

УТВЕРЖДАЮ
И.о. ректора
Университета ИТМО
доктор технических наук, профессор,
член корреспондент РАН

В.Н. Васильев
«10» ноября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего
образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» (Университет
ИТМО) 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

В настоящее время особое внимание уделяется материалам, которые могут быть использованы в устройствах по преобразованию и накоплению энергии. Разработка таких материалов является важным шагом к переходу к возобновляемой энергетике и созданию более эффективной и экологичной электроники. В частности, уже синтезируются и исследуются активные полимерные диэлектрики, которые могут выполнять роль электромеханических преобразователей и сенсоров. Широко распространенным типом таких диэлектриков является поливинилиденфторид (ПВДФ).

Являясь гибкоцепным кристаллизующимся полимером, ПВДФ способен формировать большое количество надмолекулярных структур и кристаллических модификаций. Наиболее распространенными кристаллическими модификациями ПВДФ является неполярная α -фаза и полярная β -фаза, которая обуславливает пьезоэлектрические свойства данного полимера. Существует большое количество подходов к формированию в материалах на основе ПВДФ большого содержания β -фазы, однако традиционные подходы часто связаны с использованием токсичных растворителей и довольно сложны в масштабировании.

В представленной работе предложен и всесторонне изучен технологичный, и в то же время экологически безопасный, подход, основанный на экструзии расплава полимера с последующей термомеханической обработкой, позволяющий получать материалы с управляемыми пьезоэлектрическими и транспортными свойствами. Совокупность этих двух важных функциональных параметров является крайне интересной и перспективной с точки зрения создания сенсорных материалов, мембран и элементов энергопреобразующих устройств, что делает разработку данного процесса *актуальной* задачей.

Представленные автором результаты позволяют заключить, что на основе единого технологического процесса, включающего экструзию расплава ПВДФ, отжиг образцов, одноосное растяжения и термофиксацию, возможно получить ориентированные пористые пленки ПВДФ, у которых варьированием лишь двух ключевых параметров – кратностью фильерной вытяжки λ и суммарной степенью растяжения ε_{Σ} – возможно целенаправленно

управлять структурой и свойствами пленок, что определяет *практическую значимость* данной работы.

Впервые установлено и убедительно продемонстрировано, что кратность фильерной вытяжки λ является ключевым фактором, определяющим конкуренцию между процессами порообразования и полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода. Показано, что низкие λ благоприятствуют формированию полярной β -фазы, а высокие λ – развитию пористой структуры со сквозной проницаемостью, что определяет *научную новизну* представленного исследования.

Диссертационная работа Д.И. Герасимова состоит из введения, 4 глав, выводов, а также списка используемых источников (145 наименований) и 1 приложения. Работа изложена на 142 страницах, содержит 14 таблиц и 48 рисунков.

Во *введении* автор формулирует актуальность, цель и задачи представленного исследования, научную новизну работы, ее практическую значимость и положения, выносимые на защиту.

В *главе 1* Д.И. Герасимов проводит тщательный обзор исследований по теме диссертации. Рассматриваются подходы к формированию полярной кристаллической структуры ПВДФ и их особенности. Приводится анализ литературы на тему пьезоэлектрических свойств ПВДФ. Особое внимание уделяется подходам к формированию максимальных величин пьезоотклика. Приведен анализ формирования пористой структуры в гибкоцепных кристаллизующихся полимерах и определены необходимые условия для эффективного порообразования. На основе проведенного литературного обзора автор обосновывает выбор объектов и методов исследования.

Глава 2 представляет собой описание используемых в работе экспериментальных методов анализа структуры и свойств исследуемых образцов. Применение большого числа современных и взаимодополняемых методов физико-химического анализа полимерных материалов позволяет убедиться в достоверности представленных в диссертации результатов.

Глава 3 посвящена изучению влияния ориентационных параметров процесса получения на структуру пленок ПВДФ. В главе представлено детальное изучение каждой стадии процесса получения пористых ориентированных пленок ПВДФ. В первую очередь, автор изучал процесс экструзии расплава ПВДФ и определил влияние кратности фильерной вытяжки на структуру экструдированных пленок. Он установил, что рост кратности фильерной вытяжки приводит к постепенному переходу надмолекулярной структуры образцов от сферолитовой к ориентированной ламеллярной структуре. Автор показал, что параметр экструзии λ позволяет целенаправленно получать пленки с принципиально разной исходной надмолекулярной структурой и ориентацией, что предопределяет их дальнейшее поведение на последующих стадиях обработки. При этом стадия изометрического отжига рассматривается как метод совершенствования кристаллической структуры, приводящий к увеличению степени кристалличности и увеличению доли напряженных проходных цепей.

Далее автором подробно рассмотрен процесс формирования пористой структуры в пленках ПВДФ на стадиях одноосного растяжения. Показано, что формирование развитой пористой структуры приводит к появлению сквозной проницаемости по жидкости, существенно расширяя диапазон возможных применений исследуемых пленок ПВДФ. Автором показано и экспериментально доказано, что для эффективного и успешного порообразования необходимы образцы, сформованные при высоких λ с последующими

большими ориентационными воздействиями (высокие величины ε_2). Третья глава заканчивается исследованием процесса полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в пленках ПВДФ, инициированного предложенным двустадийным методом одноосного растяжения. Совокупностью методов ИК-спектроскопии и широкоугольного рентгеновского рассеяния в работе доказано, что предложенное двустадийное одноосное растяжение позволяет эффективно переводить неполярную α -фазу в пьезоактивную β -фазу. Определено, что полиморфный переход наиболее выражено протекает в образцах с изначально низкой ориентацией. Интересным выводом к третьей главе является предположение, что процессы порообразования и полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода являются конкурирующими, а параметром, определяющим превалирующий процесс, является кратность фильерной вытяжки. Автором дано объяснение данного явления с использованием метода динамического механического анализа. В главе 3 доказана одна из основных идей диссертации: кратность фильерной вытяжки является “ключом” к режимам обработки пленок ПВДФ, позволяя в одном технологическом цикле получать образцы с широким спектром физико-электрических характеристик. Таким образом, глава предоставляет не просто описание экспериментов, а создает целостную научную концепцию управления структурой и свойствами полимерного материала через осознанный выбор термомеханических параметров его обработки.

В *Главе 4* представлены основные свойства исследованных пленок ПДВФ. Большая часть главы посвящена диэлектрической спектроскопии, которая позволила углубленно изучить структуру исследованных образцов, обладающих различным полиморфным составом. Автор использовал метод контактной термополяризации и определил оптимальные условия проведения данного процесса, что позволило добиться высоких пьезоэлектрических характеристик в исследованных образцах. Более того, показано, что использование альтернативного метода поляризации – поляризация в поле коронного разряда – позволяет добиться большего поляризованного состояния в пленках ПВДФ, приводя к максимальным значениям пьезомодуля 30 пКл/Н, что является достаточным для использования предложенных пленок ПВДФ в преобразователях энергии. Автором доказана возможность использования высокопористых пленок ПВДФ в качестве сепараторов в литий-ионных аккумуляторах, что подтверждается как тестом сравнения с промышленной маркой сепаратора, так и проведением испытаний на аккумуляторном заводе “Ригель” в г. Санкт-Петербург. Четвертая глава представляет собой комплексную характеристику функциональных свойств материала, доводя исследование до практического внедрения. В данной главе не только подтверждается высокая эффективность разработанного процесса, но и даются четкие рекомендации по его использованию для получения материалов с заранее заданными свойствами.

К диссертационной работе имеется ряд замечаний и вопросов:

1) С чем автор связывает замедление роста фактора ориентации при увеличении кратности фильерной вытяжки на стадии экструзии расплава ПВДФ?

2) В работе автор измеряет лишь пьезоэлектрический модуль d_{31} исследуемых образцов, в то время как для практического применения широко используется пьезомодуль d_{33} . Чем обоснован выбор измерения именно модуля d_{31} и была ли измерена величина модуля d_{33} ?

3) В работе указано, что при применении процедуры отжига образцов плёнок ПВДФ после их получения, в целом, происходит повышение степени их кристалличности, а при

повышении температуры обработки до 170 °С степень кристалличности повышается значительно, в среднем приблизительно на 25% относительно исходных плёнок. В то же время данная температура находится в пределах диапазона температур плавления для данного полимера, как указано в работе, что по сути является перекристаллизацией через расплав. Вероятно, в данном случае параметры кристаллизации расплава после отжига могут играть более решающую роль, чем температура самого отжига. Так ли это?

Представленные выше вопросы и замечания не снижают высокую положительную оценку представленной работы. Полученные результаты представляют большую как научную, так и практическую значимость.

Стоит отметить, что в процессе подготовки диссертации соискателю удалось опубликовать 10 научных статей по теме работы в ведущих рецензируемых российских журналах, входящих в перечень ВАК, и в высокорейтинговых международных журналах, индексируемых в базах цитирования «Scopus» и «Web of Science».

Тема диссертационного исследования соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения по направлению исследований (п. 7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов; п. 9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники; п. 10. Решение технологических и экологических задач, связанных с первичной и вторичной переработкой полимерных материалов).

Диссертационная работа Д.И. Герасимова «Пьезоэлектрические свойства и структура пористых ориентированных пленок поливинилиденфторида» в полной мере соответствует критериям, установленным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Дмитрий Игоревич Герасимов, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Д.И. Герасимова была заслушана, обсуждена и одобрена на заседании Центра химической инженерии в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» (Университет ИТМО) 10 ноября 2025 года (протокол №4).

Директор Центра

химической инженерии

Университета ИТМО, к.х.н.

«10» ноября 2025 г.



А.В. Подшивалов

Ведущая организация:

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» (Университет ИТМО)

Адрес: 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49., Лит. А

Телефон: +7 (812) 607-02-83

Адрес электронной почты: od@itmo.ru; Сайт организации: <https://itmo.ru>