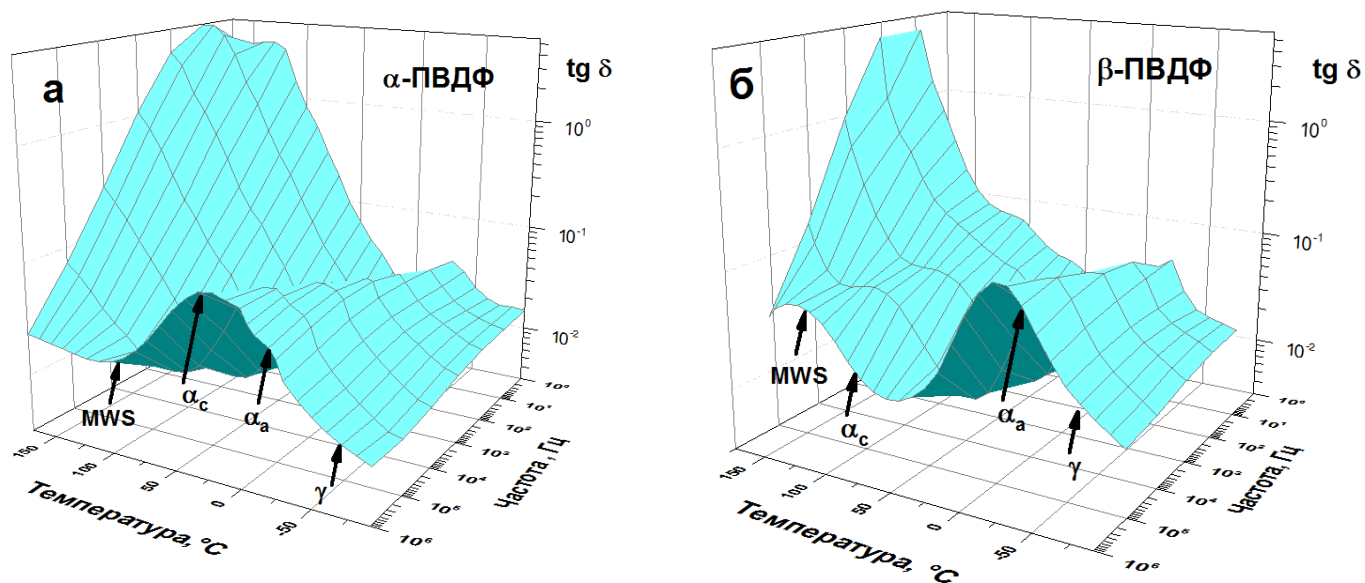


Рисунок 7 – Тангенс угла диэлектрических потерь образцов α -ПВДФ (а) и β -ПВДФ (б) как функция температуры и частоты

Наиболее низкотемпературный γ -процесс обусловлен появлением ограниченной подвижности коротких сегментов боковых цепей макромолекул, локализованных либо в аморфной части полимера, либо же на дефектных участках кристаллической α -фазы ПВДФ. Последующее увеличение температуры приводит к проявлению α_a – релаксации, наблюдаемой в температурном интервале от -50 до 30°C . Данный тип релаксации связан с возникновением и развитием микро-броуновского кооперативного сегментального движения в неупорядоченных (аморфных) областях полимера, то есть происходит переход образца из стеклообразного в высокоэластичное состояние. При температуре 60°C и до температуры плавления полимера в образцах наблюдался α_c -процесс, связанный с возникновением подвижности различного рода дефектов, локализованных либо на поверхности кристаллитов, либо на границе раздела кристаллит-аморфная часть. Дальнейшее повышение температуры приводит к возникновению межфазной поляризации (MWS-поляризация). Этот процесс характерен для полимеров, обладающих гетерогенной структурой, к которым относится ПВДФ. MWS-поляризация обусловлена накоплением электрического заряда на границах раздела фаз, которые имеют различные диэлектрические проницаемости и электрические проводимости.

Из анализа диэлектрических спектров пленок α -ПВДФ и β -ПВДФ можно сделать вывод, что одноосное растяжение приводит к существенным морфологическим перестройкам как кристаллической, так и аморфной структуры полимера.

Для количественной характеристики релаксационных процессов времена релаксации – $\lg t_{\text{max}}$, связанные с максимумами частотной зависимости диэлектрических потерь $\varepsilon_{\text{max}}''$ (ν), представлены на рисунках 8а и 8б для образцов α -

и β -ПВДФ, соответственно, в зависимости от обратной температуры. С использованием уравнений Аррениуса:

$$\tau_{\max}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

где $\tau_0 = \tau_{\max}$ при $T \rightarrow \infty$, E_a – энергия активации релаксационного процесса, R – универсальная газовая постоянная, и уравнения Фогеля-Фулчера-Тамманна:

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

где τ_0 – предэкспоненциальный фактор, B – активационный параметр, T_0 – температура Фогеля, были рассчитаны энергетические параметры релаксационных процессов, а именно, энергия активации (E_a), активационный параметр (B) и время релаксации (τ_0). Дополнительно, для α_a -процесса была определена диэлектрическая температура стеклования (T_{g100}) при $-\lg \tau_{\max} = 2$. Все рассчитанные параметры приведены в таблице 1.

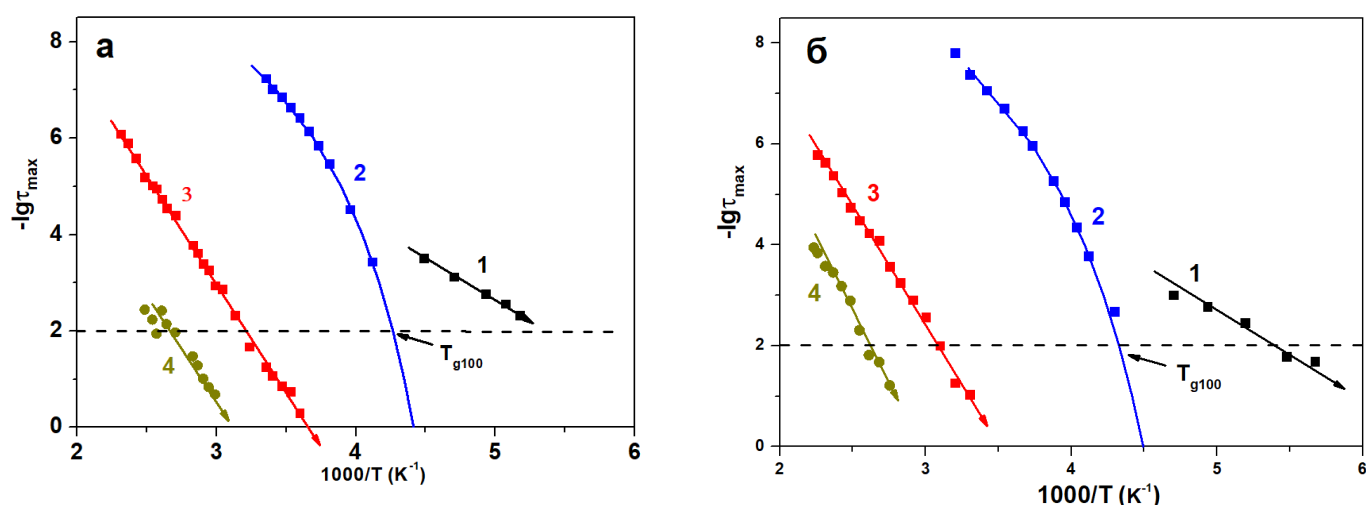


Рисунок 8 – Зависимости $-\lg \tau_{\max}$ от обратной температуры образцов α -ПВДФ (а) и β -ПВДФ (б) для γ - (1), α_a - (2), α_c - (3) и (4) MWS-процессов. Точки – расчетные значения $\tau_{\max}$. Сплошные линии были построены с использованием уравнений Аррениуса и Фогеля-Фулчера-Тамманна

Анализ энергетических параметров (E_a и B) кинетических уравнений, представленных в таблице 1, позволяет заключить, что появление полярной кристаллической структуры за счет одноосного растяжения образцов приводит к затруднению протекания всех релаксационных процессов, за исключением γ -релаксации. Этот факт подтверждает истинно аморфную локализацию γ -процесса.

Таблица 1 - Параметры уравнений Аррениуса и Фогеля-Фулчера-Тамманна для релаксационных процессов в образцах α - и β -ПВДФ

Процесс	Образец	τ_0 , с	E_a , эВ	B , эВ	T_{g100} , К
γ - релаксация	α -ПВДФ	$8 \cdot 10^{-10}$	0.31	—	—
	β - ПВДФ	$10 \cdot 10^{-9}$	0.26	—	—
α_a - релаксация	α - ПВДФ	$5 \cdot 10^{-10}$	—	0.088	235
	β - ПВДФ	$1 \cdot 10^{-11}$	—	0.103	231
α_c - релаксация	α - ПВДФ	$5 \cdot 10^{-16}$	0.78	—	—
	β - ПВДФ	$1 \cdot 10^{-16}$	0.84	—	—
MWS-релаксация	α - ПВДФ	$1 \cdot 10^{-14}$	0.81	—	—
	β - ПВДФ	$1 \cdot 10^{-16}$	0.99	—	—

4.2 Пьезоэлектрические свойства пленок поливинилиденфторида

Наличие высокого содержания полярной кристаллической фазы в пленках ПВДФ не приводит к формированию в образцах заметного пьезоэлектрического отклика. Это объясняется хаотичным распределением сегнетоэлектрических доменов. Вследствие этого необходимо провести ориентирование доменов, что может быть осуществлено на стадии поляризации. Поляризация представляла собой наведение на пленку электрического поля постоянного тока. При этом происходит преимущественное ориентирование доменов вдоль вектора напряженности электрического поля. В данной работе об успешности проведения ориентирования доменов судили по величине пьезоэлектрического отклика d_{31} ориентированных пленок ПВДФ.

Предложенный метод поляризации состоял из двух стадий: на первом этапе поляризация протекала при повышенной температуре; второй этап представлял собой охлаждение пленки до комнатной температуры в присутствии электрического поля. Это позволяло сохранить поляризованное состояние, которое было достигнуто при повышенной температуре. Измеренные величины пьезоэлектрического модуля d_{31} показали их существенную зависимость как от напряженности электрического поля поляризации, так и от температуры ее проведения. Вследствие этого образцы, обладающие наибольшим содержанием полярной β -модификации, были поляризованы при различных температурах и напряженностях электрического поля. На рисунке 9а и 9б представлены зависимости пьезомодуля d_{31} от условий проведения контактной поляризации.

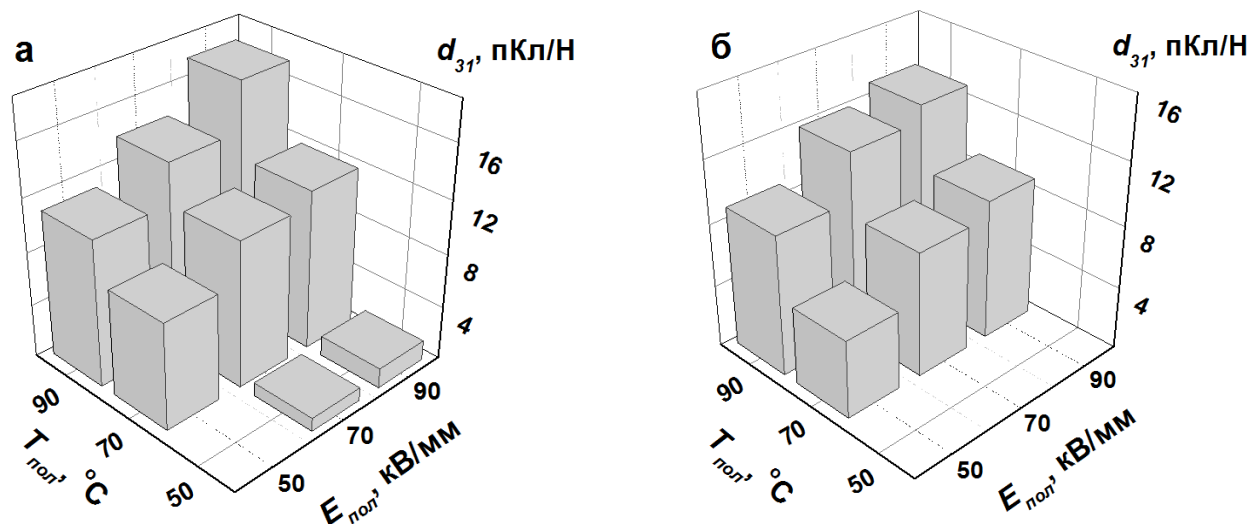


Рисунок 9 - Зависимость величины пьезомодуля от напряженности электрического поля и температуры поляризации для пленок ПВДФ, полученных при $\lambda=15$ (а) и 29 (б) ($\epsilon_{\Sigma} = 2.38$)

Увеличение напряженности электрического поля поляризации и температуры проведения поляризации приводит к росту пьезоэлектрического модуля в образцах. Оптимальные условия проведения поляризации, при которых достигались наибольшие величины пьезомодуля d_{31} , составили 90кВ/мм и 90°С для напряженности электрического поля и температуры, соответственно. Дальнейшее увеличение любого из параметров приводило к электрическому пробое образцов. Характерно, что оптимальная температура проведения поляризации, 90°С, совпадает с температурным максимумом проявления α_c – релаксации, при которой появляется сегментальная подвижность на границе раздела кристаллит-аморфная часть, что упрощает процессы ориентирования диполей кристаллической фазы под действием приложенного электрического поля высокой напряженности вследствие более высокой мобильности макромолекулярных цепей их окружения. Определение оптимальных условий проведения контактной термополяризации делает возможным проследить влияние ориентационных параметров процесса получения пленок ПВДФ на их пьезоэлектрические свойства. На рисунке 10 представлены величины пьезомодуля d_{31} как от кратности фильерной вытяжки, так и от суммарной степени растяжения.

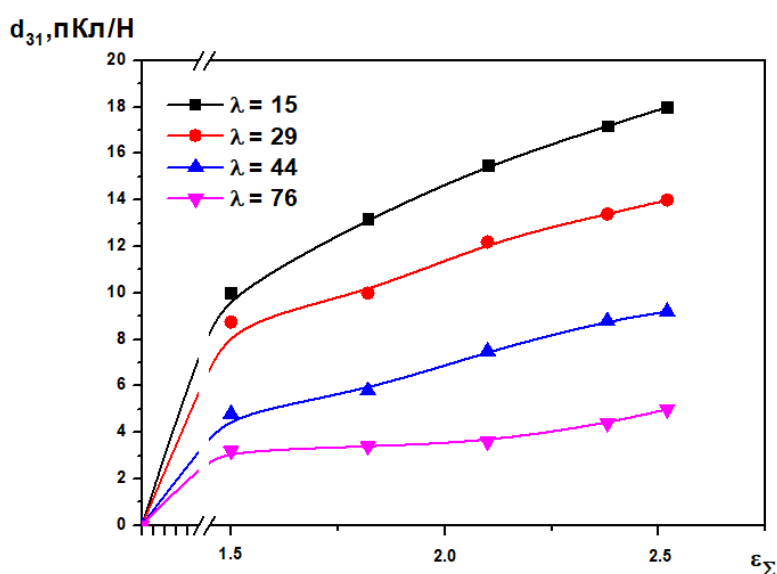


Рисунок 10 – Пьезомодуль d_{31} пленок ПВДФ, полученных при различных λ и ϵ_{Σ}

Как видно из рисунка 10, наибольшие величины пьезомодуля (18 пКл/Н) обнаруживаются в образцах, полученных при наименьших кратностях фильерной вытяжки ($\lambda = 15$) и при наибольших суммарных степенях растяжения ($\varepsilon_{\Sigma} = 2.52$). Именно такие ориентационные параметры процесса получения характеризовали наибольшие величины содержания полярной кристаллической β -модификации в пленках ПВДФ.

Альтернативным методом поляризации полимерных пленочных материалов является поляризация в поле коронного разряда. Источником коронного разряда служил многопроволочный биполярный коротрон. Поляризация проводилась при условиях приложения электрического поля напряженностью 120 кВ/мм при 70°C в течение 5 минут с последующим охлаждением в поле коронного разряда. На рисунке 11 приведены величины пьезомодуля d_{31} в ориентированных пленках ПВДФ в зависимости от ориентационных параметров процесса получения.

Видно, что зависимость пьезомодуля d_{31} от суммарной степени растяжения носит немонотонный характер, как это было после поляризации контактным методом. Зависимость обладает выраженным максимумом величины d_{31} при суммарной степени растяжения $\varepsilon_{\Sigma} = 2.38$ для образцов, сформированных как при $\lambda = 15$, так и при $\lambda = 29$. Также величины пьезомодуля оказываются существенно более высокими, чем при поляризации контактным методом. Поляризация в поле коронного разряда, благодаря большим величинам поляризующего поля, позволяет более эффективно осуществлять ориентацию диполей. Видимо, при больших величинах напряженности поляризующего поля удастся перевести в ориентированное состояние наименее податливые сегнетоэлектрические домены.

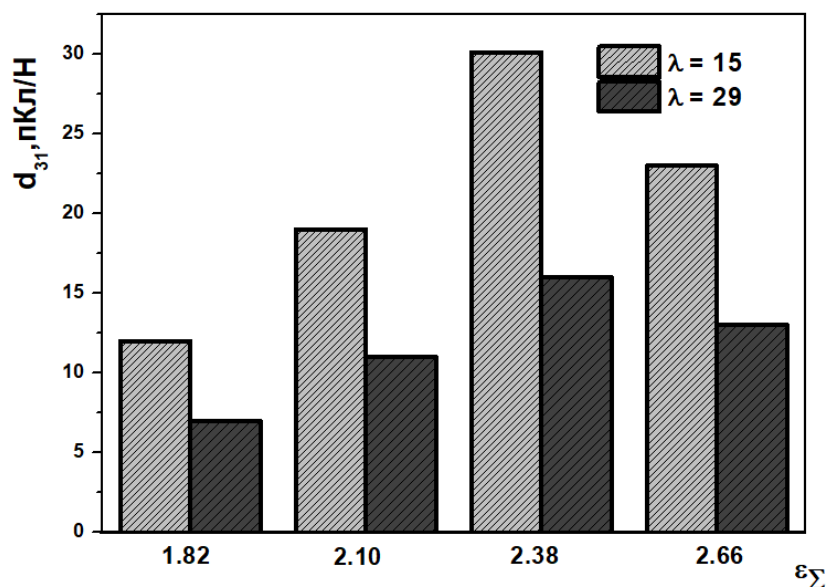


Рисунок 11 - Пьезомодуль d_{31} ориентированных пленок в зависимости от ε_{Σ} при $\lambda = 15$ и $\lambda = 29$

При увеличении суммарной степени растяжения, наряду с ростом содержания полярной кристаллической β -модификации (рисунок 5), происходит и значительное увеличение фактора ориентации образцов. По всей видимости, существенный рост фактора ориентации при увеличении суммарной степени растяжения от $\varepsilon_{\Sigma} = 2.38$ к

2.66 приводит к существенным затруднениям в дипольной подвижности образцов, что приводит к некоторому снижению пьезосвойств, как видно из рисунка 11. Таким образом, можно сделать вывод, что важнейшим фактором в формировании высоких величин пьезоотклика d_{31} , наряду с содержанием полярной β -фазы, является ориентация образцов, которая существенным образом влияет на процесс поляризации пленок ПВДФ. После поляризации в поле коронного разряда образцы обладают высокими величинами пьезоэлектрического модуля (до 30 пКл/Н), что позволяет успешно их использовать в качестве активных элементов в преобразователях энергии.

4.3 Пористые пленки поливинилиденфторида как сепараторы в литий-ионных аккумуляторах

Благодаря наличию развитой пористой структуры, пленки ПВДФ могут быть использованы в качестве сепараторов в литий-ионных аккумуляторах. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), благодаря большим удельным электрическим характеристикам, успешно применяются в большинстве технических устройств, требующих автономных источников питания. Однако в связи с их высокими удельными характеристиками, актуальной задачей является обеспечение безопасности их работы.

Для подтверждения принципиальной возможности использования пористых пленок ПВДФ в качестве сепараторов в литий-ионных аккумуляторах, были выбраны пленки ПВДФ, обладающие наибольшими величинами пористой и сквозной проницаемости для жидкостей. Такими образцами являлись пленки ПВДФ, сформованные при кратности фильерной вытяжки $\lambda = 76$ и одноосно вытянутые на величину суммарной степени растяжения $\varepsilon_{\Sigma} = 2.66$. Испытания проводились на дисковых макетах типа CR2032. В качестве катодного материала использовали смешанный оксид марки NCM811, анодного – металлический литий. Электролитом являлся 1М раствор LiPF₆ в смеси алкилкарбонатов. В качестве сепаратора сравнения использовали полипропиленовую пленку промышленной марки Celgard 2400. Сравнение характеристик предложенного и промышленного сепараторов приведено в таблице 2. Как видно, предложенные пленки ПВДФ уступают в величинах общей пористости и проницаемости, что ведет к более длительному циклу разряда аккумулятора.

Таблица 2 – Характеристики пористой пленки ПВДФ и сепаратора марки Celgard 2400

	ПВДФ	Celgard 2400
Температура плавления, °С	172	165
Толщина, мкм	20	25
Общая пористость, %	28	41
Проницаемость по электролиту, л / м ² ·час·атм	0.7	8.7
Прочность при разрыве, МПа	140	142
Время разряда, час	20	3

На рисунке 12 приведена зависимость напряжения разряда (U) от приведенной емкости (C) дисковых макетов с сепараторами из ПВДФ и пленками промышленной марки Celgard 2400.

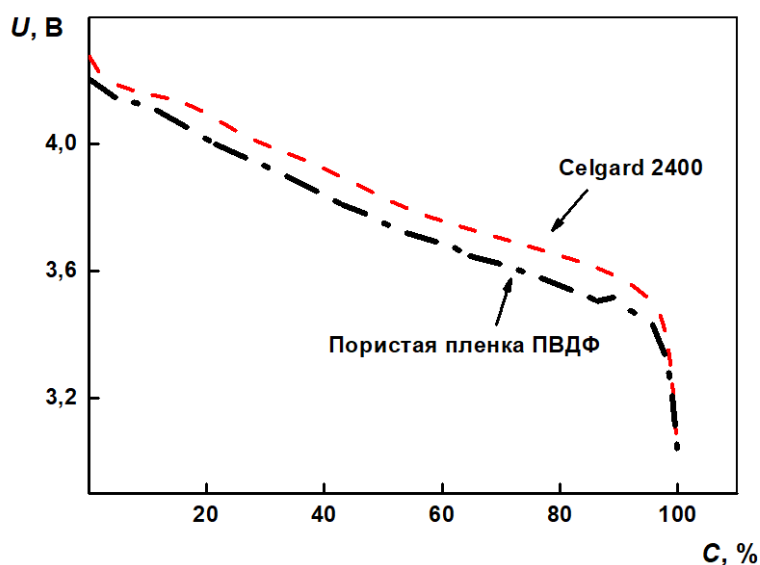


Рисунок 12 – Разрядные кривые для литий-ионных аккумуляторов с сепараторами Celgard 2400 и пористыми пленками ПВДФ

На протяжении десяти зарядно-разрядных циклов литий-ионные аккумуляторы с сепаратором из предложенной пористой пленки ПВДФ показали стабильную и успешную работу. Деградации сепарационных характеристик не наблюдалось, а значит, не происходил рост дендритов лития на поверхности пористого сепаратора. Это может быть обусловлено высокой извилистостью пор пленки ПВДФ. Вследствие более низких величин проницаемости и общей пористости сепараторов из ПВДФ, в содержащих их литий-ионных аккумуляторах обнаруживались несколько более низкие величины разрядного напряжения на протяжении всего цикла работы аккумулятора. Однако это не препятствует предложенным пленкам быть успешно использованными в качестве сепараторов в литий-ионных аккумуляторах для маломощных и портативных устройств. Большим преимуществом сепараторов в ЛИА для маломощных устройств является существенно более длительный цикл разряда, что достигается при использовании предложенных пленок ПВДФ. Более высокое сопротивление предложенных пористых пленок является успешным решением для защиты аккумуляторов от “теплового разгона” вследствие короткого замыкания.

Возможность использования предложенных пористых пленок ПВДФ в качестве сепараторов для литий-ионных аккумуляторов было подтверждено испытаниями на аккумуляторном заводе “Ригель”, Санкт-Петербург.

Таким образом, наличие развитой пористой структуры образцов ПВДФ делает возможным их использование в качестве сепараторов в литий-ионных аккумуляторах, а высокое содержание полярной кристаллической модификации позволяет реализовывать высокие пьезоэлектрические характеристики.

ВЫВОДЫ

1) Получены ориентированные пористые пленки ПВДФ в процессе, основанном на экструзии расплава полимера, с последующими стадиями отжига, одноосного растяжения и термофиксации.

2) Показана необходимость проведения изометрического отжига пленок ПВДФ и изучены протекающие при этом процессы. Определена оптимальная температура проведения отжига (170°C), позволяющая достигать максимальных величин степени кристалличности, что является необходимым для достижения высоких пьезоэлектрических свойств пленок ПВДФ.

3) Установлено, что надмолекулярная структура исследованных образцов, формируемая на стадии экструзии расплава ПВДФ и регулируемая кратностью фильерной вытяжки λ , определяет преобладающие процессы, протекающие в пленках ПВДФ при одноосном растяжении. В образцах с изначально низкой ориентацией наблюдается эффективное протекание полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, в то время как для образцов с изначально высокой ориентацией характерны процессы интенсивного порообразования.

4) Изучено влияние ориентационных параметров процесса получения на пьезоэлектрические характеристики ориентированных пористых пленок ПВДФ, позволяющие использовать их в качестве сепараторов для литий-ионных аккумуляторов. Показано, что поляризация в поле коронного разряда является более эффективной по сравнению с контактной термополяризацией и позволяет при оптимальных условиях получения ($\lambda = 15$, $\varepsilon_\Sigma = 2.38$) достигать значения пьезомодуля $d_{31} = 30$ пКл/Н.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Gerasimov D.I., Kuryndin I.S., Lavrentyev V.K., Temnov D.E., Elyashevich G.K. Piezoelectric properties of the oriented porous poly(vinylidene) fluoride films // AIP Conference Proceedings. — 2020. — Т. 2308 – С.030001.
2. Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Rosova E.Y., Gerasimov D.I., Vylegzhanina M.E. Piezo-active composite systems based on porous polyvinylidene fluoride films and conducting polymer layers as electrodes // Physics of Complex Systems. — 2021. — Т.2 — №1. — С. 25-32.
3. Ефремова Е.А., Крылов И.Р., Зинчик А.А., Прохорова У.В., Шоев В.И., Матвиевская О.В., Герасимов Д.И., Курындин И.С., Ельяшевич Г.К. Оптическая анизотропия ориентированных пористых пленок поливинилиденфторида // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2021. — Т.63. — №6. — С. 405-412.
4. Elyashevich G.K., Gerasimov D.I., Kuryndin I.S., Lavrentyev V.K., Rosova E.Y., Vylegzhanina M.E. Evolution of the Surface Structure and Functional Properties of the Electroconducting Polymer Coatings onto Porous Films // Coatings. — 2022. — Т.12. — №1. — С. 51.
5. Gerasimov D.I., Kuryndin I.S., Lavrentyev V.K., Volgina E.A., Temnov D.E., Elyashevich G.K. Structure formation and depolarization relaxation processes in porous piezoactive polyvinylidene fluoride films // Physics of the Solid State. — 2022. — Т. 64— №2. — С. 1432-1438.

6. Пакальнис В.В., Курындин И.С., Герасимов Д.И., Ельяшевич Г.К. Микропористые полимерные пленки как сепараторы для литий-ионных аккумуляторов // Письма в журнал технической физики. — 2023. — Т. 49— №15. — С. 26-28.
7. Gerasimov D.I., Kuryndin I.S., Lavrentyev V.K., Nikonorova N.A., Popova E. N., Kamalov A.M., Elyashevich G.K. Structure transformations and dielectric properties of extruded and annealed polyvinylidene fluoride films // Iranian Polymer Journal. — 2023. — Т. 33— №1. — С. 1-10.
8. Герасимов Д.И., Курындин И.С., Никонорова Н.А., Бронников С.В. Релаксационные процессы в ориентированных пленках поливинилиденфторида различного полиморфного состава // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. — 2023. — Т. 56— №2. — С. 79-87.
9. Gerasimov D.I., Nikonorova N.A., Kuryndin I.S., Lavrentyev V.K., Bronnikov S.V. Relaxation processes in the oriented polyvinylidene fluoride films with various crystalline phase composition // Journal of Polymer Research. — 2024. — Т. 31— №11
10. Volgina E.A., Temnov D.E., Gerasimov D.I., Kuryndin I.S., Lavrentyev V.K., Bronnikov S.V. Depolarization Relaxation Processes in Polyvinylidene Fluoride Films with Non-polar α -Crystalline Phase // Polymer Science, Series A. — 2024. — Т. 66— №4. — С. 473-479.

Патент:

1. Ельяшевич, Г.К., Пористая полимерная пленка-сепаратор для обеспечения безопасности металл-ионного аккумулятора / Г.К. Ельяшевич, И.С. Курындин, Д.И. Герасимов, В.В. Пакальнис // Патент RU 2831749 С1. Дата подачи заявки: 2024.01.12. Опубликовано: 2024.12.13; Бюл. №35.