

**ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ «ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
ИМ.Б. П. КОНСТАНТИНОВА НАЦИОНАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»**

ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

На правах рукописи

ГЕРАСИМОВ

Дмитрий Игоревич

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

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Бронников Сергей Васильевич

Нальчик

2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Структурные аспекты формирования пьезоактивных материалов на основе поливинилиденфторида	12
1.1 Строение и физические свойства поливинилиденфторида	12
1.2 Подходы к формированию полярной кристаллической модификации поливинилиденфторида	14
1.3 Пьезоэлектрические свойства поливинилиденфторида	19
1.4 Формирование пористой структуры в полимерных пленках методом одноосного растяжения	24
1.5 Перспективные области применения материалов на основе поливинилиденфторида	28
1.6 Постановка цели и задач исследования	30
Глава 2. Объекты и методы исследования	32
2.1 Получение экструдированных пленок поливинилиденфторида	32
2.2 Получение отоженных пленок поливинилиденфторида	33
2.3 Получение ориентированных пористых пленок поливинилиденфторида	34
2.4 Методы исследования кристаллической структуры пленок поливинилиденфторида	34
2.5 Методы исследования пористой структуры ориентированных пленок поливинилиденфторида	36
2.6 Изучение механических свойств образцов	38
2.7 Исследование процессов диэлектрической и механической	39

релаксации в ориентированных пленках поливинилиденфторида	
2.8 Исследование процессов термостимулированной деполяризации в пленках поливинилиденфторида	40
2.9 Изучение сепарационных характеристик пористых пленок поливинилиденфторида	41
2.10 Поляризация ориентированных пленок поливинилиденфторида контактным методом и в поле коронного разряда	42
Глава 3. Изучение ориентационных воздействий как ключевого фактора формирования структуры пленок поливинилиденфторида	45
3.1 Структура экструдированных пленок поливинилиденфторида при различных условиях кристаллизации	45
3.2 Влияние параметров изометрического отжига на структуру пленок поливинилиденфторида	50
3.3 Формирование и развитие пористой структуры пленок поливинилиденфторида под действием ориентационной вытяжки	63
3.4 Полиморфный переход в ориентированных пленках поливинилиденфторида, инициированный одноосным растяжением	71
Глава 4. Свойства ориентированных пленок поливинилиденфторида	79
4.1 Механические характеристики ориентированных пленок поливинилиденфторида	79
4.2 Усадка ориентированных пленок поливинилиденфторида при нагревании	82
4.3 Процессы диэлектрической релаксации в ориентированных пленках поливинилиденфторида	85
4.4 Пьезоэлектрические свойства пленок поливинилиденфторида	99

4.4.1 Термодеполяризационные токи в ориентированных пленках поливинилиденфторида	99
4.4.2 Поляризация пленок поливинилиденфторида контактным методом	105
4.4.3 Поляризация пленок поливинилиденфторида в поле коронного разряда	110
4.5 Пористые пленки поливинилиденфторида как сепараторы в литий-ионных аккумуляторах	113
Заключение	117
Выводы	118
Список использованных источников	119
Благодарности	140
Приложение	141

Введение

В середине 20 века синтетические полимерные материалы стали активно использоваться в различных областях науки и техники, таких как энергетика, строительство, сельское хозяйство, приборостроение, медицина [1-6]. Это сыграло существенную роль в развитии направлений исследований, связанных с высокомолекулярными соединениями. Полимерные материалы привлекают внимание благодаря сочетанию функциональных свойств, технологичности переработки и требуемых эксплуатационных характеристик.

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 вызывают активные диэлектрики [7, 8], которые подразделяются на неорганические (например, керамические) и органические (полимерные). Широко известным и распространенным представителем активных полимерных диэлектриков является поливинилиденфторид (ПВДФ) и сополимеры на его основе.

ПВДФ относится к классу кристаллизующихся гибкоцепных полимеров. Его структура представлена несколькими кристаллическими модификациями. Самыми распространёнными являются неполярная α -фаза и полярная β -фаза. Известно, что пьезосвойства ПВДФ зависят от полиморфного состава кристаллической фазы и наличия аморфных зон. 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 реализации пьезоэлектрических свойств ПВДФ требуется проведение поляризации, которая может быть выполнена высоковольтным контактным методом или в поле коронного разряда.

Для практического применения наиболее удобны пленочные полимерные материалы, которые на сегодняшний день получили широкое распространение. Высокотехнологичным методом изготовления пленок является экструзия расплава полимера. Этот метод может быть отнесен к так называемым «зеленым технологиям», поскольку в процессе получения не используются никакие токсичные вещества и опасные добавки. Известно, что при экструзии расплава ПВДФ в процессе кристаллизации формируется только неполярная α -фаза. С целью инициирования полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода перспективно одноосное растяжение пленок.

В процессе одноосного растяжения, при определенных условиях, возможно формирование пористой структуры в образцах [9]. В случае, когда поры занимают большой объем, они начинают сливаться между собой, образуется развитая сеть сквозных каналов, и пленка становится проницаемой для жидкости [10]. Это позволяет за одну стадию технологического процесса (при растяжении) получать пьезоактивные пористые материалы для различных областей применения.

Пористые системы на основе ПВДФ, обладающие сквозной проницаемостью для жидкости, могут применяться в качестве мембран для концентрирования и фракционирования биологически активных и лекарственных препаратов, сепараторов в химических источниках тока и подложек для получения композиционных систем. Наличие пьезоотклика делает возможным разработку мембран на основе ПВДФ с системой самоочистки методом пьезоактивации.

Благодаря уникальному сочетанию пьезоэлектрических свойств [11, 12], технологичности, высоких механических характеристик [13] и химической стойкости к агрессивным средам [14], изделия на основе ПВДФ находят применения в качестве функциональных элементов в преобразователях энергии, таких как тактильные сенсоры [15] и гидроакустические датчики [16]. ПВДФ характеризуется высокими значениями диэлектрической проницаемости по сравнению с другими полимерами, что позволяет его использовать в наногенераторах [17] и конденсаторах повышенной емкости [18]. Однако в подавляющем большинстве работ, в которых исследуются пьезоэлектрические свойства ПВДФ, образцы получают методом осаждения из раствора, что предполагает использование вредных растворителей и добавок. Более того, такие методы являются трудно масштабируемыми, что приводит к сложностям при их внедрении в производство.

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.

Целью диссертационного исследования является установление взаимосвязи термомеханических параметров процесса получения ориентированных пористых пленок ПВДФ с их структурой и пьезоэлектрическими свойствами.

В работе 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.

Объектами исследования являлись экструдированные, отожженные, 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 работы. 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 Межвузовский конкурс-конференция научных работ имени А.А. Яковкина “Физическая химия-основа новых технологий и материалов; СПбГТИ (ТУ), ноябрь 2019;

- IX Межвузовский конкурс-конференция научных работ имени А.А. Яковкина “Физическая химия-основа новых технологий и материалов; СПбГТИ (ТУ), 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 диссертационного исследования были опубликованы 22 печатные работы (10 статей в отечественных и зарубежных журналах, 11 тезисов докладов и 1 патент).

Работа выполнена в Лаборатории физической химии полимеров филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС в соответствии с планом научно-исследовательских работ филиала НИЦ «Курчатовский

институт» – ПИЯФ – ИВС. **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.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка использованных источников. Работа изложена на 142 страницах, содержит 14 таблиц и 48 рисунков, список литературы состоит из 145 наименований.

Глава 1. Структурные аспекты формирования пьезоактивных материалов на основе поливинилиденфторида

1.1 Строение и физические свойства поливинилиденфторида

Поливинилиденфторид является фторсодержащим полимером с химическим строением, выражаемым формулой $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-$. Его температура стеклования $T_g = -40^\circ\text{C}$ [19], а температура плавления $T_m = 168 - 180^\circ\text{C}$ [20]. ПВДФ перерабатывается традиционными методами через растворы и расплав и способен к повторным переработкам без существенных термических и механических разрушений. ПВДФ характеризуется высокой химической стойкостью к различным средам – ксилол, циклогексан, бензол, серная и уксусные кислоты [14]. Температурный интервал использования полимера составляет от -40°C до $+140^\circ\text{C}$. Изделия из ПВДФ в процессе их использования не наносят вред человеку и окружающей среде [21].

Кристаллическая структура ПВДФ характеризуется большим набором возможных конформационных состояний и представлена, как минимум, тремя основными фазами: α -, β - и γ -фаза (рис. 1.1). Для α - кристаллической формы характерна TGTG' конформация [22], и она неполярна вследствие самопогашения результирующего дипольного момента. β -форма представляет TTTT конформацию [23], характеризующуюся большим суммарным дипольным моментом, обуславливающим ее высокую полярность. β -фаза ПВДФ обладает высокими сегнетоэлектрическими свойствами [24] благодаря транс-плоской зигзагообразной конформации, представляющей хорошо ориентированную полярную структуру. γ -фаза является промежуточным вариантом упаковки цепей между α - и β -фазой со структурой (T_3GT_3G').

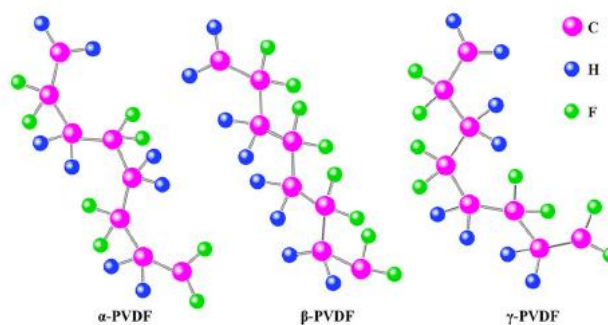


Рисунок 1.1 – Строение различных кристаллических фаз ПВДФ

Известно, при кристаллизации из расплава преимущественно образуется неполярная α -модификация. α -фаза является более стабильной, и ее образование является приоритетным, поскольку она характеризуется меньшей величиной потенциальной энергии, равной -6.03 ккал/моль на молекулярную единицу, чем потенциальная энергия β -фазы – -5.73 ккал/моль [25].

Каждой полиморфной модификации ПВДФ соответствует определенная кристаллографическая ячейка. Элементарная ячейка характеризуется размерами (a , b , c) и углами (α , β , γ) между плоскостями, которым принадлежат пространственно расположенные атомы. В таблице 1.1 приведены основные характеристики элементарных ячеек кристаллических фаз ПВДФ [26]. ПВДФ образует надмолекулярные структуры различной степени совершенности и ориентации в зависимости от условий кристаллизации. К возможным надмолекулярным структурам относятся сферолиты, ламели, шиш-кебабы и фибриллы [27-30]. Сформированная кристаллическая структура в значительной степени влияет на конечные физические и эксплуатационные характеристики полученных материалов на основе ПВДФ.

Таблица 1.1 – Параметры элементарных ячеек кристаллических фаз ПВДФ

Фаза	Конформация	Пространственная группа	Симметрия	Параметры элементарной ячейки (А)
α	TGTG'	P2 ₁ /c	Моноклинная	a=4.96, b=9.64, c=4.62, $\beta = 90^0$
β	TTTT	Cm2m	Орторомбическая	a=8.58, b=4.91, c=2.56
γ	T ₃ GT ₃ G'	Cc	Моноклинная	a=4.96, b=9.58, c=4.23, $\beta=92.9^0$

1.2 Подходы к формированию полярной кристаллической модификации поливинилиденфторида

Наибольший интерес вызывает получение пьезоактивных пленок и, соответственно, исследование условий формирования полярной кристаллической β -модификации ПВДФ. За последние десятилетия было разработано несколько подходов получения материалов, структура которых характеризуется большой долей пьезоактивной β -модификации ПВДФ.

Преимуществом любого метода с технической точки зрения является минимальное количество отдельных стадий. Одностадийный процесс получения образцов ПВДФ, обладающих полярной β -фазой, был разработан Н. Zhang et al. [31]. При использовании высокоскоростного потока горячего воздуха они получали микроволокна, которые агрегировали в нетканый материал, обладающий развитой морфологией и пористой структурой. В этой

работе было также показано, что введение полилактида в расплав ПВДФ приводит к увеличению степени кристалличности, росту содержания полярной β -модификации и, как следствие, улучшению диэлектрических характеристик. Преимуществом данной технологии является простота получения композиционных материалов на основе ПВДФ.

S.K. Ghosh [32] предложил метод самоорганизации ПВДФ в растворе путем введения стимулирующих добавок. ПВДФ растворяли в диметилацетамиде и добавляли 1,5% масс. гексагидрата хлорида иттербия ($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В результате формировалась резонансная структура, обладающая как апротонной, так и гидрофильной природой. Поглощение влаги из окружающей среды приводит к окружению ионов F^- молекулами воды. Это способствует образованию сильных водородных связей ($\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}-\text{C}$), приводящих к разделению диполей $-\text{CH}_2/-\text{CF}_2$ в противоположных направлениях. Таким образом, происходит процесс формирования структуры с высокой долей полярной кристаллической фазы после процесса осаждения из раствора.

Широко распространенный метод электроформования может быть использован для получения волокон с высоким содержанием кристаллической β -модификации [33,34]. В процессе электроформования под воздействием высокого напряжения электрического поля происходит ориентация полимерных цепей, что стимулирует кристаллизацию полярной β -фазы. Важную роль для этого метода играют выбранный растворитель и молекулярно-массовое распределение полимера. Растворитель должен отвечать требованиям высокой электропроводности и поверхностного натяжения. Примерами таких растворителей являются диметилацетамид, диметилформамид, N-метил-2-пирролидон или их смеси с ацетоном. Правильный выбор растворителя позволяет получать волокна с высоким содержанием полярной β -фазы. В работе [35] представлены статистические данные о параметрах процесса электроформования нетканого материала из

ПВДФ, и найдено эмпирическое уравнение, с высокой точностью описывающее влияние условий процесса на содержание полярной кристаллической фазы.

Эффективным методом стимуляции формирования макромолекулярных цепей с конформацией ТТТТ является введение в растворы и расплавы ПВДФ органических и неорганических добавок с собственным локальным дипольным полем, например, LiCl, ZnO, нановолокна серебра, графен, углеродные нанотрубки [36-39].

Полиморфный $\alpha \rightarrow \beta$ переход в ПВДФ может быть осуществлен в полях высокого напряжения. Высоковольтная контактная поляризация в постоянном поле является одним из простых и эффективных методов. Также применяются сложные методы с поляризацией в переменных электрических полях. Huang [40] предложил инновационный способ поляризации биаксиально ориентированных пленок ПВДФ. Способ заключался в циклическом приложении (не менее 40 раз) поля переменного тока (325 кВ/мм при 10 Гц) и поля постоянного тока (325 кВ/мм). После описанного воздействия вся кристаллическая фаза ПВДФ была переведена в полярную β -модификацию, и были достигнуты одни из самых высокие значения остаточной поляризации $P_r = 270$ мКл/м² и пьезомодуля $d_{33} = 50$ пКл/н, встречающихся в научной литературе.

Альтернативными методами получения материалов на основе ПВДФ, обладающих высоким содержанием полярной β -модификации, являются твердотельная литография, 3D- и темплатная печать. К их недостаткам можно отнести то, что они не могут применяться в массовом производстве.

Для получения больших объемов пьезопленок наиболее эффективным является реализация подхода к полиморфному $\alpha \rightarrow \beta$ переходу при одноосном растяжении пленок, полученных экструзией расплава полимера. Данный способ сочетает высокую производительность и безопасность для

окружающей среды. Исследования влияния условий проведения экструзии и одноосного растяжения на структуру и пьезосвойства проводились в Лаборатории физической химии полимеров ИВС РАН [41, 42]. Показано, что растяжение пленок при повышенных температурах приводит к формированию ориентированной структуры с высоким содержанием (60-80 %) полярной кристаллической модификации. Актуальность данных работ также связана с разработкой методов получения пьезоактивных пленок широкого спектра применения.

Механизм полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода при одноосном растяжении пленок ПВДФ предложен в работе [43], и схема эволюции кристаллической структуры представлена на рис. 1.2.

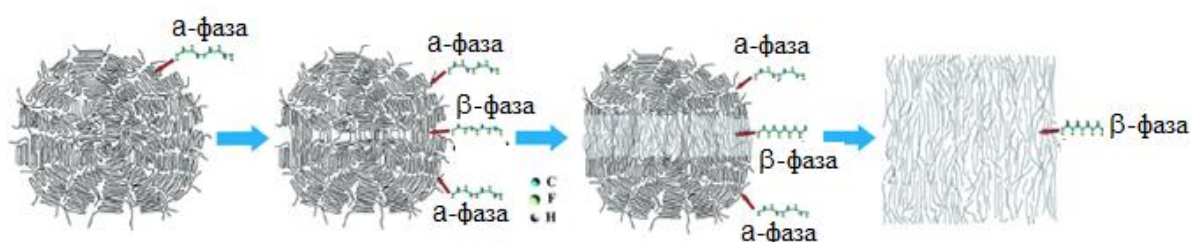


Рисунок 1.2 – Механизм формирования полярной β -модификации ПВДФ при одноосном растяжении

Полиморфный переход инициируется при приложении растягивающих напряжений и связан с разворачиванием цепей в середине сферолита и их вытягиванием вдоль оси растяжения, и последующим переходом сферического кристалла в микрофибриллярный. Данный процесс можно назвать рекристаллизацией под действием механического поля. Сформировавшийся ориентированный кристалл является более энергетически выгодной конформацией для формирования полярной β -фазы. В процессе растяжения происходят как процессы совершенствования кристаллической структуры, так и процессы разрушения кристаллов. Преобладание того или иного процесса зависит от условий растяжения, и не всегда наблюдается монотонный рост содержания макромолекулярных

цепей в ТТТТ-конформации по мере увеличения степени растяжения. В работе [44] приводятся данные, что происходит рост степени кристалличности с увеличением кратности вытяжки в результате возникновения микрокристаллических зон в около-кристаллической зоне аморфной фазы вследствие выравнивания молекулярных цепей вдоль оси ориентации растяжения. Напротив, в работе [45], снижение степени кристалличности в процессе растяжения объясняется тем, что происходит разрушение имеющейся кристаллической структуры в результате перехода цепей из кристаллических зон в аморфную, сопровождающуюся образованием большого числа дефектов.

Процесс одноосного растяжения пленок характеризуется рядом параметров, основными из которых являются температура (T) и кратность вытяжки (R). Влияние этих параметров на содержание полярной β -модификации представлены в работе Sencadas et al. [46]. Наблюдаемое снижение содержания β -фазы с ростом температуры (рис. 1.3) объяснено увеличением податливости матрицы ПВДФ, что делает процессы ориентации, необходимые для полиморфного перехода, менее эффективными.

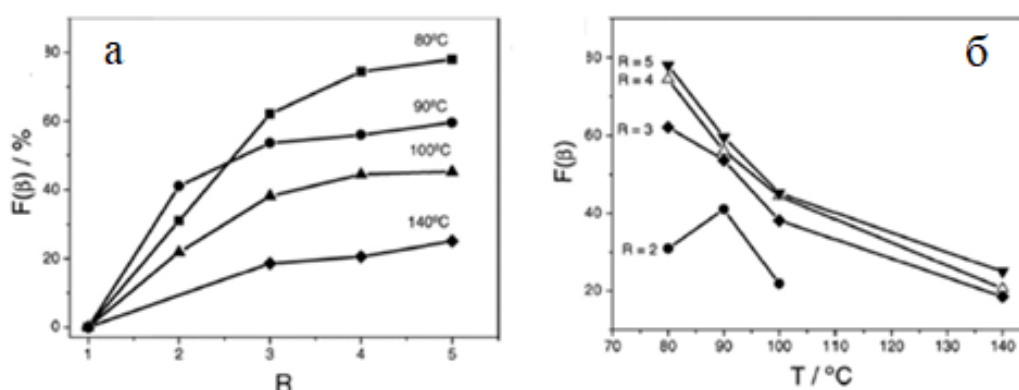


Рисунок 1.3 – Влияние кратности вытяжки (а) и температуры (б) на содержание полярных кристаллов β -фазы ПВДФ

Как упоминалось выше, процесс растяжения образцов ПВДФ сопровождается разрушением и реорганизацией кристаллической части. Складчатый α -сферический кристалл претерпевает вытягивание вдоль оси растяжения, и в идеальном случае это должно привести к формированию строго ориентированной фибриллярной структуры, состоящей из цепей в транс-плоской зигзагообразной конформации [47]. Однако процесс растяжения сопровождается возникновением структурных дефектов, и в работе Chang et al. [48] было показано, что при кратностях вытяжки $R > 4$ происходит насыщение процесса полиморфного перехода, и дальнейшее ее увеличение не приводит к росту содержания β -фазы.

Таким образом, к настоящему времени разработано большое количество методов, позволяющих направленно и эффективно формировать пьезоактивную полярную фазу в материалах из ПВДФ. Пьезоэлектрические свойства и механизмы электромеханического отклика будут рассмотрены более подробно в следующем параграфе.

1.3 Пьезоэлектрические свойства поливинилиденфторида

Высокая гетерогенность ПВДФ связана с наличием в его структуре кристаллической и аморфной фаз, которые обладают существенно различающимися электрическими характеристиками. В связи с этим пьезоэлектрические свойства ПВДФ определяются сложными механизмами. Пьезоактивность ПВДФ, как было показано в работе [49], обусловлена тремя составляющими – пьезоэффект от кристаллов, обладающих нецентросимметричной кристаллографической решеткой, вклад размерного эффекта и электрострикции.

Пьезоэлектрический эффект может быть описан четырьмя константами: d_{ij} , g_{ij} , h_{ij} и e_{ij} , которые связывают электрические

характеристики полимера (E - напряженность электрического поля и D - электрическая индукция) с механическими (X - механическое напряжение и ε – деформация) [50]. Для прикладного применения в качестве пьезопреобразователей, наиболее важной константой является d_{ij} , которая может быть выражена как

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial x_j}\right)_E = \left(\frac{\partial x_i}{\partial E_j}\right)_X \quad (1.1)$$

Прямой пьезоэлектрический эффект описывается первыми членами выражения 1, в то время как обратный – вторыми. Индекс i меняется от 1 до 3, j – от 1 до 6. Рассматривая пьезоэлектрические пленки на основе ПВДФ, при наличии высокого содержания полярной β -модификации и проведенной поляризации в поле высокого напряжения, матрица пьезоэлектрических коэффициентов обладает пятью ненулевыми коэффициентами, к которым относятся d_{31} , d_{32} , d_{33} , d_{24} и d_{15} . Для общего выражения пьезоконстанты d является необходимым рассмотреть электромагнитную индукцию D электрета после поляризации, обладающего диэлектрической проницаемостью ε' и остаточной поляризацией P :

$$D = \varepsilon' \varepsilon_0 E + P \quad (1.2)$$

При рассмотрении формулы (1.1), компоненту d можно выразить в виде:

$$d = \frac{\partial D}{\partial X} = \frac{\partial \varepsilon'}{\partial X} \varepsilon_0 E + \varepsilon' \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial X} + \frac{\partial P}{\partial X} \quad (1.3)$$

В отличие от неорганических пьезоэлектриков, для которых обычно первыми двумя слагаемыми можно пренебречь вследствие их малого вклада по сравнению с последним, для полимерных кристаллизующихся пьезоэлектриков все составляющие выражению могут обладать сравнимыми вкладами [51]. Это связано с тем, что наряду с кристаллической фазой сосуществует и аморфная. Аморфная фаза обладает более низкой плотностью упаковки макромолекулярных цепей, и, соответственно, более

высокой механической податливостью, чем кристаллическая. Это приводит к росту второго члена выражения (размерного эффекта). Также в условиях приложения механического напряжения X , в аморфной фазе, обладающей высоким свободным объемом, может возникать изменение концентрационного равновесия макромолекул в различных конформациях. В результате происходят существенные изменения в диэлектрической проницаемости образца, а, значит, меняется первый член выражения (1.3), который обусловлен электрострикцией.

Из выражения (1.3) можно сделать следующий вывод: чем выше величина остаточной поляризации в ПВДФ, тем большей величиной пьезоэффекта будет обладать полимер. Как показано в работе [52], используя дипольную модель сегнетоэлектрического эффекта, можно записать:

$$P_r = NP_{sc} \langle \cos \Theta \rangle \quad (1.4)$$

где P_{sc} — величина спонтанной поляризации, которой обладает число кристаллитов N , образующих угол Θ с нормалью к плоскости поверхности пленки. Известно, что α -фаза не обладает спонтанной поляризацией, соответственно, для получения пьезоактивных образцов необходимо стремиться к структуре с повышенным содержанием полярной β -фазы. Это приведет к росту остаточной поляризации, а, значит и к росту компоненты d_{ij} , что было показано и экспериментально подтверждено. На рисунке 1.4 показана зависимость пьезоэлектрических констант от величины остаточной поляризации в образцах. Увеличение степени кристалличности образцов приводит к потенциальному росту числа полярных кристаллитов, что, в свою очередь, приведет и к росту коэффициента d_{ij} .

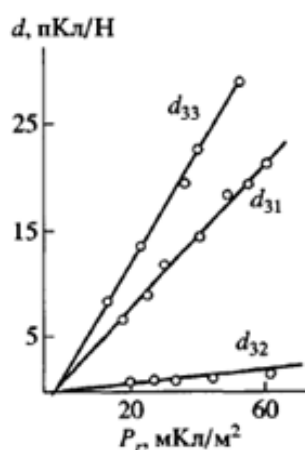


Рисунок 1.4 – Связь величины остаточной поляризации и пьезомодуля пленок ПВДФ

Как видно из выражения (1.4), величину остаточной поляризации можно увеличить при изменении угла между дипольным моментом кристаллита и нормалью к поверхности образца. Во многих работах была показана выраженная связь между пьезоэлектрическими константами и напряженностью поля поляризации $E_{\text{пол}}$. Следует отметить, что важным фактором для величины пьезоотклика является угол между дипольным моментом β -кристаллов и нормалью к поверхности образца. Данный угол можно выразить через функцию распределения $q_b(f)$, которая является характеристикой среднеквадратичного косинуса угла Θ . Чем ближе направление дипольного момента кристалла к нормали (то есть $\cos\Theta \rightarrow 1$), тем выше будет величина остаточной поляризации. Было установлено, что увеличение $E_{\text{пол}}$ приводит к сужению функции распределения, что, в свою очередь, приводит к уменьшению угла Θ , что закономерно отражается в увеличении пьезомодуля d_{ij} .

Одним из способов варьирования механической податливости аморфной фазы является добавление к полимеру пластификаторов, которые локализуются в аморфной части полимера. В качестве пластифицирующих добавок часто используют низкомолекулярные соединения, введение которых приводит к снижению температуры стеклования ПВДФ и

уменьшению модуля упругости образцов, и, соответственно, происходит рост механической податливости пленок. Снижение, связанное с пластификацией, сил межмолекулярных взаимодействий между цепями, локализованных в аморфной фазе, является причиной изменения характера переходов на границе раздела кристаллит - аморфная часть. На макроскопическом уровне это приводит к изменению коэффициента Пуассона, и, как следствие, к изменению и пьезоэлектрической компоненты d_{ij} . Введение пластификатора приводило к увеличению свободного объема в образце, что являлось причиной возрастания величины статической диэлектрической проницаемости ϵ' и, соответственно, увеличения пьезоконстанты d_{31} .

Электрострикция, как одна из причин пьезоэлектрического эффекта, обуславливается реакцией зон аморфной фазы на прилагаемое внешнее механическое поле. Конформационное состояние макромолекулярных цепей в неупорядоченной фазе является энергетически выгодным для проявления эффекта электрострикции в образцах с высоким содержанием полярной β -фазы. Данное явление может быть связано с кристаллизацией, инициированным приложенным внешним полем. В аморфной части полимера цепи преимущественно обладают конформацией плоского зигзага, схожей с конформацией в кристаллической зоне, благодаря чему макромолекулам на границе раздела фаз легче встраиваться в кристаллиты. Эффект электрострикции способствует увеличению пьезоотклика образцов.

Как показывает анализ литературных данных, в настоящее время отсутствует строгая теория, описывающая пьезоэлектрический эффект в ПВДФ. Для увеличения пьезоэлектрических констант материалов на основе ПВДФ существуют различные принципы и подходы.

Следует отметить, что материалы, содержащие полярную β -фазу, начинают демонстрировать пьезоотклик после проведения поляризации.

Наибольшее распространение получили методы высоковольтной контактной поляризации и поляризации в поле коронного разряда [53, 54].

При контактной поляризации на пленку, как правило, наносят электроды (например, вакуумным напылением) и затем при повышенных температурах выдерживают образец в условиях приложения высокого напряжения. Величина подаваемого напряжения ограничивается величиной напряжения пробоя, которая зависит от неоднородности структуры и наличия дефектов в образце.

Для того, чтобы исключить пробой образца и сделать возможным использование полей более высокой напряженности с целью достижения больших величин пьезоотклика пленок, применяют поляризацию в коронном разряде. При данном методе одна поверхность пленки располагается на заземленном электроде, а со стороны другой поверхности подводится система точечных коронирующих электродов [55]. Преимуществом поляризации в поле коронного разряда по сравнению с контактной поляризацией является меньшее время воздействия, возможность использования полей большей напряженности, а также большая равномерность поляризации пленки.

1.4 Формирование пористой структуры в полимерных пленках методом одноосного растяжения

Как было показано в параграфе §1.2, наиболее эффективным методом инициирования полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, с точки зрения производительности, является одноосное растяжение пленок, полученных экструзией расплава полимера. Однако известно, что при одноосном растяжении возможно и формирование пористой структуры в образцах [9]. Такие процессы носят название “melt-stretching” процессы (MSP).

Подходы к формированию пористой структуры в пленках на основе гибкоцепных кристаллизующихся полимеров методом одноосного растяжения были разработаны в ИВС РАН в работах Ельяшевич [56], Курындина [57], Дмитриева [58].

Процесс получения пористых пленок состоял из стадий экструзии расплава полимера, отжига образцов и одноосного растяжения при определенных ориентационных воздействиях. Основным преимуществом предложенного метода является отсутствие вредных сред или добавок, что относит предложенный процесс к “зеленым” технологиям [59], что является важным в настоящее время.

Впервые методом MSP микропористые пленки на основе полиолефинов были получены компанией Celanese [60] в 1974 году. Благодаря простоте и технологичности процесса, данный метод получил широкое распространение, и пористые пленки, полученные данным методом, начали масштабно использоваться в качестве биосенсоров [61], опреснителей воды [62], оксигенаторов крови [63], в мембранных дистилляторах [64] и в прочих прикладных областях.

На экструдированные полимерные пленки накладывается ряд требований для последующей успешной стадии порообразования. Они должны обладать высоким модулем упругости при большой эластичности [65]. После растяжения экструдированных пленок, кристаллическая структура образцов представляет собой стопки ламелей, расположенных параллельно друг другу и перпендикулярно приложенным растягивающим усилиям [66]. В работах Bierenbaum и Shen [67, 68] было показано, что на стадии одноосного растяжения происходит раздвижение ламелей друг относительно друга с формированием микропустот, которые при дальнейшем приложении ориентирующих воздействий сливаются, образуя пористую структуру полимерной пленки. Тем самым, именно величина

ориентирующих воздействий на стадии одноосного растяжения играет ключевую роль в формировании пористой структуры [63].

В работах [60] было показано, что среди всех методов формирования пористой структуры, MSP является наиболее экологически безвредным. Контроль стадий процесса формирования пористой структуры является простым [62], однако большой сложностью является регулирование распределения пор по размерам.

Основными параметрами процесса MSP, помимо степени одноосного растяжения, является также скорость растяжения, температура его проведения и скорость охлаждения пленок после формирования пористой структуры.

Во многих работах показана принципиальная необходимость проведения стадии отжига экструдированных образцов перед их одноосным растяжением. Так, увеличение температуры отжига пленок приводит к дальнейшему формированию более ориентированных микропор, что было доказано методом двойного лучепреломления [69]. Повышение температуры отжига приводит к формированию более совершенной структуры, характеризующейся увеличенным отношением доли напряженных проходных цепей к “свободным” [65]. Более того, наблюдается увеличение толщины ламелей за счет втягивания полимерных цепей из аморфной части в кристаллическую, то есть происходит увеличение степени кристалличности образцов. В работе [62] Xi et al. предположили необходимым проведение MSP в две стадии: при комнатной и при повышенной температурах. На первой стадии этапа одноосного растяжения наблюдается формирование микропор вследствие раздвижения ламеллярной структуры полимерного образца. При растяжении в условиях повышенной температуры происходят процессы слияния и реорганизации пор, что приводит к росту размеров и числа пор. Повышенная температура является основным фактором, предотвращающим разрушение микропор в условиях высоких степеней

растяжения [62]. При повышенных температурах молекулярные цепи в аморфной части гибкоцепных полимеров обладают большей подвижностью и более высокой способностью к ориентации, поэтому большее количество молекулярных цепей вытягивается из аморфной области и перестраивается в кристаллическую часть вдоль направления растяжения. Таким образом, достигается более высокая пористость за счет соединения разделенных ламеллярных структур.

Ранее сообщалось о существенном влиянии кратности фильерной вытяжки на морфологию пористой структуры с точки зрения распределения пор по размерам, геометрии и их ориентации. Увеличение же степени растяжения экструдированных или отоженных пленок приводит к увеличению большого периода их кристаллической структуры. Кроме того, увеличение степени одноосного растяжения приводит к формированию пористой структуры с более равномерным распределением пор по размерам и большим числом пор [60]. Объяснение наблюдаемых явлений было дано в исследованиях Wool и Samuels [70, 71]. С ростом степени растяжения увеличивается степень ориентации ламелей или фибрилл, что приводило к росту числа микропустот между кристаллитами. Однако существует и критическая величина степени растяжения, по достижению которой происходит разрыв напряженных проходных цепей, приводящих к нарушению непрерывности структуры и ведущих к образованию и дальнейшему развитию микротрещин. Рост степени одноосного растяжения позволяет получить более развитую пористую структуру, характеризующуюся более высокими величинами проницаемости по жидкости [62].

В работе Xi [62] рассмотрено влияние скорости растяжения на параметры пористой структуры пленок полиэтилена, такие как общая пористость, средний размер пор и проницаемость по азоту. Для понимания влияния скорости растяжения на формирование пористой структуры был

использован механизм сопротивления растрескиванию под действием напряжения. Во время процесса растяжения на стенках фибрилл полиэтилена происходят одновременно два процесса: образование новых и разрушение старых фибрилл. Чем выше скорость деформации пленки, тем более интенсивно протекают оба процесса. Результатом увеличения скорости растяжения было уменьшение среднего размера пор. Однако возрастала однородность их распределения по размерам и их число. Это приводило как к росту общей пористости, так и к увеличению проницаемости по азоту.

Таким образом, регулируя такие ориентационные процессы получения, как кратность фильерной вытяжки и степень растяжения, возможно регулировать параметры пористой структуры. Следует тщательно подбирать степень одноосного растяжения, с целью избегания формирования дефектов структуры, таких как микротрещины, микроразрывы и другие, которые существенно сказываются на эксплуатационных характеристиках полимерных мембран.

1.5 Перспективные области применения материалов на основе поливинилиденфторида

Перспективы использования материалов на основе ПВДФ обусловлены рядом его преимуществ [72]:

- Наличие выраженных пьезоэлектрических свойств и одно из самых высоких значений диэлектрической проницаемости среди полимеров.

- Уникальное сочетание механических характеристик и высокой химической стойкости к различным средам, в том числе к влаге воздуха и озону [73].

-Радиационная стойкость и стойкость к обрастанию микроорганизмами (грибками, водорослями, микробами) делает ПВДФ перспективным для использования в области медицины для хранения различных сред и препаратов с возможностью ультрафиолетовой и радиационной стерилизации [74].

-Длительный срок службы изделий. Благодаря высокой стойкости к старению, срок эксплуатации изделий из ПВДФ без потери физико-механических характеристик составляет более 50 лет [75].

-Данный полимер является безопасным для человека и окружающей среды. При его переработке отсутствуют токсичные выбросы. Кроме того, ПВДФ способен к неоднократным переработкам без существенных потерь в свойствах [76].

Анализ публикаций, относящихся к исследованиям материалов на основе ПВДФ, показал, что в 2020 году им посвящено порядка 2000 статей и около половины из этих статей затрагивают описание различных типов мембран из ПВДФ. Особое внимание уделяется микрофильтрационным мембранам для очистки воды от простейших и бактерий, а также для снижения ее мутности. Для удаления из жидкости вирусов, гидроксидов металлов, белков применяют ультрафильтрационные мембраны. Для совмещения функций разделения и биологической очистки сточных вод используют мембранные биореакторы. В настоящее время получают распространение мембранные контакторы, которые используются в качестве адсорберов кислых газов, например, из потока природного газа при его добыче.

Пористые пленки из ПВДФ перспективны для применения в качестве сепараторов в химических источниках тока. Сепаратор, разделяет пространство между катодом и анодом, предотвращая короткое замыкание в цепи и обеспечивая транспорт носителей заряда.

Благодаря высоким значениям диэлектрической проницаемости и большим величинам напряжения пробоя (720-770 кВ/мм) пленки ПВДФ применяют для изготовления конденсаторов повышенной емкости.

Отметим, что наибольший интерес с точки зрения применения вызывают пьезосвойства ПВДФ. На основе пленок ПВДФ изготавливают различные гибкие датчики деформаций, которые генерируют электрические сигналы, пропорциональные механическому напряжению. Преимуществом датчиков и сенсоров на основе ПВДФ является высокое отношение шум-сигнал. Сенсоры были использованы для определения движения человеческих пальцев на руках и идентификации типа движения – надавливание, растирание и разминание. Японские ученые из Национального института Кагавы [77] разработали высокочувствительный датчик на основе ПВДФ для мониторинга состояния дыхания у пациентов с респираторными заболеваниями, а также пациентов, подключенных к искусственной вентиляции легких. Shin et al. [78] показали возможность использования созданного ими пьезоэлектрического датчика на основе ПВДФ и нанокристалла оксида цинка, в качестве сенсора для определения характеристик сердцебиения человека.

На использовании пьезоэффекта основана работа наногенераторов, которые преобразовывают механическую энергию в электрическую. Вырабатываемой энергии достаточно для питания маломощных портативных электронных устройств [79].

1.6 Постановка цели и задач исследования

Анализ статей и научных работ, посвященных поливинилиденфториду, показал неисчерпаемый интерес к данному полимеру. Разрабатываемые материалы на его основе используются в качестве акустических и гидроакустических преобразователей, сенсоров и мембран различного

назначения. Однако большинство исследований фокусируются на растворных методах обработки ПВДФ, что ограничивает масштабируемость предложенных процессов. Более практичным подходом является использование термомеханических методов модификации структуры ПВДФ, которые не требуют использования токсичных реагентов или добавок.

Целью настоящего диссертационного исследования является установление взаимосвязи термомеханических параметров процесса получения ориентированных пористых пленок ПВДФ с их структурой и пьезоэлектрическими свойствами.

В рамках достижения поставленной 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 проницаемости для жидкости;
5. Определить оптимальные условия проведения поляризации пленок ПВДФ с целью достижения максимальных пьезоэлектрических характеристик.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1. Получение экструдированных пленок поливинилиденфторида

В основе процесса получения пористых ориентированных пленок поливинилиденфторида лежит экструзия расплава полимера. Полимером являлась промышленная марка поливинилиденфторида Kynar-720 (Atofina Chemicals Inc., США). Основные характеристики используемых гранул полимера приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные характеристики гранул Kynar-720 (Atofina Chemicals Inc.)

Величина	Значение
Плотность	1.78 г/см ³
Молекулярная масса	$1.9 \cdot 10^5$ г/моль
Степень кристалличности	44%
Температура плавления	172°C
Температура стеклования	- 40°C
ПТР (230°C)	10 см ³ /10 мин
Прочность при разрыве	34-55 МПа
Относительное удлинение при разрыве	20-100 %
Объемное сопротивление	$2 \cdot 10^{14}$ Ом·см

Экструзия расплава полимера осуществлялась на лабораторном экструдере “Scamia” (Франция). Температура расплава задавалась тремя температурными зонами по мере продвижения полимера по материальному

цилиндру, которые составляли 175, 190 и 205°C. Температура фильеры составляла 205°C. Указанные температуры поддерживались с помощью терморегуляторов Варта ТП-400 с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$. На расстоянии 4 см от плоскощелевой фильеры расплав подвергали интенсивному охлаждению с помощью воздушного ножа с температурой воздуха 25°C.

Кристаллизация расплава полимера протекала в условиях ориентационных воздействий, характеризующихся кратностью фильерной вытяжки λ , которую задавали варьированием скоростей вращения шнека экструдера и скоростью вращения приемного вала. Степень ориентации расплава рассчитывалась по формуле (2.1):

$$\lambda = \frac{S \cdot \rho \cdot l}{m}, \quad (2.1)$$

где S – площадь фильеры, см^2 , ρ – плотность экструдированной пленки, г/см^3 , m и l – масса (г) и длина (см) экструдированной пленки.

Пленки были получены в диапазоне кратностей фильерных вытяжек от 10 до 121.

2.2 Получение отожженных пленок поливинилиденфторида

Экструдированные пленки ПВДФ различной кратности фильерной вытяжки были подвергнуты изометрическому отжигу в температурном интервале от 120 до 170 °C. Отжиг проводили в сушильном шкафу SNOL 67/350 (Литва), оснащенным терморегулятором ТП-400, в течение 4 часов в условиях фиксации концов пленок.

2.3 Получение ориентированных пористых пленок поливинилиденфторида

Ориентированные пористые пленки ПВДФ были получены методом ориентационной вытяжки отоженных образцов. Растяжение пленок осуществлялось на разрывной машине 2166 Р-5 (Россия), оснащенной термостатом. Одноосное растяжение проводили в 2 этапа. Первую стадию осуществляли при комнатной температуре («холодная» вытяжка). Базовая длина образцов составляла 70мм. На данном этапе степень растяжения пленок варьировалась в диапазоне от 1.3 до 1.9 раз. Вторую стадию проводили при 100°C («горячая» вытяжка). Степень растяжения на второй стадии оставалась неизменной и составляла 1.4 раза. Скорость ориентации на обеих стадиях процесса растяжения составляла 40 мм/мин. С целью фиксации сформировавшейся структуры, пленки подвергались термофиксации при 100°C в течение 1 часа.

2.4 Методы исследования кристаллической структуры пленок поливинилиденфторида

Надмолекулярная структура образцов была изучена методом широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР) на дифрактометре ДРОН-2.0 (Россия). По азимутальным распределениям интенсивностей рентгеновского рассеяния определяли как преимущественный тип надмолекулярной структуры, так и фактор ориентации образцов (f_c). Для расчета фактора ориентации использовали дифракционные азимутальные кривые интенсивности, соответствующие периоду идентичности плоскости (110), по формуле [2.2]:

$$f_c = \left(\frac{3 \overline{\cos^2 \varphi} - 1}{2} \right) \quad (2.2)$$

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

Величина рентгеновского большого периода пленок ПВДФ была определена методом широкоугольного рентгеновского рассеяния в соответствии с положением максимумов рефлексов рассеяния согласно соотношению Брэгга. Толщину ламелей определяли как произведение величины рентгеновской степени кристалличности и величины большого периода пленок ПВДФ.

Степень кристалличности (χ) образцов была исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения проводились на приборе DSC 204 F1 (Германия) в инертной атмосфере аргона (25мл/мин) при линейной скорости нагрева 10°C/мин. Степень кристалличности определяли по соотношению теплоты плавления исследуемых образцов (ΔH) и идеального кристалла ПВДФ ($\Delta H_0=104.5$ Дж/г) [80].

Полиморфный состав пленок ПВДФ исследовали методами инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (ИК-спектроскопия) и широкоугольного рентгеновского рассеяния. Для качественного определения полиморфного состава образцов был использован метод ИК-спектроскопии. Инфракрасные спектры были сняты на ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 (Япония) в диапазоне волновых чисел от 400-1800см⁻¹ при разрешении 0.25см⁻¹. Для количественного определения полиморфного состава пленок использовали меридиональные рефлексy широкоугольного рентгеновского рассеяния при углах $2\theta = 39^\circ$ и 35° , относящихся к кристаллитам α - и β -форм, соответственно.

2.5 Методы исследования пористой структуры ориентированных пленок поливинилиденфторида

Пористую структуру пленок характеризовали долей объема образца, занимаемого порами, и описывали величиной общей пористости (P), которую определяли гравиметрическим методом, и рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

где ρ и ρ_0 - плотности экструдированной и пористой пленки, соответственно.

Плотность образцов определяли по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{a \cdot b \cdot h}, \quad (2.4)$$

где m – масса образца; a , b и h – геометрические размеры образца (длина, ширина и толщина). Определение массы проводилось с точностью до 0.1мг на аналитических весах "ГосМетр ВЛ-210" (Россия), толщина образцов определялась при помощи цифрового микрометра "Vogel 0-50x0.001" (Германия) с точностью измерения 1 мкм.

Удельную поверхность пористых образцов определяли при помощи анализатора "Сорбтометр-М" (Россия), в основе работы которого лежит построение изотермы адсорбции газа-адсорбата (азот). Перед проведением анализа исследуемый образец пористой пленки (навеска образца составляла от 200мкг до 1г) подвергается дегазации, которая заключается в прогреве образца при 40°C в стационарном потоке газа (гелия). В ходе работы анализатор выполняет следующие этапы:

- установление определенного состава газовой смеси (соотношение азот-гелий);
- адсорбция газа-адсорбата при температуре жидкого азота (-196°C) на поверхности исследуемого образца из потока газовой смеси

установленного состава. Процесс адсорбции проводится до достижения равновесия между содержанием азота в газовой и адсорбционной фазе;

- термическая десорбция азота с поверхности пленки в поток газовой смеси при нагреве образца от -196°C до температуры полной десорбции азота (-100°C).

Каждый цикл адсорбции-десорбции сопровождается изменением объемной доли газа-адсорбата в газовой смеси, что регистрируется при помощи детектора теплопроводности. При наличии результатов измерений объема десорбированного азота с поверхности образца, полученных при как минимум пяти различных составах газовой смеси, встроенное программное обеспечение производит расчет удельной поверхности исследуемого образца по стандартной методике Брунауэра-Эммета-Теллера [81]. Удельная поверхность образца находится по выражению:

$$S = \frac{W_m \cdot N_A \cdot w_m}{22400}, \quad (2.5)$$

где W_m - вес монослоя адсорбата, N_A - число Авогадро, w_m - площадь посадочной площадки адсорбируемого газа (0.162nm^2), 22400 – переводной коэффициент для газа в нормальных условиях.

Распределение пор по размерам было построено по полученным изотермам адсорбции с использованием программного обеспечения “Сорбтометр-М”. В основе построения распределений лежал стандартный метод Барретта-Джойнера-Халенды (BJH) [82]. Данный метод дает высокую точность измерений при размере пор до 100мкм .

Морфология пленок ПВДФ была изучена с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (SUPRA-55VP (Германия)), а также атомной силовой микроскопии (АСМ) (Nanotop NT-206, Беларусь).

Сквозная проницаемость для жидкости была измерена по скорости протекания этанола через исследуемый пористый образец под давлением.

Изучаемый образец помещали в фильтрационную ячейку на подложку, выполняющую поддерживающую функцию. Избыточное давление в объеме фильтрационной ячейки создавали подачей газа (азота). Сквозную проницаемость рассчитывали по формуле:

$$G = \frac{V}{S \cdot p \cdot K \cdot t}, \quad (2.6)$$

где V – объем этанола, см^3 , протекающей под давлением p , атм., за единицу времени t , с; S – площадь пористого образца, через который протекает жидкость; K – коэффициент сопротивления фильтрационной ячейки потоку жидкости, равный 0.2.

2.6 Изучение механических свойств образцов

Определение механических характеристик выполнялось на разрывной машине 2166 Р-5 (Россия) путем построения кривых напряжение-деформация. Образцы с размерами 5x50мм были подвергнуты одноосному растяжению при скорости 50мм/мин. Под прочностью (σ , МПа) пленок принимали максимальное усилие при разрыве (F_p), отнесенное к начальному поперечному сечению образцов (A_0), и рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{F_p}{A_0} \quad (2.7).$$

Модуль упругости (E , МПа) определяли по углу наклона первоначального прямолинейного участка кривой напряжение-деформация по выражению:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (2.8).$$

Относительное удлинение при разрыве (ε_p) определяли отношением начальной длины образца и его длины при наступлении разрушения. Все перечисленные механические характеристики были определены в

направлении ориентации образцов при усреднении как минимум десяти последовательных измерений.

2.7 Исследование процессов диэлектрической и механической релаксации в ориентированных пленках поливинилиденфторида

Диэлектрические свойства образцов были исследованы методом широкополосной диэлектрической спектроскопии (ДС). Диэлектрические спектры пленок ПВДФ (зависимости диэлектрических потерь ε'' от частоты ω) были получены в интервале частот $0.1 - 3 \cdot 10^6$ Гц и температур $-70 - 180^\circ\text{C}$. Исследования проводились на широкополосном диэлектрическом спектрометре “Concept-81” (Германия) с автоматическим частотным анализатором высокого разрешения ALPHA-ANB. Образцами служили пленки ПВДФ, спрессованные между латунными электродами (диаметр электрода 20 мм). Для определения количественных характеристик наблюдаемых релаксационных процессов использовали комплексную диэлектрическую проницаемость:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i \cdot \varepsilon''(\omega), \quad (2.9)$$

где ε' – диэлектрическая проницаемость, ε'' – диэлектрические потери и ω – круговая частота.

Релаксационный спектр $\varepsilon^*(\omega)$ описывали эмпирической формулой Гавриляка-Негами (ГН) [83]:

$$\varepsilon(\omega)^* - \varepsilon_\infty = \sum_{k=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_k}{[1 + (i\omega\tau_{HN_k})^a]^b}, \quad (2.10)$$

где $\Delta\varepsilon_k$ – инкремент диэлектрической проницаемости: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$, $\varepsilon_0 = \varepsilon'$ при $\omega \rightarrow 0$, $\varepsilon_\infty = \varepsilon'$ при $\omega \rightarrow \infty$; τ_{HN} – характеристическое время релаксации Гавриляка-Негами; a и b – параметры, отвечающие за расширение и

асимметрию распределения времен релаксации, соответственно; k – нумератор релаксационных процессов и n – число релаксационных процессов.

Наиболее вероятное время релаксации, $\tau_{\text{макс}}$, соответствующее максимальному значению (пику) релаксационного процесса на зависимости $\varepsilon'' = f(\omega)$, определяется как [84]:

$$\tau_{\text{макс}} = \tau_{HN} \left[\frac{\sin \frac{\pi ab}{2(b+1)}}{\sin \frac{\pi a}{2(b+1)}} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (2.11).$$

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

Температурные зависимости динамического модуля упругости (E'), механических потерь (E'') и тангенса угла механических потерь ($\tan \delta_{\text{мех}}$) были получены, используя динамический механический анализ на приборе DMA 242 (Germany). Измерения проводились при частоте 1 Гц при амплитуде 0.1%, с целью гарантирования деформации в области линейной вязкоупругости. Температура измерений варьировалась в интервале от -70 до 170°C.

2.8 Исследование процессов термостимулированной деполяризации в пленках поливинилиденфторида

Процессы дипольной релаксации как в плотных, так и в пористых образцах были изучены с использованием метода термостимулированной деполяризации в температурном диапазоне 0 - 70°C в атмосфере гелия на установке TSC II (Франция). Величины токов деполяризации измеряли при помощи электрометра Keithley Instruments Inc. (США) высокого разрешения

(10^{-16} А). Перед проведением эксперимента образцы поляризовали при 40°C в электрическом поле, напряженности 1000 В/мм в течение 2 минут, а затем охлаждали при неизменном электрическом поле. Спектры термостимулированной деполяризации были получены в короткозамкнутом режиме при линейной скорости нагрева 7°C/мин. С целью количественного описания наблюдаемых процессов использовался метод, основанный на теории активированного состояния Эйринга:

$$\tau(T) = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right), \quad (2.12)$$

где τ - характерное время релаксации, k - постоянная Больцмана, h - постоянная Планка, ΔH и ΔS - энтальпия и энтропия активированных состояний, соответственно. Построение графика в координатах Аррениуса $\ln(1/\tau \cdot T) \sim 1/T$ позволяет вычислить энтальпию и энтропию, после чего энергию активации $E_a = \Delta H - T \Delta S$ [85].

2.9 Изучение сепарационных характеристик пористых пленок поливинилиденфторида

С целью проверки возможности применения разрабатываемых пористых пленок ПВДФ в качестве сепараторов в литий-ионных аккумуляторах, образцы помещали в дисковые макеты формата CR2032. В качестве материала катода выступал смешанный оксид никеля, кобальта и марганца марки NCM811, анодом служил металлический литий. Электролитом являлся 1М раствор LiPF_6 в смеси алкил карбонатов. Собранные дисковые макеты подвергали десяти зарядно-разрядным циклам в десятичасовом режиме. Диапазон напряжений составлял от 3.0 до 4.3В. На протяжении эксперимента, через равные промежутки времени измерялись величины выходного напряжения дисковых макетов и значения приведенной

емкости. В качестве сепаратора сравнения были выбраны пленки промышленной марки Celgard 2400.

2.10 Поляризация ориентированных пленок поливинилиденфторида контактным методом и в поле коронного разряда

Поляризацию ориентированных пленок ПВДФ проводили двумя методами – контактной термополяризации и поляризации в поле коронного разряда. При контактной поляризации в качестве электродов выступал либо металлизированный скотч, либо эвтектический сплав галлий-индий-олово. Противоположные стороны образцов были зажаты в латунных электродах, к которым подавалось постоянное напряжение. Первая стадия поляризации проводилась при повышенной температуре, которая варьировалась в диапазоне от 60 до 90°C, в термостате SNOL 67/350 (Литва) на протяжении 1.5 часов. Далее нагрев выключался, и образец остывал до комнатной температуры при неизменной напряженности электрического поля.

При поляризации в поле коронного разряда нанесения электродов не требовалось. В качестве катода выступал щеточный электрод. Образцы помещались на барабан, вращающийся со скоростью 4 оборота в минуту. Напряженность электрического поля на протяжении эксперимента оставалась неизменной и составляла 120кВ/мм. Поляризация образцов проводилась в течение 5 минут при температуре 70°C, с последующим охлаждением образцов до комнатной температуры при неизменном поле коронного разряда.

Успешность стадии поляризации оценивали по величине пьезомодуля d_{31} . Измерение пьезомодуля происходило по определению разности потенциалов, возникающей на противоположных сторонах пленок ПВДФ,

при приложении к образцам растягивающих напряжений. Измерение пьезомодуля должно проводиться только при условиях линейной упругой деформации, поэтому механическая нагрузка создавалась подвешиванием к пленкам груза массы 100г. В случае проведения поляризации с электродами из эвтектического сплава, они же использовались при измерении пьезомодуля. Если использовался металлизированный скотч, то сначала электроды удалялись с поверхностей пленки, образцы тщательно отмывались в этаноле от клея. Затем на поверхность пленок наносился эвтектический сплав в качестве электродов, и проводилось измерение пьезомодуля. Принципиальная схема измерения пьезомодуля представлена на рисунке 2.1.

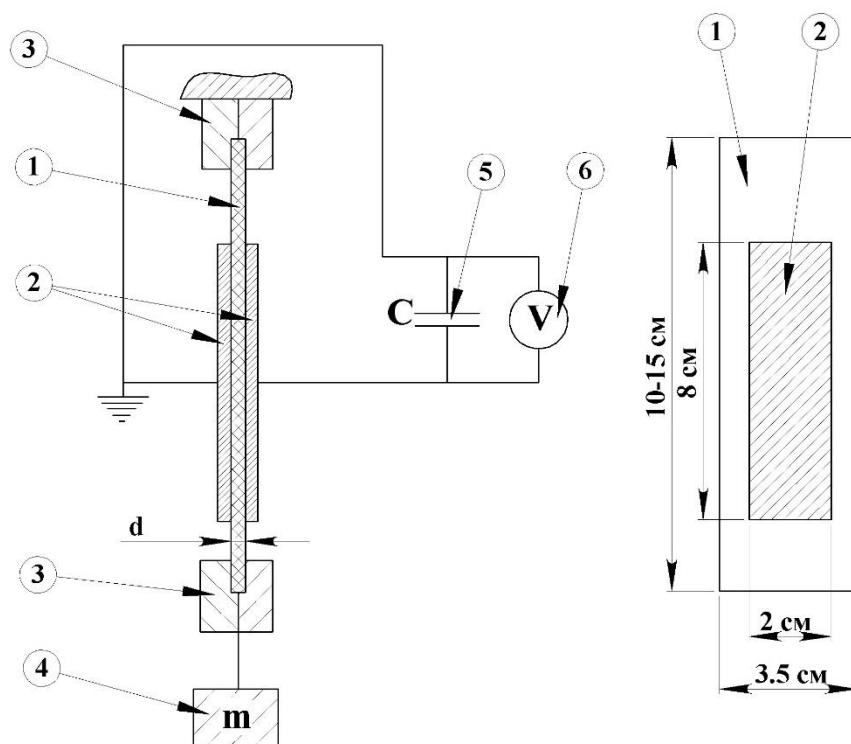


Рисунок 2.1 - Схема измерения пьезомодуля (слева) и размеры образца (справа): 1 – ориентированная пленка ПВДФ, 2 – электрод, 3 – механические зажимы, 4 – груз, 5 – конденсатор, 6 – потенциостат.

Возникающую разность потенциалов регистрировали при помощи потенциостата Элинс Р30 (Россия) в режиме вольтметра. Вследствие быстрого спада возникающей разности потенциалов, для увеличения времени

регистрации сигнала к исследуемому образцу параллельно подсоединялся конденсатор с емкостью 1мкФ [86].

Пьезомодуль d_{31} рассчитывали по формуле [86]:

$$d_{31} = \frac{C \cdot \Delta V \cdot A}{S \cdot F}, \quad (2.13)$$

Где $C = C_x + C_0$; $\Delta V = V_2 - V_1$; C_x – емкость образца, Ф; C_0 – емкость конденсатора 5 (рис. 2.1), Ф; S – площадь перекрытия электродов, см²; A – площадь поперечного сечения пленки, см²; F – растягивающее усилие, Н; V_2 и V_1 – электрическое напряжение при механической нагрузке и в ее отсутствии, соответственно.

Глава 3. Изучение ориентационных воздействий как ключевого фактора формирования структуры пленок поливинилиденфторида

3.1 Структура экструдированных пленок поливинилиденфторида при различных условиях кристаллизации

На стадии экструзии расплава ПВДФ, в условиях ориентационных воздействий, в образцах формируется кристаллическая структура. Условия кристаллизации для всех полученных образцов оставались неизменными, за исключением кратности фильерной вытяжки λ , которая варьировалась в диапазоне от 10 до 121. Известно, что наиболее стабильной кристаллической полиморфной модификацией ПВДФ является α -фаза [87], именно поэтому ожидалось, что кристаллическая часть экструдированных пленок ПВДФ представлена только данной неполярной кристаллической модификацией. С целью подтверждения данного предположения, экструдированные пленки были изучены методом широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР). Полученные распределения интенсивностей рентгеновского рассеяния показали наличие рефлексов, относящихся только к неполярной кристаллической α -модификации в образцах (рефлекс $2\theta = 35^\circ$ [88]).

Увеличение ориентационных воздействий на расплав полимера должно приводить к существенному росту фактора ориентации образцов, что в свою очередь повлияет на преимущественный тип надмолекулярной структуры, которым представлена кристаллическая часть экструдированных пленок ПВДФ. Методом ШУРР были получены азимутальные кривые интенсивности, представленные на рисунке 3.1.

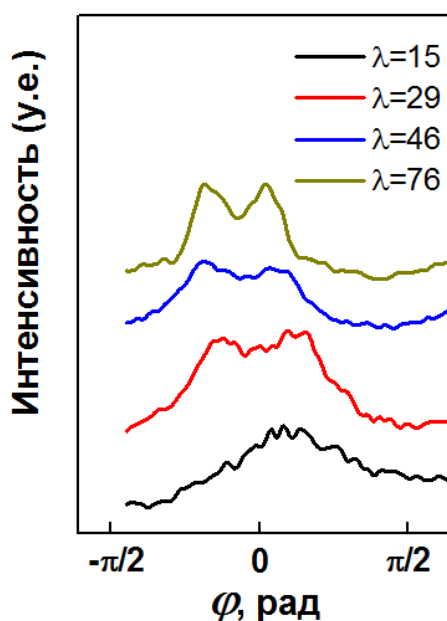


Рисунок 3.1 – Азимутальные распределения рентгеновского рассеяния
экструдированных пленок ПВДФ

С увеличением кратности фильерной вытяжки экструдированных пленок наблюдается расщепление пика на две составляющих, что интерпретируется как формирование более совершенной и ориентированной кристаллической структуры, как это было показано в работах [89]. При низких кратностях фильерной вытяжки ($\lambda < 29$) надмолекулярная структура образцов представлена слабо ориентированной, несовершенной сферолитической структурой, однако с ростом λ ($\lambda = 76$) происходит формирование более совершенной, ориентированной ламеллярной структуры. При кратностях фильерной вытяжки от 29 до 76 в образцах наблюдается наличие смешанного типа структуры, в котором присутствуют кристаллиты как сферолитической, так и ламеллярной структуры [90]. Однако по данным рентгеновской дифракции данный факт в явном виде не подтверждается. Для исследования смешанного типа структуры, экструдированные образцы были изучены методом термостимулированной деполяризации [91]. Методом фракционной поляризации доказано наличие в данных образцах как сферолитических, так и ламеллярных структур.

Ориентированная кристаллическая структура образцов характеризовалась фактором ориентации, который был определен методом широкоугольного рентгеновского рассеяния с использованием азимутальных распределений интенсивностей, и был численно рассчитан по формуле (2.2). Основные характеристики экструдированных пленок представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Основные характеристики экструдированных пленок ПВДФ

Кратность фильерной вытяжки λ	Толщина, мкм	Степень кристалличности χ , %	Фактор ориентации f_c
15	120	45	0.46
29	61	46	0.56
44	39	47	0.61
76	23	49	0.69

Увеличение ориентационных напряжений, приложенных к расплаву полимера, приводит к росту фактора ориентации образцов, что являлось ожидаемым. Но следует отметить, что наибольший рост фактора ориентации наблюдается при возрастании λ от 15 до 44. Далее рост фактора ориентации образцов замедляется, что может быть связано с проскальзыванием полимерных цепей вследствие увеличения скорости течения расплава, что, в свою очередь, приводит к снижению влияния ориентационных воздействий на процесс кристаллизации ПВДФ. Увеличение λ приводит также к небольшому росту степени кристалличности.

На рисунке 3.2 представлены кривые напряжение-деформация экструдированных пленок ПВДФ в зависимости от кратности фильерной вытяжки, а в таблице 3.2 сведены основные механические характеристики экструдированных образцов.

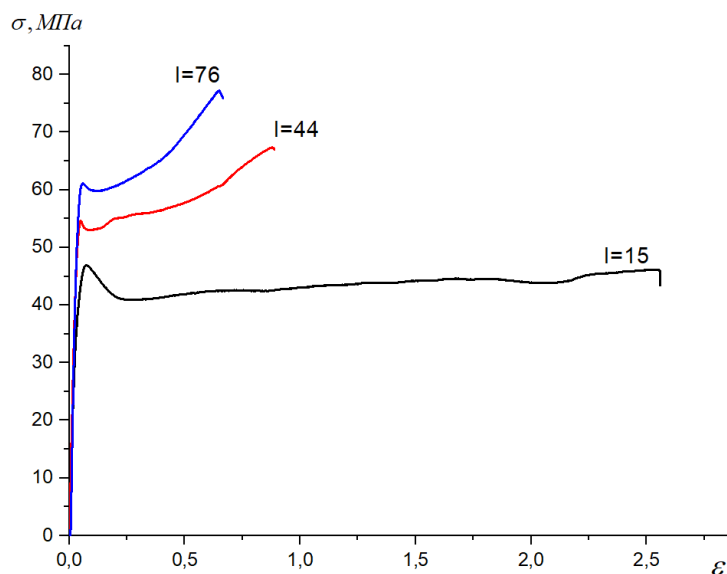


Рисунок 3.2 – Кривые напряжение-деформация для экструдированных пленок при $\lambda = 15, 44$ и 76

Для образцов с $\lambda = 15$ наблюдаются наибольшие значения относительного удлинения при разрыве. При низких ориентационных воздействиях на расплав в пленках ПВДФ формируется несовершенная кристаллическая структура с существенными различиями в напряженности проходных цепей в аморфной фазе. Поэтому во время одноосного растяжения, при разрушении более напряженных цепей, нагрузка переносится на менее напряженные цепи, что приводит к высоким величинам удлинения при разрыве образцов.

Таблица 3.2 – Механические свойства экструдированных образцов

Кратность фильерной вытяжки λ	Прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
$\lambda=15$	49	1306	46	266
$\lambda=29$	63	1672	58	123
$\lambda=44$	68	1709	59	96
$\lambda=76$	74	1739	62	85

Однако вследствие этого же эффекта, образцы обладают существенно более низкими величинами модуля упругости и прочности. В образцах, сформованных при высоких λ , кристаллическая структура более совершенна, напряженность проходных цепей более однородна. Это выражается в более низких величинах разрывного удлинения, но более высоких величинах модуля упругости и прочности. Приведенные выводы можно сделать, исходя из того, что на стадии экструзии расплава, при увеличении кратности фильерной вытяжки не происходит роста числа проходных цепей в образцах [92], которое определяется условиями процесса кристаллизации.

С помощью широкополосной диэлектрической спектроскопии можно также проследить существенные изменения структуры пленок ПВДФ во всем диапазоне кратностей фильерной вытяжки. В работе Karasawa и Goddard [93], при помощи методов компьютерного моделирования была определена диэлектрическая проницаемость кристаллической α -фазы ПВДФ, которая составила $\varepsilon'_k = 3$. Следовательно, диэлектрическая проницаемость аморфной фазы ε'_a пленок ПВДФ может быть рассчитана по формуле [94]:

$$\varepsilon'_a = \frac{\varepsilon'_k \rho_k - \varepsilon'_k \chi \rho}{\rho_k - \chi \rho}, \quad (3.1)$$

где ε'_a – диэлектрическая проницаемость аморфной фазы, ε'_k – диэлектрическая проницаемость образцов, $\rho_k = 1.925 \text{ г/см}^3$ – плотность кристаллической α -фазы [95], ρ – плотность образцов, ε'_k – диэлектрическая проницаемость кристаллической α -фазы.

Плотность экструдированных образцов оставалась неизменной во всем диапазоне λ и составляла 1.78 г/см^3 , что совпадает с плотностью гранул ПВДФ, используемых при формовании.

На рисунке 3.3 представлены зависимости экспериментальной величины макроскопической ε' и рассчитанной величины ε'_a от кратности фильерной вытяжки.

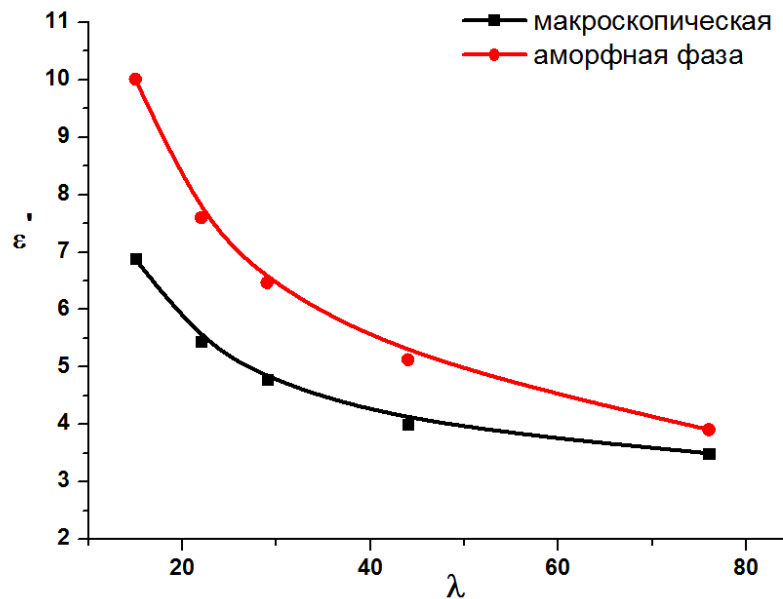


Рисунок 3.3 – Диэлектрическая проницаемость образцов и их аморфной фазы в зависимости от кратности фильерной вытяжки при 1 кГц

Видно, что величина макроскопической диэлектрической проницаемости ε' ниже, чем рассчитанная величина ε'_a . Благодаря этому можно сделать вывод, что именно аморфная часть образцов играет основную роль в диэлектрическом поведении исследуемых образцов. Снижение обоих параметров с ростом λ является свидетельством увеличения фактора ориентации образцов. Увеличение f_c приводит к росту числа проходных напряженных цепей в экструдированных пленках, что влечет к затруднению дипольной подвижности. Это приводит к снижению числа подвижных полярных групп как в аморфной, так и в около-кристаллической части полимера, приводя к снижению величины как ε' , так и ε'_a .

3.2 Влияние параметров изометрического отжига на структуру пленок поливинилиденфторида

Предложенный процесс получения ориентированных пористых пленок ПВДФ основан на одноосном растяжении в две стадии. Для успешного и

эффективного осуществления ориентационной вытяжки, необходимым условием является наличие у образцов высокого модуля упругости в совокупности с большими величинами обратимой деформации, как это ранее было показано на ряде гибкоцепных кристаллизующихся полимеров [96, 97]. В работах [98, 99] жестко-эластические свойства полимеров (полиэтилен, полипропилен) достигались благодаря проведению отжига образцов. На данной стадии происходит совершенствование кристаллической структуры образцов за счёт вовлечения в кристаллическую часть макромолекул из аморфной и около-кристаллической частей образцов [100]. Это приводит к росту степени кристалличности, увеличению размеров кристаллитов, а также к росту числа напряженных проходных цепей. Наряду с возникновением жестко-эластических свойств, важной причиной проведения отжига является повышение степени кристалличности образцов. Именно кристаллическая часть ПВДФ ответственна за его пьезоэлектрические свойства [101] и ожидается, что большие величины кристалличности будут соответствовать наибольшим величинам пьезоэлектрического модуля.

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.

В работе Takenada et. al. [102], на примере политетрафторэтилена было показано, что наибольшие степени кристалличности наблюдаются в образцах при температуре отжига, близкой к температуре плавления полимера. В данной работе стояла задача проследить структурные изменения, которые протекают в образцах на стадии отжига, и выявить оптимальные условия его

проведения. Экструдированные образцы были отожжены в температурном интервале от 120 до 170°C в течение 4 часов.

Степень кристалличности образцов после изометрического отжига была определена методом ДСК и численно рассчитана по методике, описанной в §2.4. На рисунке 3.4 представлены величины степеней кристалличности образцов в зависимости как от кратности фильерной вытяжки, так и от температуры проведения изометрического отжига.

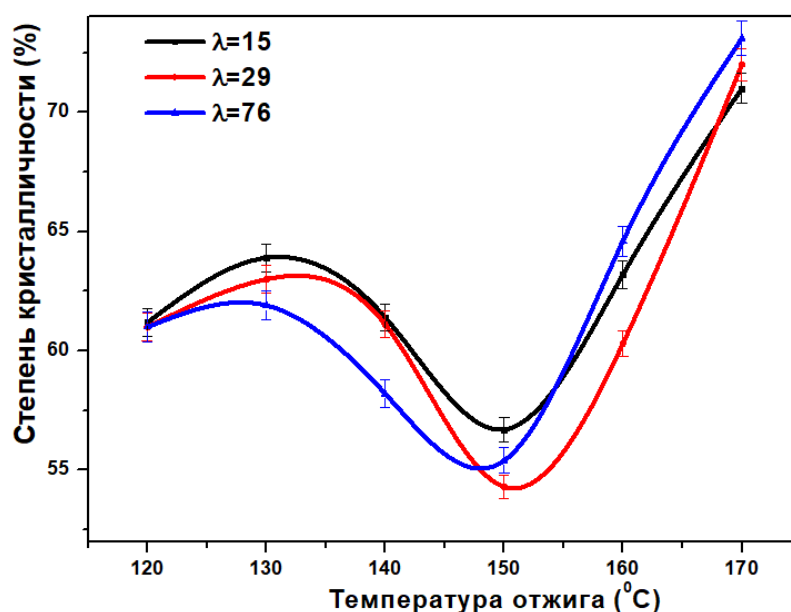


Рисунок 3.4 – Зависимость степени кристалличности пленок ПВДФ, сформированных при различных λ , от температуры проведения изометрического отжига (метод ДСК)

Ход зависимостей для всех образцов ПВДФ носит немонотонный характер, с выраженным минимумом величины степени кристалличности при 150°C. Данный ход зависимости является несвойственным для гибкоцепных кристаллизующихся полимеров, которые показывают монотонный рост степени кристалличности с увеличением температуры отжига [98]. Поэтому было необходимым проведение дополнительных исследований, подтверждающих данный характер зависимости. Альтернативным методом определения степени кристалличности полимеров является широкоугольное

рентгеновское рассеяние. Степень кристалличности полимеров можно определить, если на дифракционной картине можно разделить рассеяние от кристаллических и аморфных областей. В таком случае степень кристалличности определяется отношением суммарного рассеяния от кристаллитов к общему рассеянию от аморфных и кристаллических областей. Вычисленная степень кристалличности методом рентгеновской дифракции часто несколько занижена по сравнению с методом ДСК, что связано с тем, что частично интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных от кристаллических областей, входит в диффузное рассеяние вследствие тепловых колебаний, которое не входит в общую интенсивность кристаллических пиков [103]. На рисунке 3.5 представлены зависимости степеней кристалличности образцов в зависимости от температуры проведения изометрического отжига, определенные методом ШУРР.

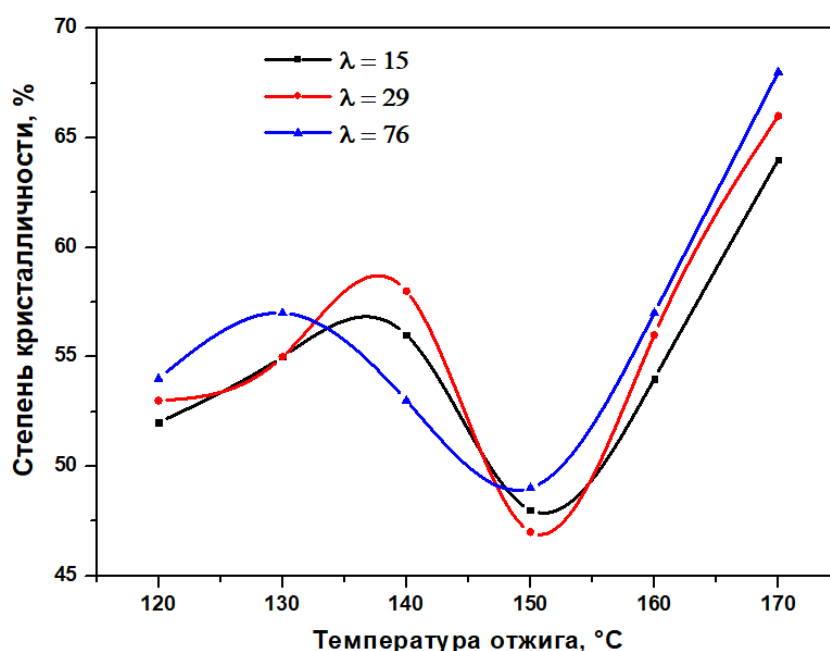


Рисунок 3.5 – Зависимость степени кристалличности пленок ПВДФ, сформированных при различных λ , от температуры проведения изометрического отжига (метод ШУРР)

Как видно, зависимости качественно практически идентичны, однако несколько отличаются количественными показателями. Вследствие этого

можно сделать вывод, что немонотонный ход зависимости степени кристалличности от температуры отжига является особенностью для рассматриваемых образцов ПВДФ, что необходимо учитывать в дальнейшем. Однако, как и ожидалось, наибольшие величины степеней кристалличности были достигнуты при изометрическом отжиге при температуре 170°C, наиболее близкой к температуре плавления полимера.

Для понимания процессов, протекающих в образцах на стадии изометрического отжига, были определены величины факторов ориентации, представленные на рисунке 3.6 в зависимости от температуры отжига для различных λ .

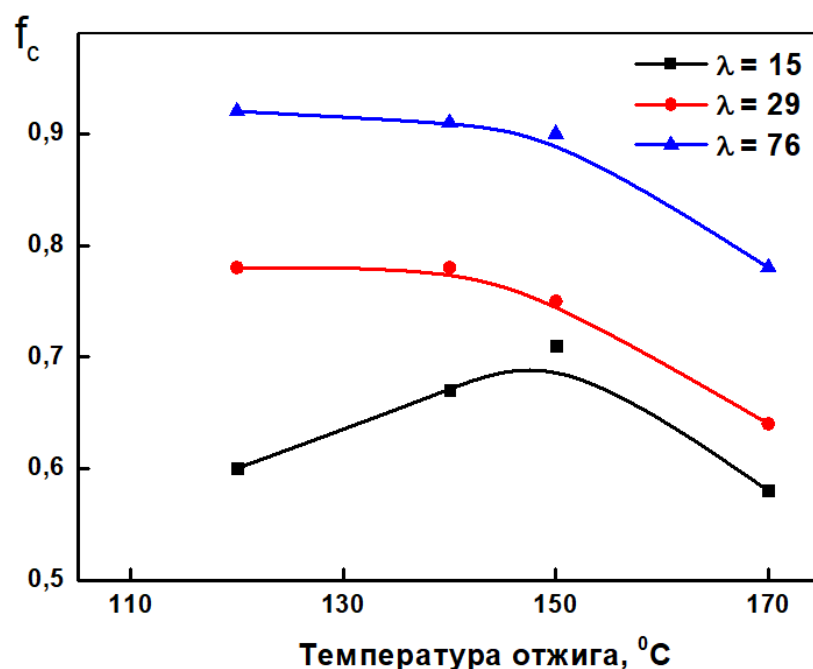


Рисунок 3.6 – Зависимость фактора ориентации пленок ПВДФ от кратности фильерной вытяжки и температуры отжига

При проведении отжига в изометрических условиях на формирование кристаллической структуры влияет два основных фактора: подвижность макромолекулярных цепей и механические напряжения, возникающие в образце, вызванные фиксацией концов пленки ПВДФ. Известно, что при нагреве образцов в отсутствие фиксации, превалируют процессы

термической усадки, связанных с релаксацией ориентированной структуры. Однако фиксация концов пленок приводит к нивелированию процессов усадки, приводящих к возникновению внутренних напряжений в образцах. Увеличение температуры отжига приводит к росту данных напряжений, ведущих к росту фактора ориентации образцов. Но с ростом температуры отжига происходит и существенное увеличение макромолекулярной подвижности, которое приводит к разупорядочиванию структуры полимера.

При рассмотрении зависимостей фактора ориентации и степени кристалличности образцов ПВДФ от температуры проведения отжига (рис. 3.4 и 3.6, соответственно), следует выделить два основных температурных интервала. Первым интервалом является температурный диапазон от 120 до $\sim 150^\circ\text{C}$. На данном участке в образцах наблюдается рост фактора ориентации для образцов $\lambda=15$, и неизменность f_c для образцов с более высокими кратностями фильерной вытяжки. Это может быть объяснено тем, что в образцах, сформованных при низких λ ($\lambda=15$), возникающие механические напряжения преобладают над молекулярной подвижностью, что приводит к некоторому росту ориентации образцов. Для остальных образцов f_c остается почти неизменным, что свидетельствует о сбалансированном влиянии обоих параметров. Вторым интервалом является температурный диапазон от 150 до 170°C . Из полученных данных можно сделать предположение, что именно при 150°C в образцах возникает подвижность в кристаллической части ПВДФ, что делает возможным осуществление значительных перестроек кристаллической структуры. Подтверждением этому является как снижение фактора ориентации образцов при температуре отжига выше 150°C , так и увеличение степени кристалличности. Некоторое разупорядочение кристаллической части исследуемых образцов может быть связано с тем, что при температуре выше 150°C в образцах молекулярная подвижность начинает преобладать над механическими напряжениями, что и делает возможным перестройку кристаллической структуры.

Заметное увеличение степени кристалличности должно сопровождаться обеднением аморфной части образцов, поэтому были рассчитаны величины плотностей аморфной фазы образцов, отожженных при различных температурах, приведенные в таблице 3.3. Кристаллическая часть отожженных образцов представлена только неполярной кристаллической модификацией, и, принимая это во внимание, плотность аморфной фазы была рассчитана как:

$$\rho_a = \frac{(\rho - \rho_{кр}\chi)}{1 - \chi}, \quad (3.2)$$

где ρ_a - плотность аморфной фазы, г/см³, $\rho = 1.80$ г/см³ - плотность отожженных образцов, $\rho_{кр} = 1.925$ г/см³ плотность кристалла α – фазы [95].

Таблица 3.3 – Плотность аморфной фазы (г/см³) образцов ПВДФ, отожженных при различной температуре

Т _{отж} , °С	Плотность аморфной фазы		
	$\lambda = 15$	$\lambda = 29$	$\lambda = 76$
120	1.62	1.62	1.62
130	1.61	1.62	1.63
140	1.63	1.62	1.65
150	1.66	1.67	1.67
160	1.62	1.64	1.61
170	1.57	1.54	1.53

При температуре отжига 170°С образцы обладают наиболее обедненной аморфной фазой, что и выражается в наименьших величинах ее плотности. При 150°С наоборот, наблюдается наибольшая плотность аморфной фазы, она обогащена полимерными цепями. Данный факт является важным параметром формирования пористой структуры, о чем будет написано далее.

Отжиг пленок ПВДФ должен приводить к совершенствованию кристаллической структуры, и при температуре отжига, близкой к температуре плавления полимера, однородность кристаллической структуры

должна быть наибольшей. С целью исследования данного аспекта, были рассмотрены термограммы (Рисунок 3.7) образца $\lambda = 15$, отожженного при различных температурах.

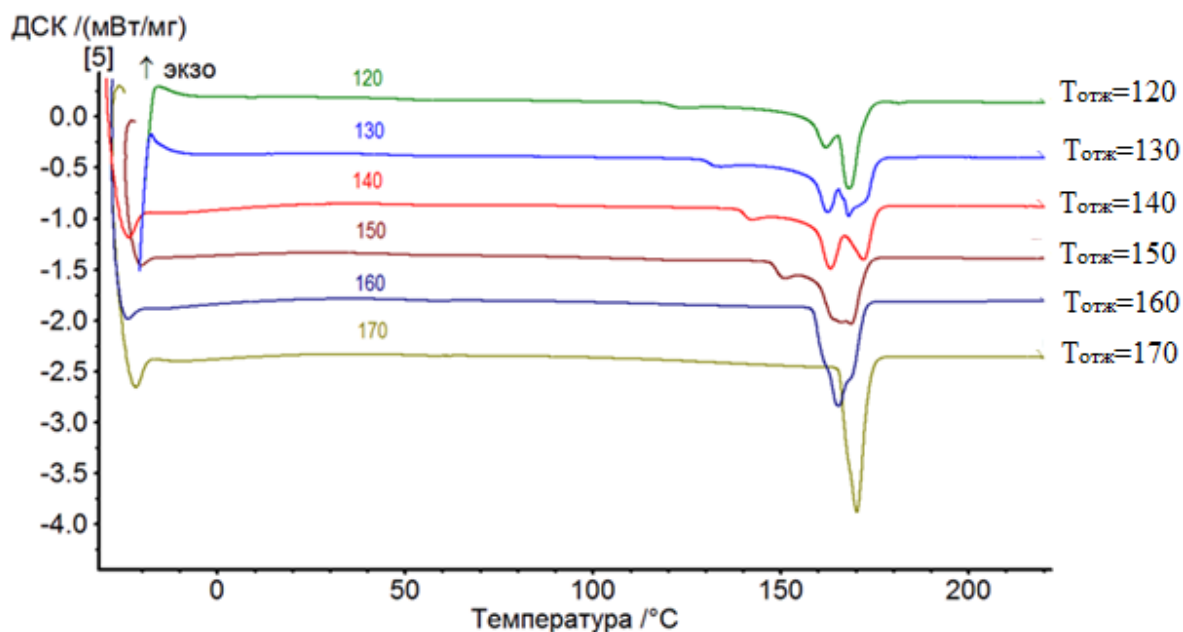


Рисунок 3.7 – Термограммы пленок ПВДФ $\lambda = 15$, отожженных при различных температурах

Повышение температуры проведения изометрического отжига оказывает существенное влияние на морфологию образцов, что выражается в изменении их температуры плавления и формы пиков на термограмме. Увеличение температуры отжига приводит к увеличению температуры плавления образцов, что является характеристикой формирования более совершенной надмолекулярной структуры. Более того, наблюдаются существенные различия в форме пиков плавления на представленных термограммах. Эти изменения в форме пиков могут быть объяснены изменениями в структуре и размерах кристаллитов в пленках ПВДФ. Так, низкотемпературный отжиг приводит к образованию набора кристаллических структур, отличающихся по своей совершенности и размеру. Повышение температуры отжига приводит к формированию более

равномерной кристаллической структуры, что определяется “однородностью” пика плавления.

Увеличение степени кристалличности ведет к росту размеров кристаллитов, определение которого можно провести с использованием широкоугольного рентгеновского рассеяния. В таблице 3.4 приведены величины рентгеновского большого периода и толщины ламелей.

Таблица 3.4 – Большой период и толщина ламелей экструдированной и отожжённой при различной температуре пленки ПВДФ с $\lambda = 29$

Температура отжига, °C	Большой период, нм	Степень кристалличности, %	Толщина ламелей, нм
Экструдированная пленка	30	43	13
120°C	33	54	18
130°C	33	57	19
140°C	36	52	19
150°C	35	48	17
160°C	44	56	25
170°C	46	66	30

Таким образом, изменение степени кристалличности происходит только за счет изменения толщины ламелей. Материалом для увеличения их размеров служат цепи, расположенные в около-кристаллической зоне полимера. Большинство цепей в данной области являются дефектами кристаллической структуры, представляющими собой петли, концы макромолекул, а также неоднородности поверхности кристаллитов различного типа. Тем самым, после отжига при 170°C, соответствующему наибольшей степени кристалличности, образцы обладают наиболее

совершенной кристаллической структурой, что и видно по форме пиков плавления (рисунок 3.7).

Высокоинформативным методом исследования структуры образцов является динамический механический анализ (ДМА). ДМА позволяет проследить и проанализировать структурные превращения, которые претерпевают экструдированные пленки ПВДФ на стадии изометрического отжига. В качестве образцов были выбраны пленки, сформованные при $\lambda = 15$ и отожженные при различных температурах. Образцы, обладающие данной кратностью фильерной вытяжки, являются наиболее интересными с точки зрения пьезоэлектрических свойств, что будет обсуждаться ниже. Именно этим и обусловлен выбор данного набора образцов. На рисунке 3.8 представлены величины тангенса угла механических потерь в температурном интервале от -60 до $+180^\circ\text{C}$.

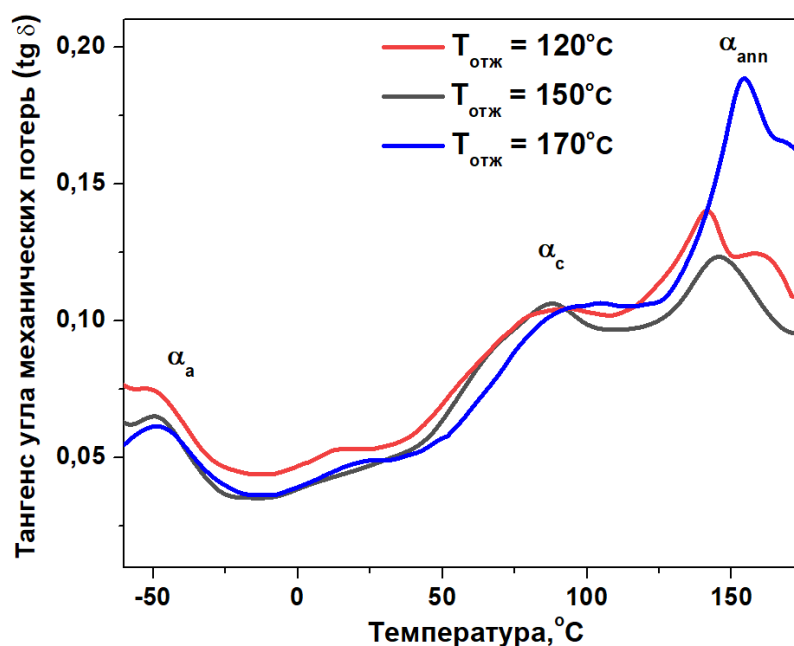


Рисунок 3.8 – Тангенс угла механических потерь ($\text{tg } \delta$) для образцов, сформованных при $\lambda = 15$ и отожженных при различных температурах

Наиболее низкотемпературный максимум тангенса угла механических потерь описывается α_a -процессом, который локализован в области температуры стеклования полимера и обусловлен переходом образца из

стеклообразного состояния в высокоэластичное. По температурному положению максимума механических потерь можно определить величину температуры стеклования исследуемых образцов, которая составила - 45°C , что хорошо соотносится с литературными данными [104]. При увеличении температуры в образцах проявляется α_c -процесс, связанный с возникновением молекулярной подвижности различного рода дефектов, локализованных либо на поверхности кристаллитов, либо в околокристаллической части ПВДФ. Как говорилось ранее, увеличение температуры отжига приводит к снижению дефектности кристаллитов, что приводит к смещению температурного положения α_c -процесса в сторону больших температур. При достижении температуры, близкой к 150°C , проявляется наиболее высокотемпературный α_{ann} -процесс, который был отнесен к возникновению подвижности в кристаллической части исследуемых образцов. Данный факт находится в соответствие с данными как по степени кристалличности, так и по фактору ориентации в зависимости от температуры проведения изометрического отжига (Рисунок 3.4 и 3.6, соответственно). Более высокая степень кристалличности обуславливает большие механические потери для α_{ann} -процесса. Вследствие этого наблюдается падение $\text{tg } \delta$ для образцов, отожженных при 150°C , и существенный рост $\text{tg } \delta$ для образцов, отожженных при 170°C .

В работе [105] показано, что ориентационная вытяжка полимеров до больших кратностей возможна в том случае, если в полимере проявляется явно выраженный α_c -процесс. Именно подвижность на границе раздела аморфная фаза - кристаллит и в самой кристаллической части (в данной работе обозначена как α_{ann} -процесс) обеспечивает возможность “протягивания” макромолекулярных цепей через кристаллиты, с формированием как новых кристаллических форм полимера, так и с образованием более совершенных надмолекулярных структур. Область α_c –

процесса является оптимальной температурной зоной инициирования полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в ПВДФ, например, одноосным растяжением.

Как было показано, фактор ориентации и степень кристалличности демонстрируют высокую чувствительность к термической предыстории ($T_{\text{отж}}$) и параметрам процесса получения пленок ПВДФ (λ). Варьирование данных параметров приводит как к формированию кристаллических структур различной морфологии, так и к изменению соотношений между кристаллической и аморфной фазами. Известно, что ПВДФ является полярным полимером, и изменения в морфологии пленок на его основе оказывают значительное влияние на молекулярную подвижность, что, в свою очередь, влияет на диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери. Исследование диэлектрических свойств отожженных пленок ПВДФ проводилось с использованием метода широкополосной диэлектрической спектроскопии. На рисунке 3.9 представлена зависимость диэлектрической проницаемости от кратности фильерной вытяжки для экструдированных и отожженных (при $T_{\text{отж}} = 170^\circ\text{C}$) пленок ПВДФ.

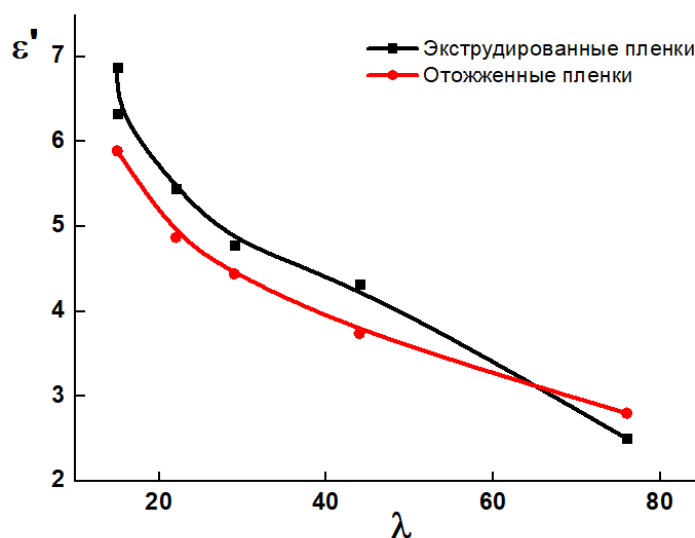


Рисунок 3.9 – Диэлектрическая проницаемость экструдированных и отожженных при 170°C пленок ПВДФ при 1 кГц

Отожженные образцы обладают более низкими величинами диэлектрической проницаемости вследствие их большей степени кристалличности. В данных образцах переориентация диполей в электрическом поле затруднена вследствие более плотной упаковки макромолекул в кристаллической части полимера и обеднения его аморфной фазы. Обеднение аморфной части отожженных пленок приводит к снижению ее диэлектрической проницаемости как следствие увеличение числа проходных цепей в напряженном состоянии. С увеличением ориентации образцов (с ростом λ) происходит падение ϵ' как для экструдированных, так и для отожженных образцов, что также является следствием роста числа НПП, затрудняющих дипольную подвижность в аморфной части полимера. Можно сделать предположение, что при наибольших величинах кратностей фильерной вытяжки, большинство цепей в аморфной части полимера находится в виде напряженных проходных цепей. Поэтому переориентация диполей в такой аморфной фазе очень затруднена, тем самым вклад диэлектрической проницаемости аморфной части в макроскопическую величину ϵ' очень низок. Тем самым, величина ϵ' должна стремиться к расчетным значениям для кристаллической α -фазы ПВДФ, равной от 2.5-3.5 [93], что подтверждается исследованиями и представлено на рисунке 3.9.

Таким образом, процессы морфологических перестроек, происходящие в пленках ПВДФ при изометрическом отжиге, приводят к образованию структур, которые существенно отличаются от исходных экструдированных образцов не только по степени кристалличности, но и морфологии кристаллической и аморфной фазы. Данные исследования позволяют сделать вывод о том, что фактор ориентации в значительной степени определяется условиями экструзии, тогда как степень кристалличности зависит от температуры отжига. Анализ структуры кристаллической части исследуемых пленок после отжига предоставляет возможность прогнозирования их поведения при последующей ориентационной и/или термической обработке.

Это является важным аспектом для разработки полимерных изделий с заданными функциональными свойствами, готовых к практическому применению.

3.3 Формирование и развитие пористой структуры пленок поливинилиденфторида под действием ориентационной вытяжки

Проведение последовательных стадий экструзии расплава полимера и изометрического отжига пленок позволяют получить образцы различной ориентации, морфологии и степени кристалличности. Результатом проведения отжига образцов служит появление высоких механических свойств, что является необходимым условием формирования пористой структуры, о чем упоминалось ранее в §3.2.

Наиболее существенные изменения в структуре претерпевают образцы при одноосном растяжении – третьей стадии процесса получения пористых ориентированных пленок. 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 непрерывности 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.

На рисунке 3.10 представлена схема проведения одноосного растяжения. 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 раза) при неизменной $\varepsilon_2 = 1.4$ раза.

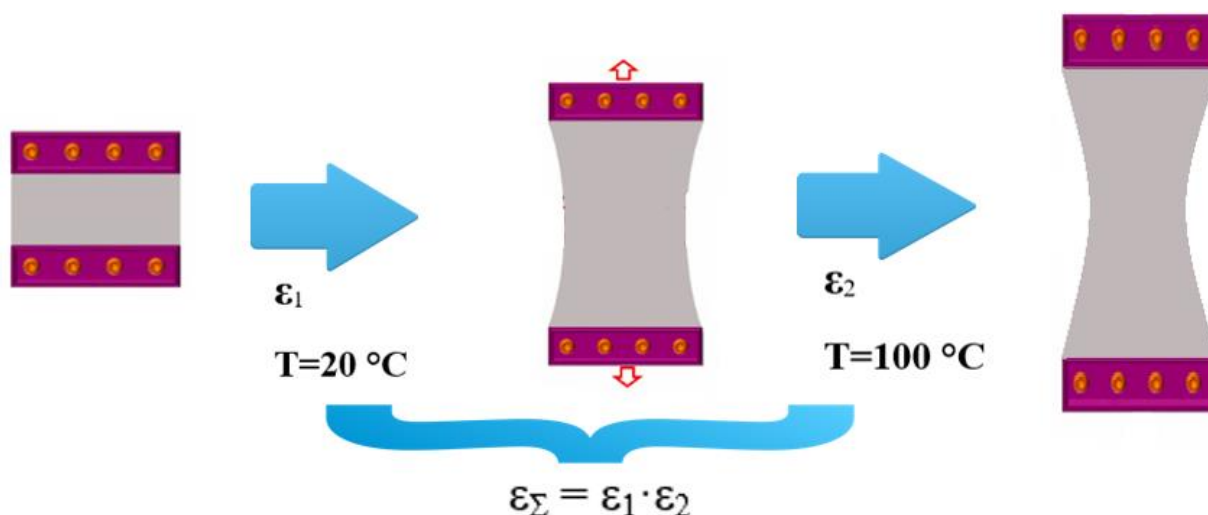


Рисунок 3.10 – Схема проведения одноосного растяжения пленок ПВДФ в двустадийном процессе

При температуре отжига 170°C для образцов при всех λ наблюдаются наибольшие степени кристалличности, что ведет к наиболее разуплотненной аморфной фазе (таблица 3.3), что должно благоприятно влиять на процесс порообразования. Также, при $T_{\text{отж}} = 170^{\circ}\text{C}$, образцы обладают наиболее совершенной кристаллической структурой, наибольшим числом НПС, что ведет к высоким механическим характеристикам. Высокие величины разрывного удлинения позволяют проследить зависимость характеристик пористой структуры от степени ориентационной вытяжки в широком диапазоне, что является важным с научной точки зрения. Поэтому для дальнейшей работы температура проведения изометрического отжига была выбрана 170°C .

В условиях приложения растягивающих напряжений к отожденным пленкам ПВДФ, они теряют прозрачность и становятся молочно-белыми, что

является свидетельством образования пористой структуры. На рисунке 3.11 представлена зависимость общей пористости пленок ПВДФ от кратности фильерной вытяжки, при неизменной суммарной степени растяжения $\varepsilon_{\Sigma} = 2.1$.

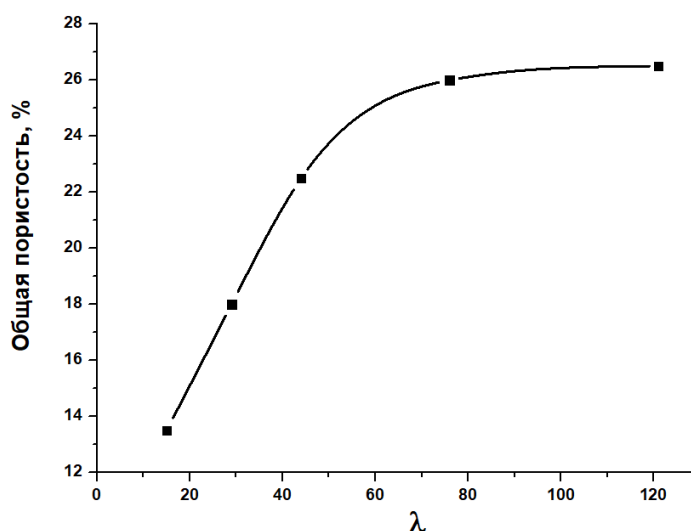


Рисунок 3.11 – Зависимость общей пористости от кратности фильерной вытяжки при $\varepsilon_{\Sigma} = 2.1$

На приведенной зависимости можно выделить два основных участка:

- в пределах умеренных кратностей фильерной вытяжки (до 76) рост λ ведет к увеличению общей пористости в образцах;
- при $\lambda > 76$ увеличения общей пористости с ростом кратности фильерной вытяжки не наблюдается, зависимость выходит на плато.

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. Можно предположить, что именно в образцах с $\lambda > 76$ будут наблюдаться наибольшие величины сквозной проницаемости G . Однако является важным проследить и влияние суммарной степени растяжения на величины общей пористости образцов, что представлено на рисунке 3.12.

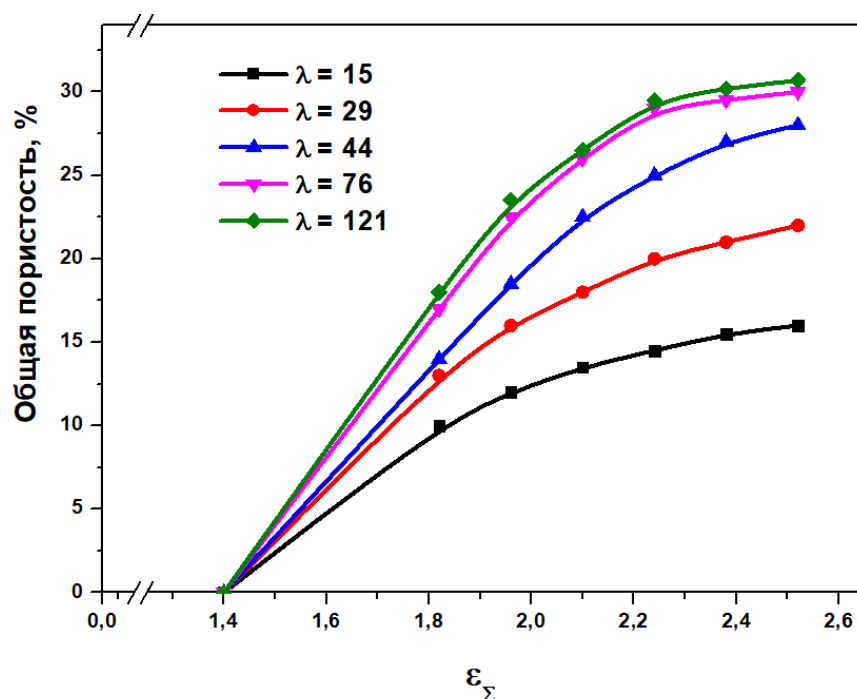


Рисунок 3.12 – Общая пористость образцов, сформованных при различных величинах λ , в зависимости от суммарной степени растяжения

Увеличение суммарной степени растяжения приводит к росту общей пористости образцов вплоть до наступления деструкции пленок. Наибольшие величины общей пористости соответствуют наибольшим кратностям фильерной вытяжки. Наибольшая достигнутая величина общей пористости 29,5% была достигнута для образца с $\lambda = 121$ при суммарной степени растяжения $\varepsilon_{\Sigma} = 2,52$. 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 уже с изменением взаимного расположения ламелей друг относительно друга.

В работе [42] было показано, что сквозная проницаемость для жидкостей в пленках ПВДФ происходит по перколяционному механизму при достижении величин общей пористости свыше 23-24%. Поэтому ожидается,

что исследуемые пленки ПВДФ, обладающие высокими величинами λ , при высоких ориентационных воздействиях на стадии одноосного растяжения, будут обладать сквозной проницаемостью для жидкостей, что значительно расширит области их потенциального применения.

Рисунок 3.13 представляет зависимости сквозной проницаемости для жидкости (этанол) от основных ориентационных параметров процесса получения: кратности фильерной вытяжки и суммарной степени растяжения.

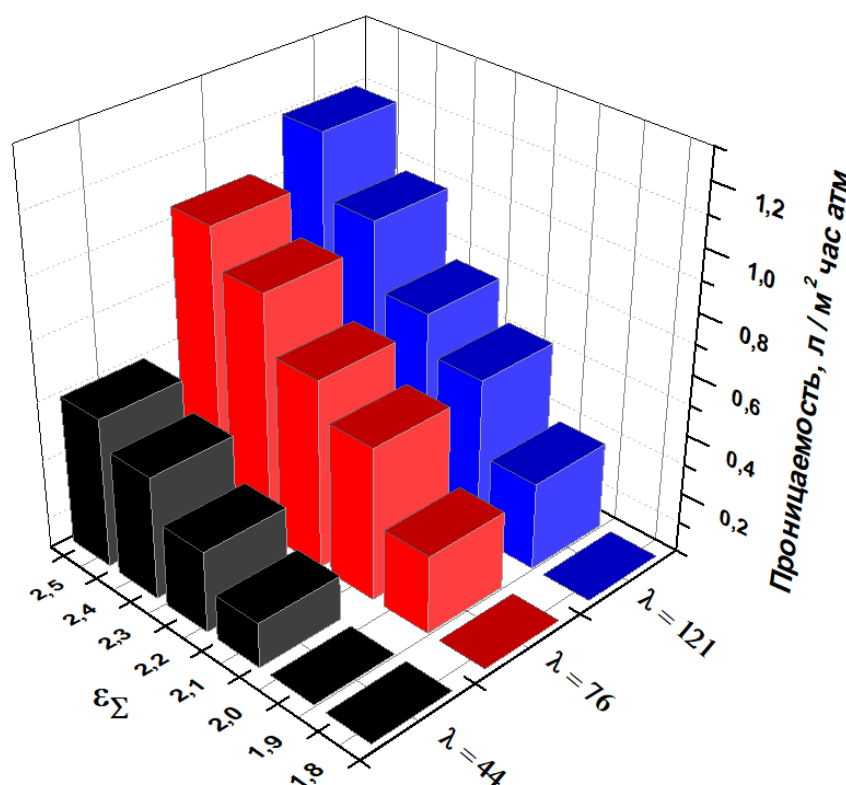


Рисунок 3.13 – Зависимость проницаемости пленок ПВДФ от ориентационных параметров процесса получения

Согласно данным, представленным на рисунке 3.12, только образцы, полученные при λ свыше 44, достигают пороговой величины общей пористости после ориентационной вытяжки. Перколяционная величина общей пористости для возникновения сквозной проницаемости подтверждается данными рисунка 3.13. Действительно, лишь в образцах, чья общая пористость достигала величин выше 23%, наблюдалась сквозная проницаемость по жидкости.

Важной характеристикой пористой структуры является распределение пор по размерам (рисунок 3.14), которое было получено по изотермам адсорбции-десорбции.

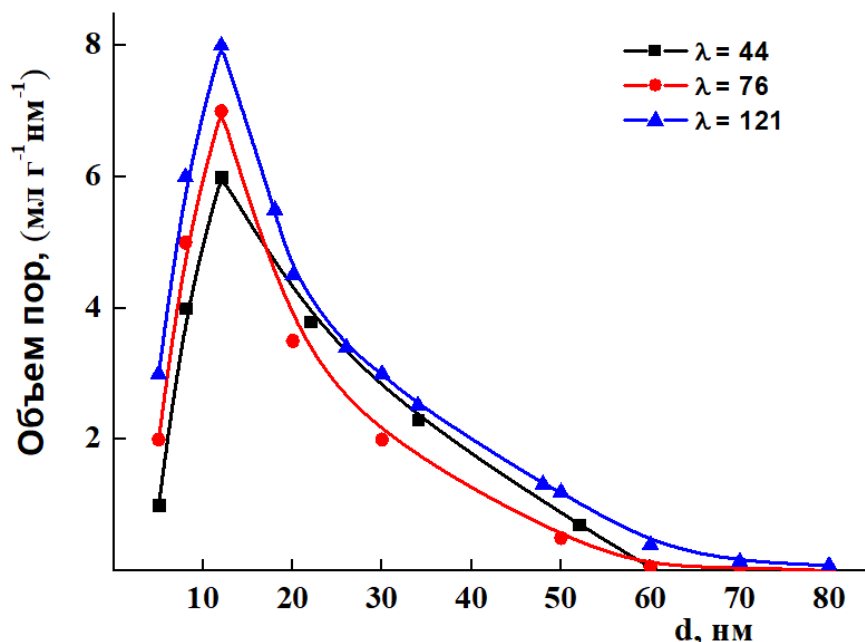


Рисунок 3.14 – Распределение пор по размерам для ориентированных пленок ПВДФ с различной кратностью фильерной вытяжки

Как видно из рисунка 3.14, наиболее вероятный размер пор составляет 18 нм и не зависит от кратности фильерной вытяжки. С увеличением λ наблюдается увеличение максимального размера пор с 60 до 80 нм в диапазоне кратностей фильерной вытяжки от 44 до 121. Увеличение максимального размера пор является одной из причин возрастания проницаемости пленок с увеличением кратности фильерной вытяжки. Как уже говорилось, увеличение ориентационных воздействий приводит к ограниченному росту общей пористости. Дальнейшее увеличение λ приводит только к слиянию и переформированию уже имеющихся пор, что ведет к росту их размера и объемной доли в образце, что отчетливо видно из распределения пор по размерам.

При одноосном растяжении меняется не только надмолекулярная структура исследуемых образцов, но также и морфология их поверхности.

Процесс одноосного растяжения приводит к формированию развитого рельефа поверхности. Как было показано во многих работах [106, 107], высокие величины удельной поверхности являются важным фактором создания композитных материалов на основе пористых пленок, в том числе, и ПВДФ [108, 109]. Развитый рельеф обеспечивает большую величину адгезии материала к поверхности пленок. Для изучения рельефа поверхности пленок были использованы методы сканирующей электронной и атомной силовой микроскопии. На рисунке 3.15 представлена трансформация структуры поверхности пленок ПВДФ с различной λ после стадий одноосного растяжения ($\varepsilon_{\Sigma} = 2.10$).

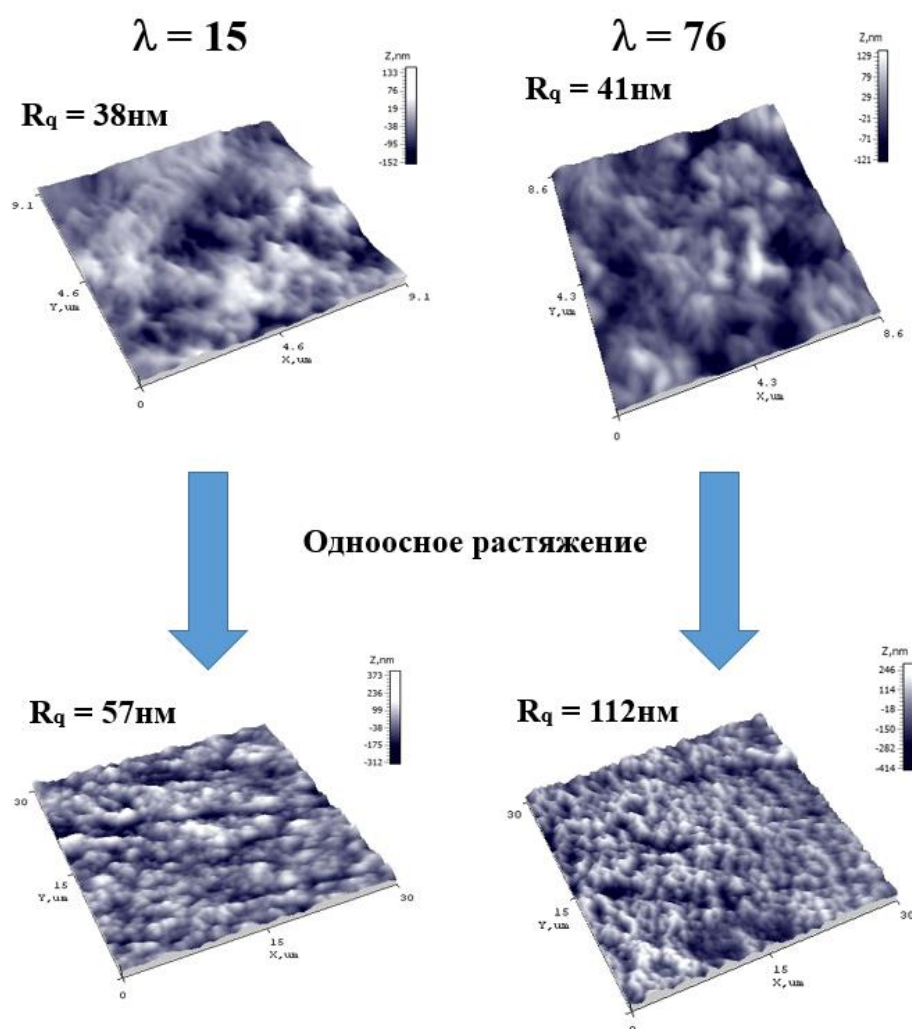


Рисунок 3.15 – Изменение морфологии поверхности пленок ПВДФ после стадии одноосного растяжения (данные АСМ)

При одноосном растяжении отожженных пленок, в результате релаксации внутренних механических напряжений, накапливающихся в процессе порообразования, происходит формирование рельефной поверхности, что ведет к росту среднеквадратичной шероховатости образцов R_q . Поверхность пористых образцов сформирована чередующимися образованиями из отвержденного материала и порами между ними, расположенными параллельно друг другу и соединенными тяжами. Плотные гребнеобразные структуры образованы стопками ламелей. Рельеф поверхности отражает характер кристаллической структуры образца, образованной ориентированными ламелями, которые соединены между собой проходными цепями. Наиболее наглядно характер поверхности пористых пленок ПВДФ отражают СЭМ изображения, представленные на рисунке 3.16.

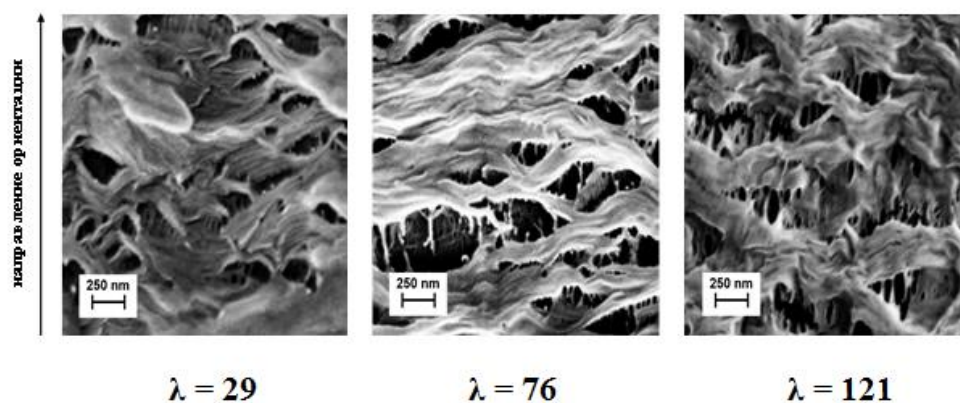


Рисунок 3.16 – СЭМ изображения поверхности пористых пленок ПВДФ

Рельеф поверхности был количественно охарактеризован величиной удельной поверхности образцов, которая была рассчитана из изотерм сорбции-десорбции пористых пленок ПВДФ. Экструдированные и отожженные пленки ПВДФ обладают гладкой поверхностью без выраженного рельефа, поэтому величины удельных поверхностей (таблица 3.5) было возможно определить только для пористых пленок ПВДФ ($\varepsilon_\Sigma = 2.10$).

Таблица 3.5 – Удельная поверхность пористых пленок ПВДФ

λ	15	29	44	76	121
Удельная поверхность, м ² /г	17	25	32	38	45

Пористые пленки ПВДФ, обладающие высокими величинами удельной поверхности, могут быть успешно использованы в качестве подложек, например, для проводящих полимеров, что было продемонстрировано в работах [110].

3.4 Полиморфный переход в ориентированных пленках поливинилиденфторида, инициированный одноосным растяжением

Кристаллическая структура как экструдированных, так и отожженных образцов представлена исключительно неполярной кристаллической α -модификацией. Однако, как говорилось ранее, пьезоэлектрические свойства ПВДФ, с которыми связаны наиболее перспективные области применения данного полимера, обусловлены наличием полярной β -модификации. Инициирование полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода требует перехода макромолекулярных цепей ПВДФ в ориентированное состояние, с последующей стабилизацией сформировавшейся кристаллической структуры. Эффективным методом ориентирования кристаллической структуры является одноосное растяжение образцов [111].

В данной работе одноосное растяжение пленок проводилось в два этапа по схеме, представленной в разделе §3.3. Авторами многих работ указывалось на эффективный полиморфный переход в областях температур растяжения около 80 - 100°C [105, 112]. Также существует мнение [105], что полиморфный $\alpha \rightarrow \beta$ переход в полной мере протекает при температуре α_c –

релаксации. Именно при данной температуре в образцах появляется сегментальная подвижность различного рода дефектов кристаллической структуры, а также наиболее разупорядоченных ее частей. Вследствие этого, возникает возможность перестройки под действием одноосного растяжения кристаллической структуры с формированием более ориентированной, совершенной β -модификации. Однако при высоких температурах не наблюдалось формирования 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 .

Образцы, сформованные при $\lambda = 15$ и вытянутые в 2.1 раза ($\epsilon_1 = 1.5$, $\epsilon_2 = 1.4$) были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии с целью подтверждения формирования полярной кристаллической модификации. Образцом сравнения являлась отоженная при 170°C пленка, сформованная также при $\lambda = 15$. На рисунке 3.17 представлены ИК-спектры пленок ПВДФ.

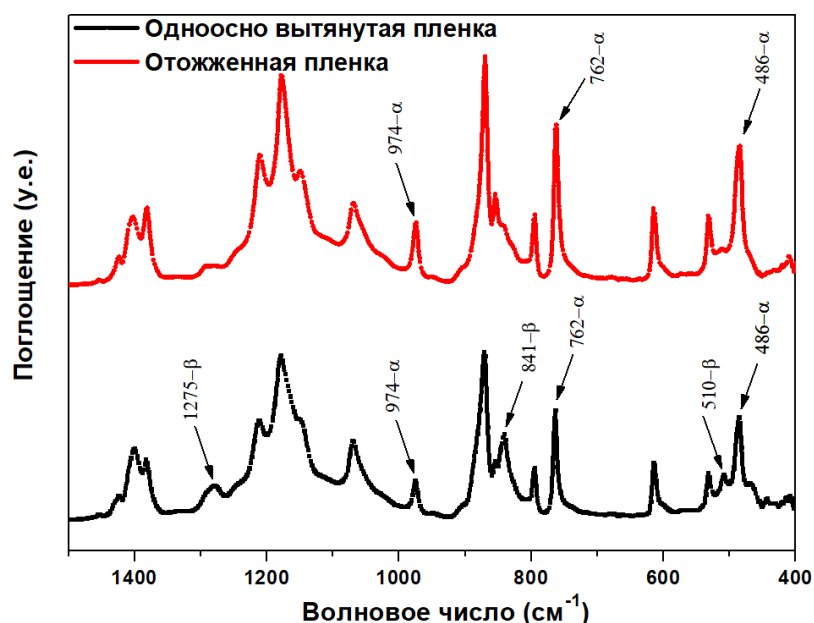


Рисунок 3.17 – ИК-спектры отоженной и одноосно вытянутой пленки ПВДФ

Как говорилось ранее, кристаллическая структура отоженных пленок ПВДФ представлена только неполярной кристаллической α -фазой. Поэтому ИК-спектр отоженного образца демонстрирует характерные полосы поглощения, обусловленные исключительно неполярной кристаллической структурой. Действительно, на рисунке 3.17 можно наблюдать интенсивные полосы поглощения при 486, 762 и 974 см^{-1} , характеризующие α -фазу ПВДФ [113, 114]. Полоса поглощения 486 см^{-1} соответствует изгибу С-С-С и CF_2 связей, 762 см^{-1} определяется изгибом С-С-С связей α -фазы ПВДФ. 974 см^{-1} характеризует кручение и симметричную деформацию связей CH_2 . Одноосно растянутые пленки демонстрировали заметное изменение спектральных характеристик: в спектре образца после одноосного растяжения появляются интенсивные полосы поглощения при 510, 841 и 1275 см^{-1} , характерные для β -фазы ПВДФ [113-115], подтверждающие полиморфный переход $\alpha \rightarrow \beta$. Так, полоса поглощения 510 см^{-1} определялась изгибом С-С-С и CF_2 связей β -фазы ПВДФ. Поглощение при 841 см^{-1} было описано антисимметричными деформациями связей CF_2 и кручением CH_2 также в β -фазе ПВДФ. 1275 см^{-1} характеризовало кручение и антисимметричную деформацию CF_2 связей, а также кручение CH_2 связей. Кроме того, спектры выявили уменьшение интенсивности характерных пиков α -фазы при 486, 762 и 974 см^{-1} , что согласуется с успешным протеканием полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода.

Количественное определение содержания полярной β -фазы осуществлялось с использованием меридиональных распределений интенсивности широкоугольного рентгеновского рассеяния. Содержание полярной кристаллической модификации определялось по соотношению рефлексов, соответствующих α - и β -фазе, то есть при 39° и 35°, соответственно. На рисунке 3.18 представлены дифрактограммы образцов, которые были использованы для исследования методом ИК-спектроскопии.

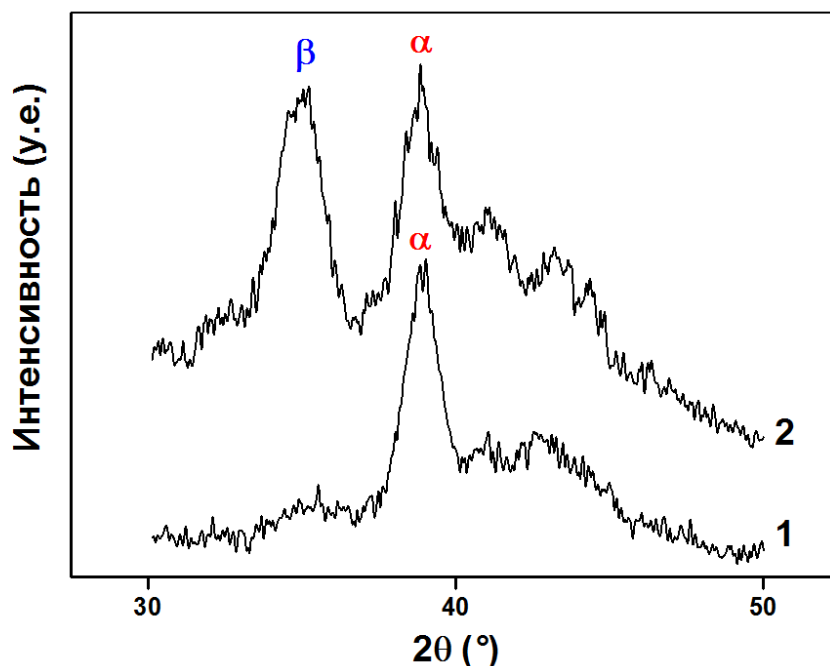


Рисунок 3.18 – Дифрактограммы отожженной (1) и одноосно вытянутой пленки (2) ПВДФ

Методом ШУРР было также подтверждено протекание полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, значит выбранные условия проведения стадий одноосного растяжения позволяют получать образцы, обладающие как развитой пористой структурой, так и высоким содержанием полярной β -модификации. Поэтому является необходимым проследить влияние ориентационных параметров процесса получения на полноту протекания полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода. На рисунке 3.19 представлена зависимость содержания полярной кристаллической β -модификации как от кратности фильерной вытяжки, так и от суммарной степени растяжения образцов.

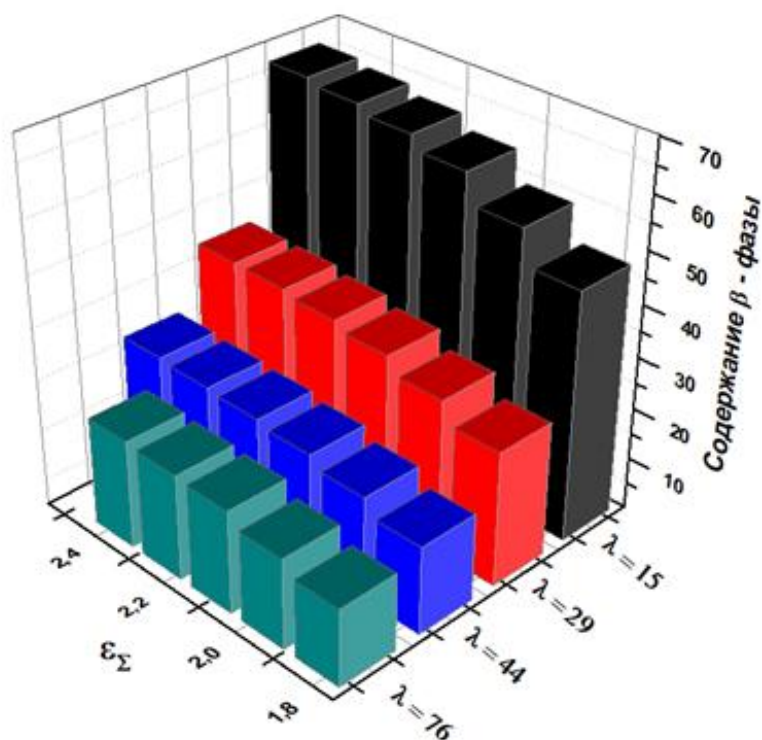


Рисунок 3.19 – Содержание полярной кристаллической β -модификации от кратности фильерной вытяжки и суммарной степени растяжения

Из полученных данных можно сделать вывод, что наиболее успешно полиморфный переход протекает в образцах, сформованных при низких кратностях фильерной вытяжки. 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 в росте содержания β -модификации (рисунок 3.19).

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, сформированных при высоких λ . Однако это приводит к высоким величинам общей пористости, о чем говорилось в предыдущем параграфе. На рисунке 3.20 представлена зависимость как общей пористости, так и содержания полярной β -модификации в образцах, при фиксированной суммарной степени растяжения $\epsilon_{\Sigma} = 2.1$.

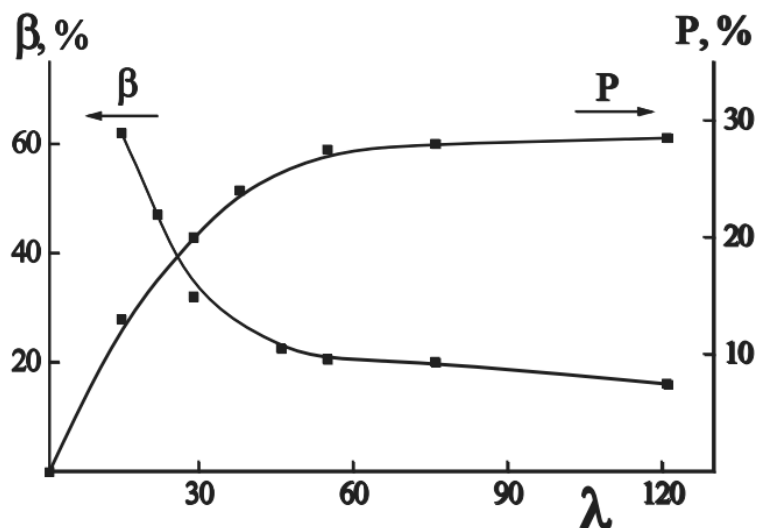


Рисунок 3.20 - Зависимость доли β -модификации и общей пористости пленок ПВДФ от кратности фильерной вытяжки λ ($\epsilon_{\Sigma} = 2.1$)

По полученным зависимостям можно сделать вывод, что процессы порообразования и полиморфного перехода являются конкурирующими, а параметром процесса получения, определяющим превалирующий процесс, является кратность фильерной вытяжки.

При высоких кратностях фильерной вытяжки в экструдированных пленках ПВДФ формируется ориентированная ламеллярная структура, развитие и совершенствование которой происходит на стадии изометрического отжига. Как было показано на рисунке 3.9, при температуре

отжига 170°C в образцах, сформованных при $\lambda = 76$, макроскопическая диэлектрическая проницаемость образца совпадает с расчётной для кристаллической фазы. Из этого косвенно можно сделать вывод о том, что при данных условиях формируется совершенная надмолекулярная структура образцов, аморфная фаза которых представлена в большей степени НПЦ. Это должно приводить либо к низкой интенсивности, либо же к отсутствию α_c -релаксации. На рисунке 3.21 представлены зависимости величин тангенса угла механических потерь в температурном диапазоне протекания α_c -релаксации для образцов, сформованных при $\lambda = 15$ и 76 и отожженных при 170°C .

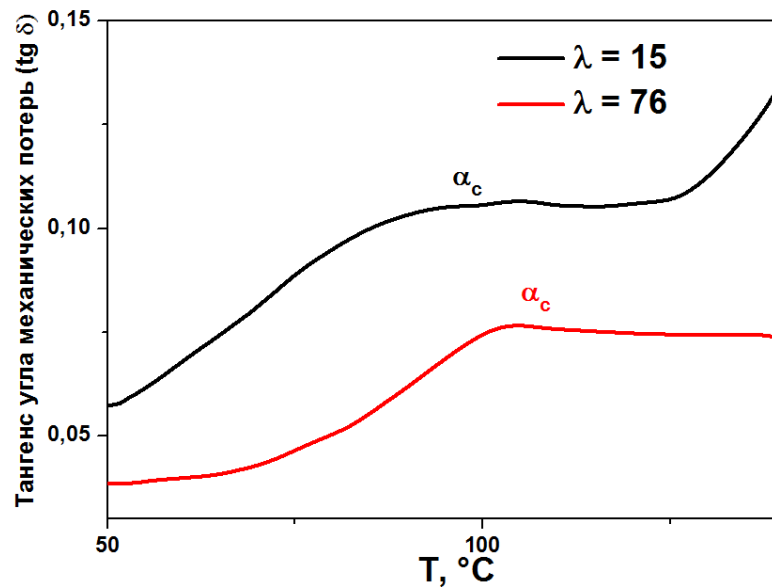


Рисунок 3.21 – Тангенс угла механических потерь отожженных пленок ПВДФ с различной кратностью фильерной вытяжки

Наблюдается существенная разница в температурных зависимостях тангенса угла механических потерь для образцов, сформованных при различных кратностях фильерной вытяжки. Для образцов с $\lambda = 15$, α_c -процесс протекает в два раза более интенсивно, чем для образцов с $\lambda = 76$. Это подтверждает формирование высокой доли НПЦ в образцах, сформованных при высоких кратностях фильерной вытяжки, и хорошо согласуется с данными по диэлектрической проницаемости образцов, приведенных на

рисунке 3.9. 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 неэффективному 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, сформованных при низких λ , наблюдается эффективное протекание полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, в то время как для образцов, сформованных при высоких λ , характерны процессы активного порообразования.

Глава 4. Свойства ориентированных пленок поливинилиденфторида

4.1 Механические характеристики ориентированных пленок поливинилиденфторида

Важной эксплуатационной характеристикой полимерных пленочных материалов являются их механические свойства. В данной работе механические свойства пленок после стадий одноосного растяжения были определены как в направлении ориентации, так и перпендикулярно ей. В качестве образцов служили ориентированные пористые пленки ПВДФ, обладающие суммарной степенью растяжения $\varepsilon_{\Sigma} = 2.1$ ($\varepsilon_1 = 1.5$, $\varepsilon_2 = 1.4$). Как видно из таблицы 4.1 и 4.2, пористые ориентированные пленки обладают выраженной анизотропией механических свойств.

Таблица 4.1 – Механические свойства пористых пленок ПВДФ в направлении ориентации

Образец	Предел текучести, МПа	Прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
$\lambda = 15$	119 ± 3	118 ± 6	1300 ± 110	74 ± 5
$\lambda = 29$	124 ± 2	119 ± 3	1170 ± 140	55 ± 4
$\lambda = 44$	—	123 ± 4	720 ± 50	50 ± 7
$\lambda = 76$	—	137 ± 3	600 ± 60	44 ± 3
$\lambda = 121$	—	145 ± 11	800 ± 90	35 ± 5

Таблица 4.2 – Механические свойства пористых пленок ПВДФ в перпендикулярном направлении к ориентации

Образец	Предел текучести, МПа	Прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
$\lambda = 15$	37 ± 1	33 ± 1	1530 ± 70	от 80 до 630
$\lambda = 29$	28 ± 2	24 ± 1	1330 ± 160	от 8 до 250
$\lambda = 44$	34 ± 2	27 ± 7	1380 ± 150	от 7 до 190
$\lambda = 76$	34 ± 2	29 ± 1	1490 ± 80	$9.0 \pm 0,3$

На рисунке 4.1а представлены кривые напряжение-деформация, полученные при испытании образцов вдоль направления ориентации.

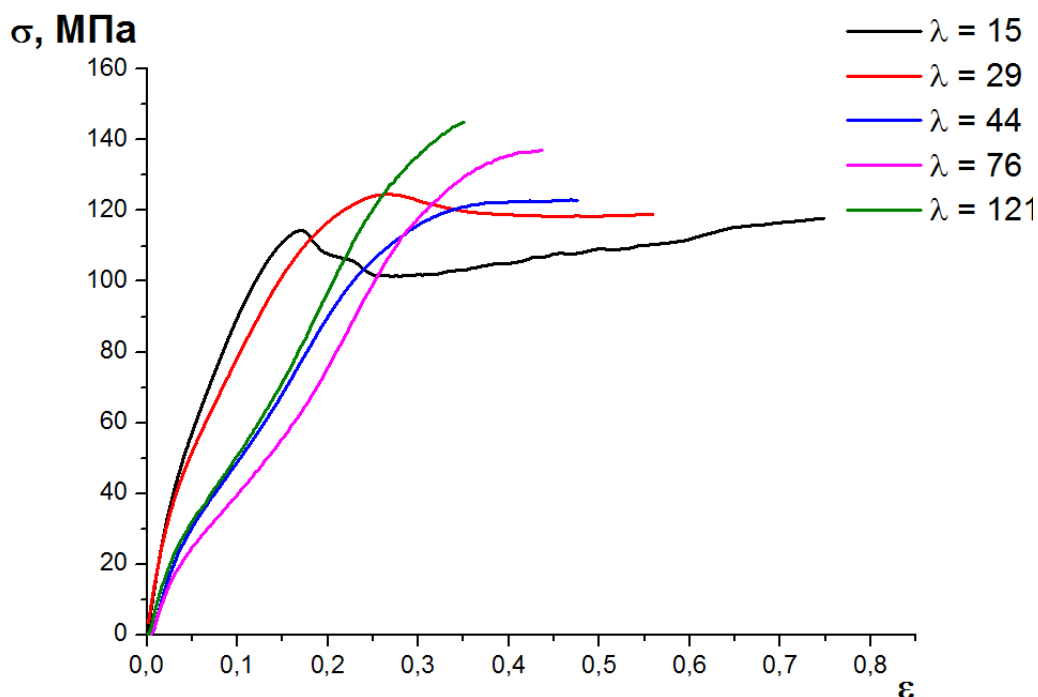


Рисунок 4.1а – Кривые напряжение-деформация для пористых пленок ПВДФ, сформованных при различных λ (вдоль ориентации)

Увеличение кратности фильерной вытяжки образцов приводит к существенному снижению разрывного удлинения в образцах при переходе от $\lambda=15$ к 29. Дальнейшее увеличение λ ведет к монотонному снижению

параметра ε_r . Вероятно, даже ориентирование пленок, сформованных при $\lambda=15$, в условиях высоких деформаций ($\varepsilon_\Sigma=2.1$) не позволяет достичь перевода всех проходных цепей в напряженное состояние, что приводит к несколько более низким величинам прочности данных образцов, но в то же время допускает высокие величины разрывного удлинения. Наличие некоторой доли проходных цепей в ненапряженном состоянии позволяет в условиях деформации перераспределять нагрузку между ненапряженными цепями и НПЦ, вследствие разрушения последних, что ведет к высоким величинам ε_r . В образцах с $\lambda=15$ наблюдается выраженный предел текучести, тогда как в образцах с $\lambda>29$ он исчезает. По всей видимости, одноосно вытянутые пленки с $\lambda=15$ обладают большой дефектностью кристаллической структуры, приводящей к возможности протекания процессов скольжения макромолекулярных цепей, что способствует наличию ярко выраженного предела текучести. Одноосное растяжение ориентированных образцов ($\lambda>29$) приводит к формированию упорядоченных областей в аморфной фазе, которыми являются НПЦ. Доля свободных цепей в аморфной фазе становится меньше, тем самым вклад зон, ответственных за текучесть материала снижается.

При одноосном растяжении пленок ПВДФ в перпендикулярном направлении к оси ориентации (рисунок 4.1б) наблюдалось множественное шейкообразование, приводящее к образованию высоко ориентированной фибриллярной структуры, характеризующееся высокими величинами удлинения при разрыве. Основные механические характеристики в данном направлении, как оказалось, практически не зависят от кратности фильерной вытяжки. Увеличение кратности фильерной вытяжки приводит к преимущественному хрупкому разрушению образцов, что выражается в существенно более низких величинах разрывного удлинения.

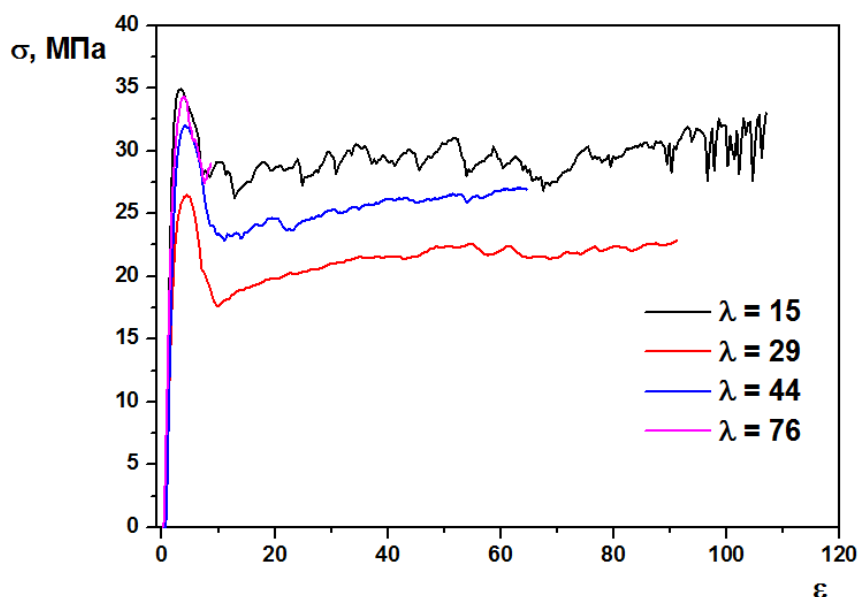


Рисунок 4.1б - Кривые напряжение-деформация для пористых пленок ПВДФ, сформованных при различных λ (перпендикулярно ориентации)

4.2 Усадка ориентированных пленок поливинилиденфторида при нагревании

Ориентированная структура пленок является причиной усадки образцов при нагревании, что вызвано стремлением вытянутых макромолекулярных цепей сокращаться с ростом температуры. Термодеформационное поведение экструдированных, отожженных и пористых образцов было охарактеризовано усадкой пленок ПВДФ при нагревании (S , %). Повышение температуры приводит к росту подвижности макромолекул, а, следовательно, к их способности к релаксации. На рисунке 4.2 представлены зависимости величин усадки экструдированных и отожженных при 170°C пленок ПВДФ от температуры проведения эксперимента (T_s).

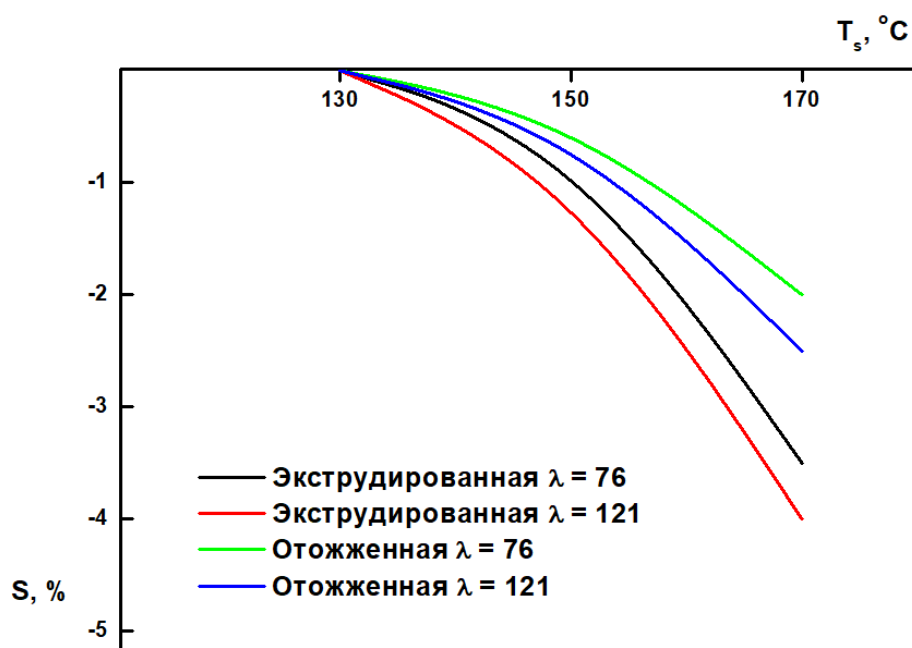


Рисунок 4.2 – Термическая усадка экструдированных и отожженных пленок ПВДФ в зависимости от температуры

Все образцы, вне зависимости от кратности фильерной вытяжки, демонстрировали отсутствие усадки при температуре ниже 130°C. Для наименее ориентированных образцов, а именно, экструдированных при $\lambda = 15$ и $\lambda = 29$, усадка не фиксировалась и при 150°C. В таблице 4.3 сведены величины усадки исследуемых пленок при температурах 150 и 170°C.

Отожженные при 170°C характеризуются меньшими величинами термической усадки, по сравнению с экструдированными пленками, что отчетливо фиксируется для образцов с наибольшей ориентацией. Слабое изменение величины усадки с ростом кратности фильерной вытяжки можно объяснить тем, что на стадии экструзии расплава полимера молекулярная ориентация оказывается недостаточно эффективной, вследствие протекания процессов проскальзывания молекул расплава друг относительно друга.

Таблица 4.3 - Усадка экструдированных и отожженных при 170°C пленок ПВДФ

Кратность фильерной вытяжки	Величина усадки, %			
	Экструдированная пленка		Отожженная при 170 °C	
	$T_s = 150\text{ °C}$	$T_s = 170\text{ °C}$	$T_s = 150\text{ °C}$	$T_s = 170\text{ °C}$
15	0	0.7	0	0
29	0	2	0	0.5
76	0.5	3.5	0.5	2
121	1	4	0.5	2.5

В работе [116] было показано, что на стадии отжига происходит одинаковое изменение ориентации для всех образцов, вне зависимости от начальной ориентации. Однако на стадиях одноосного растяжения пленки ПВДФ подвергаются значительно более сильным ориентационным воздействиям, чем на предыдущих стадиях (экструзия и отжиг), причем рост фактора ориентации образцов растет с увеличением кратности фильерной вытяжки. Хотя стабилизация сформированной структуры полимера происходит при 100°C, уже при достижении температур ~50°C в ориентированных пористых образцах ПВДФ начинаются процессы усадки, которые сопровождаются возвращением прозрачности пленок, связанной с процессами релаксации ориентированной структуры, сопровождающихся схлопыванием пор. На рисунке 4.3 представлены зависимости величин усадки от температуры пористых пленок ПВДФ ($\varepsilon_\Sigma = 2.1$).

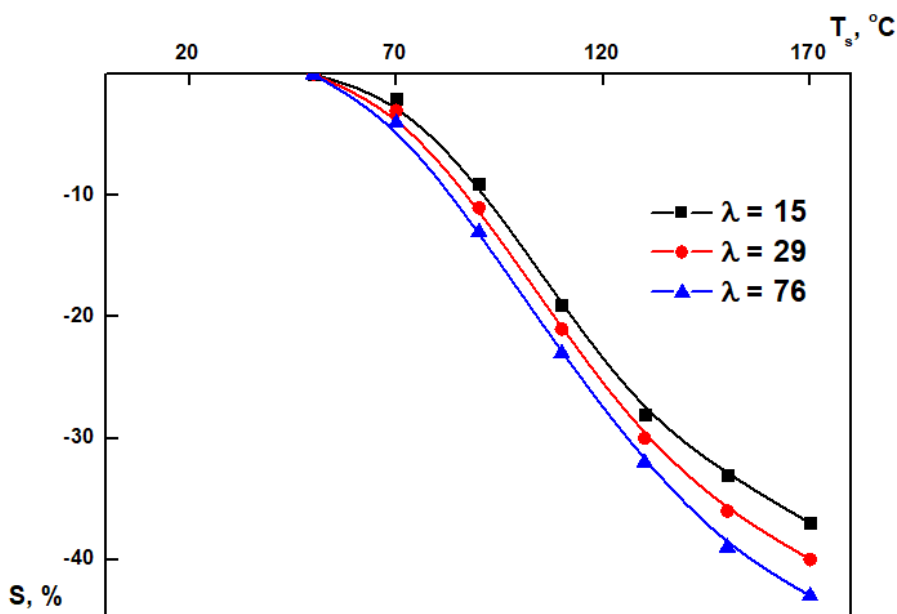


Рисунок 4.3 – Усадка пористых пленок ПВДФ различной кратности фильерной вытяжки в зависимости от температуры

Как видно из графиков, наибольшую усадку при нагревании претерпевают образцы, обладающие наибольшей ориентацией. Однако количественное различие в величинах усадки пористых пленок при росте кратности фильерной вытяжки от 15 до 76 оказалось довольно слабым и составило 6%.

4.3 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 широкополосной диэлектрической спектроскопии (ДС) в широком частотно-температурном интервале. Данный метод является

высокоэффективным при исследовании молекулярной динамики полимерных материалов. Использование метода ДС позволяет наблюдать процессы релаксации, протекающие на различных масштабных уровнях: от локальной подвижности в боковых цепях макромолекул и сегментальной подвижности [117], до релаксации всей полимерной цепи [118]. Метод ДС позволяет изучать полимерные материалы с градиентом диэлектрических свойств, включая участки с различной диэлектрической проницаемостью и электропроводностью, что делает возможным исследование эффекта поляризации на границе раздела фаз – межфазной поляризации.

Температурно-зависимые свойства полимерных материалов являются важнейшим фактором, влияющим на их эксплуатационные характеристики. При повышении температуры в пленках ПВДФ возникают различные поляризованные состояния. Они обусловлены подвижностью структурных элементов полимера: сегментов, боковых цепей или всей цепи в целом. Изучение температурных диапазонов протекания процессов диэлектрической релаксации позволяет оптимизировать структуру материала для конкретных технических применений. При использовании ПВДФ в качестве активного элемента в сенсорах, актюаторах, а также в устройствах преобразования и накопления энергии, следует избегать условий эксплуатации, соответствующих максимальным диэлектрическим потерям. В этих условиях происходит максимальная диссипация электрической энергии, что приводит к снижению выходного электрического напряжения [119]. Для пленок ПВДФ, используемых в качестве накопителей энергии, диэлектрическая проницаемость, наряду с электрической прочностью, является одним из ключевых параметров [120]. Повышение обоих параметров приводит к увеличению плотности энергии, запасаемой устройством.

ПВДФ является перспективным материалом для использования в качестве компонента устройств для запасания и преобразования энергии. Одним из ключевых преимуществ этого полимера, расширяющим спектр его

потенциальных применений, являются ярко выраженные пьезоэлектрические свойства. На пьезоэлектрические характеристики ПВДФ влияет не только содержание полярной кристаллической модификации, но и его морфология, которая определяет способность диполей выстраиваться в определенном направлении при поляризации. Систематическое исследование полиморфизма кристаллической структуры, дипольной подвижности и упорядочения макромолекулярных цепей в полимере позволит сделать выводы относительно условий процесса получения, необходимых для достижения максимальных пьезоэлектрических характеристик.

Наибольшие изменения структура образцов 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 отоженных образцов и образцов после одноосного растяжения. В качестве отоженных пленок были выбраны образцы, сформованные при $\lambda = 15$ и отоженные 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, в этом параграфе данный образец будет обозначаться как α -ПВДФ. Сравнение данного образца проводили с одноосно растянутой пленкой ПВДФ, сформованной при $\lambda = 15$, отоженной при 170°C и растянутой на $\varepsilon_\Sigma = 2.38$ (β -ПВДФ). Эти ориентационные параметры процесса получения отвечают наибольшим пьезоэлектрическим характеристикам образцов, о чем будет написано в §4.4.3.

Молекулярная подвижность определяет локализацию релаксационных процессов. 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 (рисунок 4.4). Они обозначены как γ -, α_a -, α_c - и MWS-процесс (межфазная поляризация).

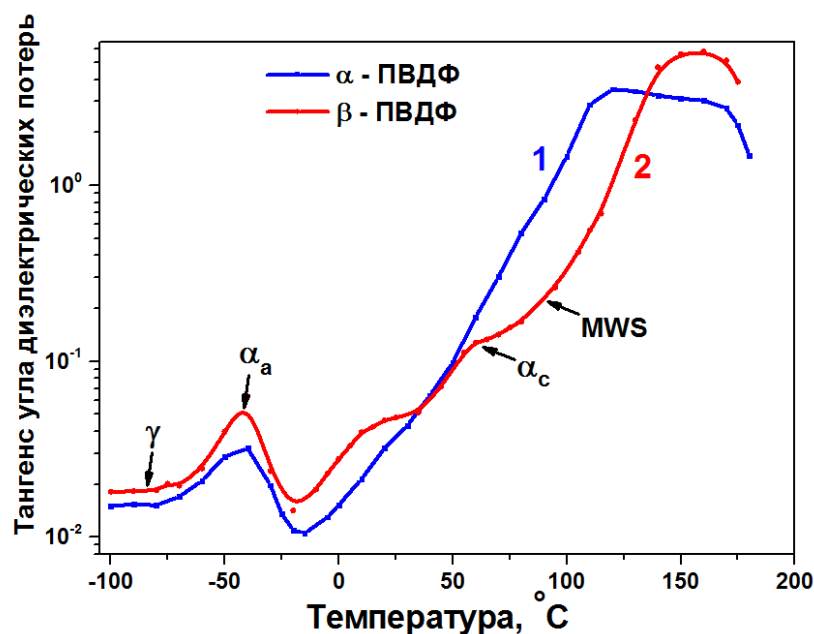


Рисунок 4.4 – Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для α - и β -ПВДФ при частоте 1 Гц

Для дальнейшего исследования и интерпретации полученных спектров, необходимо определить температурные интервалы, связанные с вышеуказанными релаксационными процессами. Наиболее низкотемпературным процессом является γ -процесс, который наблюдается в стеклообразном состоянии полимера в температурном диапазоне от -100 до -50°C . γ -процесс обусловлен появлением ограниченной подвижности коротких сегментов боковых цепей макромолекул, локализованных либо в аморфной части полимера [121], либо же на дефектных участках кристаллической α -фазы ПВДФ [122].

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 микроброуновского кооперативного сегментального движения в неупорядоченных (аморфных) областях полимера. Обнаруженный температурный диапазон протекания α_a –релаксации находится в соответствии с данными, представленными в работе Clark et al. [115]. На микроскопическом же уровне такой процесс обычно реализуется в виде перехода полимера от стеклообразного к высокоэластичному состоянию. Поскольку ПВДФ является аморфно-кристаллическим полимером, то его структура состоит из чередующихся аморфных прослоек и упорядоченных кристаллических структур. Поэтому ПВДФ проявляет особенности диэлектрического поведения по сравнению с аморфными полимерами. В аморфных полимерах размер области, участвующей в кооперативных перестройках, приближается к своему макроскопическому значению вблизи температуры стеклования, в то время как в кристаллизующихся полимерах он ограничен размерами неупорядоченных областей между кристаллитами. В результате этого температура стеклования (T_g) и интенсивность процесса α_a –релаксации могут быть различными для образцов ПВДФ различной морфологии.

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 [123]. В недавнем исследовании [124] были исследованы пленки ПВДФ, кристаллическая часть которых представлена только неполярными кристаллитами α -фазы различной степени совершенности и ориентации. Результаты показали, что образцы с более высокой степенью кристалличности демонстрировали значительно более высокую

интенсивность α_c – процесса, что явно указывало на развитие кристаллической структуры исследуемых образцов.

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 [125, 126].

Для проведения сравнительного анализа процессов диэлектрической релаксации в пленках ПВДФ различного полиморфного состава были построены частотно-температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для образцов α - и β -ПВДФ, которые представлены на рисунке 4.5.

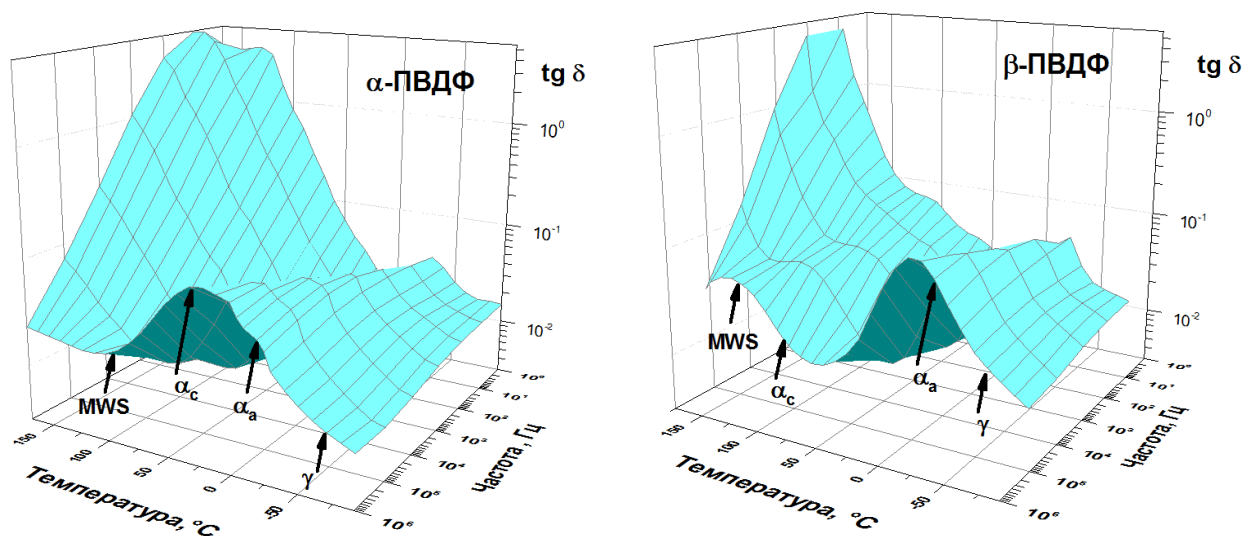


Рисунок 4.5 – Тангенс угла диэлектрических потерь образцов α - и β -ПВДФ как функция температуры и частоты

Положение максимума тангенса угла диэлектрических потерь по оси частот можно связать с наиболее вероятным временем релаксации процесса, $\tau_{\max}$. Его смещение в высокочастотную область с повышением температуры

является характерной особенностью релаксации дипольной поляризации. γ - и α_a -процессы, можно описать функцией Гаврилика-Негами (HN-процесс). Для образца α -ПВДФ, γ -релаксация, наблюдаемая в диапазоне температур от -100°C до -50°C , обладает более высокой интенсивностью диэлектрических потерь ($\varepsilon_{\max}''$), по сравнению с образцом β -ПВДФ (рисунок 4.6а). Интересно, что для γ -процесса нормализованные изотермы $\varepsilon''/\varepsilon_{\max}''$ практически идентичны как для образцов β -ПВДФ, так и для образцов α -ПВДФ (рисунок 4.6б). Это говорит о том, что полиморфный состав кристаллической фазы вносит незначительный вклад в γ -релаксацию, подтверждая предположение о полностью аморфной локализации этого процесса, что предполагалось ранее в работе Уано [121].

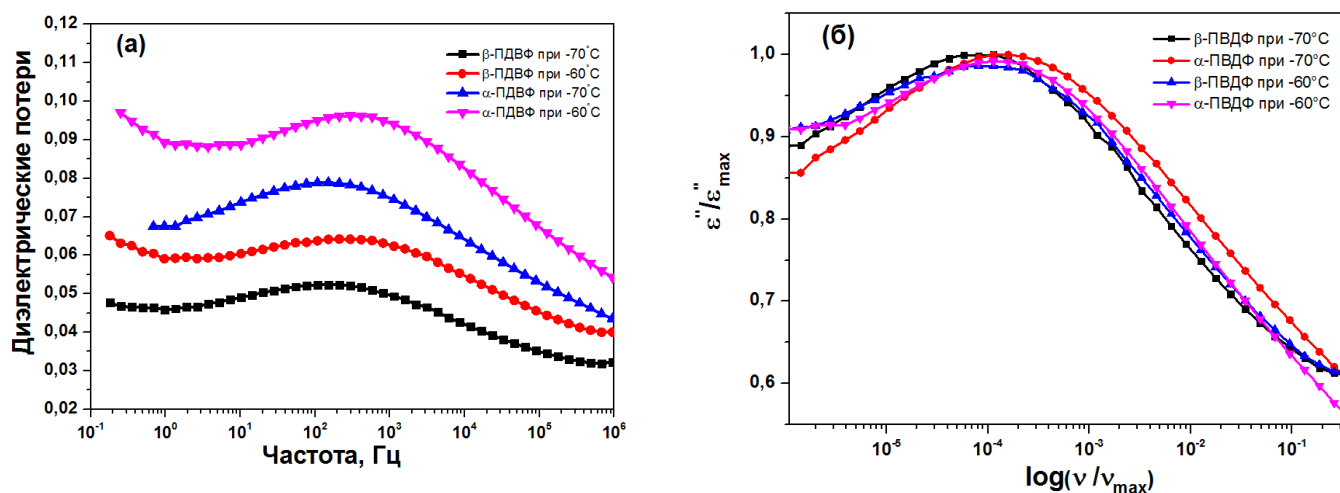


Рисунок 4.6 – Частотные зависимости (а) фактора диэлектрических потерь ε'' для α - и β -ПВДФ при -70°C и -60°C ; (б) нормализованные изотермы для α - и β -ПВДФ при -70°C и -60°C

α_a -релаксация проявляется в спектрах диэлектрических потерь в диапазоне температур от -50°C до 30°C . На рисунке 4.7а приведены спектры диэлектрических потерь для α_a -процесса при температурах -30°C и -20°C , в то время как рисунок 4.7б представляет сравнение нормализованных изотерм для данного типа релаксации при тех же температурах. Наблюдаются существенные

различия в диэлектрических характеристиках образцов α - и β -ПВДФ в температурном интервале от -50°C до 30°C . На нормализованных изотермах образцов β -ПВДФ наблюдается заметное уширение пика по сравнению с изотермами α -ПВДФ. Данное явление может быть объяснено наличием полярной кристаллической структуры в образцах β -ПВДФ. В то же время, одноосное растяжение образцов приводит к некоторой упорядоченности аморфной фазы, вызванное увеличением доли НПЦ, что может вносить вклад в уширение пика. Аналогичные выводы были описаны в работе Sencadas et. al. [127], где одноосное растяжение пленок ПВДФ приводило к уширению пика нормализованных изотерм α_a -релаксации, характеризуемое параметром симметрии b (см. уравнение 2.11).

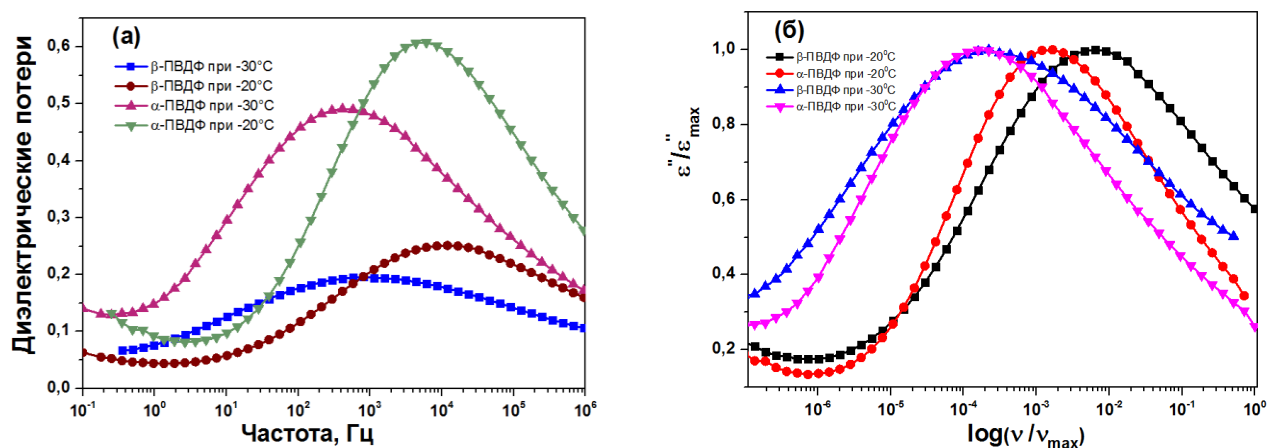


Рисунок 4.7 - Частотные зависимости (а) фактора диэлектрических потерь ϵ'' для α - и β -ПВДФ при -30°C и -20°C ; (б) нормализованные изотермы для α - и β -ПВДФ при -30°C и -20°C

Анализ γ - и α_a -релаксации показал, что самые высокие значения диэлектрических потерь наблюдаются в образцах α -ПВДФ. Вероятно, это связано с более низкой степенью кристалличности образцов α -ПВДФ по сравнению с β -ПВДФ (степени кристалличности 60 и 71%, соответственно). Это приводит к наличию большего количества релаксаторов в образце α -ПВДФ, так как рассматриваемые процессы протекают именно в аморфной части полимера. Аморфная фаза α -ПВДФ содержит больше полимерных

цепей, что приводит к более высокому диэлектрическому отклику. В аморфно-кристаллических полимерах, таких как ПВДФ, аморфная фаза состоит как из напряженных проходных цепей, так и “свободных”. Только “свободные” полимерные цепи способны участвовать в кооперативных перестройках, связанных с появлением и развитием сегментальной подвижности в аморфной части полимера, которые ответственны за α_a -релаксацию. После одноосного растяжения образцов, для получения полярной β -модификации в пленках ПВДФ, как было показано ранее, доля напряженных проходных цепей увеличивается, что приводит к уменьшению количества релаксаторов и способствует снижению интенсивности α_a -релаксации в образцах β -ПВДФ. Эти же факторы, вероятно, являются основными причинами различий в величинах $\varepsilon_{\max}''$ для γ -релаксации в образцах α - и β -ПВДФ.

При рассмотрении более высокотемпературного диапазона, наблюдалось сосуществование двух перекрывающихся релаксационных процессов (рисунок 4.8). Первый процесс, α_c -релаксация, появляется при 60°C и наблюдается вплоть до температуры плавления полимера. При температуре около 90°C в частотных спектрах появляется второй высокотемпературный процесс, связанный с возникновением межфазной поляризации, MWS-поляризации.

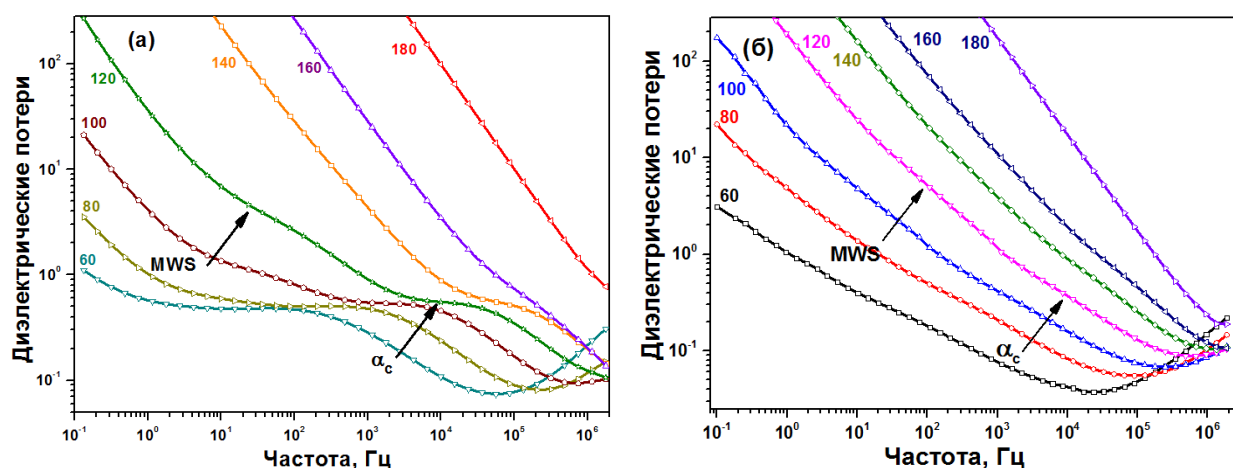


Рисунок 4.8 – Частотные зависимости диэлектрических потерь в температурном интервале от 60 °C до 180 °C для (а) α -ПВДФ и (б) β -ПВДФ

Для дальнейшего анализа полученных спектров, которые представлены суперпозицией релаксационных процессов, необходимо провести процедуру разделения (деконволюции) спектров на составляющие их компоненты. Процесс разделения был проведен с использованием HN-функций. Пример деконволюции $\varepsilon''(\nu)$ спектров для образцов α - и β -ПВДФ при 120°C показан на рис. 4.9а и 4.9б, соответственно. Для аналитического описания диэлектрические спектры могут быть представлены в виде суммы двух процессов релаксации: α_c -релаксации и MWS-поляризации. Кроме того, был учтен вклад собственной проводимости полимера (на низких частотах). Как показано на рис. 4.9, экспериментальные данные могут быть адекватно описаны с помощью набора функций HN.

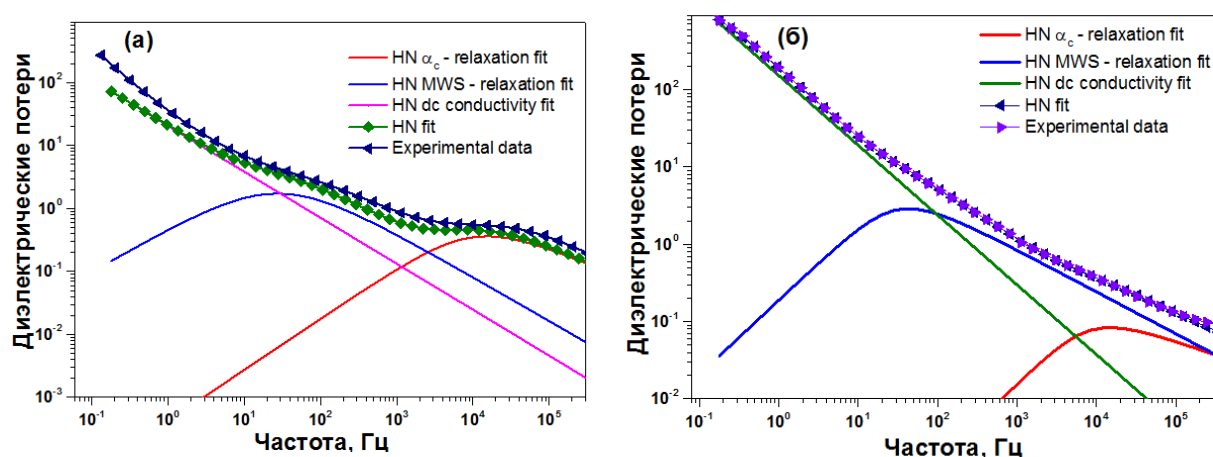


Рисунок 4.9 – Деконволюция диэлектрических спектров при 120°C для образцов (а) α - и (б) β -ПВДФ

α_c -релаксация локализуется либо в кристаллической фазе, либо на границе раздела кристаллит - аморфная часть и связана с возникновением подвижности различного рода дефектов. Развитие данного типа релаксации, о котором судили по диэлектрическому отклику $\varepsilon''_{\max}$, может свидетельствовать о наличии высокоразвитой кристаллической структуры сложной морфологии, ведущей к наличию многочисленных дефектов, что

является отличительной особенностью полимерных материалов [128]. Образец β -ПВДФ имеет больше дефектов и более высокую степень кристалличности, что, как ожидалось, должно приводить к значительно большей интенсивности диэлектрического отклика, по сравнению с образцом α -ПВДФ. Однако это не так. Это можно объяснить значительно более высокой ориентацией образца β -ПВДФ. Высокая ориентация образцов затрудняет молекулярную динамику на поверхности кристаллитов или же в около-кристаллических областях. Кроме того, из-за более высокой степени кристалличности образец β -ПВДФ имеет меньший свободный объем, что приводит к затруднению подвижности релаксаторов и, как следствие, значительному снижению интенсивности α -релаксации.

При температурах выше 90°C проявляется диэлектрический процесс, связанный с возникновением межфазной поляризации. Интенсивность MWS-релаксации заметно возрастает при переходе от образцов α - к β -ПВДФ из-за возникновения дополнительных межфазных границ в кристаллической части полимера (между полярной и неполярной кристаллической модификацией). Носители заряда, определяющие проводимость образцов, могут задерживаться на границе раздела фаз, что приводит к увеличению интенсивности процесса межфазной поляризации [129]. Кристаллическая и аморфная фазы полимеров сильно различаются по величинам электрической проводимости, что приводит к накоплению заряда на границе между ними [126]. Это приводит к возникновению макроскопического разделения зарядов, которое можно отчетливо наблюдать в диапазоне высоких температур и относительно низких частот. Кроме того, при одноосном растяжении пленок появляются микродефекты как в кристаллических, так и в аморфных областях, что приводит к появлению большего числа межфазных структур со значительно отличающимися диэлектрическими проницаемостями. В результате этих факторов диэлектрический отклик образца β -ПВДФ выше, чем у образца α -ПВДФ.

Были измерены величины электропроводности образцов α - и β -ПВДФ в зависимости от частоты. Рисунок 4.10 представляет зависимости проводимости от частоты при $T=120^\circ\text{C}$.

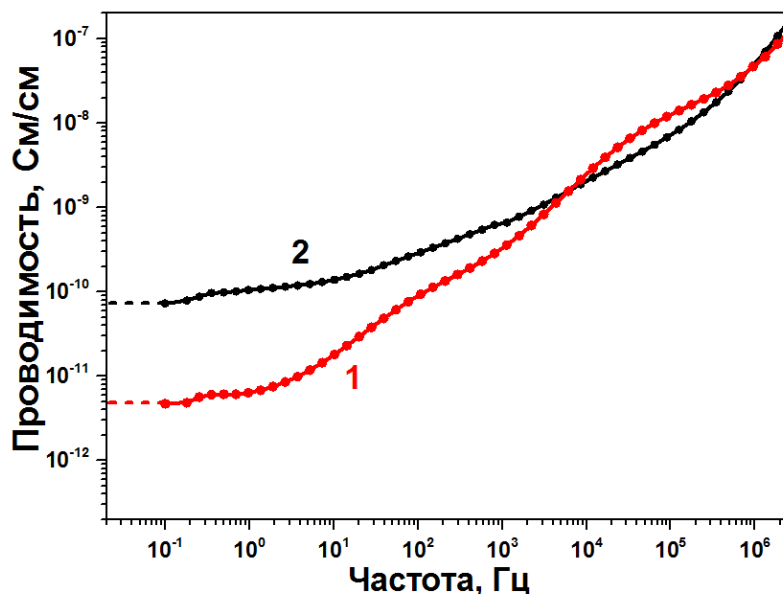


Рисунок 4.10 – Частотные зависимости электрической проводимости для образцов α -ПВДФ (1) и β -ПВДФ (2)

На рисунке 4.10 отчетливо видны два режима электропроводности. Это частотно-независимая электропроводность (электропроводность при постоянном токе, dc-conductivity) и частотно-зависимая электропроводность (электропроводность при переменном токе, ac-conductivity) [130]. При экстраполяции величины проводимости на $\nu \rightarrow 0$, проводимость образца β -ПВДФ выше, чем α -ПВДФ. Увеличение электропроводности образцов β -ПВДФ при постоянном токе ($9.7 \cdot 10^{-10}$ См/см) по сравнению с α -ПВДФ ($5.9 \cdot 10^{-12}$ См/см) может быть объяснено наличием полярных β -кристаллитов, а также морфологической перестройкой как кристаллической, так и аморфной части материала.

Времена релаксации $-\log \tau_{\max}$, связанные с максимумами $\varepsilon_{\max}''(\nu)$ (см. уравнение 2.11) представлены на рисунке 4.11а и 4.11б, для образцов α - и β -ПВДФ, соответственно.

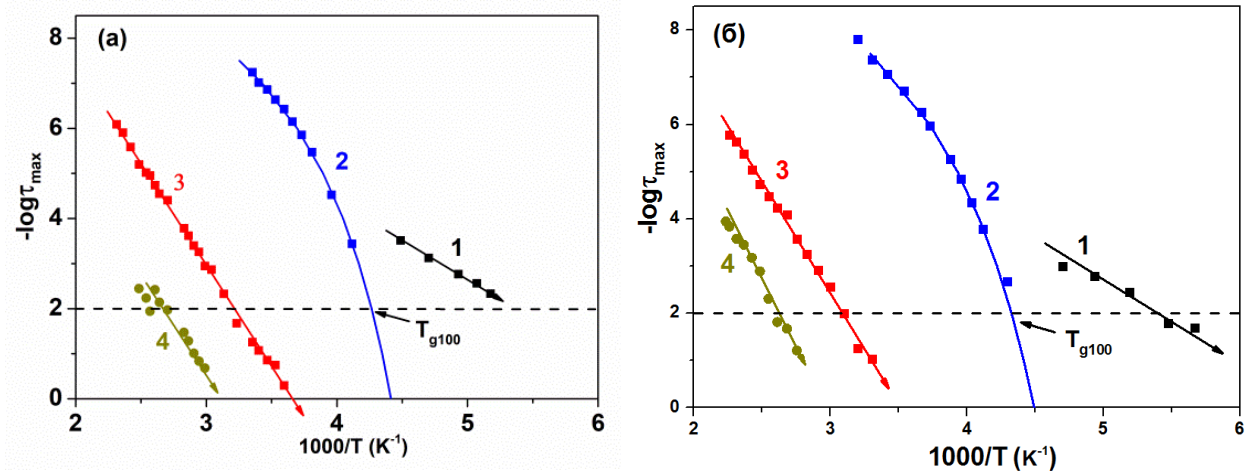


Рисунок 4.11 – Зависимости $-\log \tau_{\max}$ от обратной температуры образцов α -ПВДФ (а) и β -ПВДФ (б) для γ - (1), α_a - (2), α_c - (3) и (4) MWS-процессов. Точки – вычисленные значения $\tau_{\max}$ по уравнению (2.11). Сплошные линии были построены с использованием уравнений (4.1) и (4.2)

Зависимости $-\log \tau_{\max}$ от обратной температуры для γ -, α_c - и MWS-процессов линейны и могут быть с достаточной точностью описаны уравнением Аррениуса (рисунок 4.11, зависимости 1, 3, 4):

$$\tau_{\max}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (4.1)$$

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

Для α_a -процесса, зависимость $-\log \tau_{\max}$ от $(1/T)$ носит нелинейный характер (рисунок 4.11, зависимости 2), что является типичным для кооперативных моделей молекулярной подвижности, связанных с сегментальным движением. α_a -процесс может быть описан эмпирически с использованием уравнения Фогеля-Фулчера-Тамманна [131]:

$$\tau_{\max}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (4.2)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный фактор, B – активационный параметр, T_0 – температура Фогеля. Для рассматриваемых образцов, α_a -процесс может

надежно быть описан уравнением (4.2). Температура стеклования (T_{g100}), показанная на рисунке 4.11, была определена экстраполяцией зависимостей $-\log \tau_{\max}$ от $(1/T)$ на $\tau = 100$ с [125, 127]. Параметры уравнений (4.1) и (4.2) приведены в таблице 4.4. Образование полярной кристаллической модификации, вследствие одноосного растяжения, приводит к некоторому уменьшению температуры Фогеля, что находится в хорошем соответствии с данными работы Sencadas et al. [127].

Таблица 4.4 - 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_0 , К	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	192	235
	β - ПВДФ	$1 \cdot 10^{-11}$	—	0.103	184	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	—	—	—

Полиморфный $\alpha \rightarrow \beta$ переход, инициированный одноосным растяжением, приводит к затруднению протекания α_c - релаксации, о чем свидетельствуют величины энергии активации, представленные в таблице 10. Увеличение величин E_a может быть связано с увеличением числа дефектов кристаллической части полимера, возникающих в связи со значительной деформацией образцов на стадиях одноосного растяжения, что согласуется с данными, полученными Clark's et. al. [115]. Что касается MWS-процесса, то следует отметить, что наблюдается уменьшение параметра τ_0 на два порядка (таблица 4.4). Известно, что при высокой доли полярных β -кристаллитов,

цепи в аморфной части ПВДФ принимают конформацию, близкую к зигзагообразной, подобной β -кристаллической фазе, что является энергетически выгодным [132]. Это приводит к уменьшению структурных различий между аморфной и кристаллической областями, что приводит к снижению градиента электропроводности между кристаллической и аморфной фазой. Вследствие чего происходит минимизация задержки движения носителей заряда через границу раздела фаз, тем самым повышая мобильность релаксаторов и сокращая время релаксации.

Из проведенного анализа диэлектрических спектров пленок α - и β -ПВДФ можно сделать вывод, что одноосное растяжение приводит к существенным морфологическим перестройкам как кристаллической, так и аморфной структуры полимера. Анализ энергетических параметров (E_a и B) кинетических уравнений, представленных в таблице 4.4, 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 [88].

4.4 Пьезоэлектрические свойства пленок поливинилиденфторида

4.4.1 Термодеполяризационные токи в ориентированных пленках поливинилиденфторида

В основе метода термостимулированной деполяризации (ТСД) лежит электрическая релаксация неизотермической природы, что позволяет получить непосредственную информацию либо о механизме электрической релаксации, либо о параметрах электрически активных дефектов в диэлектриках [133]. При наличии в образце объемно-зарядовой поляризации, по спектрам ТСД можно определить энергию активации, частотный фактор и концентрацию электронных ловушек. В условиях работы с дипольной

поляризацией (что характерно для ПВДФ как полярного диэлектрика), токи термостимулированной деполяризации позволяют рассчитать энергию активации, частотный фактор процессов переориентации диполей, а также их концентрацию и дипольный момент [134].

Как было сказано ранее (§1.3), даже высокое содержание полярной β -модификации в пленках ПВДФ не приводит к наличию выраженного пьезоэлектрического эффекта. С целью получения пленок ПВДФ с существенными величинами пьезомодуля является необходимо достижение высокой степени дипольной ориентации, что может быть достигнуто поляризацией образцов. Дипольная подвижность, которая может быть существенно затруднена высокой ориентацией пленок ПВДФ, вносит большой вклад в эффективность процесса поляризации. Дипольную подвижность можно изучить с использованием метода термостимулированной деполяризации. Метод ТСД позволяет проанализировать явления деполяризации, наблюдаемые в пленках ПВДФ, и дать им количественную оценку. Для увеличения эффективности стадии поляризации, и, как следствие, повышения пьезомодуля исследуемых ориентированных пленок ПВДФ, требуется провести исследование влияния параметров процессов получения (λ и ε_Σ) на дипольную подвижность изучаемых образцов.

Известно, что для ПВДФ характерны два релаксационных процесса, которые можно зарегистрировать методом ТСД [135]. Первый процесс наблюдается при переходе образца из стеклообразного в высокоэластичное состояние, в температурном интервале от -50 до -30°C . Его природу связывают с размораживанием сегментальной подвижности и переходом образца из стеклообразного в высокоэластичное состояние. Этот процесс проявляется также в спектрах ДМА и ДС (см. раздел 3.2 и 4.3, соответственно). Второй процесс наблюдается в интервале температур от 20 до 70°C [136]. Природу высокотемпературного релаксационного процесса

связывают с переориентацией диполей, релаксацией сегнетоэлектрической поляризации и/или миграцией объемного заряда [135]. Температура проявления второго релаксационного процесса является также типичной температурой проведения процессов поляризации пленок ПВДФ, поэтому данный процесс вызывает особый интерес для изучения.

Кривые ТСД ориентированных пленок ПВДФ, полученных при различных кратностях фильерной вытяжки λ , но обладающих одинаковой суммарной степени растяжения $\varepsilon_{\Sigma} = 2.1$, представлены на рисунке 4.12. Интенсивность пика деполяризационных стимулированных токов, а также положение его максимума существенно зависит от кратности фильерной вытяжки λ , которая оказывает значительное влияние на надмолекулярную структуру и ориентацию исследуемых образцов.

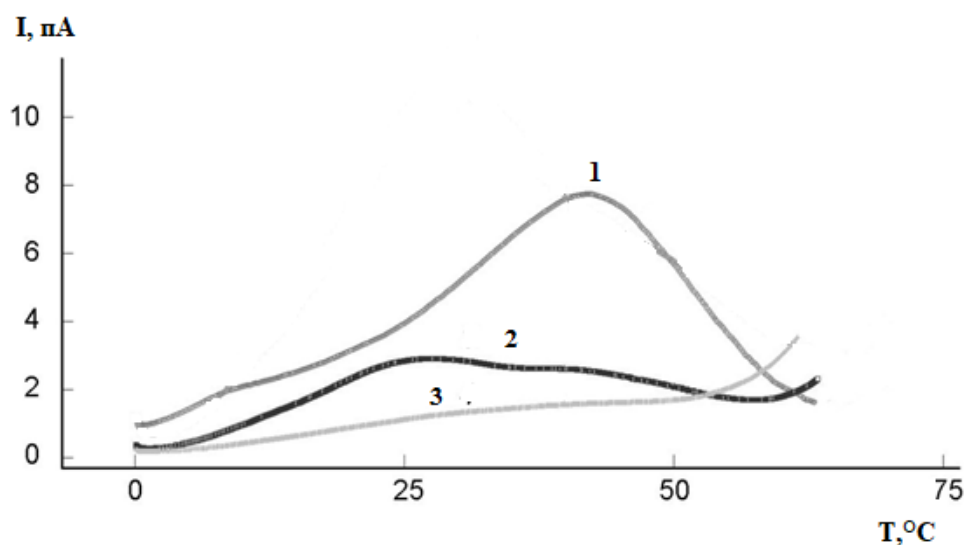


Рисунок 4.12 - Зависимости ТСД токов для пленок ПВДФ, сформованных при $\lambda = 15$ (1), 44 (2) и 76 (3); суммарная степень вытяжки $\varepsilon_{\Sigma} = 2.1$

Интенсивность токов деполяризации может быть связана с содержанием кристаллитов полярной β -модификации в образцах, а также их дипольной подвижности. Положение максимума ТСД на температурной шкале напрямую связано с общей пористостью образцов. Чем она выше, тем

при более низких температурах проявляется максимум тока ТСД. Это связано с тем, что высокие величины общей пористости обеспечивают возможность стекания заряда по внутренней поверхности пор.

Предположение о взаимосвязи содержания полярной β -модификации и максимума интенсивности токов термостимулированной деполяризации подтверждается данными, представленными на рисунке 4.13.

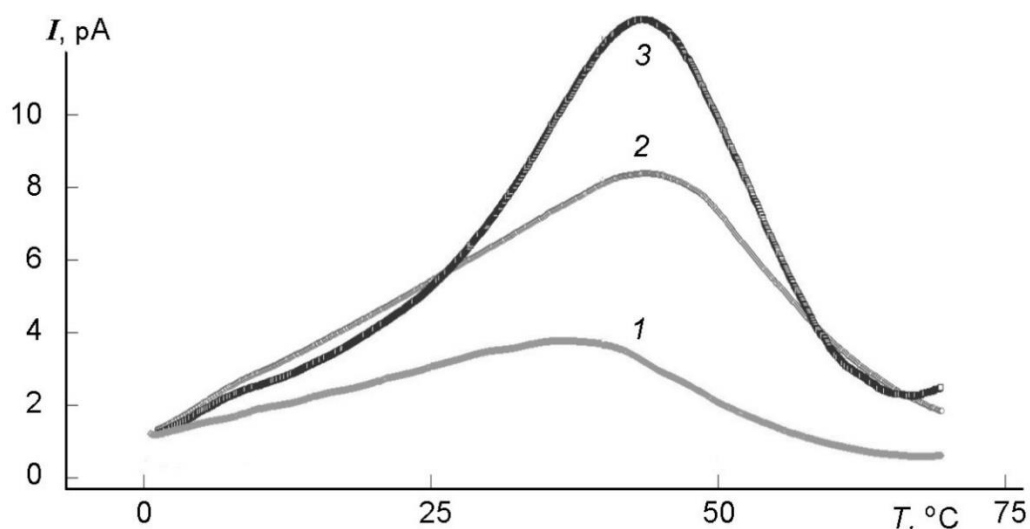


Рисунок 4.13 - Зависимости ТСД токов для пленок ПВДФ, полученных при кратности фильерной вытяжки $\lambda = 15$ и суммарной степени вытяжки: $\epsilon_\Sigma = 1.82$ (1), 2.1 (2), 2.38 (3)

С ростом суммарной степени растяжения в образцах происходит рост содержания полярной кристаллической модификации, что представлено на рисунке 3.19. Именно для образцов с наибольшим содержанием кристаллической β -фазы наблюдаются наибольшие токи термодеполяризации. Исходя из полученных спектров ТСД, можно сделать вывод, что природа высокотемпературного релаксационного процесса связана с дипольной подвижностью, на которую оказывает существенное влияние ориентационный порядок в структуре полимера. При поляризации пленок ПВДФ происходит ориентирование диполей вдоль вектора напряженности электрического поля. Это приводит к появлению макроскопического дипольного момента [137], который при последующем

нагревании разрушается в связи с превалированием теплового движения, ведущего к разупорядочиванию ориентированного дипольного состояния.

Расчет величины энергии активации (E_a) наблюдаемого релаксационного процесса может быть проведен путем построения зависимости времени релаксации (τ) от температуры в координатах Аррениуса. Линейная зависимость $\lg(1/\tau T)$ от $1000/T$ (рисунок 4.13) является типичным при работе с локальными формами молекулярной подвижности, когда процесс переориентации диполей определяется только внутримолекулярными взаимодействиями и может быть во всем диапазоне температур охарактеризован одним значением величины E_a .

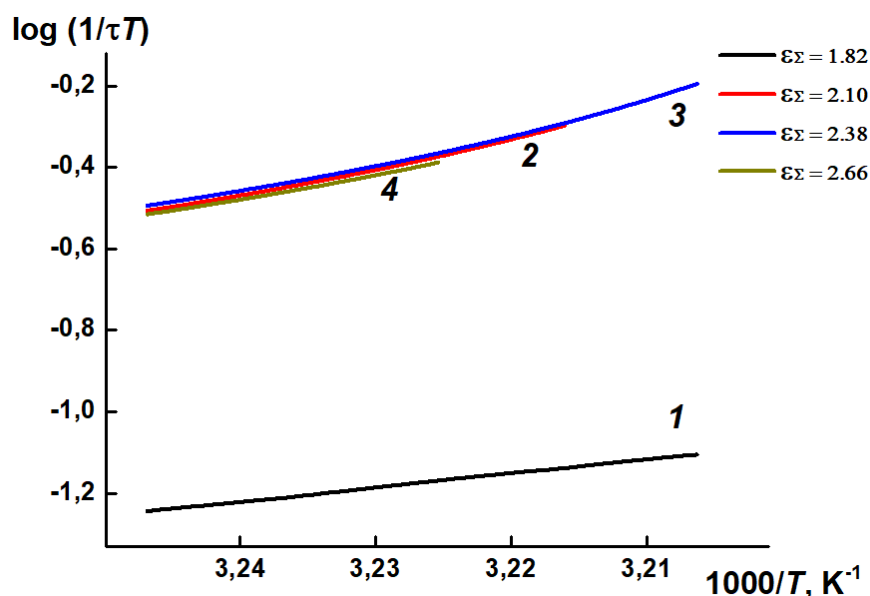


Рисунок 4.13 - Определение параметров релаксационных процессов для пленок ПВДФ, полученных при $\lambda=29$ и различных суммарных степенях растяжения

Рассчитанные величины энергий активации образцов, полученных при вариации ориентационных параметров процессов получения, представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Энергии активации E_a (эВ) для ориентированных пористых пленок ПВДФ

λ	Энергия активации (эВ)				
	*	$\varepsilon_\Sigma = 1.82$	$\varepsilon_\Sigma = 2.1$	$\varepsilon_\Sigma = 2.38$	$\varepsilon_\Sigma = 2.66$
15	0.94	0.94	0.93	0.92	0.93
29	0.93	0.92	0.83	0.80	0.88
44	0.93	0.84	0.80	0.92	0.95
76	0.92	0.96	0.97	-	-

Примечание. * соответствует отоженным при 170°C пленкам ПВДФ.

По данным, приведенным в таблице 4.5, видно, что для образцов, полученных при $\lambda = 29$, зависимость энергии активации от суммарной степени растяжения имеет выраженный минимум при $\varepsilon_\Sigma = 2.38$ (рисунок 4.14).

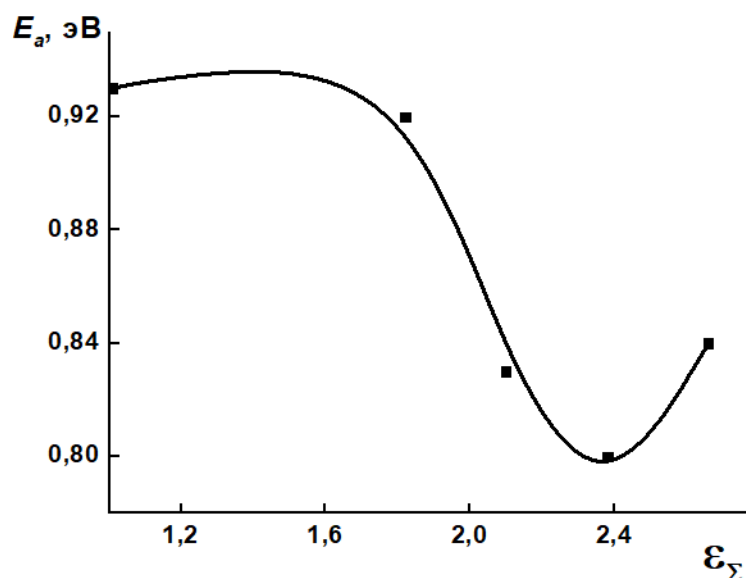


Рисунок 4.14- Зависимость энергии активации E_a от суммарной степени вытяжки ε_Σ для пористой пленки, сформированной при $\lambda=29$

То есть при данных условиях ориентации ($\varepsilon_\Sigma = 2.38$) в образцах формируется структура, обладающая наибольшей дипольной подвижностью, и является наиболее перспективной для последующей поляризации с точки

зрения сочетания содержания пьезоактивной β -фазы и ориентации цепей полимера.

4.4.2 Поляризация пленок поливинилиденфторида контактным методом

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 за счет 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. Естественно, что при повышенной температуре, вследствие роста макромолекулярной подвижности, достигается наиболее ориентированное состояние сегнетоэлектрических доменов. Однако при быстром охлаждении в отсутствие электрического поля в образцах не сохранялось поляризованное состояние, и пьезоотклик характеризовался незначительными величинами d_{31} . Постепенное охлаждение в присутствии электрического поля позволяло в

большой степени сохранить достигнутое поляризованное состояние, что приводило к наблюдаемым высоким пьезоэлектрическим характеристикам.

Измеренные величины пьезоэлектрического модуля d_{31} показали существенную зависимость как от напряженности электрического поля поляризации, так и от температуры ее проведения. В разделе (§4.4.1) было показано, что наибольшая дипольная подвижность достигается в образцах, при суммарной степени растяжения $\varepsilon_{\Sigma} = 2.38$. Ожидалось, что в этих образцах будет наиболее успешно протекать поляризация, обуславливающая наибольшие величины пьезомодуля. Поэтому именно образцы, обладающие данной суммарной степенью растяжения и наименьшими кратностями фильерной вытяжки (что обуславливает наибольшие величины содержания полярной β -модификации), были поляризованы при различных температурах и напряженностях электрического поля. На рисунке 4.15а и 4.15б представлены зависимости пьезомодуля d_{31} от условий проведения контактной поляризации.

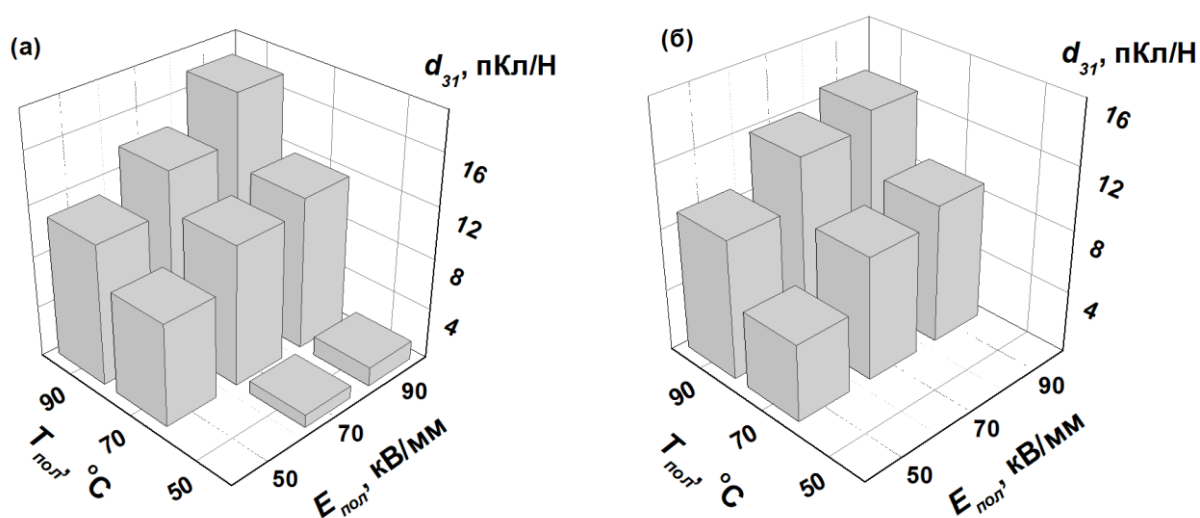


Рисунок 4.15 - Зависимость величины пьезомодуля от напряженности электрического поля и температуры поляризации для пленок, полученных при $\lambda=15$ (а) и 29 (б) ($\varepsilon_{\Sigma} = 2.38$)

Видно, что чем более ориентированная структура подвергалась поляризации, тем при более жестких условиях поляризации в образцах

фиксировалось появление пьезосвойств. Увеличение как напряженности электрического поля поляризации, так 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°C для напряженности электрического поля и температуры, соответственно. Дальнейшее увеличение любого из параметров приводило к электрическому пробое образца. Определенная оптимальная температура проведения поляризации, 90°C, совпадает с температурным максимумом проявления α_c – релаксации, которую еще называют второй температурой стеклования ПВДФ. Именно при данном процессе 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 4.16 представлены величины пьезомодуля d_{31} как от кратности фильерной вытяжки, так и от суммарной степени растяжения.

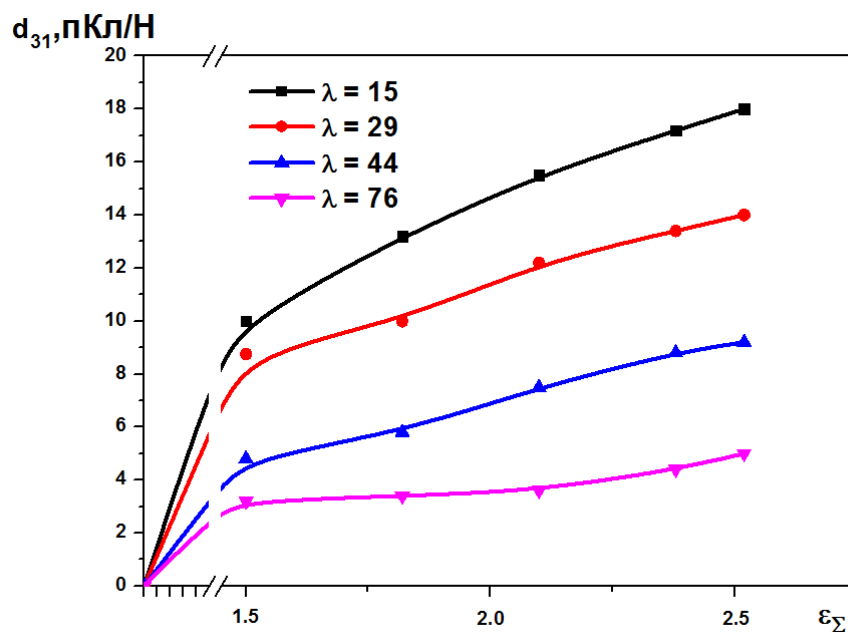


Рисунок 4.16 - Пьезомодуль пленок ПВДФ, полученных при различных λ и ϵ_{Σ}

Известно, что поляризованное состояние образцов является нестабильным состоянием полимерной системы. В то же время, для практического применения важным является стабильность пьезоэлектрических свойств во времени. В данной работе о стабильности сформированного поляризованного состояния судили по величине пьезомодуля d_{31} в зависимости от времени хранения образцов, представленного на рисунке 4.17.

Образцы претерпевают снижение пьезоэлектрических свойств со временем, однако после времени хранения, составляющего 8 месяцев, снижение прекращается. Хотя значения пьезомодуля снижаются, их величины остаются все же довольно высокими.

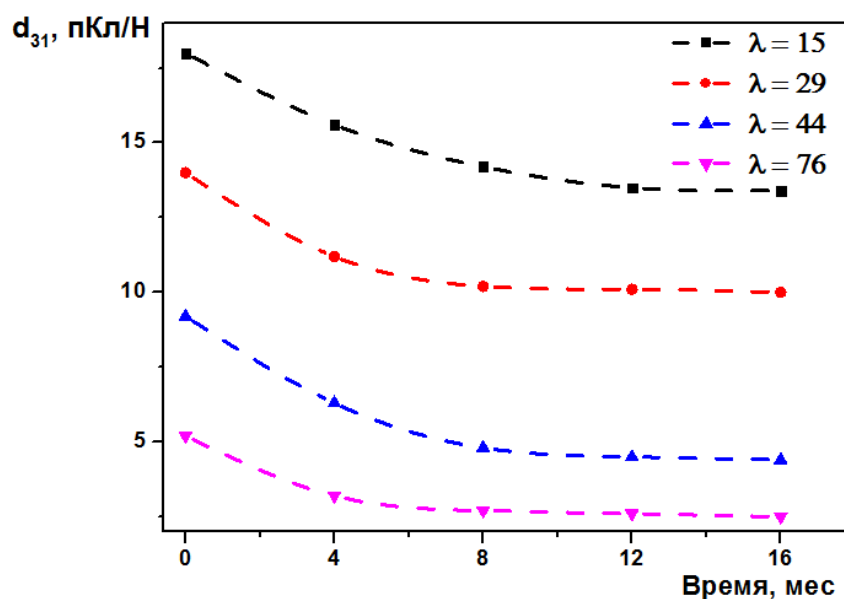


Рисунок 4.17 – Зависимость пьезомодуля d_{31} пористых пленок ПВДФ, полученных при различных кратностях фильерной вытяжки ($\varepsilon_{\Sigma} = 2.66$), от времени хранения

Как видно из рис. 4.16, наибольшие величины пьезомодуля фиксировались в образцах, полученных при наименьших кратностях фильерной вытяжки и при наибольших суммарных степенях растяжения. Именно данные ориентационные параметры процесса получения характеризовали наибольшие величины содержания полярной кристаллической β -модификации в пленках ПВДФ. Наибольшее значение пьезомодуля d_{31} составило 18 пКл/Н. Однако особых отличий в величинах пьезомодуля не наблюдается в образцах, полученных при $\varepsilon_{\Sigma} = 2.38$. Это может быть объяснено тем, что напряженность электрического поля контактной поляризации недостаточна, чтобы перевести в поляризованное состояние все сегнетоэлектрические домены. Наиболее трудно поляризуемые домены могут принадлежать наиболее совершенным и ориентированным структурам полимера, вследствие чего для их ориентации требуются большие величины напряженности электрического поля, которые не могут быть достигнуты вследствие электрического пробоя образцов. Тем самым, поляризованными оказываются наиболее подвижные и податливые домены.

Однако более высокого поляризованного состояния можно достичь, используя поляризацию в поле коронного разряда.

4.4.3 Поляризация пленок поливинилиденфторида в поле коронного разряда

Поляризация в поле коронного разряда имеет несколько преимуществ перед контактным методом. Так, поляризация в коронном разряде позволяет использовать поля более высоких напряженностей при более высоких температурах, что, несомненно, приводит и к росту пьезоэлектрического модуля образцов. Также использование поляризации в поле коронного разряда позволяет существенно снизить время поляризации.

В данной работе пленки ПВДФ, обладающие наибольшими пьезохарактеристиками, а именно, сформованные при $\lambda=15$ и 29 при вариации суммарной степени растяжения, были поляризованы в поле коронного разряда. Источником коронного разряда служил многопроволочный биполярный коротрон. Наличие большого числа проволок одного потенциала обеспечивало большую однородность поля поляризации [55]. Поляризация проводилась при условиях приложения электрического поля напряженностью 120 кВ/мм при 70°C в течении 5 минут с последующим охлаждением в поле коронного разряда.

На рисунке 4.18 приведены величины пьезомодуля d_{31} в ориентированных пленках ПВДФ в зависимости от ориентационных параметров процесса получения.

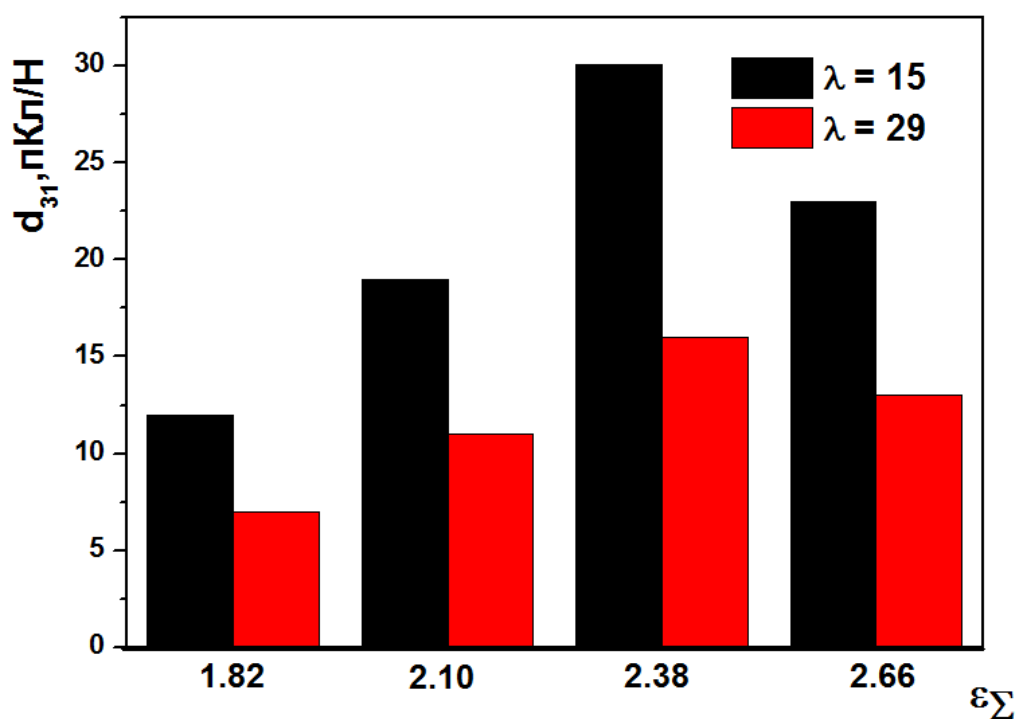


Рисунок 4.18 – Пьезомодуль d_{31} ориентированных пленок в зависимости от λ и ε_{Σ}

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.

Как было ранее оценено методом ТСД, наибольшей дипольной подвижностью обладают образцы, вытянутые при условиях $\varepsilon_{\Sigma} = 2.38$. При данных условиях формируется структура, обладающая оптимальным сочетанием как содержания полярной β -модификации, так и ориентации

образцов. Наибольшая ориентация образцов достигается при $\varepsilon_{\Sigma} = 2.66$. По всей видимости, даже после поляризации в поле коронного разряда не удастся перевести большое число диполей в ориентированное состояние для таких ориентированных образцов. Тем самым, образцы, вытянутые на величину $\varepsilon_{\Sigma} = 2.66$ хоть и обладают наибольшим содержанием пьезоактивной β -модификации, но их высокая ориентация препятствует поляризации, тем самым приводя к более низким величинам пьезомодуля d_{31} .

В таблице 4.6 приведено сравнение величин пьезоэлектрического модуля полученных пленок ПВДФ с таковыми, приведенными в современной научной литературе.

Таблица 4.6 – Сравнение пьезоэлектрических свойств пленок ПВДФ

Материал	Метод получения	Величина пьезомодуля	Работа
ПВДФ	Экструзия +одноосное растяжение	$d_{31} = 30$ пКл/Н	Данная работа
ПВДФ	Экструзия +одноосное растяжение	$d_{31} = 24$ пКл/Н	[138]
ПВДФ	Экструзия +одноосное растяжение	$d_{33} = 28$ пКл/Н	[139]
ПВДФ	Поляризация биаксиально ориентированных пленок ПВДФ	$d_{33} = 50$ пКл/Н	[40]
ПВДФ-ТрФЭ*	Осаждение пленки из раствора+поляризация	$d_{33} = 25$ пКл/Н	[140]
ПВДФ-ГФПП**	Осаждение пленки из раствора+поляризация	$d_{33}=5-30$ пКл/Н	[141]
Композит ПВДФ и нановолокон оксида цинка	Осаждение пленки из раствора	$d_{33} = 15$ пКл/Н	[142]

*ПВДФ-ТрФЭ - сополимер ПВДФ и трифторэтилена; ** ПВДФ-ГФПП – сополимер ПВДФ и гексафторполипропилена

Предложенный метод получения пленок ПВДФ позволяет достигать величин пьезоэлектрических характеристик, сравнимых, а порой и превосходящих значения, приводимых в современной литературе.

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 (30 пКл/Н), что позволяет успешно их использовать в качестве активных элементов в преобразователях энергии.

4.5 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, большой задачей является обеспечение безопасности их работы. Использование предложенного типа пористых пленок позволяет обеспечить безопасную работу аккумулятора за счет нелинейного и в заданном температурном диапазоне обратимого изменения внутреннего сопротивления аккумулятора, которую обеспечивает изменение конфигурации пористой структуры сепаратора. В условиях короткого замыкания происходит существенный разогрев аккумулятора, который приводит к заплыванию пор сепаратора, тем самым существенно увеличивая внутреннее сопротивление, что

приводит к разрыву электрической цепи, и обеспечивается защита от разрушения аккумулятора.

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 LiPF_6 в смеси алкилкарбонатов. В качестве сепаратора сравнения использовали полипропиленовую пленку промышленной марки Celgard 2400. Сравнение характеристик предложенного и промышленного сепараторов приведено в таблице 4.7. Как видно, предложенные пленки ПВДФ уступают в величинах общей пористости и проницаемости, что ведет к более длительному циклу разряда аккумулятора.

Таблица 4.7 – Характеристики пористой пленки ПВДФ и сепаратора марки Celgard 2400

	ПВДФ	Celgard 2400
Температура плавления, °C	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 4.19 приведена зависимость напряжения разряда (U) от приведенной емкости (C) дисковых макетов с сепараторами из ПВДФ и пленками промышленной марки Celgard 2400.

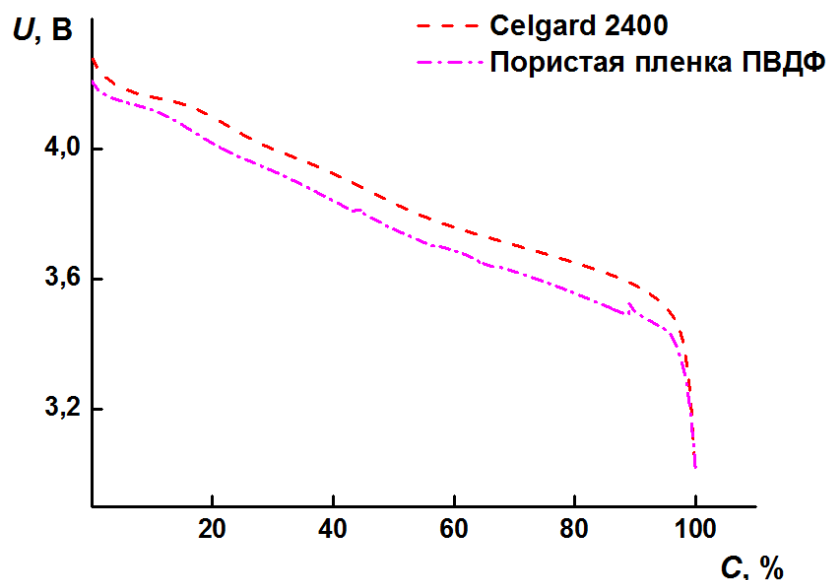


Рисунок 4.19 – Разрядные кривые для аккумуляторов с сепараторами Celgard 2400 и пористыми пленками ПВДФ

На протяжении десяти зарядно-разрядных циклов литий-ионные аккумуляторы с сепаратором из предложенной пористой пленки ПВДФ показали стабильную и успешную работу [143]. Деградации сепарационных характеристик не наблюдалось, а значит, не происходил рост дендритов лития на поверхности пористого сепаратора. Это может быть обусловлено высокой извилистостью пор [144, 145] 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. Протокол и заключение проведенных испытаний представлены в Приложении.

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 формировать высокие пьезоэлектрические характеристики.

Выявлены ориентационные параметры процесса получения ($\lambda = 15$, $\varepsilon_{\Sigma} = 2.38$), при которых в образцах формируется оптимальное сочетание содержания полярной кристаллической β -модификации и дипольной подвижности, приводящих к наибольшим величинам пьезомодуля d_{31} . Определены оптимальные условия проведения контактной термополяризации (90 кВ/мм и 90°C), при которых величина пьезомодуля d_{31} составляет 18 пКл/Н. Показано, что поляризация в поле коронного разряда является более эффективной по сравнению с методом контактной термополяризации, что позволяет достигать в ориентированных пленках ПВДФ величин пьезомодуля 30 пКл/Н.

Заключение

Результатом выполненной работы является получение ориентированных пористых пленок поливинилиденфторида, обладающих высоким содержанием полярной кристаллической β -модификации. Успешная поляризация образцов ПВДФ контактным методом и в поле коронного разряда привело к получению пьезоактивных пленок, обладающих высоким пьезомодулем d_{31} . Выявлено влияние ориентационных параметров процесса получения, таких как кратность фильерной вытяжки и суммарная степень растяжения, на формирование структуры полимерного материала.

В работе показана возможность получения полимерных пленок с заданными свойствами варьированием тепловых и ориентационных параметров процесса получения. Установлено, что развитая пористая структура, обеспечивающая проницаемость для жидкостей может быть сформирована в пленках, полученных при высоких кратностях фильерной вытяжки. В образцах, сформованных при низких кратностях фильерной вытяжки, успешно инициируется полиморфный $\alpha \rightarrow \beta$ переход, обуславливающий высокий пьезоэлектрический модуль d_{31} .

Определены оптимальные условия проведения контактной термополяризации пленок ПВДФ. Показано, что поляризация в поле коронного разряда является наиболее эффективным методом поляризации пленок ПВДФ. После поляризации в поле коронного разряда величины пьезомодуля d_{31} составляли 30 пКл/н, что является высоким значением и позволяет успешно использовать предложенные пленки в качестве активных элементов в преобразователях энергии, акустических системах и различного рода датчиках. Разработанный метод получения пористых ориентированных пленок позволяет получить готовые к применению пленки ПВДФ больших площадей, что является важным для практического применения.

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 превалирующие 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 использованных источников

1. Recent Advances in Functional Polymer Materials for Energy, Water, and Biomedical Applications: A Review / Y. EL-Ghoul, F. M. Alminderej, F. M. Alsubaie [et al.]. — DOI 10.3390/polym13244327. — Text : electronic // Polymers. — 2021. — Vol. 13, iss. 24. — P. 4327.
2. Nair, S. S. Review – polymeric materials for energy harvesting and storage applications / S. S. Nair, S. K. Mishra, D. Kumar. — DOI 10.1080/25740881.2020.1826519. — Text : electronic // Polymer-Plastics Technology and Materials. — 2020. — Vol. 60, iss. 6. — P. 626-649.
3. Polymer in Agriculture: a Review / F. Puoci, F. Iemma, U. G. Spizzirri [et al.]. — DOI 10.3844/ajabssp.2008.299.314. — Text : electronic // American Journal of Agricultural and Biological Sciences. — 2008. — Vol. 3, iss. 1. — P. 299-314.
4. Polyethylene and polypropylene matrix composites for biomedical applications / A. Gopanna, K. P. Rajan, S. P. Thomas, M. Chavali. — DOI 10.1016/b978-0-12-816874-5.00006-2. — Text : electronic // Materials for Biomedical Engineering. — 2019. — P. 175-216.
5. Pendhari, S. S. Application of polymer composites in civil construction: A general review / S. S. Pendhari, T. Kant, Y. M. Desai. — DOI 10.1016/j.compstruct.2007.06.007. — Text : electronic // Composite Structures. — 2008. — Vol. 84, iss. 2. — P. 114-124.
6. Naskar, M. Polymer Nanocomposites for Structure and Construction Applications / M. Naskar. — DOI 10.1007/978-3-662-53517-2_3. — Text : electronic // Properties and Applications of Polymer Nanocomposites. — 2016. — P. 37-56.
7. Palani, H. V. A comprehensive review on dielectric composites: Classification of dielectric composites / H. V. Palani, E. Jayamani, K. H. Soon. — DOI 10.1016/j.rser.2022.112075. — Text : electronic // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2022. — Vol. 157. — P. 112075.

8. Hao, X. A review on the dielectric materials for high energy-storage application / X. Hao. — DOI 10.1142/s2010135x13300016. — Text : electronic // Journal of Advanced Dielectrics. — 2013. — Vol. 03, iss. 01. — P. 1330001.
9. Изменение структуры и механических свойств жесткоэластических и пористых пленок полипропилена при отжиге и ориентации / Г. К. Ельяшевич, И. С. Курындин, В. К. Лаврентьев [и др.]. — DOI 10.21883/ftt.2018.10.46526.097. — Текст : электронный // Физика твердого тела. — 2018. — Т. 60, вып. 10. — 1975 с.
10. Перколяционные переходы в пористых пленках полиэтилена и полипропилена с ламелярной структурой / И. С. Курындин, В. К. Лаврентьев, V. Bukošek, Г. К. Ельяшевич. — DOI 10.7868/s2308112015060139. — Текст : электронный // Высокомолекулярные соединения А. — 2015. — Т. 57, вып. 6. — С. 497-503.
11. A Review of Piezoelectric PVDF Film by Electrospinning and Its Applications / G. Kalimuldina, N. Turdakyn, I. Abay [et al.]. — DOI 10.3390/s20185214. — Text : electronic // Sensors. — 2020. — Vol. 20, iss. 18. — P. 5214.
12. Ghafari, E. Surface morphology and beta-phase formation of single polyvinylidene fluoride (PVDF) composite nanofibers / E. Ghafari, X. Jiang, N. Lu. — DOI 10.1007/s42114-017-0016-z. — Text : electronic // Advanced Composites and Hybrid Materials. — 2017. — Vol. 1, iss. 2. — P. 332-340.
13. Properties of PVDF films stretched in machine direction / T. Roopa, H. N. Murthy, D. Harish [et al.]. — DOI 10.1177/0967391120910592. — Text : electronic // Polymers and Polymer Composites. — 2020. — Vol. 29, iss. 3. — P. 198-206.
14. Saxena, P. A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) / P. Saxena, P. Shukla. —

- DOI 10.1007/s42114-021-00217-0. — Text : electronic // Advanced Composites and Hybrid Materials. — 2021. — Vol. 4, iss. 1. — P. 8-26.
15. Hybrid Organic/Inorganic Piezoelectric Device for Energy Harvesting and Sensing Applications / M. Aleksandrova, L. Tudzharska, K. Nedelchev, I. Kralov. — DOI 10.3390/coatings13020464. — Text : electronic // Coatings. — 2023. — Vol. 13, iss. 2. — P. 464.
 16. PVDF Membrane-Based Dual-Channel Acoustic Sensor Integrating the Fabry–Pérot and Piezoelectric Effects / Q. Yao, L. Xie, X. Guo [et al.]. — DOI 10.3390/s23073444. — Text : electronic // Sensors. — 2023. — Vol. 23, iss. 7. — P. 3444.
 17. Two-Dimensional Metal-Organic Framework Incorporated Highly Polar PVDF for Dielectric Energy Storage and Mechanical Energy Harvesting / A. Sasmal, J. Senthilnathan, A. Arockiarajan, M. Yoshimura. — DOI 10.3390/nano13061098. — Text : electronic // Nanomaterials. — 2023. — Vol. 13, iss. 6. — P. 1098.
 18. High-performance dielectric film capacitors based on cellulose/Al₂O₃ nanosheets/PVDF composites / X. Zheng, Y. Yin, P. Wang [et al.]. — DOI 10.1016/j.ijbiomac.2023.125220. — Text : electronic // International Journal of Biological Macromolecules. — 2023. — Vol. 243. — P. 125220.
 19. Koseki, Y. Crystalline structure and molecular mobility of PVDF chains in PVDF/PMMA blend films analyzed by solid-state ¹⁹F MAS NMR spectroscopy / Y. Koseki, K. Aimi, S. Ando. — DOI 10.1038/pj.2012.76. — Text : electronic // Polymer Journal. — 2012. — Vol. 44, iss. 8. — P. 757-763.
 20. Liu, Z. Melting and crystallization of poly(vinylidene fluoride) blended with polyamide 6 / Z. Liu, P. Maréchal, R. Jérôme. — DOI 10.1016/s0032-3861(97)00047-5. — Text : electronic // Polymer. — 1997. — Vol. 38, iss. 20. — P. 5149-5153.
 21. Characterization of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Electrospun Fibers Doped by Carbon Flakes / P. Kaspar, D. Sobola, K. Částková [et al.]. —

- DOI 10.3390/polym12122766. — Text : electronic // Polymers. — 2020. — Vol. 12, iss. 12. — P. 2766.
22. Martins, P. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications / P. Martins, A. C. Lopes, S. Lanceros-Mendez. — DOI 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006. — Text : electronic // Progress in Polymer Science. — 2014. — Vol. 39, iss. 4. — P. 683-706.
 23. Magnetic field induced formation of ferroelectric β phase of poly(vinylidene fluoride) / J. Wu, X. Sun, S. Zhu [et al.]. — DOI 10.1007/s00339-020-03803-z. — Text : electronic // Applied Physics A. — 2020. — Vol. 126, iss. 8.
 24. Кочервинский В.В. Особенности структурных превращений в сегнетоэлектрических полимерах на основе поливинилиденфторида в полях высокой напряженности / В.В. Кочервинский. - Текст : непосредственный // Высокомолекулярные соединения. - 2008. - N7. - С. 1407-1440.
 25. Crystalline structure control of poly(vinylidene fluoride) films with the antisolvent addition method / T. Nishiyama, T. Sumihara, Y. Sasaki [et al.]. — DOI 10.1038/pj.2016.62. — Text : electronic // Polymer Journal. — 2016. — Vol. 48, iss. 10. — P. 1035-1038.
 26. Properties and Applications of Flexible Poly(Vinylidene Fluoride)-Based Piezoelectric Materials / L. Xie, G. Wang, C. Jiang [et al.]. — DOI 10.3390/cryst11060644. — Text : electronic // Crystals. — 2021. — Vol. 11, iss. 6. — P. 644.
 27. Enhanced β -Phase in Direct Ink Writing PVDF Thin Films by Intercalation of Graphene / A. Wang, C. Chen, L. Liao [et al.]. — DOI 10.1007/s10904-019-01310-0. — Text : electronic // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. — 2019. — Vol. 30, iss. 5. — P. 1497-1502.
 28. Dual lamellar crystal structure in poly(vinylidene fluoride)/acrylic rubber blends and its biaxial orientation behavior / Y. Li, Y. Oono, K. Nakayama

- [et al.]. — DOI 10.1016/j.polymer.2006.03.075. — Text : electronic // Polymer. — 2006. — Vol. 47, iss. 11. — P. 3946-3953.
29. Fabrication of PVDF hierarchical fibrillar structures using electrospinning for dry-adhesive applications / R. Sahay, H. Parveen, A. Baji [et al.]. — DOI 10.1007/s10853-016-0537-9. — Text : electronic // Journal of Materials Science. — 2016. — Vol. 52, iss. 5. — P. 2435-2441.
 30. PVDF-ionic liquid modified clay nanocomposites: Phase changes and shish-kebab structure / E. Thomas, A. Parvathy, N. Balachandran [et al.]. — DOI 10.1016/j.polymer.2017.03.026. — Text : electronic // Polymer. — 2017. — Vol. 115. — P. 70-76.
 31. Zhang, H. Microstructure evolution and mechanism of PLA/PVDF hybrid dielectrics fabricated under elongational flow [Electronic resource] / H. Zhang, X. Wei, J. Qu // Polymer. — 2021. — Vol. 224. — P. 123719.
 32. Yb³⁺ assisted self-polarized PVDF based ferroelectric nanogenerator: A facile strategy of highly efficient mechanical energy harvester fabrication / S. K. Ghosh, A. Biswas, S. Sen [et al.]. — DOI 10.1016/j.nanoen.2016.10.042. — Text : electronic // Nano Energy. — 2016. — Vol. 30. — P. 621-629.
 33. Electrospun PVDF Nanofibers for Piezoelectric Applications: A Review of the Influence of Electrospinning Parameters on the β Phase and Crystallinity Enhancement / Z. He, F. Rault, M. Lewandowski [et al.]. — DOI 10.3390/polym13020174. — Text : electronic // Polymers. — 2021. — Vol. 13, iss. 2. — P. 174.
 34. A review on electrospun PVDF-based nanocomposites: Recent trends and developments in energy harvesting and sensing applications / S. M. Purushothaman, M. F. Tronco, B. Kottathodi [et al.]. — DOI 10.1016/j.polymer.2023.126179. — Text : electronic // Polymer. — 2023. — Vol. 283. — P. 126179.
 35. Statistical Modeling and Optimization of Electrospinning for Improved Morphology and Enhanced β -Phase in Polyvinylidene Fluoride Nanofibers /

- A. Tariq, A. H. Behraves, Y. Utkarsh, G. Rizvi. — DOI 10.3390/polym15224344. — Text : electronic // *Polymers*. — 2023. — Vol. 15, iss. 22. — P. 4344
36. Li, B.Z. Silver nanowire dopant enhancing piezoelectricity of electrospun PVDF nanofiber web / B.Z. Li // In *Proceedings of the Fourth International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering (10-12 July 2013)* / Golden Coast, 2013
37. Sorayani, M. B. Fabrication of composite PVDF-ZnO nanofiber mats by electrospinning for energy scavenging application with enhanced efficiency / M. B. Sorayani, R. Bagherzadeh, M. Latifi. — DOI 10.1007/s10965-015-0765-8. — Text : electronic // *Journal of Polymer Research*. — 2015. — Vol. 22, iss. 7.
38. Design of In Situ Poled Ce^{3+} -Doped Electrospun PVDF/Graphene Composite Nanofibers for Fabrication of Nanopressure Sensor and Ultrasensitive Acoustic Nanogenerator / S. Garain, S. Jana, T. K. Sinha, D. Mandal. — DOI 10.1021/acsami.5b11356. — Text : electronic // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2016. — Vol. 8, iss. 7. — P. 4532-4540.
39. Control of diameter, morphology, and structure of PVDF nanofiber fabricated by electrospray deposition / M. Nasir, H. Matsumoto, T. Danno [et al.]. — DOI 10.1002/polb.20737. — Text : electronic // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. — 2006. — Vol. 44, iss. 5. — P. 779-786.
40. Enhanced piezoelectricity from highly polarizable oriented amorphous fractions in biaxially oriented poly(vinylidene fluoride) with pure β crystals / Y. Huang, G. Rui, Q. Li [et al.]. — DOI 10.1038/s41467-020-20662-7. — Text : electronic // *Nature Communications*. — 2021. — Vol. 12, iss. 1.
41. Through Permeability of Polyvinylidene Fluoride Piezoactive Porous Films / G. K. Elyashevich, I. S. Kuryndin, V. K. Lavrentyev, I. u. Dmitriev. — DOI

- 10.1134/s0965545x18060032. — Text : electronic // Polymer Science, Series A. — 2018. — Vol. 60, iss. 6. — P. 734-741.
- 42.Orientation Efforts as Regulatory Factor of Structure Formation in Permeable Porous Poly(vinylidene fluoride) Films / G. K. Elyashevich, I. S. Kuryndin, I. u. Dmitriev [et al.]. — DOI 10.1007/s10118-019-2284-2. — Text : electronic // Chinese Journal of Polymer Science. — 2019. — Vol. 37, iss. 12. — P. 1283-1289.
- 43.Effects of stretching on phase transformation of PVDF and its copolymers: A review / Y. Wang, D. Lei, L. Wu [et al.]. — DOI 10.1515/phys-2022-0255. — Text : electronic // Open Physics. — 2023. — Vol. 21, iss. 1.
- 44.Preparation of organosilicate/PVDF composites with enhanced piezoelectricity and pyroelectricity by stretching / F. He, K. Lin, D. Shi [et al.]. — DOI 10.1016/j.compscitech.2016.10.031. — Text : electronic // Composites Science and Technology. — 2016. — Vol. 137. — P. 138-147.
- 45.Investigation of the electroactive phase content and dielectric behaviour of mechanically stretched PVDF-GO and PVDF-rGO composites / S. Mishra, R. Sahoo, L. Unnikrishnan [et al.]. — DOI 10.1016/j.materresbull.2019.110732. — Text : electronic // Materials Research Bulletin. — 2020. — Vol. 124. — P. 110732.
- 46.Sencadas, V. α to β Phase Transformation and Microstructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch / V. Sencadas, R. Gregorio, S. Lanceros-Méndez. — DOI 10.1080/00222340902837527. — Text : electronic // Journal of Macromolecular Science, Part B. — 2009. — Vol. 48, iss. 3. — P. 514-525.
- 47.Effects of stretching on phase transformation of PVDF and its copolymers: A review / Y. Wang, D. Lei, L. Wu [et al.]. — DOI 10.1515/phys-2022-0255. — Text : electronic // Open Physics. — 2023. — Vol. 21, iss. 1.
- 48.Phase transformation and thermomechanical characteristics of stretched polyvinylidene fluoride / W. Chang, T. Fang, S. Liu, Y. Lin. — DOI

- 10.1016/j.msea.2007.07.042. — Text : electronic // Materials Science and Engineering: A. — 2008. — Vol. 480, iss. 1-2. — P. 477-482.
49. Кочервинский, В. В. Структурные аспекты пьезоэлектричества в кристаллизующихся сегнетоэлектрических полимерах на примере гомополимера и сополимеров винилиденфторида / В. В. Кочервинский. — Текст : непосредственный // ВМС. Серия Б. — 2003. — Т. 11.
50. Furukawa, T. Piezoelectricity and pyroelectricity in polymers / T. Furukawa. — DOI 10.1109/14.30878. — Text : electronic // IEEE Transactions on Electrical Insulation. — 1989. — Vol. 24, iss. 3. — P. 375-394.
51. Кочервинский, В. В. Пьезоэлектричество в кристаллизующихся сегнетоэлектрических полимерах на примере поливинилиденфторида и его сополимеров / В. В. Кочервинский. — Текст : непосредственный // Кристаллография. — 2003. — Т. 48, вып. 4. — С. 699-726.
52. Кочервинский, В. В. Сегнетоэлектрические свойства полимеров на основе винилиденфторида / В. В. Кочервинский. — Текст : непосредственный // Успехи химии. — 1999. — Т. 68, вып. 10. — С. 904-943.
53. Sencadas, M. Characterization of poled and non-poled β -PVDF films using thermal analysis techniques / M. Sencadas, S. Lanceros-Méndez, J. F. Mano. — DOI 10.1016/j.tca.2004.06.006. — Text : electronic // Thermochemica Acta. — 2004. — Vol. 424, iss. 1-2. — P. 201-207.
54. Corona poling for polarization of nanofibrous mats: advantages and open issues / L. Gasperini, G. Selleri, D. Pegoraro, D. Fabiani. — DOI 10.1109/ceidp55452.2022.9985267. — Text : electronic // 2022 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP). — 2022. — P. 479-482.
55. Темнов, Д.Э. Механизмы релаксационных процессов в поливинилиденфториде : специальность 01.04.10 “Физика полупроводников и диэлектриков” : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Темнов Дмитрий

- Эдуардович ; Российский ордена труда трудового красного знамени государственный педагогический университет имен и А.И. Герцена. - Санкт-Петербург, 1999. – 119 с. - Библиогр.: с. 102-111
56. Structure and mechanical properties of porous films based on polyethylenes of different molecular masses / E. u. Rozova, I. S. Kuryndin, V. K. Lavrent'ev, G. K. Elyashevich. — DOI 10.1134/s0965545x13090046. — Text : electronic // Polymer Science Series A. — 2013. — Vol. 55, iss. 10. — P. 595-602.
57. Курындин, И. С. Термодеформационное поведение и структурные особенности пористых пленок полиэтилена и электропроводящих композиционных систем на их основе : специальность 02.00.06 “Высокомолекулярные соединения” : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Курындин Иван Сергеевич ; Красного Знамени Институт Высокомолекулярных Соединений Российской Академии Наук. – Санкт-Петербург, 2005. – 130 с. - Библиогр.: с. 113-129.
58. Structure and mechanical properties of porous films based on polyethylenes of different molecular masses / E. u. Rozova, I. S. Kuryndin, V. K. Lavrent'ev, G. K. Elyashevich. — DOI 10.1134/s0965545x13090046. — Text : electronic // Polymer Science Series A. — 2013. — Vol. 55, iss. 10. — P. 595-602.
59. Dubé, M. A. Applying the Principles of Green Chemistry to Polymer Production Technology / M. A. Dubé, S. Salehpour. — DOI 10.1002/mren.201300103. — Text : electronic // Macromolecular Reaction Engineering. — 2013. — Vol. 8, iss. 1. — P. 7-28.
60. Tan, X. A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part II: Production Techniques with Polyethylene, Polydimethylsiloxane, Polypropylene, Polyimide, and Polytetrafluoroethylene / X. Tan, D. Rodrigue. — DOI 10.3390/polym11081310. — Text : electronic // Polymers. — 2019. — Vol. 11, iss. 8. — P. 1310.

- 61.Патент № 4055696. Porous polypropylene hollow filaments and method making the same : № 05/698929 : заявл. 23.06.1976: опубл. 25.10.1977 / K. Kamada, S. Minami, K. Yoshida; заявитель, патентобладатель Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (Tokyo, JA). – 7 с.
- 62.Effect of stretching on structure and properties of polyethylene hollow fiber membranes made by melt-spinning and stretching process / Z. Xi, Y. Xu, L. Zhu [et al.]. — DOI 10.1002/pat.1177. — Text : electronic // Polymers for Advanced Technologies. — 2008. — Vol. 19, iss. 11. — P. 1616-1622.
- 63.Structural study of microporous polypropylene hollow fiber membranes made by the melt-spinning and cold-stretching method / J. Kim, T. Jang, Y. Kwon [et al.]. — DOI 10.1016/0376-7388(94)00070-0. — Text : electronic // Journal of Membrane Science. — 1994. — Vol. 93, iss. 3. — P. 209-215.
- 64.Yoshida, K. Structural feature and membrane properties of microporous hollow fibers / K. Yoshida. — Текст : непосредственный // Kobunshi. — 1988. — Т. 37. — С. 142-145.
- 65.Lee, S. Lamellar crystalline structure of hard elastic HDPE films and its influence on microporous membrane formation / S. Lee, S. Park, H. Song. — DOI 10.1016/j.polymer.2006.03.070. — Text : electronic // Polymer. — 2006. — Vol. 47, iss. 10. — P. 3540-3547.
- 66.Keller, A. Oriented crystallization in polymers / A. Keller, M. J. Machin. — DOI 10.1080/00222346708212739. — Text : electronic // Journal of Macromolecular Science, Part B. — 1967. — Vol. 1, iss. 1. — P. 41-91.
- 67.Microporous Polymeric Films / H. S. Bierenbaum, R. B. Isaacson, M. L. Druin, S. G. Plovan. — DOI 10.1021/i360049a002. — Text : electronic // Product R&D. — 1974. — Vol. 13, iss. 1. — P. 2-9.
- 68.Shen, L. Preparation and characterization of microporous polyethylene hollow fiber membranes / L. Shen, Z. Xu, Y. Xu. — DOI 10.1002/app.10305. — Text : electronic // Journal of Applied Polymer Science. — 2002. — Vol. 84, iss. 1. — P. 203-210.

69. Structural characterization of Celgard® microporous membrane precursors: Melt-extruded polyethylene films / R. T. Chen, C. K. Saw, M. G. Jamieson [et al.]. — DOI 10.1002/app.1994.070530502. — Text : electronic // Journal of Applied Polymer Science. — 1994. — Vol. 53, iss. 5. — P. 471-483.
70. Wool, R. P. Morphological mechanics of springy polymers / R. P. Wool. — DOI 10.1002/pol.1976.180140403. — Text : electronic // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. — 1976. — Vol. 14, iss. 4. — P. 603-618.
71. Samuels, R. J. High strength elastic polypropylene / R. J. Samuels. — DOI 10.1002/pol.1979.180170401. — Text : electronic // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. — 1979. — Vol. 17, iss. 4. — P. 535-568.
72. Brief Review of PVDF Properties and Applications Potential / R. Dallaev, T. Pisarenko, D. Sobola [et al.]. — DOI 10.3390/polym14224793. — Text : electronic // Polymers. — 2022. — Vol. 14, iss. 22. — P. 4793.
73. SEM imaging and XPS characterization of doped PVDF fibers / T. Smejkalová, Ș. Țălu, R. Dallaev [et al.]. — DOI 10.1051/e3sconf/202127001011. — Text : electronic // E3S Web of Conferences. — 2021. — Vol. 270. — P. 01011.
74. Impact of Polymer Pore Size on the Interface Scar Formation in a Rat Model / U. Klinge, B. Klosterhalfen, V. Birkenhauer [et al.]. — DOI 10.1006/jsre.2002.6358. — Text : electronic // Journal of Surgical Research. — 2002. — Vol. 103, iss. 2. — P. 208-214.
75. Drobny, J. G. Technology of Fluoropolymers / J. G. Drobny. — Boca Raton : CRC Press, 2008. — Текст : непосредственный.
76. Characterization of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Electrospun Fibers Doped by Carbon Flakes / P. Kaspar, D. Sobola, K. Částková [et al.]. — DOI 10.3390/polym12122766. — Text : electronic // Polymers. — 2020. — Vol. 12, iss. 12. — P. 2766.

77. Iwamoto, N. Respiration and Heartbeat Signal Measurement with A Highly Sensitive PVDF Piezoelectric Film Sensor / N. Iwamoto. — Текст : непосредственный // (ICESS2016) : Proceedings of the Second International Conference (Takamatsu, 14-16 ноября 2016 года). — Takamatsu : ICESS2016, 2016.
78. Shin, K. Highly sensitive, wearable and wireless pressure sensor using free-standing ZnO nanoneedle/PVDF hybrid thin film for heart rate monitoring / K. Shin, J. S. Lee, J. Jang. — DOI 10.1016/j.nanoen.2016.02.012. — Text : electronic // Nano Energy. — 2016. — Vol. 22. — P. 95-104.
79. Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride) / L. Ruan, X. Yao, Y. Chang [et al.]. — DOI 10.3390/polym10030228. — Text : electronic // Polymers. — 2018. — Vol. 10, iss. 3. — P. 228.
80. Hollow fibers for seawater desalination from blends of PVDF with different molecular weights: Morphology, properties and VMD performance / A. Figoli, S. Simone, A. Criscuoli [et al.]. — DOI 10.1016/j.polymer.2014.01.035. — Text : electronic // Polymer. — 2014. — Vol. 55, iss. 6. — P. 1296-1306.
81. Walton, K. S. Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal–Organic Frameworks / K. S. Walton, R. Q. Snurr. — DOI 10.1021/ja071174k. — Text : electronic // Journal of the American Chemical Society. — 2007. — Vol. 129, iss. 27. — P. 8552-8556.
82. Villarroel-Rocha, J. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination / J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, K. Sapag. — DOI 10.1016/j.micromeso.2014.08.017. — Text : electronic // Microporous and Mesoporous Materials. — 2014. — Vol. 200. — P. 68-78.
83. Havriliak, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers / S. Havriliak, S. Negami. — DOI 10.1016/0032-3861(67)90021-3. — Text : electronic // Polymer. — 1967. — Vol. 8. — P. 161-210.

84. Ge, S. Polymer architecture dictates multiple relaxation processes in soft networks with two orthogonal dynamic bonds / S. Ge, Y. Tsao, C. M. Evans. — DOI 10.1038/s41467-023-43073-w. — Text : electronic // Nature Communications. — 2023. — Vol. 14, iss. 1.
85. Starkweather, H. W. Simple and complex relaxations / H. W. Starkweather. — DOI 10.1021/ma50006a025. — Text : electronic // Macromolecules. — 1981. — Vol. 14, iss. 5. — P. 1277-1281.
86. Лущейкин, Г. А. Скачать marc21-запись Поделиться Лущейкин Г.А. Полимерные пьезоэлектрики / Г. А. Лущейкин. — Москва : Химия, 1990. — Текст : непосредственный.
87. Crystalline structure control of poly(vinylidene fluoride) films with the antisolvent addition method / T. Nishiyama, T. Sumihara, Y. Sasaki [et al.]. — DOI 10.1038/pj.2016.62. — Text : electronic // Polymer Journal. — 2016. — Vol. 48, iss. 10. — P. 1035-1038.
88. Relaxation processes in the oriented polyvinylidene fluoride films with various crystalline phase composition / D. Gerasimov, N. Nikonorova, I. Kuryndin [et al.]. — DOI 10.1007/s10965-024-04154-6. — Text : electronic // Journal of Polymer Research. — 2024. — Vol. 31, iss. 11.
89. Simultaneous SAXS-WAXS Experiments on Semi-Crystalline Polymers: Example of PA11 and Its Brill Transition / S. Tencé-Girault, S. Lebreton, O. Bunau [et al.]. — DOI 10.3390/cryst9050271. — Text : electronic // Crystals. — 2019. — Vol. 9, iss. 5. — P. 271.
90. Piezoelectric properties of the oriented porous poly(vinylidene) fluoride films / D. Gerasimov, I. Kuryndin, V. Lavrentyev [et al.]. — DOI 10.1063/5.0033693. — Text : electronic // AIP Conference Proceedings. — 2020. — Vol. 2308. — P. 030001.
91. Depolarization Relaxation Processes in Polyvinylidene Fluoride Films with Non-polar α -Crystalline Phase / E. A. Volgina, D. E. Temnov, D. I. Gerasimov [et al.]. — DOI 10.1134/s0965545x24600704. — Text : electronic // Polymer Science, Series A. — 2024.

- 92.Зябицкий, А. Теоретические основы формования волокон / А. Зябицкий. — Москва : Химия, 1979. — Текст : непосредственный.
- 93.Karasawa, N. Dielectric Properties of Poly(vinylidene fluoride) from Molecular Dynamics Simulations / N. Karasawa, W. A. Goddard. — DOI 10.1021/ma00124a010. — Text : electronic // *Macromolecules*. — 1995. — Vol. 28, iss. 20. — P. 6765-6772.
- 94.Зависимость диэлектрической проницаемости от структуры экструдированных пленок поливинилиденфторида / И. Ю. Дмитриев [и др.] // *Журнал прикладной химии*. — 2006. — Т. 4. — С. 650-655.
- 95.A study of the drawing behavior of polyvinylidene fluoride / J. Humphreys, I. M. Ward, E. L. Nix [et al.]. — DOI 10.1002/app.1985.070301010. — Text : electronic // *Journal of Applied Polymer Science*. — 1985. — Vol. 30, iss. 10. — P. 4069-4079.
- 96.Ordering Effects and Percolation in the Structure Formation Process of the Oriented Polyolefin Porous Films / G. K. Elyashevich, D. V. Novikov, I. S. Kuryndin [и др.]. — Текст : непосредственный // *Acta Chim Slov*. — 2017. — Т. 64, вып. 4. — С. 980-987.
- 97.Пористая структура, проницаемость и механические свойства микропористых пленок из полиолефинов / Г. К. Ельяшевич, И. С. Курындин, В. К. Лаврентьев [и др.]. — Текст : непосредственный // *Физика твердого тела*. — 2012. — Т. 54, вып. 9. — С. 1787-1796.
- 98.Изменение структуры и механических свойств жесткоэластических и пористых пленок полипропилена при отжиге и ориентации / Г. К. Ельяшевич, И. С. Курындин, В. К. Лаврентьев [и др.]. — Текст : непосредственный // *Физика твердого тела*. — 2018. — Т. 60, вып. 10. — С. 1975-1981.
- 99.Orientational crystallization and orientational drawing as strengthening methods for polyethylene / G. K. Elyashevich, E. A. Karpov, E. u. Rosova [et al.]. — DOI 10.1002/pen.760332007. — Text : electronic // *Polymer Engineering & Science*. — 1993. — Vol. 33, iss. 20. — P. 1341-1351.

100. Arzak, A. Effect of annealing on the properties of poly(ether ether ketone) / A. Arzak, J. I. Eguiazábal, J. Nazábal. — DOI 10.1002/pen.760310809. — Text : electronic // Polymer Engineering & Science. — 1991. — Vol. 31, iss. 8. — P. 586-591.
101. Recent advances in the preparation of PVDF-based piezoelectric materials / L. Wu, Z. Jin, Y. Liu [et al.]. — DOI 10.1515/ntrev-2022-0082. — Text : electronic // Nanotechnology Reviews. — 2022. — Vol. 11, iss. 1. — P. 1386-1407.
102. Takenaga, M. Dependence of degree of crystallinity and melting point on time and temperature of annealing for γ -irradiated polytetrafluoroethylene / M. Takenaga, K. Yamagata. — DOI 10.1002/pol.1985.180230114. — Text : electronic // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. — 1985. — Vol. 23, iss. 1. — P. 149-157.
103. Alexander, X. X-Ray diffraction methods in polymer science / X. Alexander. — Malabar : Rober E. Krieger Publusing company, INC, 1969. — Текст : непосредственный.
104. Thermal and mechanical properties of PVDF/PANI blends / L. F. Malmonge, S. d. Langiano, J. M. Cordeiro [et al.]. — DOI 10.1590/s1516-14392010000400007. — Text : electronic // Materials Research. — 2010. — Vol. 13, iss. 4. — P. 465-470.
105. Sajkiewicz, P. Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride) / P. Sajkiewicz, A. Wasiak, Z. Gocłowski. — DOI 10.1016/s0014-3057(98)00136-0. — Text : electronic // European Polymer Journal. — 1999. — Vol. 35, iss. 3. — P. 423-429.
106. Chung, T. C. Functional Polyolefins for Energy Applications / T. C. Chung. — DOI 10.1021/ma401244t. — Text : electronic // Macromolecules. — 2013. — Vol. 46, iss. 17. — P. 6671-6698.
107. Gokhale, A. A. Recent Advances in the Fabrication of Nanostructured Barrier Films / A. A. Gokhale, I. Lee. — DOI 10.1166/jnn.2014.8517. —

- Text : electronic // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. — 2014. — Vol. 14, iss. 3. — P. 2157-2177.
108. Effects of surface and volume modification of poly(vinylidene fluoride) by polyaniline on the structure and electrical properties of their composites / V. N. Bliznyuk, A. Baig, S. Singamaneni [et al.]. — DOI 10.1016/j.polymer.2005.09.058. — Text : electronic // Polymer. — 2005. — Vol. 46, iss. 25. — P. 11728-11736.
 109. Elyashevich, G. K. Electroconducting Polypyrrole Coatings as an Electrode Contact Material on Porous Poly(vinylidene fluoride) Piezofilm / G. K. Elyashevich, I. u. Dmitriev, E. u. Rozova. — DOI 10.1134/s0965545x2101003x. — Text : electronic // Polymer Science, Series A. — 2021. — Vol. 63, iss. 1. — P. 45-53.
 110. Evolution of the Surface Structure and Functional Properties of the Electroconducting Polymer Coatings onto Porous Films / G. K. Elyashevich, D. I. Gerasimov, I. S. Kuryndin [et al.]. — DOI 10.3390/coatings12010051. — Text : electronic // Coatings. — 2022. — Vol. 12, iss. 1. — P. 51.
 111. Wilchinsky, Z. W. Orientation in crystalline polymers related to deformation / Z. W. Wilchinsky. — DOI 10.1016/0032-3861(64)90144-2. — Text : electronic // Polymer. — 1964. — Vol. 5. — P. 271-281.
 112. Crystalline polymorphism in poly(vinylidene fluoride) membranes / Z. Cui, N. T. Hassankiadeh, Y. Zhuang [et al.]. — DOI 10.1016/j.progpolymsci.2015.07.007. — Text : electronic // Progress in Polymer Science. — 2015. — Vol. 51. — P. 94-126.
 113. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR / X. Cai, T. Lei, D. Sun, L. Lin. — DOI 10.1039/c7ra01267e. — Text : electronic // RSC Advances. — 2017. — Vol. 7, iss. 25. — P. 15382-15389.
 114. High β -phase Poly(vinylidene fluoride) Using a Thermally Decomposable Molecular Splint / J. Choi, K. Lee, M. Lee [et al.]. — DOI

- 10.1002/aelm.202200279. — Text : electronic // Advanced Electronic Materials. — 2022. — Vol. 9, iss. 1.
115. Relaxation dynamics of blends of PVDF and zwitterionic copolymer by dielectric relaxation spectroscopy / A. G. Clark, M. M. Salcedo, N. D. Govinna [et al.]. — DOI 10.1002/pol.20200032. — Text : electronic // Journal of Polymer Science. — 2020. — Vol. 58, iss. 9. — P. 1311-1324.
116. Ельяшевич, Г. К. Исследование процессов ориентации при формировании пористых структур из жесткоэластических образцов полиэтилена / Г. К. Ельяшевич, А. Г. Козлов, А. Г. Монева. — Текст : непосредственный // Высокомолекулярные соединения Б. — 1998. — Т. 40. — С. 483-486.
117. Sengwa, R. J. Predominantly chain segmental relaxation dependent ionic conductivity of multiphase semicrystalline PVDF/PEO/LiClO₄ solid polymer electrolytes / R. J. Sengwa, P. Dhatarwal. — DOI 10.1016/j.electacta.2020.135890. — Text : electronic // Electrochimica Acta. — 2020. — Vol. 338. — P. 135890.
118. Kremer, F. Broadband Dielectric Spectroscopy / F. Kremer, A. Schönhals. — Heidelberg : Springer Berlin, 2003.
119. Recent Progress on Structure Manipulation of Poly(vinylidene fluoride)-Based Ferroelectric Polymers for Enhanced Piezoelectricity and Applications / L. Zhang, S. Li, Z. Zhu [et al.]. — DOI 10.1002/adfm.202301302. — Text : electronic // Advanced Functional Materials. — 2023. — Vol. 33, iss. 38.
120. The enhancement in dielectric properties for PVDF based composites due to the incorporation of 2D TiO₂ nanobelt containing small amount of MWCNTs / W. Ji, G. Zhao, G. Hu [et al.]. — DOI 10.1016/j.compositesa.2021.106493. — Text : electronic // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. — 2021. — Vol. 149. — P. 106493.

121. Dannhauser, W. Three-Terminal Dielectric Cell for Fluids / W. Dannhauser. — DOI 10.1063/1.1684719. — Text : electronic // Review of Scientific Instruments. — 1970. — Vol. 41, iss. 7. — P. 1110-1111.
122. Osaki, S. Dielectric behavior of poly(vinylidene fluoride) in the melt and in the solution-grown crystal mat / S. Osaki, Y. Ishida. — DOI 10.1002/pol.1974.180120817. — Text : electronic // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. — 1974. — Vol. 12, iss. 8. — P. 1727-1731.
123. Dielectric relaxation behaviour in semi-crystalline polyvinylidene fluoride (PVDF)/TiO₂ nanocomposites / H. Rekik, Z. Ghallabi, I. Royaud [et al.]. — DOI 10.1016/j.compositesb.2012.08.002. — Text : electronic // Composites Part B: Engineering. — 2013. — Vol. 45, iss. 1. — P. 1199-1206.
124. Structure transformations and dielectric properties of extruded and annealed polyvinylidene fluoride films / D. Gerasimov, I. Kuryndin, V. Lavrentyev [et al.]. — DOI 10.1007/s13726-023-01227-z. — Text : electronic // Iranian Polymer Journal. — 2023. — Vol. 33, iss. 1. — P. 1-10.
125. Interfacial interactions and interfacial polarization in polyazomethine/MWCNTs nanocomposites / S. Bronnikov, S. Kostromin, M. Asandulesa [et al.]. — DOI 10.1016/j.compscitech.2020.108049. — Text : electronic // Composites Science and Technology. — 2020. — Vol. 190. — P. 108049.
126. Xu, P. Investigation of MWS polarization and dc conductivity in polyamide 610 using dielectric relaxation spectroscopy / P. Xu, X. Zhang. — DOI 10.1016/j.eurpolymj.2011.02.016. — Text : electronic // European Polymer Journal. — 2011. — Vol. 47, iss. 5. — P. 1031-1038.
127. Relaxation dynamics of poly(vinylidene fluoride) studied by dynamical mechanical measurements and dielectric spectroscopy / V. Sencadas, S. Lanceros-Méndez, R. i. Sabater [et al.]. — DOI

- 10.1140/epje/i2012-12041-x. — Text : electronic // The European Physical Journal E. — 2012. — Vol. 35, iss. 5.
128. Molecular dynamics of poly(glycolide-co-L-lactide) copolymer during isothermal cold crystallization / G. Kortaberria, A. Jimeno, P. Arruti [et al.]. — DOI 10.1002/app.26604. — Text : electronic // Journal of Applied Polymer Science. — 2007. — Vol. 106, iss. 1. — P. 584-589.
129. Dielectric relaxation processes in PVDF composite / Y. Zhang, W. Wang, J. Zhang, Y. Ni. — DOI 10.1016/j.polymertesting.2020.106801. — Text : electronic // Polymer Testing. — 2020. — Vol. 91. — P. 106801.
130. Effect of rGO:MWCNTs ratio on electrical conductivity of polyazomethine/rGO:MWCNTs nanocomposites / S. Kostromin, M. Asandulesa, A. Podshivalov, S. Bronnikov. — DOI 10.1088/2053-1591/ab46f8. — Text : electronic // Materials Research Express. — 2019. — Vol. 6, iss. 11. — P. 115053.
131. The generalized Vogel-Fulcher-Tamman equation for describing the dynamics of relaxor ferroelectrics / R. Levit, J. C. Martinez-Garcia, D. A. Ochoa, J. E. García. — DOI 10.1038/s41598-019-48864-0. — Text : electronic // Scientific Reports. — 2019. — Vol. 9, iss. 1.
132. Кочервинский, В. В. Структура и свойства блочного ПВДФ и систем на его основе / В. В. Кочервинский. — Текст : непосредственный // Успехи химии. — 1996. — Т. 65, вып. 10. — С. 936-987.
133. Thermally stimulated discharge current (TSDC) characteristics in β -phase PVDF–BaTiO₃ nanocomposites / M. S. Gaur, P. K. Singh, A. Ali, R. Singh. — DOI 10.1007/s10973-014-3908-y. — Text : electronic // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2014. — Vol. 117, iss. 3. — P. 1407-1417.
134. Гороховатский, Ю. А. Основы термодеполяризационного анализа / Ю. А. Гороховатский. — Москва : Наука, 1981. — Текст : непосредственный.

135. Butenko, A. F. Two components of depolarization currents in PVDF caused by relaxation of homo- and heterocharge / A. F. Butenko, S. N. Fedosov, A. E. Sergeeva. — Текст : непосредственный // Photoelectronics. — 2008. — Т. 17. — 108112 с.
136. Structure formation and depolarization relaxation processes in porous piezoactive polyvinylidene fluoride films / D. I. Gerasimov D. I., I. S. Kuryndin I. S., V. K. Lavrentyev V. K. [et al.]. — DOI 10.21883/pss.2022.10.54232.389. — Text : electronic // Physics of the Solid State. — 2022. — Vol. 64, iss. 10. — P. 1432.
137. Mehendru, P. C. Thermally stimulated current in PVDF / P. C. Mehendru, S. Chand. — Текст : непосредственный // India Phys. Let. — 1981. — Т. 86A. — С. 383-385.
138. Структура и пьезоэлектрические свойства микропористых пленок поливинилиденфторида / И. Ю. Дмитриев, И. С. Курындин, В. К. Лаврентьев, Г. К. Ельяшевич. — DOI 10.21883/ftt.2017.05.44394.335. — Текст : электронный // Физика твердого тела. — 2017. — Т. 59, вып. 5. — 1013 с.
139. PolyK: [сайт]. — 2019. — URL: <https://piezopvdf.com/piezo-pvdf-film-kit/> (дата обращения 18.02.2025). — Текст : электронный
140. You, M. In-situ polarization enhanced piezoelectric property of polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene films / M. You, X. Hu, Y. Xiang. — DOI 10.1088/1755-1315/770/1/012071. — Text : electronic // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. — 2021. — Vol. 770, iss. 1. — P. 012071. F. Wang, P. Frubing, W. Wirges, R. Gerhard and M. Wegener, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., 2010, 17, 1088-1095.
141. Enhanced polarization in melt-quenched and stretched poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) films / F. Wang, P. Frubing, W. Wirges [et al.]. — DOI 10.1109/tdei.2010.5539679. — Text : electronic // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. — 2010. — Vol. 17, iss. 4. — P. 1088-1095.

142. PFM Characterization of Piezoelectric PVDF/ZnONanorod thin films / D. Cavallini, M. Fortunato, G. Bellis, M. S. Sarto. — DOI 10.1109/nano.2018.8626362. — Text : electronic // 2018 IEEE 18th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO). — 2018. — P. 1-3.
143. Микропористые полимерные пленки как сепараторы для литий-ионных аккумуляторов / В. В. Пакальнис, И. С. Курындин, Д. И. Герасимов, Г. К. Ельяшевич. — DOI 10.21883/pjtf.2023.15.55860.19595. — Текст : электронный // Письма в журнал технической физики. — 2023. — Т. 49, вып. 15. — 26 с.
144. Rafiz, K. Suppressing lithium dendrite growth on lithium-ion/metal batteries by a tortuously porous γ -alumina separator / K. Rafiz, D. R. Murali, Y. S. Lin. — DOI 10.1016/j.electacta.2022.140478. — Text : electronic // Electrochimica Acta. — 2022. — Vol. 421. — P. 140478.
145. Jana, A. Dendrite-separator interactions in lithium-based batteries / A. Jana, D. R. Ely, E. R. García. — DOI 10.1016/j.jpowsour.2014.11.056. — Text : electronic // Journal of Power Sources. — 2015. — Vol. 275. — P. 912-921.

Благодарности

Выражаю свою благодарность за бесценный вклад в работу доктору физико-математических наук Г.К. Ельяшевич и доктору физико-математических наук С.В. Бронникову.

Выражаю глубокую признательность сотрудникам Лаборатории физической химии полимеров. Благодарю В.К. Лаврентьева, Н.А. Никонорову и Д.Э. Темнова за проведение исследований и обсуждение результатов.

Приложение

Заключение протокола испытания пленок ПВДФ в качестве сепараторов для литий-ионных аккумуляторов.

ПРОТОКОЛ
испытаний опытных образцов сепараторов
в составе макетов источников тока

1. Место проведения испытаний АО «АК «Ригель», Сектор испытаний
Начало испытаний 11.11.2024
Окончание испытаний 14.11.2024
2. Основание для проведения испытаний
Осуществление научного взаимодействия в рамках мониторинга отечественного производства материалов для литий-ионных аккумуляторов.
3. Цель испытаний
Подтверждение возможности применения образцов сепаратора, разработанных в Лаборатории физической химии полимеров Филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений в составе литий-ионных аккумуляторов.
4. Объект испытаний
Макетные образцы аккумулятора с катодом на основе LiCoO_2 и анодом на основе искусственного графита, в гибком корпусе из ламинированной фольги с расчетной емкостью 450 мАч, в качестве сепаратора в которых применены образцы пористых пленок, изготовленные из полиэтилена (ПЭНД-276, «Ставролен»), полипропилена (PPG-1035, «Ставролен») и поливинилиденфторида (Kynar-720, «Atofina Chemicals»), предоставленные сотрудниками Лаборатории физической химии полимеров Филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – ИВС. Макетные образцы аккумулятора, в количестве 4 шт., изготовлены в АО «АК «Ригель» в октябре 2024 г.
5. Оборудование, приборы, использованные при испытаниях
Зарядно-разрядное устройство LX-PCBT-188-16D, зав. № 1, дата очередной аттестации 11.11.2025 г.
6. Режимы испытаний
Предварительно разряженный до конечного напряжения при заряде 2,8 В опытный образец аккумулятора зарядили током 100 мА (режим 0,2С) до конечного напряжения при заряде 4,2 В, затем разрядили постоянным током 100 мА до конечного напряжения при разряде 2,8 В при температуре окружающего воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$.
7. Результаты испытаний
На рис. 1 представлены кривые разряда макетных образцов аккумуляторов (с расчетной емкостью 450 мАч) током 100 мА при нормальных климатических условиях. Кривая разряда (1) приведена для макетного образца с сепаратором марки Celgard 2400, применяемом в серийном производстве, для сравнения.

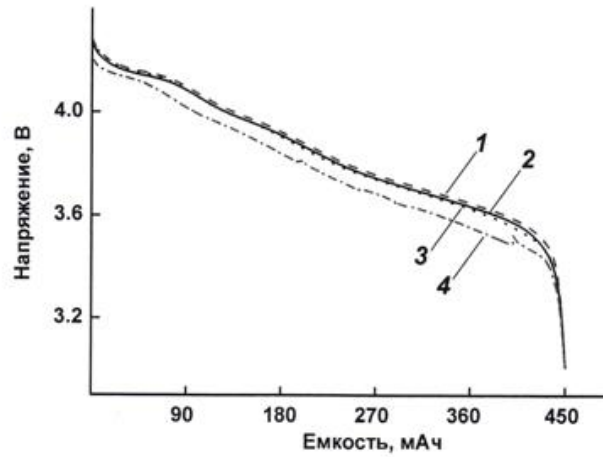


Рис. 1. Разрядные кривые для макетов источников тока с сепаратором «Celgard 2400» (1) и пористыми пленками из полиэтилена (2), полипропилена (3) и поливинилиденфторида (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разрядная емкость макетных образцов соответствует расчетной. Образцы пористых пленок из полиэтилена, полипропилена, поливинилиденфторида обеспечивают работу источников тока в номинальных режимах при нормальных климатических условиях на уровне зарубежных аналогов (проведено сравнение с сепаратором Celgard 2400). Испытанные материалы потенциально могут быть применены в производстве литий-ионных аккумуляторов.

Научный сотрудник

В.В. Пакальнис

Директор Специального конструкторско-технологического бюро –
Генеральный конструктор
АО «АК «Ригель»

А. Н. Смирнов

13.12.2024