На правах рукописи

ДМИТРИЕВ Иван Юрьевич

ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2007

003071688

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Институте высокомолекулярных соединений Российской Академии наук

Научный руководитель доктор физико-математических наук
Г К Ельяшевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Ю Я Готлиб
доктор физико-математических наук
В.В Кочервинский

Ведущая организация: Физико-технический институт
им А Ф Иоффе РАН

Защита состоится "31" мая 2007 г в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002 229 01 при Институте высокомолекулярных соединений РАН по адресу·
199004, Санкт-Петербург, В О , Большой пр , д 31, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института высокомолекулярных соединений РАН

Автореферат разослан "27" апреля 2007 г

Ученый секретарь
диссертационного совета
к ф-м н Н А Долотова

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Среди новых материалов, способных эффективно конвертировать механическое воздействие в электрический заряд, все большее внимание исследователей привлекают электроактивные полимеры В частности, наиболее перспективным является поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры, которые используются в качестве датчиков, преобразователей акустического сигнала и т д Эти полимеры легко перерабатываются в пленки, для производства которых может использоваться стандартное оборудование, в том числе существует возможность получения тонких пленок с большой площадью поверхности

ПВДФ $(–CH_2–CF_2–)_n$ – это гибкоцепной аморфно-кристаллический полимер с температурой плавления 171–178°С и температурой стеклования $T_{ст}$=-40°С Пьезоэлектрические свойства ПВДФ, зависят от полиморфного состава кристаллической фазы (различают α-, β-, γ-, и α_p-модификации), морфологического разнообразия структуры, а также неоднородностей аморфных зон Он способен проявлять выраженный пьезоэлектрический эффект только при наличии большой доли сильнополярных сегнетоэлектрических кристаллитов β-формы, однако кристаллизация ПВДФ в обычных условиях приводит к образованию слабополярной α-модификации В настоящее время сополимеры винилиденфторида с трифторэтиленом изучены более полно, чем гомополимер, поскольку они способны кристаллизоваться с образованием кристаллитов β-формы без дополнительных воздействий Однако введение звеньев сомономеров в ПВДФ приводит к существенному понижению степени кристалличности и температуры Кюри (при которой исчезают сегнетоэлектрические свойства), поэтому задача получения пленки ПВДФ с высоким содержанием β-модификации остается весьма актуальной Известно, что одним из наиболее перспективных способов формирования кристаллитов β-формы в ПВДФ является ориентационная вытяжка пленки

Для поляризации пленок ПВДФ и регистрации пьезоэффекта на них наносятся контактные электроды Обычно это делается вакуумным напылением металлов В данной работе впервые предложена и использована методика нанесения контактов на поверхности пленки ПВДФ методом формирования слоев электропроводящего полимера – полипиррола В композиционных системах ПВДФ/электропроводящий полимер в качестве активного элемента может выступать как

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

электропроводящий компонент, так и пьезоэлектрическая подложка Однако при создании композиционных систем на основе пленки ПВДФ существует определенная трудность связанная с ее низкой адгезией к большинству полимерных и неполимерных материалов Одним из способов увеличения адгезии является формирование в пленке микропористой структуры в сочетании с развитой (рельефной) поверхностью Разработка непрерывного процесса получения пористой пленки, основанного на одноосной деформации экструдированной пленки, позволяет решить эту задачу и получить готовыи к использованию пьезоматериал при минимальном количестве стадий его изготовления

Таким образом, исследование ориентированных и пористых пленок ПВДФ, получение композиционных систем, состоящих из подложки ПВДФ с проводящими слоями полипиррола на ее поверхностях и изучение их свойств является **актуальной** научной и практической задачей

Цель работы – получение и исследование свойств ориентированных и микропористых пленок ПВДФ, обладающих пьезоактивными свойствами, а также разработка композиционных материалов на основе микропористых пленок ПВДФ со слоями электропроводящего полимера (полипиррола).

Были поставлены следующие **задачи**

1 Получить ориентированные пленки ПВДФ и исследовать зависимость их структуры и свойств от условий формования при экструзии расплава

2 Изучить закономерности полиморфных превращений при растяжении экструдированных пленок ПВДФ и определить условия достижения максимального содержания кристаллитов β-формы

3. Исследовать возможность формирования структуры в ПВДФ, позволяющей получить пленки с жесткоэластическими свойствами

4 Охарактеризовать микропористую структуру, полученных в результате растяжения жесткоэластических образцов, и выявить условия, позволяющие достичь максимальной пористости в пленках ПВДФ

5 Получить композиционный материал ПВДФ/полипиррол и изучить влияние условий формирования полипиррола на механические и электрические свойства композитов

6 Исследовать пьезоэлектрические свойства композитов ПВДФ/полипиррол

Объектами исследования являлись экструдированные

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTOPOLYMER.RU

ориентированные, жесткоэластические и пористые пленки ПВДФ, а также композиты ПВДФ/полипиррол

Методы исследования:

1 Методы исследования надмолекулярной структуры образцов ПВДФ рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, измерение скорости звука

2 Методы исследования характеристик пористой структуры и поверхности образцов ртутная порометрия, сканирующая электронная и атомная силовая микроскопия, измерение удельной поверхности образцов по сорбции азота и определение газоразделительных характеристик

3 Исследование механических свойств с помощью определения их упругих и прочностных характеристик и метод динамического механического анализа

4 Исследование электрических свойств с помощью двухдискового и четырехточечного методик измерения электропроводности и метод диэлектрической спектроскопии

5 Измерение пьезомодуля статическим методом

Научная новизна работы состоит в том, что

– определены условия ориентационной вытяжки, позволяющие сформировать высокое содержание пьезоактивных кристаллитов в пленках ПВДФ,

– впервые получены жесткоэластические образцы ПВДФ и разработан процесс формирования микропористой структуры при их растяжении,

– показано, что пористые пленки ПВДФ могут быть использованы как подложки для получения композиционных систем с электропроводящим полимером – полипирролом

Практическая значимость Разработан процесс получения электроактивного микропористого пленочного материала, в котором совмещены стадии ориентационной вытяжки и структурной модификации поверхности пленки ПВДФ при использовании стандартного оборудования Получен полимерный пьезоэлемент на основе ПВДФ как активной подложки и полипиррола как контактного материала, что позволяет получить готовые к применению пьезопленки большой площади (десятки м^2)

Положения, выносимые на защиту:

– возможность формирования в пленках ПВДФ высокого содержания кристаллитов β-формы и микропористой структуры в сочетании с высокоразвитой рельефной поверхностью путем осуществления

ЭЛЕКТРОННАЯ БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

процесса, состоящего из последовательных стадий экструзии расплава, изометрического отжига, одноосного растяжения и термофиксации,

– пористые пленки ПВДФ могут служить подложками, обеспечивающими высокую адгезию при получении композиционных систем, содержащих электропроводящий полипиррол на поверхностях пленки,

– полимерные композиционные системы ПВДФ/полипиррол могут быть использованы как полностью полимерный пьезодатчик, в котором полипиррол играет роль электродного материала

Работа выполнена в рамках плановых тем ИВС РАН "Разработка фундаментальных принципов формирования новых полимерных мембранных систем различного назначения Исследование их структуры, физико-химических и транспортных свойств" и "Исследование процессов формирования сложных мембранных полимерных систем и сеток, их физико-химических, сорбционных и разделительных свойств"

Апробация работы. Результаты работы докладывались на международных и всероссийских конференциях

– IV-я международная конференция "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии" (Санкт-Петербург, 2004),

– 40th International Symposium on Macromolecules "Macro 2004" (Paris, 2004),

– Конференция молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах" (Санкт-Петербург, 2005),

– 5th International symposium 'Molecular order and mobility in polymer systems" (Saint-Petersburg, 2005),

– 23rd discussion Conference of P.M M "Current and future trends in polymeric materials" (Prague, 2005),

– XII-я всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" (пансионат "Яльчик', Республика Марий-Эл, 2005),

– Вторая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах" (Санкт-Петербург, 2006),

– The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2006), (Dublin, 2006),

– 6th Baltic Polymer Symposium (Birini Castle, Latvia, 2006,),

– Четвертая всероссийская каргинская конференция «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007),

– Конкурсы молодых ученых ИВС РАН в 2004, 2005 и 2006 годах

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи и

БИБЛИОТЕКА САЙТА ETORPOLYMER.RU

10 тезисов докладов

Вклад автора состоял в экспериментальной работе по получению образцов, исследованию структуры и свойств пленок ПВДФ, изучению и анализу электрических и механических свойств композиционных систем ПВДФ/полипиррол и в обсуждении полученных результатов

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, главы " Влияние ориентирующих воздействий на структуру и свойства поливинилиденфторида", главы "Получение пористых пленок поливинилиденфторида и исследование их структуры", главы "Свойства композиционных систем поливинилиденфторид/полипиррол", выводов и списка литературы Работа изложена на 154 страницах, содержит 11 таблиц и 49 рисунков, список литературы включает 120 наименований

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы

Глава 1. Обзор литературы

В первой главе дан обзор литературы, посвященный современным представлениям о пьезоактивных полимерных системах В отдельном параграфе обсуждаются структурные особенности получения ориентированных и пористых пленок ПВДФ Анализируются подходы к получению электроактивных композиционных систем на основе ПВДФ Обзор литературы завершается постановкой задачи исследования

Глава 2. Объекты и методы исследования

Вторая глава содержит описание методов получения и исследования ориентированных и пористых ПВДФ пленок и электропроводящих композиционных систем

В основе разрабатываемых в данной работе способов получения пьезоактивного материала лежит процесс экструзии расплава ПВДФ через плоскощелевую (пленочную) фильеру Для приготовления экструдированных пленок использовали марки линейного ПВДФ промышленного производства с молекулярной массой $M_w = 1\,9\,10^5$ и

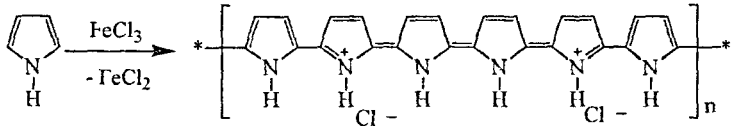
БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

4 5 10^5 Анализ инфракрасных спектров показал, что исследуемые марки ПВДФ имеют сходное строение макромолекул, не являются химически модифицированными и не содержат значительного количества технологических добавок Степень ориентации пленок характеризовали кратностью фильерной вытяжки λ и задавали варьированием скорости вращения шнека экструдера и скорости вращения приемного валка

Ориентированные пленки получали вытяжкой экструдированных образцов в направлении первоначальной ориентации Вытянутые пленки подвергали изометрическому отжигу

Пористые пленки ПВДФ получали в четырехстадийном процессе, основанным на экструзии расплава с последующим изометрическим отжигом, одноосным растяжением и термофиксацией

Композиционные системы ПВДФ/полипиррол получали формированием полипиррола (ППир) на поверхности пористых ПВДФ пленок методом химической полимеризации *in situ* Полимеризация проводилась в растворе мономера с использованием в качестве окислителя $FeCl_3$



Поляризацию пленки ПВДФ с контактными электродами из ППир проводили контактным методом термополяризации Об эффективности поляризации судили по величине пьезомодуля d_{31}, который определяли статическим методом

Глава 3. Влияние ориентирующих воздействий на структуру и свойства поливинилиденфторида

Метод экструзии расплава позволяет эффективно регулировать характеристики надмолекулярной структуры пленки Для того, чтобы охарактеризовать экструдированные пленки как исходные для получения ориентированных и пористых образцов, было проведено исследование влияния кратности фильерной вытяжки (λ), температуры расплава и молекулярной массы на их структуру Методом рентгеновского рассеяния было установлено, что независимо от режимов экструзии расплава в образцах ПВДФ образуются ламеллярные кристаллиты α-формы толщиной ~5 нм Образцы с

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

разной M_w имеют близкие характеристики кристаллической фазы, однако полимер с большей M_w имеет более высокие плотность и модуль упругости Анализ деформационного поведения экструдированных образцов показал, что оно зависит главным образом от λ – с увеличением этого параметра в образцах наблюдается возрастание разрывного удлинения и напряжения при разрыве

Ориентационная вытяжка – один из наиболее эффективных способов инициирования полиморфного α→β перехода в ПВДФ Было проведено исследование влияния ориентационной вытяжки пленок и их последующего изометрического отжига на структуру экструдированных образцов ПВДФ с M_w=4 5 10^5, полученных экструзией расплава при λ=15

Одним из важнейших параметров ориентационной вытяжки является температура процесса Кривые напряжение-деформация (рис 1) демонстрируют влияние температуры ориентационной вытяжки $T_в$ на деформационное поведение пленок ПВДФ Для образцов, полученных при $T_в$ =50°С, наблюдается достаточно высокие значения разрывного напряжения и относительного удлинения при разрыве По характеру кривых можно сделать вывод, что при $T_в$ =50°С в ПВДФ наблюдается изменение механизма деформации, благодаря чему именно при этой температуре наиболее эффективно протекают ориентационные процессы в кристаллической фазе

Образцы, полученные при разных $T_в$ и ориентированные до степени вытяжки 50%, были исследованы методом широкоугловой рентгеновской дифракции. На рис 2 видно, что наибольшее процентное содержание кристаллитов β-формы наблюдается в образцах, ориентированных при температуре вытяжки 50°С

Процесс α→β-перехода при вытяжке пленок ПВДФ представлен зависимостью доли кристаллитов β-формы от степени вытяжки (рис. 3, кривая 1) Нелинейный характер данной зависимости может быть связан с присутствием малоориентированных α-кристаллитов, которым требуется достичь определенной степени ориентации, прежде чем начнется их трансформация в β-форму Возможно, что часть α-кристаллитов сильно разориентированы, так что не все из них способны включиться в процесс полиморфного превращения в таких температурных условиях Это предположение подтверждают данные по исследованию степени ориентации кристаллитов α- и β-форм Кривая азимутального рассеяния (рис 4) для кристаллитов α-формы имеет вид характерный для систем с двуосной ориентацией Отметим,

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

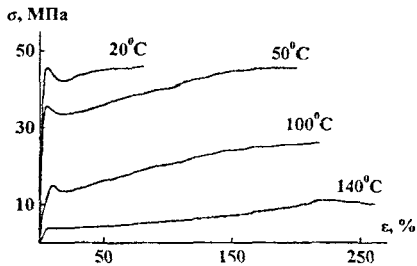


Рис 1 Кривые напряжение – деформация для пленок ПВДФ, полученные при разных температурах вытяжки

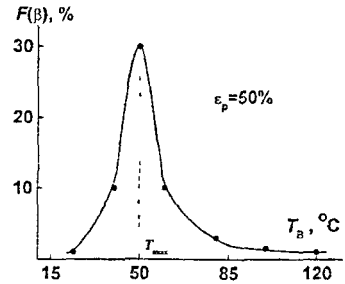


Рис 2 Зависимость доли кристаллитов β-формы от температуры вытяжки при степени вытяжки 50%

что кристаллиты α-формы сохраняют двуосный тип ориентации вплоть до максимальных значений степени вытяжки Для кристаллитов β-формы наблюдается одноосная ориентация, при этом их фактор больше, чем фактор ориентации кристаллитов α-формы (рис 4)

Влияние изометрического отжига на соотношение полиморфных модификаций в вытянутых образцах представлено на рис 3 (кривая 2) Видно, что после термообработки образцов повышается содержание β-фазы, причем вид кривых свидетельствует о том, что увеличение степени ориентации повышает эффективность температурного воздействия на α→β-переход Изометрический отжиг вызывает в ориентированном полимере усадочные напряжения, приводящие к увеличению ориентации кристаллитов, а также к ориентационным процессам в проходных цепях аморфной фазы На рис 4 показано, что после термообработки кристаллиты α-формы приобретают одноосную ориентацию и, поскольку их доля при этом уменьшается (рис 3), можно сказать, что плохо ориентированные кристаллиты "запаздывают" при полиморфной перестройке, тогда как хорошо ориентированная часть уже перестроилась в β-форму После термообработки происходит также увеличение фактора ориентации кристаллитов этого типа (рис 4) Таким образом, кристаллиты α-формы, не претерпевшие полиморфного превращения при вытяжке, но накопившие достаточную степень ориентации, совершают переход в β-форму под влиянием ориентационных воздействий при отжиге

БИБЛИОТЕКА САЙТА FLOXPOLYMER.RU

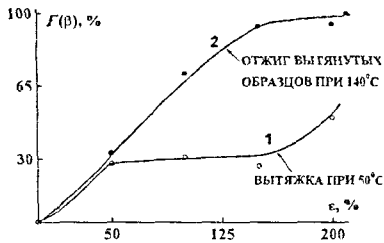


Рис 3 Зависимость доли кристаллитов β-формы от степени растяжения для пленок ПВДФ, вытянутых при 50°С (1), и для тех же образцов после отжига при 140°С (2)

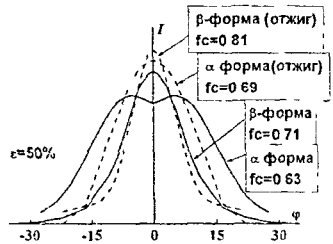


Рис 4 Кривые азимутального распределения интенсивности рентгеновского рассеяния и значения фактора ориентации fc для кристаллитов α- и β-формы после вытяжки пленок ПВДФ на 50 % при 50°С и последующего отжига при 140°С

Для изучения структуры ориентированных образцов были проведены исследования с помощью методов динамической и диэлектрической спектроскопии Для всех образцов ПВДФ наблюдали два релаксационных процесса (рис 5). имеющих кооперативную природу, один из которых, обозначаемый как α_a-переход (при ~-40°С), относится к стеклованию аморфной фазы, а второй, обозначаемый как α_c-переход (в области температур ~80°С), – к подвижности в пограничных между аморфной и кристаллической фазами зонам или дефектам ламеллей Было установлено, что подвижность, соответствующая α_c-переходу, является структурно чувствительной, т е существенно зависит от условий ориентационной вытяжки и термической обработки Область α_c-перехода находится вблизи оптимальной с точки зрения полиморфного α→β-превращения температуры (50°С, см рис 2), поэтому было выдвинуто предположение, что размораживание дефектных кристаллических зон при достижении этой температурной области, приводит к тому, что растягивающее ориентирующее напряжение начинает более эффективно передаваться на кристаллиты Благодаря этому в кристаллической фазе реализуются условия, способствующие наиболее интенсивной перестройке кристаллической структуры При переходе через область α_c-перехода ориентирующее напряжение оказывается менее эффективным, поскольку отдельные кристаллиты начинают перемещаться друг относительно друга без заметного увеличения степени ориентации

БИБЛИОТЕКА САМГУ
FTOKPOLYMER.RU

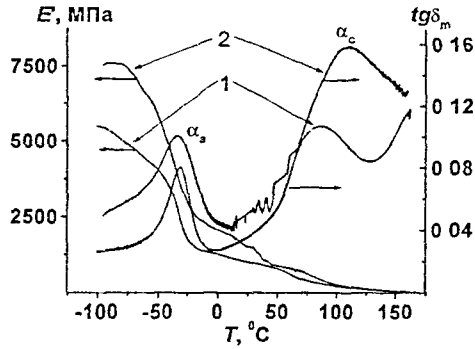


Рис 5 Температурная зависимость динамического модуля упругости E' и тангенса механических потерь $tg\delta_m$ для пленки экструдированной (1) и ориентированной при $T_в$ = 50°C до 250% и отожженной затем при 140°C (2)

Глава 4. Получение пористых пленок поливинилиденфторида и исследование их структуры

Имеющийся опыт получения микропористых пленок из полиэтилена высокой плотности в четырехстадийном процессе экструзия–отжиг–одноосное растяжение–термофиксация [1] показал, что для успешной реализации этой методики структура исходных экструдированных пленок должна представлять собой систему достаточно протяженных складчатых кристаллов (ламелей), расположенных параллельно друг другу и перпендикулярно направлению течения расплава (рис 6). Ламели соединены между собой относительно небольшим числом проходных цепей, статистически распределенных по длинам и по поверхности ламелей Такая молекулярная организация позволяет эффективно регулировать плотность пленок путем ориентирующих воздействий, способствующих вырождению аморфной фазы Структура пленок, полученных на стадии экструзии, носит ориентированный характер, а параметры этой структуры – размер кристаллитов степень ориентации, степень кристалличности – определяются кратностью фильерной вытяжки

На стадии изометрического отжига образцов происходит совершенствование кристаллической структуры Основные

FTORPOLYMER.RU

структурные превращения на этом этапе связаны с резким увеличением размеров кристаллитов и рентгеновского большого периода В результате вовлечения сегментов макромолекул из аморфной части в кристаллиты возрастает толщина ламелей, сужается распределение по длинам проходных цепей, и увеличивается число напряженных проходных цепей Именно в результате отжига образец приобретает жесткоэластические свойства, т е способность к большим обратимым деформациям при высоком модуле упругости

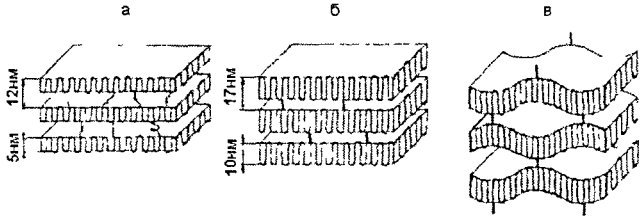


Рис 6 Модель структуры пленок ПВДФ, сформированной на стадиях экструзии (а), изометрического отжига (б) и одноосного растяжения (в)

Наиболее значительные изменения структуры пленок имеют место при одноосном растяжении – третьей стадии процесса формирования пористой структуры пленок При растяжении в направлении ориентации расстояние между участками соседних ламелей, соединенных проходными цепями, почти не изменяется, а несоединенные друг с другом участки раздвигаются, что приводит к изгибу ламелей (рис 6в) В результате раздвижения и изгиба ламелей между ними возникают разрывы сплошности (поры), которые при больших степенях растяжения образца сливаются друг с другом, образуя сквозные каналы Необходимо отметить, что в реальном образце формирование пористой структуры сопровождается процессами ориентации, разрыва проходных цепей и разрушения кристаллитов Вклад того или иного процесса в изменение структуры пленок зависит от условий растяжения

На заключительной стадии – термофиксации – происходит релаксация внутренних напряжений, накопленных в процессе растяжения В результате сформированная структура становится ненапряженной и размеры охлажденной пористой пленки не изменяются во времени

Методом измерения скорости звука было установлено, что для

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

экструдированных образцов ПВДФ наблюдается анизотропия этой величины, причем она выражена сильнее в пленках, полученных с большей λ В направлении ориентации образцов, полученных при λ=30, скорость звука была в 1 28 раз меньше, чем в поперечном направлении, что свидетельствует о меньшей однородности структуры вдоль оси экструзии Эти результаты позволили сделать вывод о том, что структуру экструдированных образцов ПВДФ можно характеризовать моделью, представленной на рис 6а

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния установлено, что изометрический отжиг приводит к увеличению толщины кристаллитов с 5 до 10 нм Проведенные исследования деформационного поведения отожженных пленок ПВДФ при циклическом нагружении в направлении их ориентации показали, что жесткоэластические свойства образцов определяются кристаллической структурой, которая зависит от кратности фильерной вытяжки исходных (экструдированных) образцов и температуры отжига Показано, что жесткоэластические свойства проявляют пленки с величиной λ более 30 Обратимая деформация и доля работы обратимой деформации отожженных пленок достигают 58 и 40% соответственно, в то время как в неотожженных образцах эти величины составляют единицы процентов Методом динамического механического анализа показано, что жесткоэластические свойства реализуются также благодаря изменению подвижности цепей, локализованных в промежуточной аморфно-кристаллической прослойке полимера Отжиг пленок приводит к увеличению модуля упругости от 1300 до 1900 МПа

Таким образом, впервые было показано, что пленки ПВДФ, полученные отжигом экструдированных образцов, способны проявлять жесткоэластические свойства, причем деформационное поведение и структура отожженных пленок носят характер, аналогичный наблюдаемому для жесткоэластических образцов полиэтилена и полипропилена

При растяжении жесткоэластической пленки ПВДФ происходит формирование пористой структуры Эксперименты показали, что с увеличением температуры и времени отжига (рис 7) а также кратности фильерной вытяжки (рис 8), пористость пленок возрастает, однако она не превышает 24% при оптимальных параметрах процесса (λ=55, $T_{отж}$=170°C, $\tau_{отж}$=1 5 ч, степень растяжения отожженных

ЭЛЕКТРОННАЯ БИБЛИОТЕКА САЙТА FLUORPOLYMER.RU

образцов при комнатной температуре ε=200%)

Исследования пористых образцов ПВДФ методом сканирующей электронной микроскопии показали, что их поверхность характеризуется высокоразвитой рельефной структурой По измерению удельной поверхности установлено, что у пористых пленок она на 3–4 порядка больше, чем у исходных плотных образцов Так же, как и общая пористость, удельная поверхность пористых пленок увеличивается с возрастанием кратности фильерной вытяжки (рис 8)

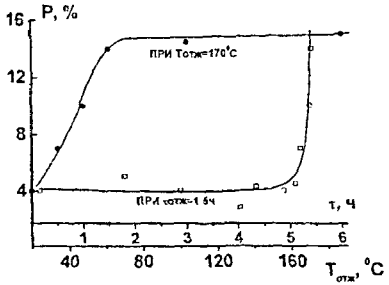


Рис 7 Влияние температуры (1) и времени отжига (2) на общую пористость пленок ПВДФ, сформованных при λ=30, после их растяжения на 100% при комнатной температуре

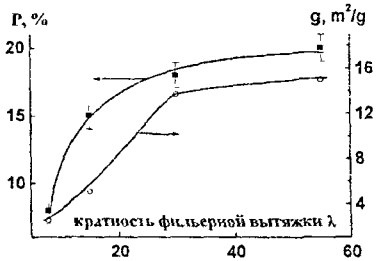


Рис 8 Влияние кратности фильерной вытяжки на общую пористость и удельную поверхность пористых пленок ПВДФ, после их растяжения до 100% при комнатной температуре

Путем измерения проницаемости образцов по протеканию газа и смачивающей образец жидкости (этанол), установлено, что поры в пленках имеют характер замкнутых и открытых к поверхности пустот, однако они не образуют сквозных каналов Полученное методом ртутной порометрии распределение по размерам пор позволило заключить, что поры имеют характерные размеры в области 10–100 нм

Структура получаемых пористых пленок в результате воздействий, которым подвергается образец в процессе его получения, приобретает ориентированный характер Анализ деформационного поведения жесткоэластических образцов ПВДФ показал, что при их растяжении реализуются два конкурирующих процесса – ориентационная вытяжка, сопровождающаяся перестройкой кристаллической структуры, и деформация ламелей, приводящая к образованию микропористой

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

структуры Роль этих процессов зависит от условий одноосного растяжения – прежде всего от температуры растяжения $T_р$

Методом рентгеновской дифракции установлено, что растяжение отожженных пленок при комнатной температуре не приводит к появлению заметного количества кристаллитов β-модификации При увеличении температуры растяжения, наблюдалось возрастание содержания кристаллитов β-формы, однако пористость образцов при этом понижалась Наибольшее содержание кристаллитов β-модификации (100%) наблюдалось в образцах, полученных при $T_р$=50–60°С В то же время пористость таких образцов составляла 12–15%, а удельная поверхность – 10–12 м^2/г Таким образом, проведенные исследования позволили получить пористую пленку, обладающую высокой удельной поверхностью и повышенным содержанием кристаллитов β-формы

Глава 5. Свойства композиционных систем поливинилиденфторид/полипиррол

Получение композитов.

Высокоразвитая рельефная поверхность пористых пленок ПВДФ позволила использовать их в качестве подложек для получения композиционных систем с электропроводящим полимером – полипирролом (ППир) Сравнение композитов ПВДФ/ППир, полученных на пористых и плотных пленках, показало, что именно рельефная поверхность пористых пленок ПВДФ обеспечивает высокую адгезию формируемых полимеризацией слоев ППир к подложке Удельная поверхность образца с пористостью 20% после формирования на его поверхности ППир понижалась с 15 0 до 10 5 м^2/г

Была исследована кинетика образования ППир на пористой подложке ПВДФ при полимеризации пиррола в растворе Как видно на рис 9, тип растворителя оказывает существенное влияние на скорость процесса полимеризации Наиболее резкий рост количества полимера происходит при использовании смеси метанол-вода (1 1), наименее выраженный – при использовании в качестве растворителя воды Отметим, что во всех случаях наблюдается выход зависимости на насыщение, что свидетельствует о завершенности процесса

FTORPOLYMER.RU

полимеризации

Исследование электрических и механических свойств композитов ПВДФ/ППир.

Установлено, что композиционные системы ПВДФ/ППир показывают достаточно высокие значения проводимости вдоль поверхности пленок, которые сопоставимы с известными полимерными электропроводящими системами Измерения показали, что композиты обладают и объемной (сквозной) проводимостью, которая обусловлена тем, что полимеризация пиррола происходит не только на поверхности пористой пленки, но и на стенках пор и в межламеллярном пространстве Вследствие того, что мономер проникает очень глубоко в объем пленки ПВДФ, между слоями на поверхностях подложки образуются проводящие мостики Как показано на рис 10, увеличение доли ППир приводит к повышению электрической проводимости композитов Хотя объемная проводимость (σ_v) и проводимость вдоль поверхности (σ_{sh}) существенно различаются по абсолютным значениям, характер их зависимостей от пористости подложки и содержания проводящего полимера в композиционной системе одинаков (рис 10). Различие в значениях σ_{sh} и σ_v объясняется тем, что объемная проводимость ограничивается количеством пор и образующихся проводящих мостиков

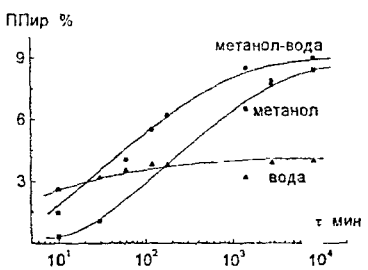


Рис 9 Зависимости содержания полипиррола в композите при полимеризации из разных растворов на поверхности пористой пленки ПВДФ

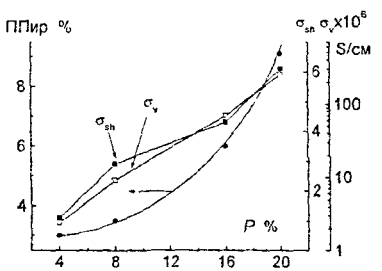


Рис 10 Процентное содержание образовавшегося ППир на подложке ПВДФ в зависимости от ее пористости, а также зависимости поверхностной (т е измеренной вдоль поверхности слоя) (σ_{sh}) и объемной (σ_v) проводимости композитов (растворитель – метанол-вода)

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что толщина слоя ППир, образовавшегося на поверхности пористой пленки ПВДФ, составляет 200-500 нм (рис. 11).

Исследования механических свойств пористых пленок ПВДФ и композиционных систем на их основе показали (табл. 1), что пористая подложка ПВДФ характеризуется анизотропией механических свойств, которая сохраняется и после формирования на ней слоев ППир. Заметных изменений прочности, модуля упругости и разрывного удлинения образцов при образовании слоев ППир не происходит. Существенно отметить, что композиты полностью сохраняют свою целостность без отслаивания ППир при их деформации вплоть до разрыва. Полученные результаты показывают, что все образцы обладают высокими деформационно-прочностными характеристиками.

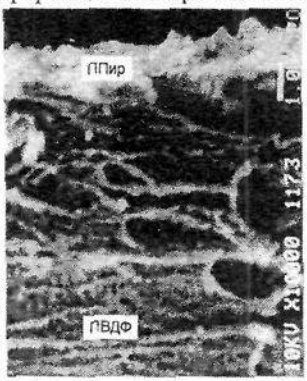


Рис. 11. Микрофотография поперечного скола композита ПВДФ/ППир.

Таблица 1

Механические характеристики систем ПВДФ/ППир
(параллельно/перпендикулярно направлению ориентации)

Образец	Напряжение при разрыве σ_p, ±7 / ±5, МПа	Модуль упругости E, ±28 / ±23 МПа	Относительное удлинение при разрыве ε_p, ±10 / ±2 %
Пористая подложка	140 / 30	1010 / 575	110 / 9
Композит ПВДФ/ППир	141 / 28	1020 / 600	115 / 8

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTOKPOLYMER.RU

Для того, чтобы выяснить природу адгезии ППир к пористой пленке ПВДФ, образцы были исследованы методами ИК-спектроскопии и динамического механического анализа На спектрах систем ПВДФ/ППир наблюдали полосы только чистых компонентов без каких-либо изменении и смешений, что означает, что химического взаимодействия между ПВДФ и ППир не наблюдается, а подложка ПВДФ остается инертной как по отношению к окислителю ($FeCl_3$), так и по отношению к ППир Таким образом, взаимодействие компонентов системы ПВДФ/ППир реализуется исключительно за счет физических сил взаимодействия ППир с пленкой, содержащей поры и имеющей развитый рельеф поверхности (по механизму так называемой механической адгезии)

Пьезоэлектрические свойства.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что метод формирования электропроводящего ППир на поверхности пористой пленки ПВДФ позволяет получить композиционный материал, электрические и механические свойства которого могут удовлетворять требованиям, предъявляемым к пьезодатчику В связи с этим было проведено исследование поляризации композитов ПВДФ/ППир и измерение пьезоэлектрических свойств поляризованных образцов

Композиты ПВДФ/ППир подвергали поляризации в электрическом поле постоянного напряжения в течение 30 мин Пьезоэлектрические свойства поляризованных пленок характеризовали путем измерения разности потенциалов ΔU, возникающей между поверхностями образца при приложении к нему усилия вдоль направления его ориентации Как видно на рис 12, для всех исследованных образцов зависимость разности потенциалов от механической нагрузки носит линейный характер Пьезоэффект выражен сильнее в образцах, поляризованных при более высокой температуре, что принято связывать с увеличением податливости сегнетоэлектрических доменов кристаллитов β-формы Методом рентгеновской дифракции установлено, что поляризация не вызывает полиморфных превращений в ПВДФ и не приводит к заметному изменению степени кристалличности Диэлектрическая проницаемость композитов составляет 8 5 при частоте 1 кГц

Для характеристики пьезоэффекта рассчитывали пьезомодуль d_{31}

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

(пкКл/Н), который определяли по формуле

$$d_{31} = \frac{C\ \Delta V\ B}{A\ \Delta F}$$

где C – емкость образца, (Ф). ΔV – изменение электрического напряжения, (В) при изменении растягивающего усилия ΔF, (Н), A – площадь электродов, (см^2), B – площадь поперечного сечения пленки, (см^2)

Как видно из табл 2. увеличению d_{31} способствует повышение напряженности приложенного поля ($E_{пол}$), однако при дальнейшем увеличении $E_{пол}$ в образцах наблюдали электрический пробой Максимальная величина пьезомодуля наблюдалась для пленок с пористостью 5% и составляла 8 пкКл/Н Пьезомодуль ориентированных образов ПВДФ (в которых доля микродефектов не превышала 3%), поляризованных при тех же условиях, составлял 8 3 пкКл/Н Следует отметить, что полученные величины пьезомодуля достаточны для использования полученного материала в качестве пьезодатчика

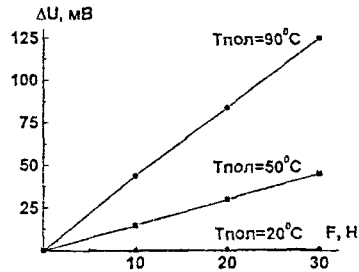


Рис 12 Зависимость разности потенциалов от приложенной нагрузки и температуры поляризации композитов ПВДФ/ППир

Таблица 2

Зависимость пьезомодуля d_{31} пористых пленок ПВДФ при температуре поляризации 90°С от напряженности поляризующего поля ($E_{пол}$) и пористости (P)

P, %	$E_{пол}$, МВ/м	d_{31}, пкКл/Н
5	29	5 1
	38	8.0
8	29	1.7
	38	3.4

Для практического использования пьезопленок очень важна стабильность значений пьезомодуля во времени Проведенные исследования показали, что пьезомодуль композитов ПВДФ/ППир по прошествии месяца после поляризации при хранении при комнатной температуре уменьшается не более, чем на 2%

Установлено, что поляризация приводит к снижению

БИБЛИОТЕКА САЙТА FLUORPOLYMER.RU

электропроводности композитов ПВДФ/ППир на 2–3 порядка, однако, она остается достаточной для регистрации пьезоэффекта В то же время, значение d_{31} для пленки, поляризованной с использованием ППир, не уступает значениям, полученным на тех же образах с металлизированными поверхностями (из жидкого металлического сплава) Показано, что снижение проводимости ППир после поляризации можно восстановить путем повторной полимеризации уже на поляризованной пленке Экспериментально было установлено, что повторную полимеризацию можно провести и на пленке, поляризованной с помощью металлических электродов, которые предварительно стирали с их поверхности

ВЫВОДЫ

1 Проведено систематическое исследование процесса формирования ориентированной и пористой структуры пьезоактивных пленок поливинилиденфторида, которое позволило установить влияние условий их получения на содержание β-фазы и общую пористость пленок

2 Исследованы закономерности полиморфных превращений при вытяжке экструдированных пленок Обнаружено, что изометрический отжиг ориентированных пленок поливинилиденфторида приводит к значительному увеличению содержания кристаллитов β-формы и росту степени кристалличности Определены условия, позволяющие достичь 100%-го содержания кристаллитов пьезоактивной β-формы в кристаллической фазе полимера

3 Исследован процесс получения пленок поливинилиденфторида с жесткоэластическими свойствами Показано, что эти свойства зависят от кратности фильерной вытяжки и температуры отжига

4 Разработан процесс получения нового материала – микропористой пленки поливинилиденфторида, обладающей высоким содержанием кристаллитов β-формы (до 100%) и высокими механическими характеристиками Предложенный процесс получения пленки является высокопроизводительным и безотходным, так как он основан на экструзии расплава термопластичного полимера без каких-либо добавок и модификаторов

5 Методом формирования слоев полипиррола на поверхности пористых пленок поливинилиденфторида были получены новые

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

электропроводящие композиционные системы, которые могут использоваться в качестве готового к применению пьезоматериала.

Цитируемая литература:

1 *Ельяшевич Г К, Розова Е Ю, Карпов Е А.* Микропористая полиэтиленовая пленка и способ ее получения Патент РФ № 2140936, приоритет от 15 04 97

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях·

1 *Дмитриев И Ю, Смирнов М А, Ельяшевич Г К* Свойства пористых пленок поливинилиденфторида и композиционных материалов на их основе // Материалы IV международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии" Санкт-Петербург, 2004 С 182.

2 *Elyashevich G K, Rosova E Yu, Kuryndin I S, Dmitriev I Yu, Sidorovich A V, Reut J* New electroactive composite systems based on microporous polyethylene films with nanoscale structure // Proceedings of 40th International Symposium on Macromolecules Paris, 2004 P L486

3 *Дмитриев И Ю, Ельяшевич Г К* Формирование пористой структуры в пленках поливинилиденфторида // Тезисы докладов Санкт-Петербургской конференции молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах". Санкт-Петербург, 2005 Ч 2. С 8

4 *Dmitriev I Yu, Lavrentyev V K, Elyashevich G K* Polymorphic transformations of poly(vinylidene fluoride) in external field // Abstracts of 5th International symposium "Molecular order and mobility in polymer systems". Saint-Petersburg, 2005. P. 060

5 *Elyashevich G, Smirnov M, Kuryndin I, Dmitriev I* Nanoscale electroactive composite materials on the basis of porous polymer films // Programme booklet of 23rd discussion Conference of P M M Current and future trends in polymeric materials Prague, 2005. P. SL08

6 *Дмитриев И Ю, Лаврентьев В К, Ельяшевич Г К* Изменения кристаллической фазы в процессе ориентации пленок поливинилиденфторида // Сборник тезисов, докладов и сообщений XII всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных

БИБЛИОТЕКА САЙТА FITOKPOLYMER.RU

систем" Яльчик, республика Марий-Эл, 2005 С 67
7 *Дмитриев И Ю, Гладченко С В, Лаврентьев В К, Праслова О Е, Ельяшевич Г К* Влияние степени ориентации расплава на структуру и диэлектрическую проницаемость пленок поливинилиденфторида // Тезисы докладов второй Санкт-Петербургской конференции молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах", 2006 Ч 2 С 102
8 *Дмитриев И Ю, Лаврентьев В К, Ельяшевич Г К* Полиморфные превращения в пленках поливинилиденфторида под влиянием ориентирующих воздействий // Высокомолек соед А 2006 Т 48 №3 С 447
9 *Дмитриев И Ю, Гладченко С В, Лаврентьев В К, Праслова О Е, Ельяшевич Г К* Зависимость диэлектрической проницаемости от структуры экструдированных пленок поливинилиденфторида // Журнал прикладной химии 2006 №4 С 650-655
10 *Dmitriev I Yu, Bukosek V, Lavrentyev V K, Elyashevich G K* Polypyrrole electrode material for piezoelectric poly(vinylidene fluoride) films // Poster programme of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2006) Dublin, 2006 P 83 (72-TH)
11 *Dmitriev I Yu, Bukosek V, Lavrentyev V K, Elyashevich G K* Poly (vinylidene fluoride) piezoactive porous films with conductive polypyrrole electrodes // Programme and proceedings of 6th Baltic Polymer Symposium Birini Castle (Riga Technical University) Latvia, 2006 P 26
12 *Дмитриев И Ю, Букошек В, Лаврентьев В К, Розова Е Ю, Г К Ельяшевич* Пьезоэлектрические преобразователи на основе композиционных систем поливинилиденфторид/полипиррол // Тезисы устных и стендовых докладов четвертой всероссийской каргинской конференции "Наука о полимерах 21-му веку" Москва, 2007 Т 3 С 117

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

Бесплатно

Автореферат отпечатан в ИВС РАН Ризография

Тираж 100 экз

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU