

Высокомолекулярные соединения

УДК 544.7: 537.226.82

DOI: 10.26456/vtchem2024.3.9

Синтез пленок PVDF и P(VDF-TrFE) методом 4D-печати и их диэлектрические характеристики

Н.В. Востров, А.В. Солнышкин

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь

В работе синтезированы пленки поливинилиденфторида и его сополимера с трифторэтиленом методом послойного наплавления раствора. Поскольку эти соединения представляют интерес за счет своих диэлектрических свойств, то также проведено исследование их соответствующих характеристик

Ключевые слова: сегнетоэлектрический полимер, аддитивные технологии, 4D-печать, 3D-печать, диэлектрическая проницаемость.

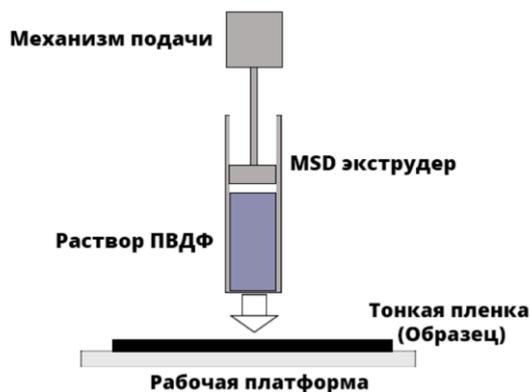
Тонкие пленки поливинилиденфторида (PVDF) и его сополимера с трифторэтиленом (P(VDF-TrFE)) обладают переключаемой спонтанной поляризацией, а также значительным пиро- и пьезоэлектрическим откликом. За счет этих уникальных сегнетоэлектрических свойств, они привлекают значительное внимание ученых и технологов. Такие материалы перспективны для устройств энергонезависимой памяти, функциональных элементов датчиков и микроэлектромеханических систем (MEMS) [1-4].

При этом важно понимать, что наличие слоистой структуры и этих полимеров, позволит значительным образом улучшить сегнетоэлектрические свойства таких пленок. Одним из способов создания таких структур 3D-печать, поскольку развитие аддитивных технологий на данный момент позволяет синтезировать функциональные полимерные слои [5]. В частности, коммерческие плоские пьезоэлектрические датчики, обладают худшими характеристиками по сравнению с датчиками, имеющими слоистую структуру, из-за увеличенного электромеханического отклика у последних [6]. Однако, использование пленок PVDF и P(VDF-TrFE) в пьезоэлектрических приложениях требует знания температурной динамики характеристик сегнетоэлектрических пленок. В связи с этим была рассмотрена температурная эволюция диэлектрических характеристик пленок полимера PVDF и сополимера P(VDF-TrFE), синтезированных методом 4D-печати.

© Востров Н.В.,
Солнышкин А.В., 2024

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись пленки полимера PVDF и сополимера P(VDF-TrFE) 72/28, синтезированные © Востров Н.В., наплавления раствора. Метод послойного наплавл Солнышкин А.В., 2024 (Рис. 1) предоставляет возможность использовать т в микроэлектронике в качестве пиро- и пьезоэлектрических сенсоров, но также позволяет создавать динамические элементы памяти, органические солнечные элементы и даже находить применение в робототехнике [7].



Р и с . 1 . Блок-схема 3D-принтера, работающего по технологии послойного наплавления раствора (MSD)

Рассмотрим ключевые отличия и преимущества создания тонких плёнок PVDF путем послойного наплавления раствора. В-первую очередь – получение плёнок больших размеров. Площадь рабочей платформы 3D-принтера Anycubic Chiron – 400 x 400 мм (160 000 см²). В настоящее время, получение полимерной пленки таких размеров традиционными способами приведет к неизбежному увеличению ее толщины. 3D-печать и 4D-печать позволяет создавать такие уникальные по форме и составу структуры, например, композитные изделия, используя PVDF раствор/нить и токопроводящий материал. Это дает преимущество в разработке датчиков с пьезоэлектрическими пленками, поскольку сокращает количество необходимых операций, а именно нет необходимости использовать травление и пайку элементов. Подготовка раствора из порошка или гранул поливинилденфторида, переводит синтез исследуемых соединений в область 4D-печати. 4D-печать является результатом быстрого роста междисциплинарных исследований в области 3D-печати, интеллектуальных материалов и промышленного дизайна. В настоящее время 4D-печать, оставаясь все еще в зачаточном состоянии, активно набирает популярность в сфере аддитивного производства и привлекает огромный интерес со стороны научных кругов и промышленности.

Раствор изготавливался путем размешивания в течение часа гранулята PVDF (или P(VDF-TrFE)) в растворителе, представляющем собой смесь диметилсульфоксида и ацетона в соотношении 4/1, при температуре 100°C. Далее полученный раствор пропускали через 5-микронный фильтр с целью удаления механических примесей. На следующем этапе раствор заправлялся в картриджи MSD 3D-принтера. Последующий процесс печати пленок осуществлялся на алюминиевые подогреваемые пластины. Предварительно пластины были тщательно очищены ацетоном и высушены в атмосфере азота для исключения посторонних примесей. Использование 3D-принтера Creality Ender 3 V2 и экструдера для MSD печати позволило изготавливать пленки толщиной 7–11 мкм.

Параметры печати:

1. Максимальное ускорение экструдера: 5 мм/с².
2. Максимальная скорость экструдера: 2 мм/с.
3. Скорость перемещения по осям: 20 мм/с.
4. Ретракты выкл., приподнимание оси Z: 2 мм.
5. Заполнение 100%.
6. Шаблон заполнения: кольцевые линии (увеличенное количество периметров).
7. Высота слоя: от 0,2 до 0,7 мм (при 0,5 получаются пленки 11 микрон).
8. Температура стола: 100 °C.

В процессе 3D-печати пленочных образцов необходимо соблюдать строгую горизонтальность поверхности. Для этого нами использовался специальный столик с точностью установки горизонтальности до 1'. Кроме того, столик являлся термостатирующим, т.е. обеспечивал постоянную температуру в каждой точке его поверхности с точностью до 1 °C. Для испарения растворителя требовалось выдерживать пленку при температуре 100 °C в течение 1–2 часов. Данная температура была оптимальной для испарения растворителя и получения пленочных образцов максимальной плотности при использованном методе производства. В итоге пленочные образцы PVDF и P(VDF-TrFE) 72/28, изготовленные методом 4D-печати, имели толщину в пределах 7 ÷ 15 мкм в зависимости от дополнительных параметров печати.

Для анализа диэлектрических свойств часть пленок полимера PVDF и сополимера P(VDF-TrFE) подвергалась предварительной поляризации в поле коронного разряда. Образцы помещались на разогретую до 100°C латунную подложку, которая выступала в роли нижнего электрода. Верхним электродом являлась игла, размещенная на расстоянии 50 мм над латунной подложкой. Напряжение между электродами составляло 15 кВ. Для осуществления диэлектрических измерений на поверхности пленок методом термического напыления наносились алюминиевые электроды. Диаметр электродов составлял 10

мм. Измерение диэлектрических характеристик пленок PVDF и P(VDF-TrFE), изготовленных методом 4D-печати, осуществлялось с использованием измерителя иммитанса E7-30, частота измерительного сигнала составляла 1 кГц.

На Рис. 2 представлены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости для поляризованных и неполяризованных пленок PVDF (Рис. 2а) и P(VDF-TrFE) (Рис. 2б), синтезированных методом 4D-печати. Как для поляризованных, так и для неполяризованных пленок PVDF значения диэлектрической проницаемости возрастают при повышении температуры, при этом для неполяризованных пленок исследуемая характеристика имеет большие значения. Диэлектрическая проницаемость неполяризованных пленок P(VDF-TrFE) монотонно возрастает с увеличением температуры, но при температуре около 110°C она достигает своего максимального значения, что свидетельствует о переходе из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. Для поляризованных пленок этот переход на 10°C в высокотемпературную область. Это связано с увеличением доли β -фазы после поляризации, а также с внутренним электрическим полем, обусловленным объемным зарядом, образующимся в процессе поляризации на границах раздела фаз.

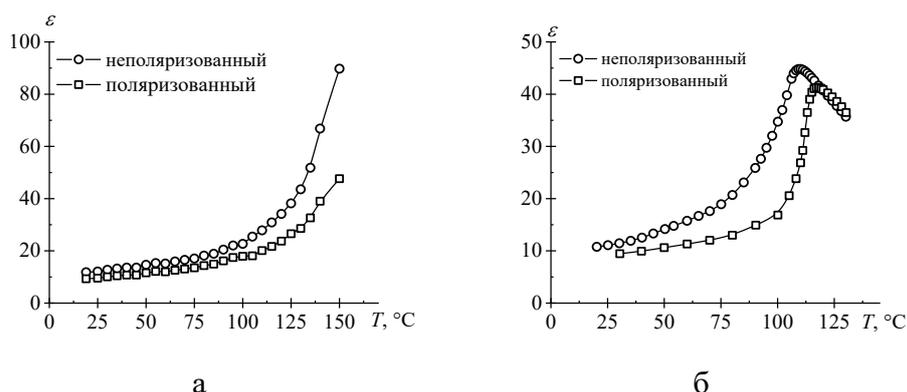


Рис. 2. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости для поляризованных и неполяризованных пленок PVDF (а) и P(VDF-TrFE) (б), синтезированных методом 4D-печати

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0817-2023-0006 в Тверском государственном университете

Список литературы

1. He S., Guo M., Wang Y. et al. // Adv. Mater. 2022. V. 34. P. 2202181.
2. Melnikov A.R., Zikirin S.B., Kalneus E.V. et al. // Sensors. 2021. V. 21. P. 8426.

3. Ducrot P.H., Dufour I., Ayela C. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 19426.
4. Kim H., Torres F., Wu Y. et al. // *Smart Mat. Struct.* 2017. V. 26. P. 085027
5. Hon K.K.B., Li L., Hutchings I.M. // *CIRP Annals.* 2008. V. 57. P. 601.
6. Bodkhe S., Turcot G., Gosselin F.P. et al. // *ACS Appl. Mat. Interf.* 2017. V. 9. P. 20833.
7. Wallin T.J., Pikul J., Shepherd R.F. // *Nature Rev. Mat.* 2018. V. 3. P. 84.

Об авторах:

ВОСТРОВ Никита Владимирович – младший научный сотрудник управления научных исследований ТвГУ (170002, г. Тверь, Садовый пер-к, 35). e-mail: vostrov.n@yandex.ru

СОЛНЫШКИН Александр Валентинович – доцент, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики конденсированного состояния ТвГУ (170002, г. Тверь, Садовый пер-к, 35). e-mail: a.solnyshkin@mail.ru

Synthesis of PVDF AND P(VDF-TrFE) films by 4D printing and their dielectric characteristics

N.V. Vostrov, A.V. Solnyshkin

Tver State University, Tver

In present work bis-quaternary ammonium ionic liquids based on triethylamine with hexafluorophosphate, tetrafluoroborate and dicyanamide anions have been synthesized. All compounds were characterized by IR spectroscopy data. Studies of their thermal stability in air in the temperature range of 25-500 °C have been carried out. The mechanism of thermal destruction is proposed.

Keywords: *bis-quaternary ammonium ionic liquids, tetrafluoroborates, hexafluorophosphates, dicyanamides, thermal stability.*

Дата поступления в редакцию: 18.09.2024.

Дата принятия в печать: 20.09.2024.