

Сравнение гомополимера ПВДФ с сополимерами ПВДФ-ТФЕ и ПВДФ-ТрФЕ

Козлова Елизавета Алексеевна

Студент 3 курса

кафедра «Электронные технологии в машиностроении» Московский государственный технический университет

Научный руководитель: К.М. Моисеев, кандидат технических наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении»

Поливинилиденфторид (ПВДФ) – уникальный материал, который стал основой для современных гибких преобразователей энергии и датчиков. Используется в пьезоэлектрических датчиках, гидрофонах, защитных покрытиях, медицинских имплантах и хирургических материалах, а также элементах литий-ионных аккумуляторов, из-за высокой чувствительности к деформации и гибкости. В отличие от керамики, ПВДФ выдерживает изгибы и удары, имеет малый вес и толщину, химическую и термическую стойкость, биосовместим и долговечен, однако обладает более слабым пьезоэффектом и требует поляризации. ПВДФ оптимален там, где важна гибкость, чувствительность и долговечность, а не максимальная мощность [1], [2].

Все свойства и характеристики ПВДФ определяются его химическим составом и структурой. Поэтому помимо гомополимера ПВДФ существуют и применяются его сополимеры, проявляющие отличные от него свойства. Наиболее распространенными в науке и промышленности являются сополимеры ПВДФ-трифторэтилен (ПВДФ-ТрФЕ) и ПВДФ-тетрафторэтилен (ПВДФ-ТФЕ). Данная работа посвящена первичному сравнению характеристик гомополимера ПВДФ с его сополимерами ПВДФ-ТФЕ и ПВДФ-ТрФЕ.

Химическая структура гомополимера ПВДФ базируется на звене $CF_2 - CF_2$. Полимер обладает выраженным полиморфизмом, существуя в трех основных фазах: α , β , γ [3]. Наиболее распространенной является α -фаза, несмотря на ее термодинамическую стабильность, пьезоэлектрическими свойствами она не обладает. Для получения электроактивной β -фазы, в которой диполи CF_2 ориентированы в одном направлении, обеспечивая высокий дипольный момент [4] и, как следствие, обладающей максимальным пьезоэлектрическим откликом, в гомополимере требуется интенсивная вытяжка. γ -фаза так же является электроактивной, но с меньшим дипольным моментом, чем β . Гомополимер характеризуется высокой механической прочностью и стойкостью к внешним воздействиям, кристаллизуется в α -фазе из раствора, значение пьезомодуля $d_{33} = 20-30$ пКл/Н, однако требует вытяжки. Гомополимер обладает высокой химической инертностью, благодаря одной из прочнейших связей фтора с углеродом (C-F) и кристаллической структуре. Он устойчив к большинству кислот, щелочей, а также органическим растворителям.

Сополимер ПВДФ-ТФЕ за счет введения звеньев $CF_2 - CF_2$ приобретает свойства близкие к политетрафторэтилену, такие как максимальная химическая стойкость, гидрофобность, термостойкость и низкая поверхностная энергия при этом сохраняет возможность легко перерабатываться в тонкие пленки и покрытия как ПВДФ. Одной из важнейших его особенностей является способность

кристаллизоваться в электроактивных β - и γ - фазах при условии использования апротонных растворителей таких как ДМСО (диметилсульфоксид) и ДМФА (диметилформамид). При определенных условиях доля этих фаз в сополимере может достигать 96–98%, из которых на β -фазу приходится 75–80% [4]. Даже при высоких температурах кристаллизации не наблюдается образование неполярной α -фазы. Введение ТФЕ снижает модуль упругости, делая материал более гибким и мягким по сравнению с гомополимером, улучшая его технологичность и адгезию к различным подложкам, однако уменьшает среднее значение пьезомодуля до $d_{33}=10-25$ нКл/Н [5].

Введение звеньев трифторэтилена ($CHF - CF_2$) в цепь ПВДФ приводит к образованию сополимера ПВДФ-ТрФЕ, обладающего уникальной способностью к самопроизвольной кристаллизации в полярной β -фазе без дополнительного механического или электрического воздействия [6]. В этом материале наблюдается четко выраженный сегнетоэлектрический фазовый переход (переход Кюри), характер которого напрямую зависит от соотношения мономеров. ПВДФ-ТрФЕ демонстрирует рекордные для полимеров значения пьезомодуля $d_{33}=58$ нКл/Н, является мягким и эластичным материалом, благодаря чему широко используется при создании чувствительных элементов электронной кожи [7]. Атомы водорода в структуре снижают химическую инертность, однако оставляют ее на достаточном уровне для применения в гибкой электронике.

Сравнительный анализ этих материалов показывает, что гомополимер ПВДФ остается оптимальным выбором для применения в агрессивных средах и там, где требуется сочетание высокой механической прочности и химической стойкости, однако его применение в электронике ограничено необходимостью сложной пост-обработки. Сополимер ПВДФ-ТрФЕ наследует и усиливает химическую стойкость гомополимера, добавляя гибкость и технологичность, что делает его идеальным для создания гибких химически стойких барьеров, покрытий и мембран. В то же время сополимер ПВДФ-ТрФЕ представляет собой специализированный функциональный материал, способный к самопроизвольному формированию полярной фазы и обладающий высокими пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрическими характеристиками, что делает его незаменимым в сенсорике и гибкой электронике. Перспективным направлением развития является создание нанокompозитов на основе этих полимеров.

Литература

1. Dallaev R. et al. Brief review of PVDF properties and applications potential //Polymers. – 2022. – Т. 14. – №. 22. – С. 4793.
2. Юрков А. В. ОБЗОР ПРИМЕНЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВ РАЗВИТИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ ЭЛЕКТРОНИКИ ТОНКИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА (PVDF) //СТУДЕНЧЕСКАЯ НАУКА: СОЗИДАЯ БУДУЩЕЕ. – 2023. – С. 40-46.
3. Кочервинский В. В. Сегнетоэлектрические свойства полимеров на основе винилиденфторида //Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – №. 10. – С. 904-943.
4. Селюкова Р. В. АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ФОРМ КОМПОЗИТА СОПОЛИМЕРА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С НАНОГРАФИТОМ. – 2024.

5. Сотова Ю., Гороховатский Ю. А., Темнов Д. Э. Роль электретного эффекта в формировании пьезоэлектрического состояния в пленках сополимера поливинилиденфторида с тетрафторэтиленом //Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2022. – Т. 15. – №. 2. – С. 8-16.

6. Aliane A. et al. Impact of crystallization on ferro-, piezo-and pyroelectric characteristics in thin film P (VDF–TrFE) //Organic Electronics. – 2015. – Т. 25. – С. 92-98.

7. Marchiori B. et al. PVDF-TrFE-based stretchable contact and non-contact temperature sensor for E-skin application //Sensors. – 2020. – Т. 20. – №. 3. – С. 623.