

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Герасимова Дмитрия Игоревича

“Пьезоэлектрические свойства и структура пористых ориентированных пленок поливинилиденфторида”, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности

1.4.7. Высокомолекулярные соединения (физико-математические науки)

Поливинилиденфторид (ПВДФ) представляет собой уникальный многофункциональный материал, находящий применение в самых разных областях науки и техники. Благодаря химической стойкости, стойкости к ультрафиолетовому облучению, высокой механической прочности, высокой ударной вязкости, хорошим пьезо- и пирозэлектрическим свойствам, большому рабочему температурному диапазону (от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$), высокой чистоте и инертности этот полимер успешно используется в микроэлектронике, фармацевтике, биомедицине, строительстве и др.

Особый интерес представляет использование пьезоэлектрических свойств этого полимера в высокотехнологичных изделиях нового поколения (пьезоэлектрические датчики и преобразователи для гидролокаторов, медицинские УЗИ-датчики, датчики давления и вибрации, сбор энергии вибрации, защита печатных плат, работающих в жестких условиях). В последнее время внимание исследователей привлекает возможность образования пор в пленках ПВДФ и создание из них мембран, что делает ПВДФ незаменимым материалом для биомедицинских исследований и диагностики. ПВДФ мембраны используются в процессах тонкой очистки и разделения веществ, для фильтрации и диализа, при производстве и обработке ультрачистой воды. Активное развитие в последние годы электромобилей, работающих на литиевых аккумуляторах, остро поставило вопрос о создании прочных ионнообменных сепараторов в электролите. Мембраны из ПВДФ успешно выполняют эту роль. Рецензируемая работа посвящена изучению поливинилиденфторида, и возможности получения из

него высокопористых изделий с повышенными пьезоэлектрическими свойствами.

Поиск научно-обоснованных путей дальнейшего улучшения пьезоэлектрических свойств, разработка новых технологических приемов для повышения содержания пьезоэлектрической β -фазы, и интенсивного направленного порообразования при ориентационной вытяжке полимера, несомненно, является **актуальной** задачей, на решение которой направлена работа диссертанта.

В процессе работы диссертантом были получены ориентированные пленки ПВДФ методом экструзии расплава полимера, которые затем подвергались изотермическому отжигу, ориентационной вытяжке в различных температурно-временных условиях и воздействию коронного разряда. Для анализа структурных перестроений, происходящих в полимере в тепловых и механических полях, диссертантом был использован целый комплекс современных методов исследования, включающий растровую и атомно-силовую микроскопию, рентгеноструктурный анализ в больших углах, Фурье-ИК спектроскопию, динамический механический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, широкополосную диэлектрическую спектроскопию и др. Было изучено влияние кратности фильерной вытяжки на тип кристаллической структуры образцов, исследовано изменение фазовой структуры при изометрическом отжиге экструдированных пленок, показана возможность инициирования полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в пленках ПВДФ при их одноосном растяжении и найдены условия достижения максимального содержания полярной кристаллической β -модификации, разработан температурно-силовой сценарий ориентационной вытяжки, обеспечивающий формирование пористой структуры и образования сквозных пор, а также определены оптимальные условия поляризации для получения максимальных пьезоэлектрических характеристик.

Диссертационная работа Д.И. Герасимова изложена на 142 страницах и содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть, две главы результатов и их обсуждения, выводы и список используемых источников (145 наименований).

Во введении и обзоре литературы автором дано обширное хорошо документированное описание состояния дел в области полимерных материалов, обладающих сегнетоэлектрическими, пиро- и пьезоэлектрическими свойствами, полиморфизмом, и рассмотрены также возможности получения из них пористых материалов. Одним из самых многообещающих полимерных материалов, обладающих комплексом уникальных физико-механических и химических свойств, является ПВДФ, выбранный автором для исследования. За последние десятилетия был разработан ряд подходов к получению ПВДФ с большой долей пьезоактивной β -модификации. Например, был предложен метод самоорганизации ПВДФ в растворе путем введения стимулирующих добавок, метод электроформования, в котором под воздействием высокого напряжения электрического поля в полимере, происходит ориентация полимерных цепей, что стимулирует кристаллизацию полярной β -фазы. Эффективным методом генерации макромолекулярных цепей с конформацией плоского транс-зигзага является введение в растворы и расплавы ПВДФ органических и неорганических добавок с собственным локальным дипольным полем. Несколько авторов сообщили о прямом образовании β -фазы во время закалки из расплава или во время нагрева аморфного ПВДФ, полученного закалкой. Предполагается, что гетерогенное распределение напряжений в образце играет решающую роль в процессе кристаллизации, и $\alpha \rightarrow \beta$ -переход происходит в областях с локальным напряжением, превышающим некоторое критическое. Пьезоэлектрические пленки ПВДФ, получаемые в большинстве промышленных процессов, содержат β -модификацию, полученную прокаткой или вытяжкой α -полимера при повышенных температурах. Одним из экологически чистых и наиболее

привлекательных для промышленности простых методов получения пленок ПВДФ с высоким содержанием β -фазы, является экструзия расплава с последующей ориентационной вытяжкой. Полярные кристаллы в ПВДФ могут быть получены из неполярной α -модификации различными способами, такими как механическая деформация (β -форма), поляризация в больших электрических полях (δ - и β -формы). Было показано, что пьезоэлектрическая константа образцов ПВДФ, полученных при одинаковых условиях поляризации, увеличивается с увеличением доли β -кристаллитов. Кроме того, в опубликованных исследованиях рассматриваются влияние температуры и скорости вытягивания на полиморфный α - β переход, а также влияние надмолекулярной структуры.

На основании проведенного обзора публикаций по теме автором сформулированы цели и задачи исследования.

В главе 2.1 приведены условия проведения экспериментов и методы структурных исследований.

Как упоминалось нами выше, пленки ПВДФ получали экструзией из расплава в диапазоне кратностей фильерной вытяжки – от 10 до 121, которую задавали варьированием скоростей вращения шнека экструдера и скоростью вращения приемного вала 2.2. Такой широкий диапазон вытяжек позволил автору детально проследить за структурообразованием на начальном этапе и проследить в дальнейшем влияние исходной структуры пленок на достижение желаемых свойств. Изометрический отжиг экструдированных образцов проводили в температурном интервале от 120 до 170 °С. Получение ориентированных пористых пленок поливинилиденфторида осуществляли путем одноосной ориентационной вытяжки отожденных образцов в 2 этапа. Причем первую стадию проводили при комнатной температуре («холодная» вытяжка), а вторую при 100°С с одинаковой скоростью растяжения 40 мм/мин на обоих этапах. Несмотря на то, что в дальнейшем объясняется

причина такого выбора температур ориентационной вытяжки, не могу не сказать, что какими бы соображениями не руководствовался автор, с моей точки зрения перестроение кристаллов со складчатыми цепями (КСЦ), из которых состоят ламеллярные лучи сферолитов, в кристаллы с вытянутыми цепями (КВЦ) в образующихся фибриллах, следовало бы проводить при температуре α -релаксации кристаллитов. При этой температуре разгибание молекулярных складок, а, следовательно, полиморфный переход из α в β модификацию должен происходить эффективнее и не сопровождаться разрывами молекулярных цепей. Не совсем понятен промежуточный шаг между холодной и горячей вытяжкой: прогрев ориентированных образцов в течение час при 100°C. Он позиционируется, как термофиксация сформировавшейся структуры, но ни в этой главе, ни в последующих, не написано происходила ли она в свободном или изометрическом режиме, и какой структурный уровень фиксируется? количество образовавшихся ТТТТ конформеров?

В остальном претензий к описанию всех многочисленных современных приборов и методов, использованных для изучения структуры и свойств исследуемых материалов, нет. Единственно, что можно было бы посоветовать автору, это провести простейшее исследование. Посмотреть исходные пленки в конфокальном режиме в оптическом микроскопе между скрещенными николями. Появление мальтийского креста сразу рассеяло бы все сомнения относительно существования сферолитной структуры. Ну, и маленькая описка: величина рентгеновского **большого периода** пленок ПВДФ была определена, конечно, методом **малоуглового**, а не широкоуглового рентгеновского рассеяния

Глава 3 посвящена рассмотрению результатов структурных исследований экструдированных и ориентированных пленок ПВДФ, их поведению в поле термомеханических сил, установлению связи структур-свойства и нахождению условий образования пор. Диссертант поступил

абсолютно правильно, начав с исследования структуры экструдированных пленок, полученных с разной степенью фильерной вытяжки, поскольку именно исходная надмолекулярная структура определяет поведение полимера на всех последующих этапах термомеханического воздействия. Анализ рентгеновского рассеяния в больших углах показал, во-первых, существование в пленках ПВДФ только неполярной α -фазы даже при максимальной фильерной вытяжке λ в 121 раз, и, во-вторых, совершенствование кристаллической структуры с увеличением λ . К такому выводу автор приходит на основании наблюдаемого раздвоения рефлекса. На самом деле пик интенсивности рассеяния в этом угловом диапазоне возникает из-за слияния отражений от двух кристаллографических плоскостей. Пока кристаллиты в направлении этих плоскостей малы, рефлексы широки и сливаются в один. При большой фильерной вытяжке кристаллиты увеличиваются в размерах, становятся более совершенными, рефлексы сужаются, и уже могут быть различимы по-отдельности. Автор трактует этот результат, как образование несовершенной сферолитной структуры при $\lambda=15$, и более и более совершенной кристаллической ламеллярной структуры при больших фильерных вытяжках. На основании результатов исследования экструдированных пленок с вытяжкой 44 и 79 методами термостимулированной деполяризации и фракционной поляризации сделан вывод о сосуществовании в них сферолитных и ламеллярных структур. Повторю высказанное ранее сожаление об отсутствии простых наблюдений пленок в скрещенных николях в поляризованном свете, поскольку, по моему мнению, использованные методы не могут дать достаточно четкий ответ о наличии смешанных структур в экструдированных пленках. Сопоставление величин фактора ориентации молекулярных цепей, рассчитанного по азимутальному распределению интенсивности большеуглового рентгеновского рассеяния, с результатами механических испытаний, позволил предположить большую разнотипность проходных молекул в пленках с несовершенной сферолитной структурой. Это

обстоятельство играет значительную роль в порообразовании. Особенного внимания заслуживает этап отжига экструдированных пленок, использованный диссертантом для повышения степени кристалличности и проведенный в изометрическом режиме с целью подавления релаксационных процессов и сохранения достигнутой при экструзии ориентации. Процессы, 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. Вызывает большой интерес немонотонный рост степени кристалличности с температурой отжига с минимумом в области 150°C, не наблюдавшийся ранее при отжиге других полимеров. Диссертант справедливо объясняет это балансом между подвижностью макромолекулярных цепей и механическими напряжениями, возникающими в образце из-за усадки при фиксации концов пленки. Для доказательства этих предположений проведено детальное исследование структуры пленок методами ДСК, ДМА, рентгеноструктурного анализа и диэлектрической проницаемости. На основании анализа полученных данных сделан вывод, что фактор ориентации в значительной степени определяется условиями экструзии, тогда как степень кристалличности зависит от температуры отжига. Следует сказать, что сам факт немонотонного характера зависимости степени кристалличности от температуры изометрического отжига интересен, как с научной точки зрения, так и с практической, поскольку по свойствам отоженных пленок ПФДВ можно делать прогноз относительно результатов, которые можно достичь на завершающем этапе получения пористых пленок с пьезоэлектрическими свойствами. Этим этапом является ориентационная вытяжка отоженных экструдированных пленок в направлении фильерной вытяжки, которая приводит к разворачиванию молекулярных складок, полиморфному α - β переходу и образованию пор.

Диссертантом установлено, что совершенная ламеллярная структура, полученная при самой высокой температуре отжига, близкой к температуре плавления (170°C) ведет себя, как *hard elastics*, т.е. при приложении ориентирующего усилия в направлении вытяжки, ламели, не соединенные проходными цепями, раздвигаются, изгибаются и образуют поры. Найдено, что максимальная пористость достигается в отоженных пленках с $\lambda = 121$, при суммарной степени растяжения 2.52 раза. Исследовано влияние надмолекулярной структуры на процессы порообразования и полиморфного перехода. Установлено, что полиморфный переход наиболее интенсивно протекает в образцах с низкой ориентацией, в то время как в более ориентированных пленках превалируют процессы порообразования. Определены условия слияния пор и превращения их в сквозные каналы. 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.

В главе 4 рассматриваются свойства ориентированных пленок ПВДФ.

В условиях эксплуатации большое значение приобретают механические свойства получаемых пленок и их поведение при нагреве. В работе проведено сравнительное исследование механических характеристик ориентированных пористых пленок ПВДФ в продольном и поперечном направлении по отношению к направлению ориентационной вытяжки. Получены достаточно тривиальные данные, свидетельствующие о том, что прочность в поперечном направлении заметно ниже, чем в продольном. Анизотропия свойств возрастает с увеличением фильерной вытяжки. Последнее наблюдение тоже ожидаемо, поскольку с вытяжкой уменьшается количество проходных межфибриллярных цепей. В тоже время следует отметить достаточно высокие значения предела пластичности, разрывной

прочности и модуля упругости исследованных образцов. Несколько отличаются от всех остальных образцов пластические свойства ориентированных пленок с минимальной фильерной вытяжкой ($\lambda=15$), демонстрирующие самый низкий предел пластичности и самый высокий процент деформации, обусловленный, по-видимому, большой разнородностью проходных молекул. Отсутствие усадки ориентированных пористых пленок ПВДФ с пьезоэлектрическими свойствами, наблюдаемое вплоть до $T=150^{\circ}\text{C}$, обеспечивает широкий температурный диапазон их практического использования. Для пленок ПВДФ, используемых в качестве накопителей энергии, диэлектрическая проницаемость, наряду с электрической прочностью, является одним из ключевых параметров. Повышение обоих параметров приводит к увеличению плотности энергии, запасаемой устройством. Поэтому важным было изучить изменение молекулярной подвижности с температурой, от которой зависит стабильность электрофизических свойств. Диссертантом проведено обширное исследование молекулярной подвижности методом широкополосной диэлектрической спектроскопии в широком частотно-температурном интервале и найдены температуры релаксационных переходов, соответствующие максимуму диэлектрических потерь. Особый интерес для практического применения представляют пленки с высокими пьезоэлектрическими характеристиками. Поскольку высокое содержание полярной β - фазы недостаточно для получения высоких пьезоэлектрических характеристик из-за хаотичного распределения сегнетоэлектрических доменов, высокий пьезоотклик можно получить, только сориентировав домены в одном направлении. В работе сравнивался результат ориентации доменов путем поляризации контактным способом или в поле коронного разряда. Найдено, что поляризация в поле коронного разряда, благодаря большим величинам поляризующего поля, позволяет более эффективно осуществлять ориентацию диполей и получать пленки с более высоким значением пьезомодуля. Высокопористые ПВДФ пленки с высокими

пьезоэлектрическими характеристиками были успешно апробированы в качестве сепараторов в литий-ионных аккумуляторах на протяжении десяти зарядно-разрядных циклов.

Диссертационная работа Д.И. Герасимова представляет собой законченную самостоятельную научно-исследовательскую работу, проведенную на высоком методическом, экспериментальном и аналитическом уровне. Основные результаты работы полностью отражены в реферируемых отечественных и зарубежных журналах

Научная новизна заключается в получении принципиально новых результатов, важных для установления связи между структурой и свойствами исследованного полимера и разработке оригинального метода получения пористых пьезоактивных пленок, заключающегося в ориентационной вытяжке изотермически отоженных экструдированных пленок ПВДФ и нахождении условий, в которых превалирует создание высокопористой структуры, либо структуры с высоким содержанием β -фазы, поляризация которой потом приводит к рекордным значениям пьезоэлектрических характеристик.

Практическая значимость работы заключается в демонстрации возможностей получения пленок ПВДФ с высокими пьезоэлектрическими характеристиками и использовании их, как в традиционных, так и в высокотехнологичных приборах нового поколения.

Вопросы и комментарии:

1. Происходит ли на первом этапе вытяжки перестройка ламеллярных сферолитных лучей в фибриллярную структуру, т.е. разгибание молекулярных складок при переходе КСЦ в КВЦ (TGTG в TTTT конформеры), а на втором скольжение фибрилл и увеличение количества конформационных переходов TGTG в TTTT за счет сдвиговых усилий? Если это так, то, казалось бы, разгибание молекулярных складок

происходило бы более эффективно при размораживании подвижности в кристаллите (α_{ann}), определенной по ДМА, т.е. при 140-150 градусов.

2.Что дает отжиг после первого этапа вытяжки? В диссертации не сообщается, проводился ли отжиг в изометрическом или свободном режиме?

3.Что определяет неизменность степени вытяжки на втором этапе?

Приведенные замечания никоим образом не затрагивают основных результатов и итогов проведенной работы, а носят лишь рекомендательный и дискуссионный характер. Материалы диссертации изложены в десяти статьях в отечественных и зарубежных журналах (семь в базе данных Scopus), в одном патенте РФ и 11 тезисах докладов. Автореферат диссертации и представленные публикации в полной мере отражают основное содержание работы

По актуальности темы, научной новизне, достоверности полученных экспериментальных результатов, обоснованности выводов и практической ценности диссертация Герасимова Дмитрия Игоревича «Пьезоэлектрические свойства и структура пористых ориентированных пленок поливинилиденфторида», представляет законченную научно-квалификационную работу, соответствующую требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор, Герасимов Дмитрий Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (физико-математические науки).

Ведущий научный сотрудник
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
канд. физ.-мат. наук по специальности 01.04.07

Л.П. Мясникова

Почтовый адрес: 194021, г. Санкт Петербург, ул. Политехническая, д. 26
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
тел. +7 (911) 972-42-43,
e-mail: Liuba.Miasnikova@mail.ioffe.ru и liu2000@mail.ru.

Я, Мясникова Любовь Петровна, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Д.И. Герасимова.

« 02 » декабря 2025 года  Мясникова Любовь Петровна

Подпись кандидата физ.мат. наук, ведущего научного сотрудника ФГБУН «Физико-технический институт» РАН Мясниковой Любви Петровны заверяю:

Ученый секретарь ФГБУН «Физико-технический институт» РАН
канд.физ.-мат. наук

«_02_» декабря 2025 года  М.И. Патров

