

УДК 53.043

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД – ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА

© 2024 г. В. В. Савин^{1, 2, *}, М. А. Керученко^{1, 2, 3}, П. А. Ершов¹, П. А. Воронцов¹, А. А. Игнатов¹, В. В. Родионова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта”, Калининград, Россия

²Государственное бюджетное учреждение Калининградской области нетиповая образовательная организация “Центр развития одаренных детей”, Ушаково, Россия

³Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение города Калининграда лицей № 23, Калининград, Россия

*E-mail: savin_vv@bk.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Изучено влияние процентного содержания микрочастиц цирконат-титаната свинца в композитном материале на основе поливинилиденфторида на его механические, пьезоэлектрические и структурные свойства. Обнаружено, что добавление 10% частиц цирконат-титаната свинца приводит к усилению пьезоэлектрического отклика вследствие резкого роста степени кристалличности полимера для этой концентрации при сохранении предельных напряжений материала в диапазоне приемлемом для реализации датчиков механического воздействия.

DOI: 10.31857/S0367676524040209, EDN: QGRTVM

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) — полимер, активно используемый для изготовления “умных” материалов, поскольку он способен преобразовывать механическое воздействие в электрическую энергию, обладает высокой износостойкостью, химической инертностью, биосовместимостью и другими свойствами. ПВДФ активно используется при создании электрических датчиков, наногенераторов, сенсоров в медицинских устройствах [1–3]. Однако значения пьезоэлектрического сигнала, создаваемого в полимере, являются достаточно низкими в сравнении с керамическими пьезоэлектриками [4], поэтому в настоящее время ведется активный поиск способов усилить пьезоэлектрический отклик в полимерных материалах, среди которых создание многослойных композитов [5], а также создание композитов, содержащих пьезоэлектрические керамические частицы [6].

Пьезоэлектрические свойства ПВДФ можно улучшить с помощью длительной поляризации образца при высокой температуре (40–80°C) в электрическом поле напряженностью 30–100 кВ/см [7]. Однако, данная методика требует больших временных

затрат на проведение поляризации, а сам ПВДФ имеет ограничение в росте сигнала, которое определяется поляризацией насыщения диэлектрика. Также увеличить пьезоотклик у ПВДФ можно с помощью добавления включений в композит, которые становятся центрами кристаллизации электроактивной фазы ПВДФ. Одно из возможных включений — цирконат-титанат свинца (ЦТС).

В данной работе было исследовано влияние микрочастиц ЦТС, добавленных в полимерную матрицу ПВДФ, на пьезоэлектрический отклик полимера. Было обнаружено, добавление микрочастиц приводит к резкому росту степени кристалличности полимера. В полученных композитах ПВДФ/ЦТС удалось добиться увеличения значения пьезоэлектрической постоянной d_{33} на порядок, при этом значение предельных механических напряжений в композите осталось в диапазоне величин, приемлемых для создания сенсоров механического воздействия на его основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изготовлении композитных пленок использовали поливинилиденфторид производства

Sigma-Aldrich (Mw ~534.000, Франция) в виде белого порошка, который растворяли в N, N-диметилформамиде ($\geq 98\%$; Экос-1, Москва, Россия) с массовой концентрацией полимера 14.3%. В качестве наполнителя типа 0–3 использовали цирконат-титанат свинца производства Аврора-Элма (Волгоград, Россия).

Синтез образцов

Для синтеза пьезоэлектрических композитных пленок на основе поливинилденфторида с добавлением частиц ЦТС применяли метод формования пленки из раствора. Исходный материал ЦТС был подвергнут механическому измельчению для получения однородного порошкообразного состояния. Далее выполняли точную навеску ПВДФ и ЦТС при различных процентных соотношениях пьезо-частиц по массе: 0, 5, 10, 20 и 30%. Затем к полученной сухой смеси добавляли растворитель – диметилформамид (ДМФ) в пропорции 1:6 (ПВДФ: ДМФ). Стакан с реакционной смесью помещали на магнитную мешалку, смесь перемешивали в течение 1.5 ч до образования однородного раствора. После достижения гомогенности раствор наносили на стеклянную подложку и равномерно распределяли с помощью метода ракельного ножа [8]. Полученные композитные пленки помещали в сушижаровой шкаф при температуре 65°C и сушили в течение 20 ч до полного испарения растворителя. После завершения этапа высушивания полученные пленки охлаждали до комнатной температуры и с помощью дистиллированной воды отделяли от стеклянных подложек.

Морфология образцов

Для оценки равномерности распределения частиц ЦТС в полимерной матрице ПВДФ использовали сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM4000Plus. На полученных фотографиях (рис. 1) видно, что на всех получившихся композитах частицы распределены равномерно. Средний размер частиц ЦТС не отличается от композита к композиту, 4.20 ± 1.03 мкм, агломератов частиц и больших микрочастиц обнаружено не было. Добавление частиц также не повлияло на пористость полимера: плотность распределения пор не изменилась, средний размер пор так же не изменился и остался равным 5.20 ± 1.55 мкм.

Структурные свойства

Степень кристалличности (см. табл. 1) полимера композитов определяли с помощью анализа кривых, полученных при помощи дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) (установка компании NETZSCH, 204 F1 Phoenix) при

Таблица 1. Степень кристалличности X_c , d_{33} константа и предельное напряжение σ в композитных пленках в зависимости от процента содержания частиц ЦТС.

ЦТС, %	X_c , %	d_{33} , пКл/Н	σ , МПа
0	36.3	0.30	35.0
5	37.3	0.60	25.0
10	45.9	1.91	19.0
20	43.0	2.12	12.5
30	46.9	2.51	10.5

скорости нагрева 10°C/мин. Расчет выполняли по теплоте плавления образца E_{exp} в сравнении с теплотой плавления полимера со стопроцентной степенью кристалличности $E_{100\%}$ [9]:

$$X_c (\%) = E_{\text{exp}} / E_{100\%} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Из полученных данных видно, что степень кристалличности ПВДФ скачкообразно вырастает на 8.6% при увеличении массовой доли микрочастиц ЦТС до 10% и практически не меняется при дальнейшем увеличении доли частиц в композите. Такой скачкообразный рост может быть вызван тем, что частицы ЦТС внутри полимера выступают в роли зародышей твердой фазы в процессе высушивания полимера и образовании кристаллических фаз.

Исследования кристаллической структуры композита проводили при помощи рентгеновского дифрактометра PROTO AXRD Benchtop с медной рентгеновской трубкой без Ni-фильтра. На рентгеновской дифрактограмме (рис. 2) присутствуют пики от тетрагональной и ромбоэдрической фаз ЦТС, пики от альфа и бета фаз ПВДФ, а также аморфное гало, соответствующее аморфной фазе ПВДФ-полимера. По оценочной величине занимаемой площади под пиками, доля тетрагональной фазы ЦТС выше ромбоэдрической. Сосуществование фаз в ЦТС объясняется выбором температуры спекания и содержания исходных порошков при спекании [10].

На полученных дифрактограммах видно, что площадь аморфного гало на линии 20.2°C у образцов с 0, 5 и 10% содержанием ЦТС уменьшается с увеличением доли ЦТС, что согласуется с данными ДСК о степени кристалличности полученного композита. Тенденция увеличения степени кристалличности ПВДФ нарушается при достижении 10% содержания ЦТС, площади аморфных гало у 10, 20 и 30% массового содержания ЦТС близки по значению, что также согласуется с данными оценки степени кристалличности: степень кристалличности у этих образцов мало отличается друг от друга.

По данным XRD сложно установить соотношение между α , β , γ фазами ПВДФ из-за того, что

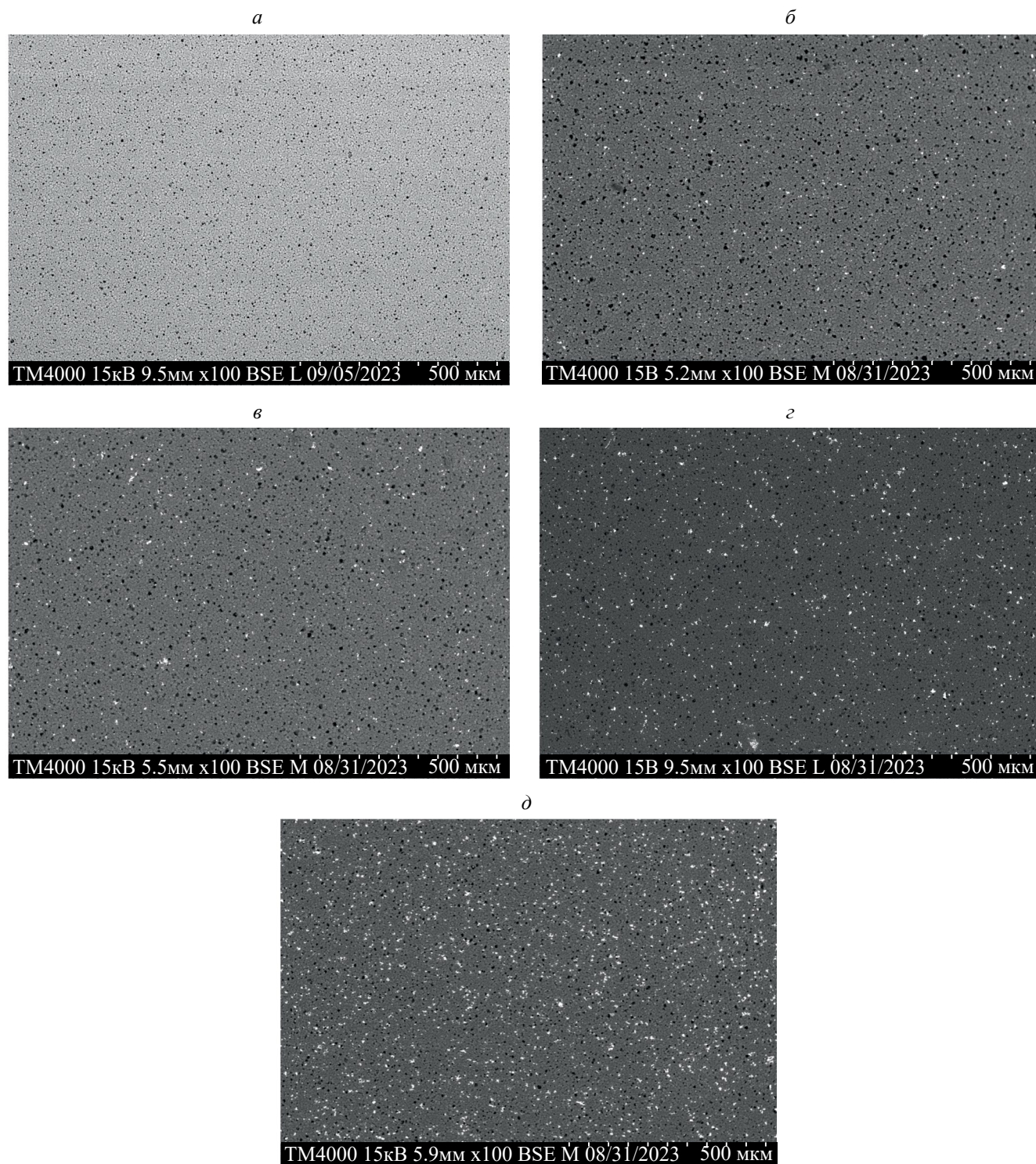


Рис. 1. Фотографии композитов ПВДФ/ЦТС, полученные на сканирующем электронном микроскопе при содержании ЦТС: 0 (а), 5 (б), 10 (в), 20 (г), и 30% (д).

наиболее интенсивные пики расположены в непосредственной близости друг от друга и находятся в области малых углов и плохо разрешимы. Однако большее значение интенсивности пика

на линии 20.2°С, по сравнению с пиком на линии 18.2°С, говорит о наличии электроактивной фазы в композите для всех образцов исследуемой серии [11].

Механические свойства

Механические свойства полученных пленок ПВДФ/ЦТС оценивались путем измерения кривых зависимости поперечного напряжения σ в композите от относительного удлинения ϵ (рис. 3) на измерительной установке Deben Microtest TM200.

Из полученных зависимостей видно, что добавление частиц ЦТС приводит к значительному уменьшению пиковых напряжений, возникающих в композите, с 35 МПа у чистого ПВДФ до 10 МПа у ПВДФ с 30% содержанием частиц ЦТС. Однако, несмотря на ослабление механических свойств, композитный материал с пиковым напряжением 10 МПа остается актуальным для создания сенсоров механического воздействия на его основе.

Для оценки величины пьезоэлектрического отклика исследуемых пленок были получены значения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} квазистатическим методом. Схема установки представлена на рис. 4.

На полученной зависимости величины d_{33} от процентного содержания частиц ЦТС в пленке (рис. 5) видно, что оптимальным процентным содержанием частиц ЦТС является 10%, поскольку при данном значении наблюдается рост величины d_{33} на порядок по сравнению с чистым неполяризованным ПВДФ. При дальнейшем увеличении процентного содержания частиц ЦТС рост величины d_{33} сильно замедляется. Степень кристалличности полимера так же скачкообразно вырастает на 8.6% у композита с 10% массовым содержанием частиц ЦТС и не меняется при дальнейшем увеличении числа частиц. Из этих данных следует, что основной вклад в рост значения d_{33} константы вносит рост степени кристалличности полимера, который вызван тем, что добавленные частицы ЦТС в состав композита являются центрами кристаллизации полимера в процессе его высыхания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами был изучен альтернативный поляризации метод усиления пьезоэлектрического сигнала в поливинилиденфториде – метод добавления микрочастиц ЦТС в полимер. Для композитных пленок с 5, 10, 20 и 30% массовым содержанием микрочастиц ЦТС было обнаружено, что рост массовой доли частиц ЦТС приводит к увеличению пьезоэлектрического отклика материала, однако, приводит к уменьшению значения предельных механических напряжений, которые способен выдержать композит. Рост значения d_{33} константы на порядок, связанный со скачкообразным ростом степени кристалличности полимера, наблюдается для 10% массовой доли частиц ЦТС в композите. Дальнейшее увеличение массовой доли частиц не приводит к значительному росту пьезоэлектрического

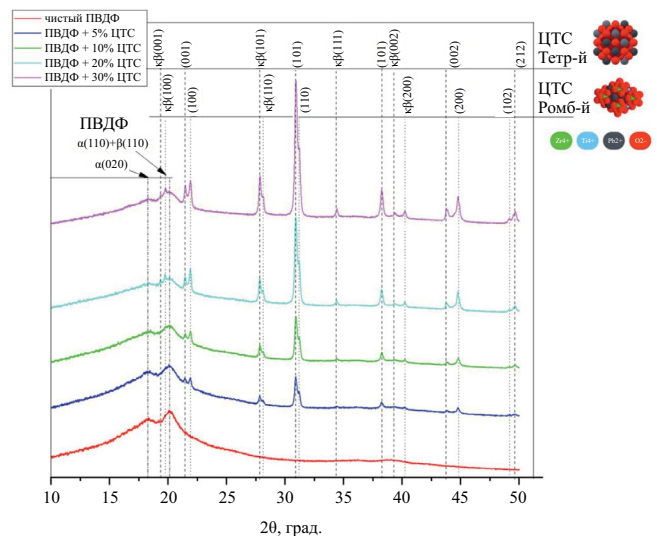


Рис. 2. Рентгенограммы композитов ПВДФ/ЦТС.

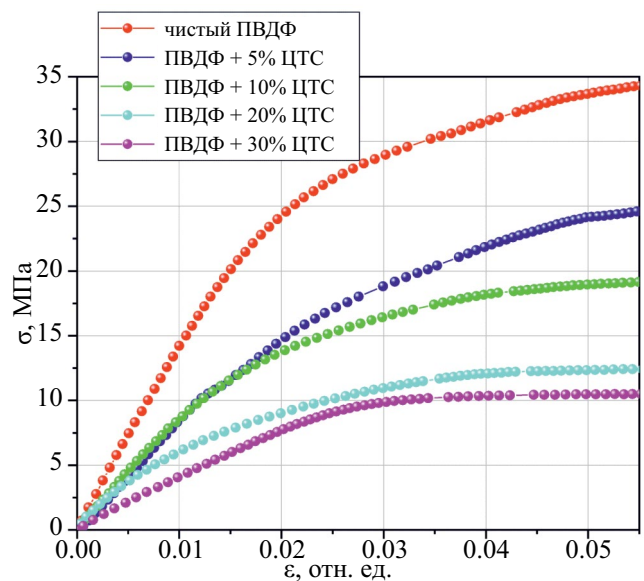


Рис. 3. График зависимости поперечного напряжения σ в композите от относительного удлинения образца ϵ .

отклика образца. Уменьшение пиковых напряжений с 35 МПа у чистого ПВДФ до 10 МПа у ПВДФ с 30% содержанием частиц ЦТС не является критичным для потенциальных приложений – значение предельных напряжений 10 МПа находится в диапазоне значений, характерных для материалов, которые используются при проектировании датчиков механического воздействия. Таким образом, в данной работе была определена оптимальная массовая доля частиц ЦТС в композите

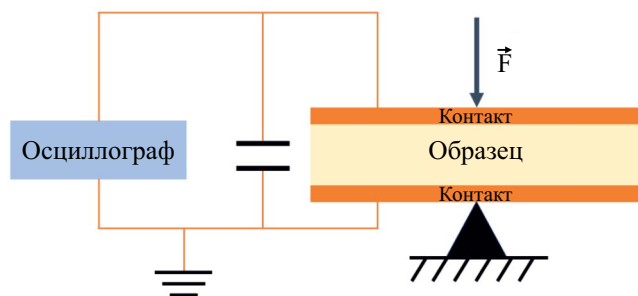


Рис. 4. Схематическое изображение установки по измерению d_{33} константы квазистатическим методом.

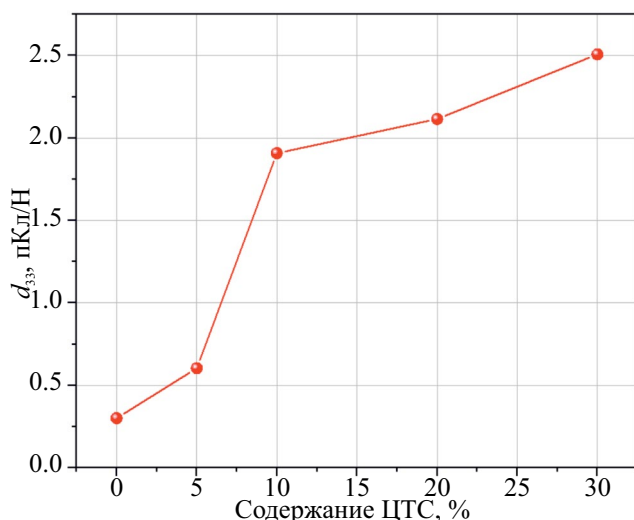


Рис. 5. График зависимости константы d_{33} от процентного содержания частиц ЦТС в композите.

ПВДФ/ЦТС, необходимая для увеличения пьезоотклика и сохранения механических свойств,

необходимых для создания датчиков механического действия.

Авторы выражают благодарность А. А. Амирову (НИЦ “Курчатовский центр”, Москва, Россия) за оказанное содействие в создании композитных материалов, исследуемых в данной работе, а также Центру развития одаренных детей (п. Ушаково, Калининградская область) за предоставленное для проведения измерений оборудование.

Все экспериментальные исследования в данной работе были выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-30032).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Omelyanchik A., Antipova V., Gritsenko C. et al. // *Nanomaterials*. 2021. V. 5. No. 11. P. 1154.
2. Xia W., Zhang Z. // *IET Nanodielectr.* 2018. V. 1. No. 1. P. 17.
3. Du X., Zhou Z., Zhang Z. et al. // *J. Adv. Ceram.* 2022. V. 11. No. 2. P. 331.
4. Pei J., Zhao Z., Li X. et al. // *Mater. Exp.* 2017. No. 3 (7). P. 180.
5. Yuan C.X., Zhang C., Xiao et al. // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. No. 17A. P. 28474.
6. Asghar A.H., Qaseem A., Alam W., Akhtar M. // *Proc. IBCAST 2022*. (Murree Hills, 2022). P. 1.
7. Li S., Bhalla A., Newnham R. Cross L. // *Mater. Lett.* 1993. V. 1–2. No. 17. P. 21.
8. Sobolev K., Kolesnikova V., Omelyanchik A. et al. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 4807.
9. Maccone P., Brinati G., Arcella V. // *Polymer Eng. Sci.* 2000. V. 40. No. 3. P. 761.
10. Zhang Y., Xue D., Wu H. et al. // *Acta Mater.* 2014. V. 71. P. 176.
11. Janakiraman S., Surendran A., Ghosh S. et al. // *Solid State Ion.* 2016. V. 292. No. 9. P. 130.

Study of the physical properties of piezoelectric polyvinylidene fluoride – lead zirconate-titanate

V.V. Savin^{1, 2 *}, M.A. Keruchenko^{1, 2, 3}, P.A. Ershov¹, P.A. Vorontsov¹, A.A. Ignatov¹, V.V. Rodionova¹

¹Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia

²Center for Development of Gifted Children, Ushakovo, 238322 Russia

³Lyceum No. 23, Kaliningrad, 236000 Russia

*e-mail: savin_vv@bk.ru

We examined the impact of the percentage of lead zirconate-titanate microparticles as a filler in a polyvinylidene fluoride-based composite material on its mechanical, piezoelectric, and structural properties. Our findings revealed that the incorporation of 10% lead zirconate titanate particles resulted in an enhanced piezoelectric response due to a significant increase in the degree of polymer crystallinity for this concentration on the condition of conservation of the ultimate stresses value of the material in the acceptable range for the implementation of mechanical stress sensors.