

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»

Воронцов Станислав Андреевич

Разработка методов формирования и контроля структурно-фазовых и морфологических свойств композитов ПВДФ/CoFe₂O₄

1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Родионова Валерия Викторовна

Калининград – 2025

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Магнитоэлектрические материалы, способные преобразовывать магнитную энергию в электрическую и наоборот за счёт сочетания магнитострикционных и пьезоэлектрических свойств, представляют собой одно из ключевых направлений современной физики. Полимерные композиты на основе поливинилиденфторида (ПВДФ), полукристаллического полимера, обладающего выраженными пьезоэлектрическими и ферроэлектрическими свойствами благодаря электроактивной β -фазе, в сочетании с магнитными наночастицами феррита кобальта (CoFe_2O_4 , CFO) формируют магнитоэлектрические системы, перспективные для применения в гибкой электронике, сенсорах магнитного поля, биомедицинских устройствах, таких как подложки для магнитной стимуляции роста клеток, и системах преобразования энергии. Эти области применения требуют материалов с высокой электроактивностью, управляемой кристаллической структурой и равномерным распределением функциональных наполнителей, что определяет актуальность исследования формирования таких композитов и взаимосвязи между структурой и функциональными свойствами.

Кристаллическая организация ПВДФ, в частности доля β -фазы, ответственная за высокую дипольную поляризацию, зависит от взаимодействия магнитных наночастиц CoFe_2O_4 с полимерной матрицей и параметров формирования композита ПВДФ/CFO, таких как концентрация растворителя N,N-диметилформамида (ДМФА), температура сушки и содержание наночастиц. CoFe_2O_4 выступает в качестве центрами гетерогенной нуклеации, способствуя кристаллизации β -фазы и усиливая электроактивность, однако недостаточная изученность влияния этих факторов на структуру, морфологию и магнитоэлектрический отклик затрудняет целенаправленный подбор параметров для достижения необходимых свойств. Морфологические дефекты, включая пористость и агломерацию наполнителя, могут снижать пьезоэлектрические характеристики и магнитоэлектрический коэффициент, что делает актуальным систематическое исследование взаимосвязи между технологическими параметрами, кристаллической организацией и функциональными свойствами композитов ПВДФ/CFO.

В рамках диссертационной работы, особое значение имеют исследования кристаллической структуры, фазовых переходов и их влияния на электроактивные и магнитоэлектрические свойства. Методы формирования, такие как рапельное нанесение и прямая печать чернилами (Direct Ink Writing, DIW-печать), позволяют варьировать структурные и морфологические характеристики материала, выступая эффективными инструментами для изучения физических закономерностей. Недостаточная изученность вклада этих методов на итоговую кристаллическую структуру, фазовый состав и функциональные свойства композитов ПВДФ/CFO подчёркивает необходимость комплексного и последовательного анализа, направленного на установление зависимостей между параметрами формирования, структурой и свойствами.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением в рамках гранта РФФ:

– РФФ № 21-72-30032 «Разработка и исследование мультиматериалов с магнитными наноконпонентами для аддитивных 3D-5D технологий».

Целью диссертационной работы является определение механизмов формирования кристаллической структуры, электроактивных и магнитоэлектрических

свойств композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 и их зависимости от технологических параметров для достижения высокой доли электроактивной β -фазы, равномерного распределения наночастиц и минимальной дефектности.

В соответствии с обозначенной целью поставлены следующие задачи:

1. Провести анализ физических механизмов взаимодействия магнитных наночастиц CoFe_2O_4 с полимерной матрицей ПВДФ, определяющих кристаллическую структуру, фазовый состав и электроактивные свойства композитов.
2. Исследовать влияние концентрации наночастиц CoFe_2O_4 (0–15 мас.%) на кристаллическую структуру ПВДФ, включая формирование β -фазы, и установить параметры, обеспечивающие высокую электроактивность и магнитоэлектрический отклик.
3. Изготовить композитные плёнки ПВДФ/СФО методами ракеального нанесения и DIW-печати, и изучить влияние этих методов на кристаллическую организацию, морфологию поверхности и функциональные характеристики материала.
4. Установить зависимость кристаллической структуры, доли β -фазы и морфологических характеристик таких как пористость, распределение наночастиц от параметров сушки, концентрации растворителя ДМФА и содержания CoFe_2O_4 .
5. Разработать методологию комплексного анализа кристаллической структуры, фазового состава и морфологии композитов ПВДФ/СФО с использованием рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК-Фурье спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), фазово-контрастной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для количественной оценки степени кристалличности, доли β -фазы и равномерности распределения наночастиц.
6. Выявить взаимосвязь между технологическими параметрами, кристаллической структурой, долей β -фазы, морфологическими характеристиками и магнитоэлектрическим откликом, включая влияние дефектов (пористость, агломерация) на функциональные свойства.

Научная новизна

- Установлены механизмы влияния CoFe_2O_4 на формирование электроактивной β -фазы ПВДФ в композите, обусловленные гетерогенной нуклеацией, и их зависимость от концентрации наночастиц, температуры сушки и соотношения ПВДФ с растворителем ДМФА.
- Выявлена взаимосвязь между технологическими параметрами формирования, кристаллической структурой и магнитоэлектрическим откликом композитов ПВДФ/СФО, что позволило определить оптимальные условия для достижения высокой электроактивности и минимальной пористости.
- Разработана методология комплексного анализа физических свойств композитов ПВДФ/СФО, включающая рентгеноструктурный анализ, ИК-Фурье спектроскопию и сканирующую электронную микроскопию, которая обеспечивает количественную оценку кристаллической структуры, фазового состава и морфологических характеристик.

Теоретическая значимость работы

- Установлены механизмы влияния CoFe_2O_4 на кристаллическую структуру ПВДФ, включая их роль как центров гетерогенной нуклеации, способствующих формированию β -фазы, что углубляет понимание процессов кристаллизации в полимерных композитах.

- Показано, что концентрация растворителя ДМФА, температура сушки и содержание наночастиц определяют ориентацию полимерных цепей, степень кристалличности и морфологические характеристики, минимизируя дефекты, такие как пористость и агломерация.

- Сформулированы принципы управления кристаллической структурой и электроактивными свойствами композитов ПВДФ/СФО на основе регулирования технологических параметров, что вносит вклад в физику конденсированного состояния, связанную с изучением фазовых переходов и функциональных свойств полимерных систем.

Практическая значимость работы

- Полученные композиты ПВДФ/СФО с высокой долей β -фазы и равномерным распределением наночастиц перспективны для применения в гибкой электронике, сенсорах и магнитоэлектрических устройствах благодаря их электроактивным и магнитоэлектрическим свойствам.

- Разработанная методология анализа кристаллической структуры и морфологии позволяет воспроизводимо получать материалы с заданными физическими характеристиками, минимизируя дефекты, такие как пористость и агломерация.

- Установленные оптимальные параметры концентрации CoFe_2O_4 , соотношения ПВДФ:ДМФА и удаления растворителя, обеспечивающие высокую электроактивность и магнитоэлектрический отклик, что способствует эффективному использованию ресурсов при производстве композитов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Установлены механизмы влияния технологических параметров на кристаллическую структуру и электроактивные свойства композитов ПВДФ/СФО, обеспечивающие высокое содержание доли β -фазы и минимальную морфологическую дефектность.

2. Доказано, что концентрация наночастиц CoFe_2O_4 , соотношение ПВДФ:ДМФА способствуют гетерогенной кристаллизации, увеличивая долю β -фазы и магнитоэлектрический отклик, при этом рапельное нанесение обеспечивает меньшую пористость по сравнению с DIW-печатью.

3. Показано, что параметры формирования, включая геометрию DIW-печати и концентрацию CoFe_2O_4 , определяют равномерность распределения наночастиц и морфологию поверхности, при этом агломерация наночастиц снижает электроактивность за счёт нарушения дипольной ориентации.

4. Разработана методология анализа кристаллической структуры, фазового состава и морфологии композитов ПВДФ/СФО, основанная на применении РСА, ИК-Фурье спектроскопии и СЭМ, позволяющая количественно оценить долю β -фазы, степень кристалличности и дефектность, что обеспечивает воспроизводимость физических характеристик.

Достоверность полученных результатов

Достоверность диссертационного исследования подтверждается всесторонним анализом литературных источников, логичной последовательностью постановки исследовательских задач, а также применением современных физических методов анализа и высокоточной приборной техники. Надежность полученных данных обеспечивается их воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных различными методами. Дополнительно валидность выводов подтверждается их соответствием фундаментальным научным представлениям о структуре и свойствах полимерных композитов. Комплексный подход к изучению влияния технологических параметров на фазовый состав и морфологию материалов гарантирует объективность полученных данных и их практическую значимость.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях:

16-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием (г. Санкт-Петербург, 2022 г.); VIII Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2022), (г. Казань, 2022 г.); Smart Composite International School 2023 (SCIS-2023), (г. Калининград, 2023 г.); Smart Composite International School 2024 (SCIS-2024), (г. Калининград, 2023 г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, 3 из них – в изданиях, индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science), 2 – из перечня ВАК, а также 12 публикаций тезисов в сборниках трудов научных конференций. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в разработке и реализации экспериментальных подходов к изучению кристаллической структуры и свойств композитов ПВДФ/СФО, непосредственном участии во всех этапах работы, выполнении экспериментальных исследований, научном анализе и интерпретации полученных результатов. Автор принимал активное участие в обобщении выводов, подготовке публикаций, конкурсных работ и докладов по теме диссертации. Постановка задач исследования и обсуждение результатов работы проводились совместно с научным руководителем В.В. Родионовой.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении продемонстрирована актуальность данного исследования, обоснована цель и поставлены задачи для ее достижения. Сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту. Представлены достоверность полученных результатов, список конференций, выступающих в качестве апробации работы, и публикации, содержащие основные данные работы.

В первой главе приведён обзор фундаментальных положений и современных исследований, посвящённых структуре и функциональным свойствам композитов на основе поливинилиденфторида (ПВДФ), модифицированного магнитными наночастицами CoFe_2O_4 . В литературном обзоре рассмотрены:

- свойства и структура ПВДФ как полукристаллического полимера, его кристаллические модификации (α -, β -, γ -фазы) и их влияние на электроактивность материала;
- особенности взаимодействия магнитных наночастиц CoFe_2O_4 с полимерной матрицей ПВДФ, роль СФО как центров гетерогенной нуклеации и их влияние на формирование β -фазы;
- современные методы синтеза и формирования композитных плёнок: ракельное нанесение и DIW-печать, а также их влияние на морфологию, пористость и равномерность распределения наночастиц;
- взаимосвязь структурных и морфологических характеристик с магнитоэлектрическим откликом, включая влияние фазового состава, степени кристалличности и дефектов таких как пористость, агломерация на электроактивные свойства композитов.

Во второй главе представлены используемые материалы, методы получения композиционных материалов и экспериментальных образцов, а также методы исследования и анализа данных.

Для подготовки композитов применялись: поливинилиденфторид («Галополимер», Россия, $M_w \approx 63$ кг/моль) в качестве полимерной матрицы, растворённый в N,N- диметилформамиде («Sigma-Aldrich», США, чистота $\geq 99.8\%$), и наночастицы феррита кобальта CoFe_2O_4 (CFO), синтезированные золь-гель методом с применением нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («Sigma Aldrich», США) и нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ («Sigma Aldrich», США) в качестве исходных соединений. В мольном соотношении $\text{Co}:\text{Fe} = 1:2$. В качестве комплексообразующего агента применялась лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, «ЛенРеактив», Россия), в мольном соотношении 1:1 к суммарному содержанию ионов металлов. Растворы компонентов готовились в двойной дистиллированной воде при перемешивании при температуре $\sim 60^\circ\text{C}$. Для стабилизации золя и перехода к гелеобразованию pH раствора доводили до значений 7 с использованием 25% раствора аммиака (NH_4OH , «SigmaТек», Россия). Нейтрализация раствора аммиаком способствовала эффективному комплексообразованию и предотвращению преждевременного осаждения гидроксидов металлов.

Изготовление композитных плёнок выполнялось двумя способами:

- методом ракельного нанесения на стеклянную подложку с последующей сушкой при температурах 60°C , формируя плёнки толщиной 100 мкм;
- методом DIW-печати на базе модифицированного FDM-принтера Creality Ender S1 PRO («Creality», Китай) с экструдером, управляемым шприцевым насосом с наконечником диаметром 0.67 мм и скоростью до 10 мм/с при температуре столыка 100°C .

Кристаллическая структура и фазовый состав композитов исследовались методом РСА на дифрактометре Tongda TD3700 («Tongda», Китай) с использованием $\text{Co K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ от 10° до 80° . Доля β -фазы ПВДФ определялась по интенсивности характеристических пиков при $2\theta = 20.6^\circ$ (β - фаза).

Функциональные группы и их влияние на электроактивность анализировали с помощью ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре ИК-Фурье спектрометра Simex FT-801 IR (ООО НПФ «Симекс», Новосибирск) в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Доля β -фазы дополнительно оценивалась по интенсивности полос поглощения на 840 см^{-1} (β -фаза) и 764 см^{-1} (α -фаза).

Фазовые переходы и термические свойства композитов исследовались методом ДСК на приборе DSC 204 F1 Phoenix («Netzsch», Германия) в диапазоне температур $35\text{--}230^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере азота. Температура кристаллизации и плавления определялись по пикам на термограммах.

Морфологические характеристики, включая размер пор и агломератов наночастиц, изучали с помощью СЭМ на микроскопе Hitachi TM4000 Plus («Hitachi», Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Размеры пор и агломератов определяли с использованием программного обеспечения ImageJ.

Магнитоэлектрические свойства композитов изучали с использованием специализированной установки, измеряющей коэффициент магнитоэлектрического преобразования в магнитных полях до 1 Тл при частоте 1 кГц. Для оценки воспроизводимости характеристик проводили не менее пяти измерений для каждого образца.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния концентрации CoFe_2O_4 в диапазоне 0–15 мас.% на кристаллическую структуру, морфологические характеристики и электроактивные свойства композиционных материалов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленных методами ракельного нанесения и DIW-печати. Основное внимание уделено выбору метода высушивания и удаления растворителя ДМФА, роли концентрации CoFe_2O_4 и концентрации растворителя, а также влиянию геометрических параметров при DIW-печати, определяющих кристаллическую структуру, распределение наночастиц и электроактивность композитов.

Исследовано влияние методов удаления ДМФА на морфологию и электроактивные свойства ПВДФ-матрицы. Рассмотрены три режима: вакуумная сушка (20 мбар, 20–25°C, 20 ч), сушка потоком горячего воздуха (100°C, 5 мин) и сушка в сушильном шкафу (65°C, 20 ч). Изображения ПВДФ пленок, синтезированных при разных режимах высушивания, визуализирована с помощью фазоконтрастной микроскопии показаны на рисунке 1.

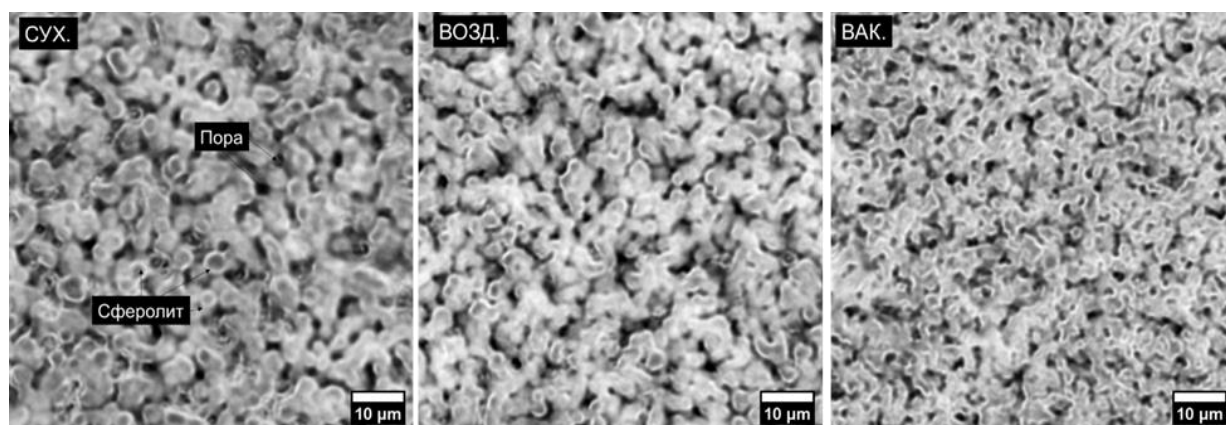


Рисунок 1 – Изображения ПВДФ пленок, синтезированных при разных режимах высушивания растворителя, полученные с помощью фазоконтрастной микроскопии.

Вакуумная сушка обеспечивает минимальную пористость (1.7 ± 0.5 мкм) и размер сферолитов (2.0 ± 0.6 мкм), но ограничивает долю электроактивной фазы ($Fe_a = 83 \pm 1\%$). Сушка горячим воздухом ускоряет кристаллизацию, но снижает Fe_a до $79 \pm 5\%$ из-за неоднородности. Сушка в шкафу при 65°C максимизирует Fe_a ($84 \pm 1\%$) и диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 4.9$ при 100 кГц) при пористости 2.5 ± 0.6 мкм (таблица 1). Этот режим выбран оптимальным для дальнейшей оптимизации.

Таблица 1 – Значения количества электроактивной фазы, размеров сферолитов и пор, диэлектрической проницаемости для плёнок ПВДФ, полученных разными методами высушивания.

Тип высушивания	Fe_a , %	Размер сферолитов, мкм	Размер пор, мкм	ϵ , безр. (100 кГц)
ВОЗД. <i>высушивание потоком горячего воздуха</i>	79 ± 5	2.9 ± 0.6	1.6 ± 0.4	4.5
ВАК. <i>высушивание в вакуумном эксикаторе</i>	83 ± 1	2.0 ± 0.6	1.7 ± 0.5	4.7
СУХ. <i>высушивание в сушильном шкафу</i>	84 ± 1	3.5 ± 0.8	2.5 ± 0.6	4.9

Изучена роль концентрации ДМФА и влияние соотношений ПВДФ/ДМФА на распределение наночастиц $CoFe_2O_4$ (5–15 мас.%) и морфологию полученных композитов, сформированных методом рапельного нанесения на электроактивность и магнитоэлектрический отклик композитов. Исследовано влияние соотношений ПВДФ/ДМФА (1:4, 1:6, 1:8) при содержании CFO 5, 10 и 15 мас.% на морфологию и распределение наночастиц в композитах, сформированных рапельным нанесением. СЭМ-

изображения (рисунок 2) и данные анализа (таблица 2) показывают, что соотношение 1:6 обеспечивает наилучшую однородность структуры. При 10 мас.% CFO размер агломератов составил 27 ± 1.7 мкм, пористость – 2.1 ± 0.3 мкм, а концентрация агломератов – 3.86 шт./100 мкм².

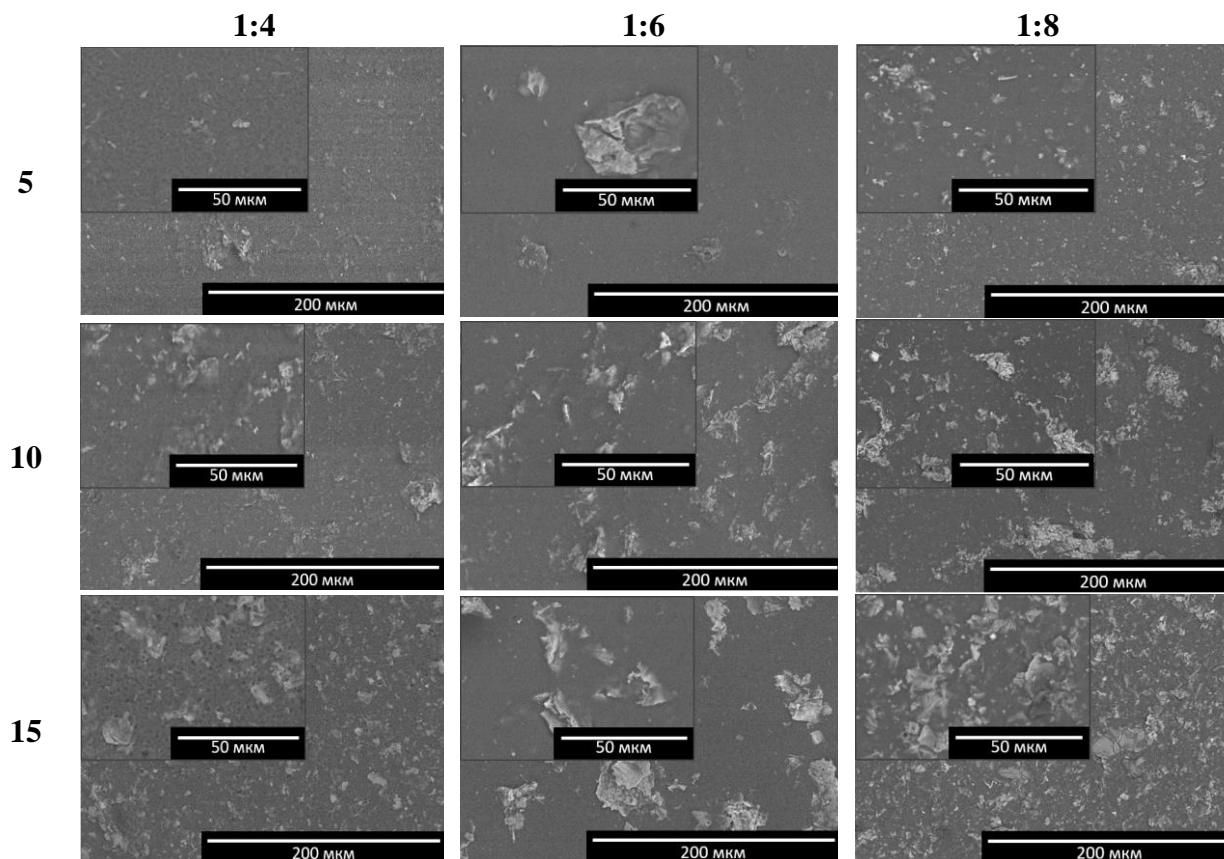


Рисунок 2 – СЭМ-изображения композитов ПВДФ/CFO с различной концентрацией ДМФА и содержанием CFO, полученных методом рацевого нанесения.

Соотношение 1:8, характеризующееся избытком ДМФА, замедляло кристаллизацию, увеличивая пористость (2.5 ± 0.5 мкм) и агломерацию (до 94 ± 9.1 мкм при 15 мас.% CFO) из-за снижения стабилизирующей способности полимера. Соотношение 1:4, напротив, ограничивало подвижность наночастиц, приводя к неоднородному распределению (агломераты до 31 ± 3.8 мкм) и высокой пористости (17 ± 3.3 мкм при 15 мас.% CFO). Механизм влияния ДМФА связан с его ролью диспергирующей среды: соотношение 1:6 (1 г ПВДФ в 6.4 мл ДМФА) оптимально для испарения растворителя и кристаллизации, обеспечивая однородность наполнителя в полимерной матрице и минимизацию дефектов. Этот параметр выбран оптимальным для дальнейшей оптимизации.

Таблица 2 – Значения размеров сферолитов, пор и агломератов наночастиц для композитов с разными концентрациями наполнителя и растворителя для композитов ПВДФ/CFO, полученных методом ракельного нанесения.

Образец	ПВДФ: ДМФА	Размер сферолитов, мкм	Размер пор, мкм	Размер агломератов, мкм	Концентрация агломератов, шт./100 мкм ²
ПВДФ/5CFO	1:4	7±0.4	11±1.7	23±3.4	3.91
ПВДФ/10CFO		8±1.1	14±2.1	25±2.6	7.18
ПВДФ/15CFO		8±0.7	17±3.3	31±3.8	7.44
ПВДФ/5CFO	1:6	8±0.8	1.8±0.5	48±5.2	3.11
ПВДФ/10CFO		9±1.3	2.1±0.3	27±1.7	3.86
ПВДФ/15CFO		8±2.0	2.3±0.6	75±8.2	4.43
ПВДФ/5CFO	1:8	8±0.3	1.7±0.7	34±8.3	3.76
ПВДФ/10CFO		8±1.2	2.2±0.3	39±5.4	7.31
ПВДФ/15CFO		7±1.7	2.5±0.5	94±9.1	11.25

В отличие от ракельного нанесения, DIW-печать позволяет формировать локализованные структуры с контролируемой геометрией, что важно для миниатюрных устройств. Исследовано влияние размеров напечатанных пленок (10×10×0.1 мм, 20×20×0.1 мм, 40×40×0.1 мм) на морфологию и распределение наночастиц CFO (5–15 мас.%) при использовании суспензии в соотношении ПВДФ/ДМФА 1:6 и сушки при 65°C.

СЭМ-изображения рисунка 3 и данные таблицы 3 показывают, что пленки 10×10 мм характеризуются выраженными краевыми эффектами, обусловленными высоким поверхностным натяжением и углом мениска (рисунок 4). Это приводит к агломерации CFO (до 95 ± 9.2 мкм при 15 мас.%) и увеличению пористости (3.3–4.2 мкм).

Таблица 3 – Значения фазового состава, размеров сферолитов, пор и агломератов наночастиц для пленок ПВДФ и композитов с различным содержанием CFO, полученных методом DIW-печати.

Образец	Размер сферолитов, мкм	Размер пор, мкм	Размер агломератов, мкм	Концентрация агломератов, шт./100 мкм ²
ПВДФ чист.	12±1.9	2.8±0.7	—	—
ПВДФ/5CFO	10±1.2	3.5±0.5	20±3.4	3.95
ПВДФ/10CFO	12±1.7	3.3±0.3	25±2.6	6.43
ПВДФ/15CFO	10±2.1	4.2±1.1	95±9.2	12.67

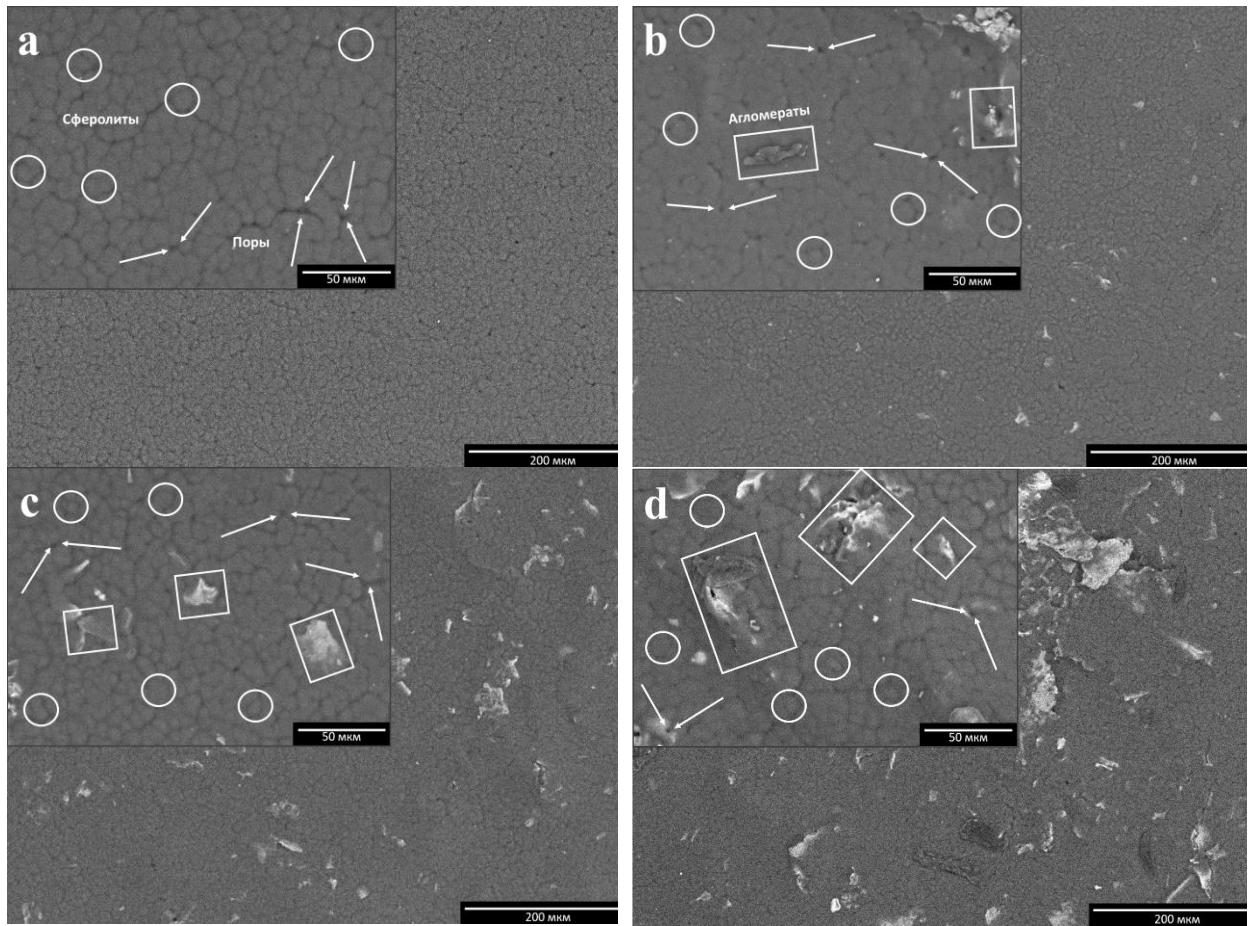


Рисунок 3 – СЭМ-изображения пленок ПВДФ и композитов с различным содержанием CFO, полученных методом DIW-печати: ПВДФ чистый (а), ПВДФ/5%CFO (b), ПВДФ/10%CFO (c), ПВДФ/15%CFO (d).

Пленки 20×20 мм и 40×40 мм демонстрируют более равномерное распределение наночастиц (агломераты 25 ± 2.6 мкм при 10 мас.%) и стабильную пористость (3.3 ± 0.3 мкм). Увеличение концентрации CFO до 15 мас.% усиливает агломерацию из-за сокращения межчастичного расстояния и броуновской подвижности в незатвердевшей матрице. Размеры 20×20 мм и 40×40 мм признаны оптимальными, так как минимизируют краевые эффекты и обеспечивают однородность, совместимую с выбранными режимами сушки и соотношением ПВДФ/ДМФА 1:6.

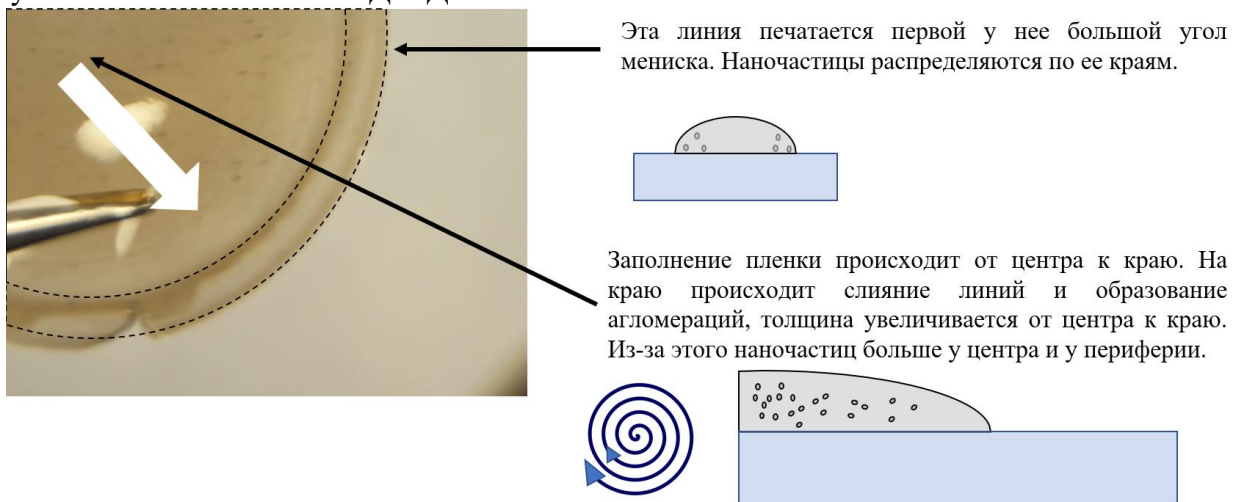


Рисунок 4 – Влияние угла мениска и поверхностного натяжения на взаимодействие суспензии композита с подложкой.

Таким образом, в данной главе были оптимизированы технологические параметры формирования композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 : сушка в сушильном шкафу при 65°C (20 ч), соотношение ПВДФ/ДМФА 1:6, концентрация CoFe_2O_4 5–10 мас.%, геометрические размеры пленок $20 \times 20 \times 0,1$ мм или $40 \times 40 \times 0,1$ мм для DIW-печати. Эти условия обеспечивают минимальную пористость полученных образцов (1.8–2.1 мкм для ракельного нанесения, 3.3–3.5 мкм для DIW-печати) и равномерное распределение наночастиц.

В четвертой главе представлено исследование влияния кристаллической структуры, фазового состава и морфологических характеристик композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , полученных методами ракельного нанесения и DIW-печати на их электроактивные и магнитоэлектрические свойства. Исследования выполнены с применением рентгеноструктурного анализа, ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, и дифференциальной сканирующей калориметрии, что позволило установить взаимосвязь между технологическими параметрами, структурой и функциональными свойствами композитов. Также уделено внимание роли концентрации CFO, гетерогенной кристаллизации, агломерации наночастиц и их влиянию на морфологическую однородность и магнитоэлектрический отклик.

Изучено воздействие содержания CFO (0–15 мас.%) на фазовый состав и кристаллическую структуру ПВДФ. Наночастицы CFO выступают центрами гетерогенной нуклеации, стимулируя формирование электроактивной β -фазы за счёт электростатического взаимодействия диполей ПВДФ с заряженной поверхностью CFO и локальных напряжений в матрице. РСА-данные для DIW-печати (рисунок 5) показывают снижение интенсивности пика α -фазы ($2\theta = 18.4^\circ$, плоскость 020) и рост пика β -фазы ($2\theta = 20.0^\circ$, плоскости 110, 200) при увеличении содержания CFO до 10 мас.%. Для ракельного нанесения при соотношении ПВДФ/ДМФА 1:6 (рисунок 6) пики CFO ($2\theta = 30.1^\circ, 34.9^\circ, 43.3^\circ, 56.7^\circ, 62.4^\circ$) подтверждают их роль в ориентации полимерных цепей.

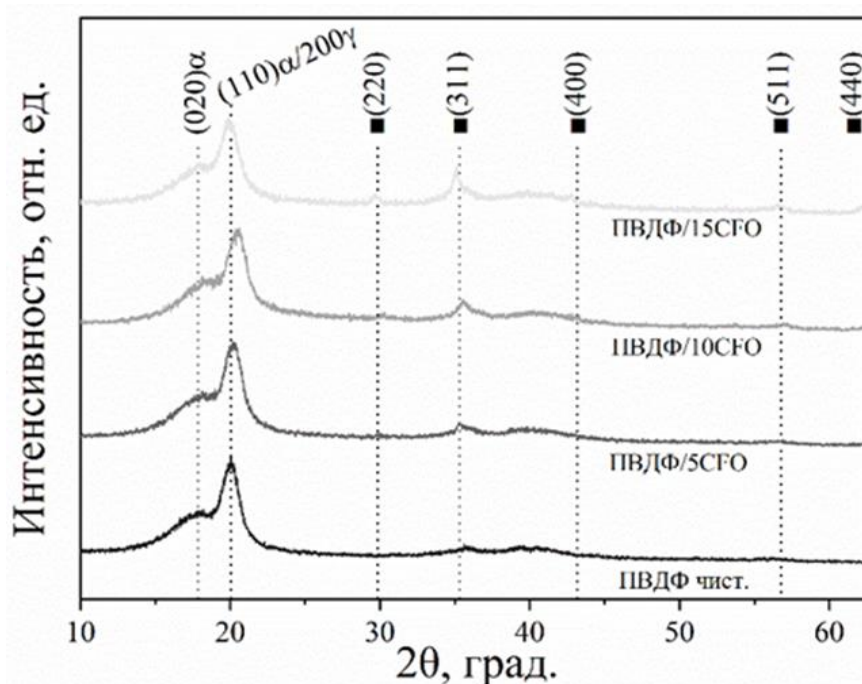


Рисунок 5 – Рентгенограммы композитов ПВДФ с различным содержанием наночастиц CFO, полученных методом DIW-печати.

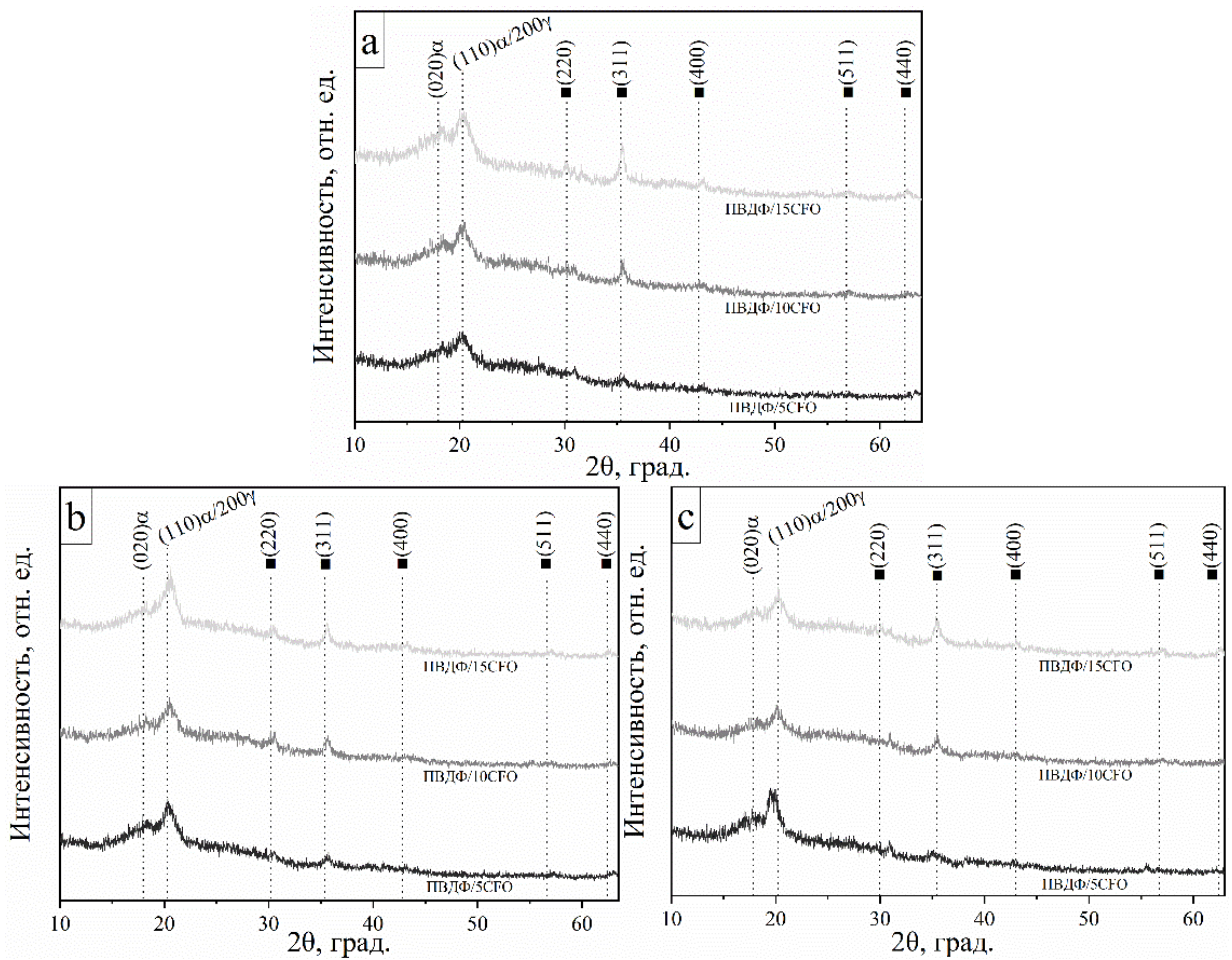


Рисунок 6 – Рентгенограммы композитов ПВДФ/СФО с различной концентрацией ДМФА и содержанием СФО, полученных методом ракового нанесения: 1:4 (а), 1:6 (б), 1:8 (с).

ИК-спектры на рисунках 7, 8 демонстрируют усиление полос β-фазы (1275, 1232, 812, 840 см^{-1}) при 10 мас.% СФО. Для DIW-печати максимальная доля β-фазы составляет $47 \pm 3\%$, а суммарная электроактивная фаза (β+γ) достигает $88 \pm 2\%$ (таблица 4).

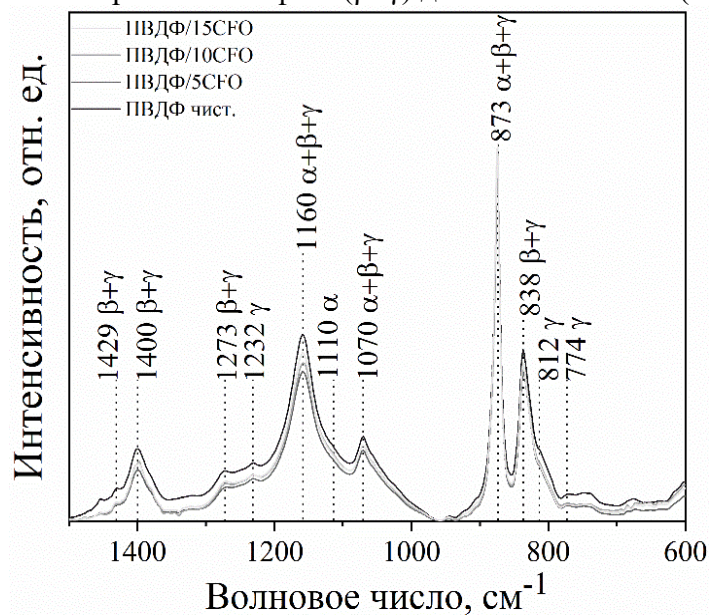


Рисунок 7 – ИК-спектры пленок ПВДФ и композитов с различным содержанием СФО, полученных методом DIW-печати.

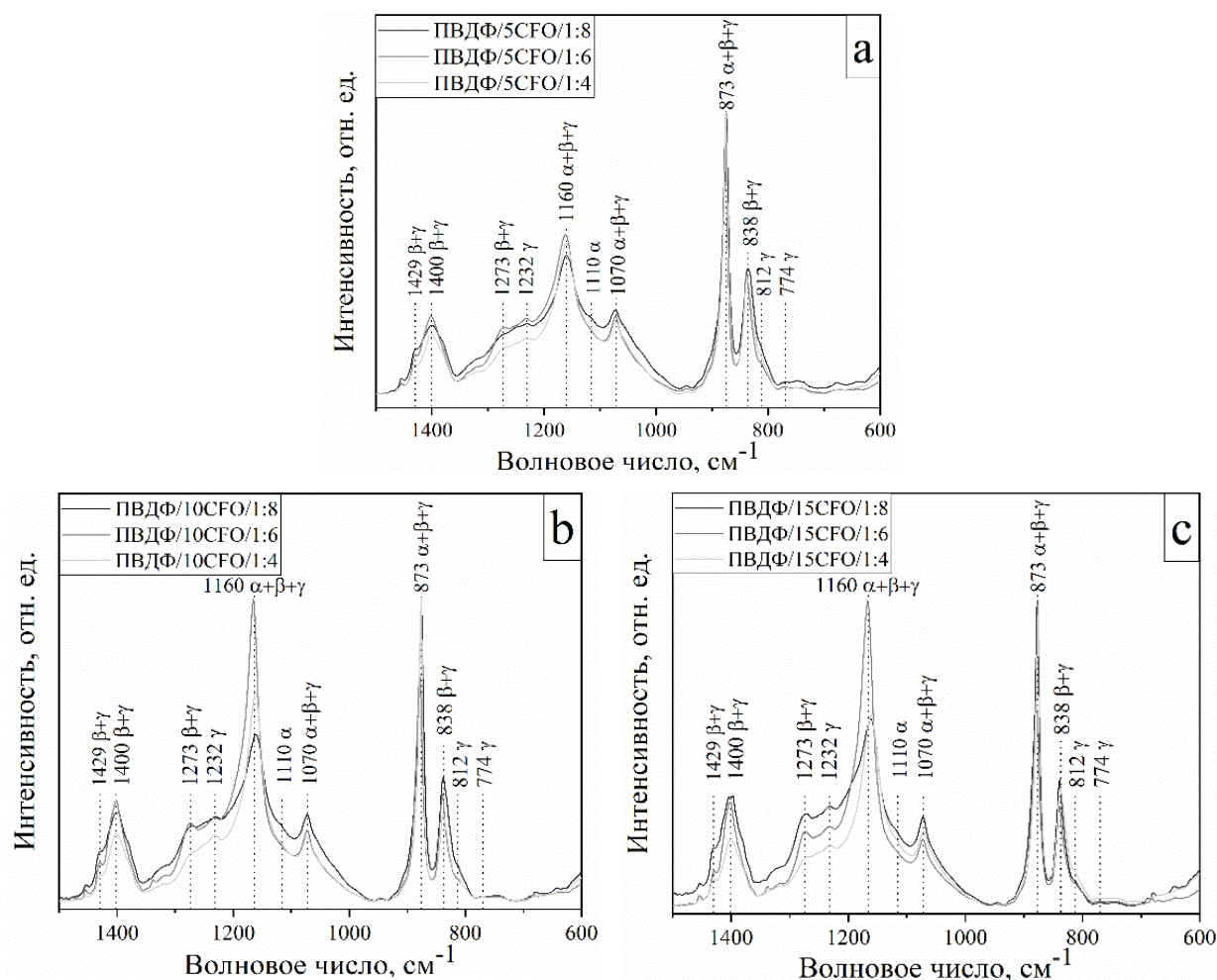


Рисунок 8 – ИК-спектры композитов ПВДФ/СФО с различной концентрацией ДМФА и содержанием СФО, полученных методом ракельного нанесения: 5% (а), 10% (б), 15% (с).

Для ракельного нанесения при ПВДФ/ДМФА 1:6 доля β -фазы достигает $75 \pm 1\%$, а $\text{Fea} - 96 \pm 3\%$. При 5 мас.% СФО β -фаза значительно ниже ($12 \pm 2\%$ для DIW-печати, $17 \pm 2\%$ для ракельного нанесения), а при 15 мас.% она снижается ($39 \pm 2\%$ и $67 \pm 2\%$ соответственно) из-за агломерации, уменьшающей межфазное взаимодействие. Концентрация 10 мас.% признана оптимальной, обеспечивая баланс между гетерогенной кристаллизацией и минимальной агломерацией, что максимизирует электроактивность.

Таблица 4 – Значения электроактивной фазы, фазового состава, количества растворителя для композитов ПВДФ/СФО, полученных методами DIW-печати и ракельного нанесения.

Метод	Образец	ПВДФ:ДМФА	Fea, %	β , %	γ , %	α , %
Ракельное нанесение	ПВДФ/5СФО	1:4	93±1	6±1	88±2	6±2
	ПВДФ/10СФО		95±2	5±1	90±3	5±1
	ПВДФ/15СФО		94±2	10±3	82±2	8±2
	ПВДФ/5СФО	1:6	94±2	17±2	78±1	5±1
	ПВДФ/10СФО		96±3	75±1	21±2	4±2
	ПВДФ/15СФО		95±1	67±2	28±1	5±3

Ракельное нанесение	ПВДФ/5CFO	1:8	94±2	11±2	78±3	11±1
	ПВДФ/10CFO		95±1	36±1	60±1	5±2
	ПВДФ/15CFO		95±1	61±1	36±3	3±2
DIW-печать	ПВДФ чист.	1:6	85±2	30±1	55±1	15±3
	ПВДФ/5CFO		86±1	12±2	74±1	14±2
	ПВДФ/10CFO		88±2	47±3	42±2	11±1
	ПВДФ/15CFO		87±1	39±2	49±3	12±1

Морфологическая дефектность, включая агломерацию наночастиц и пористость, существенно влияет на функциональные свойства композитов. Диаграммы на основе СЭМ-анализа (рисунок 9) показывают, что для DIW-печати при 5 мас.% CFO размер агломератов составляет 20 ± 3.4 мкм, при 10 мас.% – 25 ± 2.6 мкм, а при 15 мас.% возрастает до 95 ± 9.2 мкм, увеличивая пористость до 4.2 ± 1.1 мкм. Для ракельного нанесения при ПВДФ/ДМФА 1:6 агломераты составляют 48 ± 5.2 мкм (5 мас.%), 27 ± 1.7 мкм (10 мас.%) и 75 ± 8.2 мкм (15 мас.%), с пористостью 2.1 ± 0.3 мкм при 10 мас.% CFO.

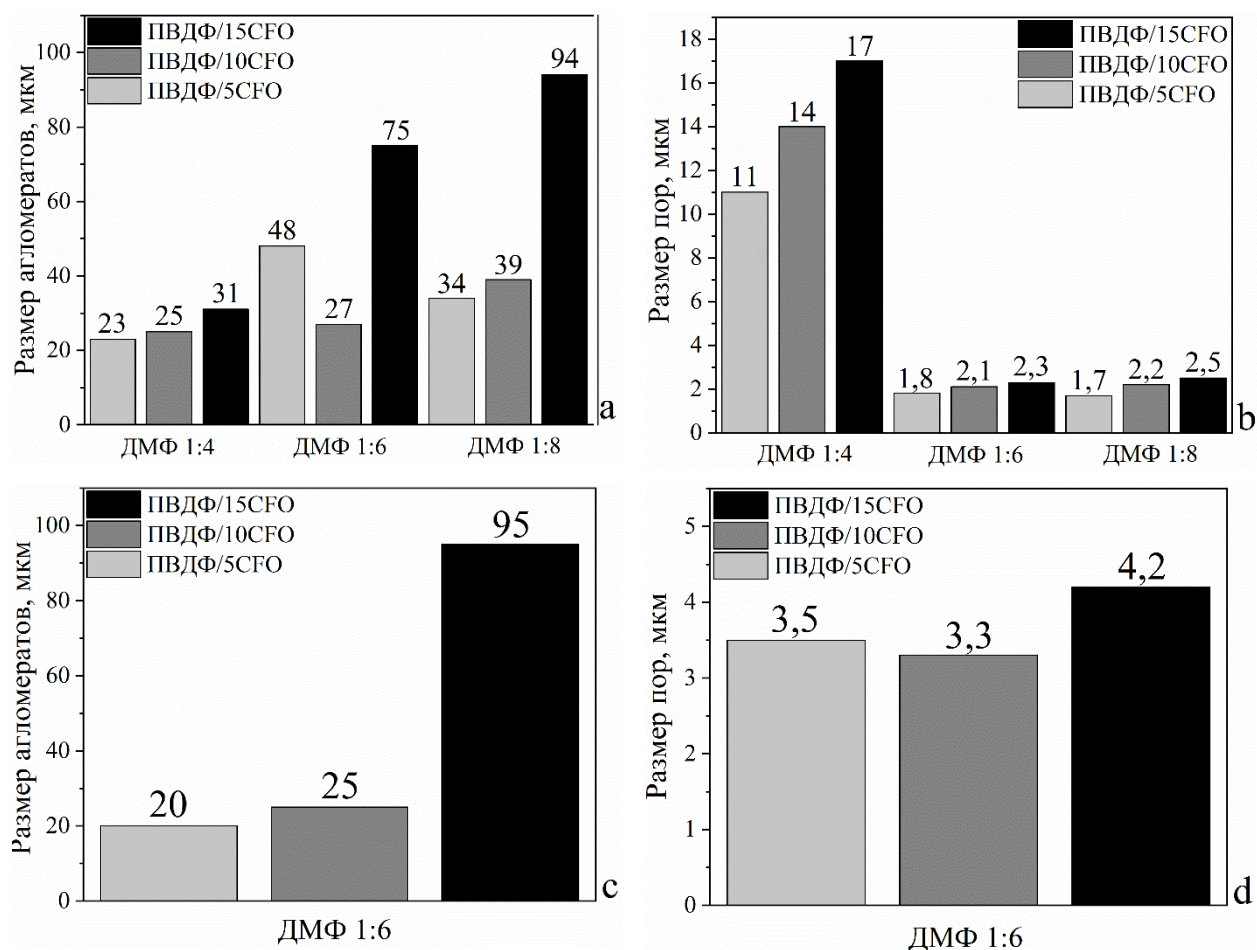


Рисунок 9 – Диаграммы размеров агломератов CFO и пор для композитов, полученных методами ракельного нанесения (a,b); и DIW-печати (c,d).

Микрофазное расслоение, особенно выраженное при DIW-печати для пленок 10×10 мм, связано с краевыми эффектами, поверхностным натяжением и углом мениска (рисунок 10). Пленки 20×20 и 40×40 мм демонстрируют меньшую дефектность (пористость 3.3 ± 0.3 мкм при 10 мас.% CFO). Ракельное нанесение обеспечивает более высокую однородность благодаря контролируемому испарению ДМФА, тогда как DIW-печать чувствительна к геометрическим параметрам. Концентрация 10 мас.% CFO минимизирует агломерацию и пористость, обеспечивая оптимальную морфологию для обоих методов.

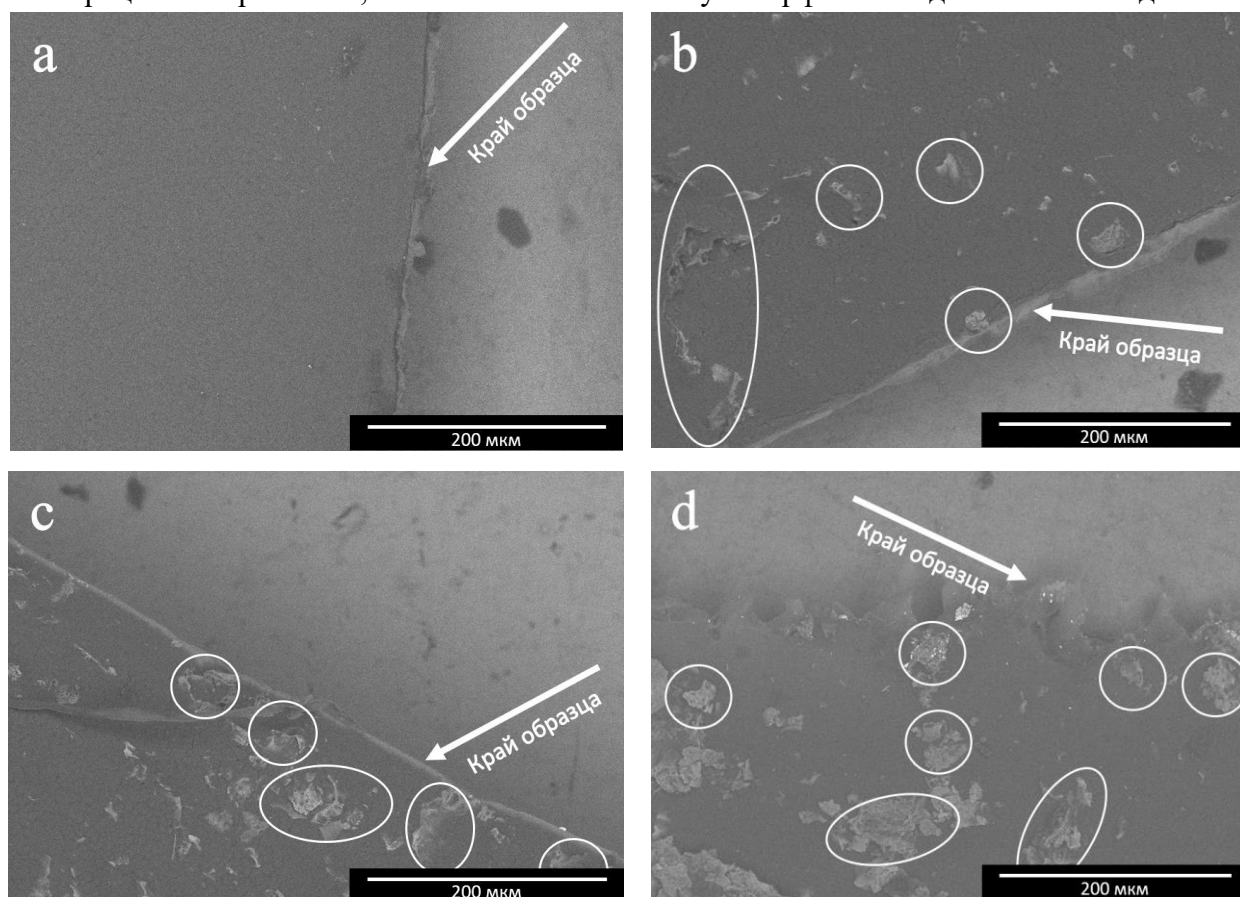


Рисунок 10 – СЭМ-изображения микрофазного расслоения на периферии композитов ПВДФ/CFO, полученных методами DIW-печати.

Магнитоэлектрический отклик композитов определяется сочетанием пьезоэлектрических свойств ПВДФ и магнитострикции CFO, зависящих от кристалличности, доли β -фазы и распределения наночастиц. Анализ термограмм ДСК на рисунке 11, показывает рост кристалличности с $48 \pm 1\%$ (5 мас.% CFO) до $52 \pm 3\%$ (10 мас.%), но снижение до $41 \pm 3\%$ при 15 мас.% из-за агломерации наночастиц (таблица 5).

Таблица 5 – Значения кристалличности композитов ПВДФ в зависимости от содержания CFO.

Образец	Содержание CFO, %	Кристалличность, %
ПВДФ/5CFO	5	48±1
ПВДФ/10CFO	10	52±3
ПВДФ/15CFO	15	41±3

При 10 мас.% CFO высокая доля β -фазы ($75 \pm 1\%$ для ракульного нанесения, $47 \pm 3\%$ для DIW-печати) усиливает пьезоэлектрический компонент, однако прямые измерения магнитоэлектрического коэффициента (α_{ME}) показывают максимум 11 мВ/(см·Э) при 5 мас.% CFO и 7 кЭ (рисунок 12). При 10 мас.% α_{ME} составляет ~ 5 мВ/(см·Э), что связано с умеренной агломерацией, снижающей магнитный вклад.

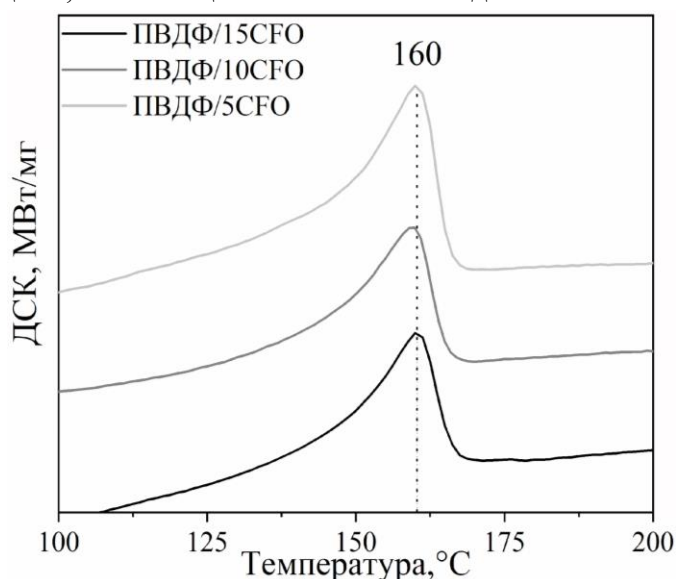


Рисунок 11 – Кривые ДСК на участке нагрева для композитов и ПВДФ/СФО.

При 15 мас.% CFO α_{ME} падает из-за дефектности структуры (агломераты до 95 ± 9.2 мкм), нарушающей межфазное взаимодействие. Ракульное нанесение обеспечивает более равномерное распределение наночастиц (пористость 1.8 ± 0.5 мкм при 5 мас.%) по сравнению с DIW-печатью (3.5 ± 0.5 мкм), что повышает стабильность отклика. Концентрация 5 мас.% признана оптимальной для магнитоэлектрического отклика благодаря минимальной дефектности, несмотря на меньшую долю β -фазы по сравнению с 10 мас.%.

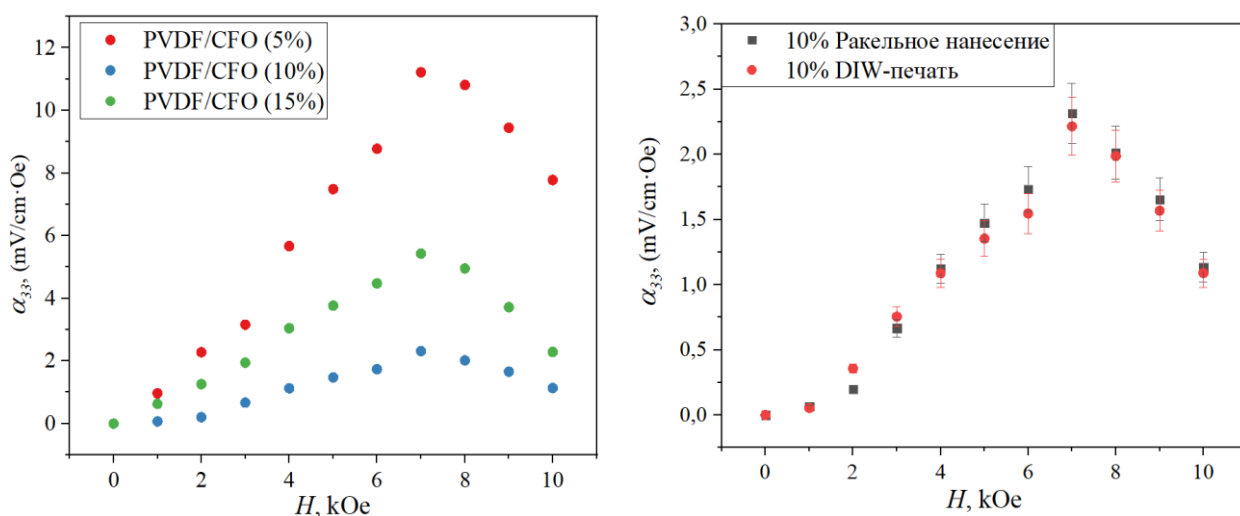


Рисунок 12 – Полевая зависимость МЭ коэффициента от внешнего постоянного магнитного поля при измерении в продольной геометрии и сравнение композитов ПВДФ/СФО с 10% содержанием наночастиц, полученные методами ракульного нанесения и DIW-печати.

Несмотря на высокие значения α_{ME} при 5 и 15 мас.% CFO, концентрация 10 мас.% является оптимальной, обеспечивая равномерное распределение наночастиц в матрице, минимальные размеры агломератов (25 ± 2.6 мкм для DIW-печати, 27 ± 1.7 мкм для ракельного нанесения), низкую пористость (3.3 ± 0.3 мкм и 2.1 ± 0.3 мкм), максимальную кристалличность ($52 \pm 3\%$) и долю β -фазы (до $75 \pm 1\%$).

Результаты позволили установить, что наночастицы феррита кобальта в композитах ПВДФ/CFO, полученных методами ракельного нанесения и DIW-печати, демонстрируют идентичные магнитные свойства, указывая на отсутствие влияния технологических подходов и полимера на характеристики CFO. Концентрация 10 мас.% CFO признана оптимальной, обеспечивая максимальную долю β -фазы ($75 \pm 1\%$ для ракельного нанесения, $47 \pm 3\%$ для DIW-печати), кристалличность ($52 \pm 3\%$), минимальные агломераты ($25 - 27$ мкм) и пористость ($2.1 - 3.3$ мкм), несмотря на более высокий α_{ME} (11 мВ/(см·Э)) при 5 мас.% CFO. Ракельное нанесение обеспечивает лучшую однородность, а DIW-печать – контроль геометрии. Агломерация CFO при 5 и 15 мас.% снижает функциональные свойства, подчёркивая важность оптимизации содержания наполнителя.

В пятой главе приводится сравнительный анализ технологий ракельного нанесения и DIW-печати для формирования композитов ПВДФ/ $CoFe_2O_4$ с целью оптимизации их структурно-фазовых, морфологических и магнитоэлектрических свойств. Сравнение проведено по критериям однородности структуры, толщины пленок, распределения наночастиц, минимизации дефектов и применимости для носимой электроники и биомедицинских приложений. Используются данные РСА, ИК-Фурье спектроскопии СЭМ и ДСК из глав 3 и 4. На основе анализа разработаны рекомендации по выбору метода формирования композитов с учетом целевых приложений.

Ракельное нанесение обеспечивает высокую воспроизводимость плёнок толщиной до 100 мкм за счёт регулировки зазора лезвия и минимальную дефектность при соотношении ПВДФ/ДМФА 1:6 и сушке при $65^\circ C$ (таблица 2). DIW-печать позволяет создавать структуры с контролируемой геометрией (от $20 \times 20 \times 0.1$ мм) при скорости экструзии 10 мм/с и температуре подложки $100^\circ C$, но более чувствительна к параметрам, что увеличивает пористость и агломерацию (таблица 3).

Концентрация 10 мас.% $CoFe_2O_4$ оптимальна для обеих технологий, обеспечивая баланс морфологической однородности, кристалличности (до $52 \pm 3\%$), доли β -фазы (до $75 \pm 1\%$ для ракельного нанесения, $47 \pm 3\%$ для DIW-печати) и минимальной дефектности (таблица 6). Ракельное нанесение превосходит по однородности распределения наночастиц, что критично для плоских пьезоэлектрических сенсоров. DIW-печать перспективна для 3D-структур в биомедицинских имплантатах благодаря аддитивности, несмотря на большую пористость.

Магнитоэлектрический коэффициент достигает 11 мВ/(см·Э) при 5 мас.% $CoFe_2O_4$ за счёт магнитострикции, но при 10 мас.% обеспечивает стабильный отклик (около 5 мВ/(см·Э)) благодаря меньшей агломерации (таблица 6). Магнитные свойства $CoFe_2O_4$ в композите и в ДМФА идентичны, подтверждая минимальное влияние ПВДФ на наночастицы.

Таблица 6 – Сравнительные характеристики композитов ПВДФ/CFO, полученных методами ракельного нанесения и DIW-печати при концентрациях 5-15 масс.%.

Критерий	Ракельное нанесение	DIW-печать
Кристалличность (по ДСК)	до 52±3	
Доля β-фазы (ИК-спектроскопия)	до 75 ± 1%	до 47 ± 3%
Средний размер пор (СЭМ)	1,8–2,1 мкм	3,3–3,5 мкм
Размер агломератов (СЭМ)	27 ± 1,7 мкм при 10 мас.% CFO	25 ± 2,6 мкм при 10 мас.% CFO
Оптимальное содержание CFO	10 масс.%	
Распределение частиц	равномерное, меньшая склонность к агломерации	равномерное, больше склонность к агломерации на краях
Параметры сушки	60 °С при соотношении ПВДФ:DMF = 1:6	
Преимущества	высокие значения электроактивных свойств, равномерное покрытие	возможность создания 3D-структур
Ограничения	меньшая гибкость в форм-факторах	более выраженная пористость и агрегация частиц

Рекомендации по выбору технологии зависят от целевого применения (таблица 6). Ракельное нанесение предпочтительно для масштабируемых плёнок с высокой β-фазой, подходящих для сенсоров. DIW-печать оптимальна для прототипирования сложных структур, обеспечивая экономию материала. При 15 мас.% CoFe_2O_4 магнитоэлектрический отклик остаётся высоким за счёт магнитострикции, несмотря на значительную агломерацию (до 75 ± 8.2 мкм). Для снижения дефектности в DIW-печати рекомендуется модификация поверхности CoFe_2O_4 и ультразвуковая обработка суспензии.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

В диссертационной работе проведено исследование физических механизмов формирования кристаллической структуры, электроактивных и магнитоэлектрических свойств композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленных методами ракельного нанесения и DIW-печати, с варьированием технологических параметров. На основе данных РСА, ИК-спектроскопия, СЭМ, ДСК получены следующие выводы:

1. Проведён анализ физических механизмов взаимодействия магнитных наночастиц CoFe_2O_4 с полимерной матрицей ПВДФ, определяющих кристаллическую структуру, фазовый состав и электроактивные свойства. Установлено, что наночастицы выступают центрами гетерогенной нуклеации, способствуя формированию электроактивной β-фазы, что подтверждено литературными данными.

2. Исследовано влияние концентрации наночастиц CoFe_2O_4 (0–15 мас.%) на кристаллическую структуру ПВДФ. Установлено, что концентрация 5–10 мас.% обеспечивает высокую долю β-фазы (до $75 \pm 1\%$ при ракельном нанесении, $47 \pm 3\%$ при

DIW-печати) и степень кристалличности до $52 \pm 3\%$, усиливая электроактивность и магнитоэлектрический отклик композитов.

3. Изготовлены композитные плёнки ПВДФ/ CoFe_2O_4 методами рапельного нанесения (толщина 100 мкм) и DIW-печати (структуры размером от $20 \times 20 \times 0.1$ мм). Рапельное нанесение обеспечивает высокую однородность поверхности, а DIW-печать позволяет формировать структуры с контролируемой геометрией, влияя на кристаллическую организацию, морфологию и электроактивные свойства.

4. Установлена зависимость кристаллической структуры, доли β -фазы и морфологических характеристик от параметров сушки ($60\text{--}80^\circ\text{C}$), соотношения ПВДФ:ДМФА (1:6) и содержания наночастиц CoFe_2O_4 . Оптимальные условия минимизируют пористость (1.8–2.1 мкм для рапельного нанесения, 3.3–3.5 мкм для DIW-печати при 5–10 мас.% CoFe_2O_4) и обеспечивают равномерное распределение наночастиц, тогда как концентрация 15 мас.% увеличивает агломерацию ($\sim 27 \pm 1.7$ мкм и 25 ± 2.6 мкм).

5. Разработана методология комплексного анализа кристаллической структуры, фазового состава и морфологии композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 с использованием РСА, ИК-Фурье спектроскопии и СЭМ. Методология позволяет количественно оценивать степень кристалличности (до $52 \pm 3\%$), долю β -фазы (до $75 \pm 1\%$) и морфологическую дефектность, обеспечивая воспроизводимость физических характеристик.

6. Выявлена взаимосвязь между технологическими параметрами (соотношение ПВДФ:ДМФА 1:6, сушка при 65°C , концентрация CoFe_2O_4 5–10 мас.%), кристаллической структурой, долей β -фазы, морфологическими характеристиками и магнитоэлектрическим откликом. Рапельное нанесение превосходит DIW-печать по однородности (пористость 1.8 мкм против 3.3 мкм при 10 мас.% CoFe_2O_4), а агломерация при 15 мас.% снижает функциональные свойства, что требует оптимизации.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:

1. Antipova V., Omelyanchik A., Sobolev K., Pshenichnikov S., Vorontsov S., Korepanova E., Schitz D., Peddis D., Panina L., Levada K., Rodionova V. Enhancing wettability and adhesive properties of PVDF-based substrates through non-thermal helium plasma surface modification // *Polymer*. – 2024. – Vol. 290. – Art. 126567.

2. Antipova V.N., Omelyanchik A.S., Sobolev K.V., Vorontsov S.A., Rabadanova A.A., Gyulakhmedov R.R., Schitz D.V., Orudzhev F.F., Levada E.V., Rodionova V.V. Helium-plasma surface modification of PVDF-based substrates for biomedical applications // *Nanotechnol Russia*. – 2023. – Vol. 18, Suppl. 1. – pp. S186–S193.

3. Vorontsov P., Salnikov V., Savin V., Vorontsov S., Omelyanchik A., Shvets P., Panina L., Ershov P., Rodionova V. Phase evolution of poly(vinylidene fluoride) doped with cobalt ferrite depending on thickness // *Crystals*. – 2025. – Vol. 15, № 1. – Art. 47.

4. Воронцов П.А., Сальников В.Д., Савин В.В., Воронцов С.А., Ершов П.А., Родионова В.В. О фазовых переходах в композите на основе поливинилиденфторида под воздействием механических напряжений // П.А. Воронцов, В.Д. Сальников, В.В. Савин, С.А. Воронцов, П.А. Ершов, В.В. Родионова // *Кристаллография*. – 2025. – Т. 70, № 1. – С. 28–34

5. Ершов П.А., Сальников В.Д., Савин В.В., Воронцов С.А., Воронцов П.А., Родионова В.В. Влияние Условий Высушивания ПВДФ на Морфоструктурные и Диэлектрические Свойства /П.А. Ершов, В.Д. Сальников, В.В. Савин, С.А. Воронцов, П.А. Воронцов, В.В. Родионова// Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. –2024. – Т. 69, № 5. – С. 23-27

Тезисы докладов на конференциях:

1. Воронцов С.А., Андреев Н.В, Колесникова В.Г., Родионова В.В., Левада Е.В. Особенности изготовления и исследование структурных свойств двухмерных умных композитов с магнитным наполнителем // 16-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием, Санкт-Петербург, 24-27 октября 2022 г. С. 174.

2. V. Antipova, K. Sobolev, E. Korepanova, S. Vorontsov, V. Malashchenko, V.V. Shupletsova, L. Litvinova, K. Levada, V. Rodionova, Effect of plasma treatment on the morpho-mechanical and adhesive properties of magnetoelectric nanocomposites for biomedical applications // VIII Euro- Asian Symposium "Trends in Magnetism" (EASTMAG-2022), Казань, 22-26 августа 2022г., pp.427.

3. Vorontsov S.A., Sobolev K.V., Kolesnikova V.G., Omelyanchik A., Rodionova V.V., Levada K., Fabrication and analyzis of 2D composite materials based on piezoelectric polymers and ferromagnetic nanoparticles // VIII Euro- Asian Symposium "Trends in Magnetism" (EASTMAG-2022), Казань, 22-26 августа 2022г., pp.349.

4. Vorontsov S.A., Creation and study of physical properties of composite films based on PVDF polymer with CFO nanopowder inclusions // Smart Composite International School 2023 (SCIS2023), Калининград, 13-19 августа 2023г., pp.349.

5. Antipova V., Sobolev K., Vorontsov S., Pshenichnikov S., Korepanova E., Levada K., Rodionova V., Biophysical regulation of cell behavior by PVDF-based magnetoelectric composites // Smart Composite International School 2023 (SCIS2023), Калининград, 13-19 августа 2023г., pp.16.

6. Ershov P., Omelyanchik A., Vorontsov S., Amirov K., Zhansitov A., Musov Kh., Khashirova S., Vindokurov I., Tashkinov M., Rodionova V., Composite polyvinylidene fluoride- (CoFe_2O_4 , $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$) filament for 3D printing // Smart Composite International School 2023 (SCIS2023), Калининград, 13-19 августа 2023г., pp.19.

7. Vorontsov S., Vorontsov P., Ershov P., Rodionova V., Studying of polyvinylidene fluoride polymer-based composite films with cobalt ferrite magnetic particle inclusions // Smart Composite International School 2023 (SCIS2023), Калининград, 13-19 августа 2023г., pp.59.

8. Vorontsov S.A., Salnikov V.D., Vorontsov P.A., Ershov P.A., Rodionova V.V., Effect of the amount of CoFe_2O_4 cobalt ferrite nanofiller on the formation of electroactive phase in the matrix of PVDF polymer-based composites // Smart Composite International School 2024 (SCIS2024), Калининград, 29 сентября-2 октября 2024г., pp.9.

9. Sergeev E., Ershov P., Omelyanchik A., Vorontsov P., Salnikov V., Vorontsov S., Amirov A., Murzin D., Rodionova V., Direct Ink Writing 3D printing of Polyvinylidene fluoride with magnetic particles // Smart Composite International School 2024 (SCIS2024), Калининград, 29 сентября-2 октября 2024г., pp.15.

10. Korepanova E.P., Antipova V.N., Vorontsov P.A., Vorontsov S.A., Levada E.V., Rodionova V.V., Influence of magnetoelectric stimulation PVDF-based nanocomposites on mesenchymal stem cells activity // Smart Composite International School 2024 (SCIS2024), Калининград, 29 сентября-2 октября 2024г., pp.17.

11. Vorontsov P., Salnikov V., Vorontsov S., Omelyanchik A., Shvets P., Panina L., Ershov P., Rodionova V., Development of magnetoelectric composite with increased content of beta phase and homogeneous distribution of nanoparticles in PVDF matrix // Smart Composite International School 2024 (SCIS2024), Калининград, 29 сентября-2 октября 2024г., pp.19.

12. Frolova V.V., Vlasyuk E.P., Korepanova E.P., Vorontsov S.A., Antipova V.N., Levada K.V., Rodionova V.V., Effect of dynamic magnetic stimulation of PVDF-based nanocomposites on stem cell mineralization activity // Smart Composite International School 2024 (SCIS2024), Калининград, 29 сентября-2 октября 2024г., pp.22.