

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский Федеральный Университет имени Иммануила Канта»
Образовательно-научный кластер «Институт высоких технологий»

На правах рукописи

Савин Валерий Витальевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА**

1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Калининград – 2026

Оглавление

Перечень условных обозначений и сокращений.....	4
Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1 Магнитоэлектрические композиты типа 0-3	13
1.2 Структура и свойства поливинилиденфторида.....	14
1.3 Структура и свойства наночастиц феррита кобальта	21
1.4 Магнитоэлектрический композит ПВДФ/ CoFe_2O_4	24
1.5 Заключение к обзору литературы	27
Глава 2. Методы синтеза магнитоэлектрических композитов	
ПВДФ/ CoFe_2O_4 и методы их характеристики	31
2.1 Методы синтеза	31
2.1.1. Методы синтеза наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4	31
2.1.2. Метод ракельного ножа (Dr. Blade).....	32
2.1.3. Метод послойного наложения (FDM печать).....	34
2.2 Методы характеристики	36
2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия.....	36
2.2.2 Атомно-силовая микроскопия	37
2.2.3 Атомно-силовая спектроскопия.....	39
2.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	40
2.2.5 ИК-Фурье спектроскопия.....	42
2.2.6 Метод построения деформационных кривых	43
2.2.7 Импедансная спектроскопия	44
2.2.8 Метод измерения магнитоэлектрического коэффициента.....	45
Глава 3. Исследование структурных особенностей и свойств	
магнитоэлектрических композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленных	
методом ракельного ножа.....	47
3.1 Исследование влияния параметров синтеза композита ПВДФ/ CoFe_2O_4	
на его структурные свойства.....	48
3.2 Морфология поверхности и структура композита ПВДФ/ CoFe_2O_4	53
3.3 Морфология поверхности и структура композитов	
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК.....	61
3.4 Структурные свойства полимерных композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 ,	
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК.	68

3.5 Исследование морфологии поверхности, структуры и структурных свойств растянутого композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм.....	72
Глава 4. Исследование структурных особенностей и свойств магнитоэлектрических композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленных методом послойного наложения (FDM).....	82
4.1 Морфология поверхности и структура композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ, ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ.....	83
4.2 Структурные свойства композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ, ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ.....	90
Заключение.....	96
Список литературы	98
Благодарности.....	108

Перечень условных обозначений и сокращений

АСМ	—	атомно-силовая микроскопия
АСС	—	атомно-силовая спектроскопия
ВМ	—	высокомолекулярный
ДМСО	—	диметилсульфоксид
ДМФ	—	диметилформамид
ДСК	—	дифференциальная сканирующая калориметрия
ИК	—	инфракрасный
ЛК	—	лимонная кислота
МЭ	—	магнитоэлектрический
НМ	—	низкомолекулярный
НПВО	—	нарушенное полное внутреннее отражение
ОК	—	олеиновая кислота
ОАм	—	олеиламин
ПВДФ	—	поливинилиденфторид
СЭМ	—	сканирующая электронная микроскопия
DIW	—	Direct Ink Writing (прямая печать чернилами)
FDM	—	Fused Deposition Modeling (печать методом послойного наложения)

Введение

Развитие современных технологий, ориентированных на создание гибкой электроники, носимых сенсоров, устройств энергозависимой памяти и биомедицинских интерфейсов, предъявляет повышенные требования к свойствам функциональных материалов. Среди них особое место занимают магнитоэлектрические (МЭ) материалы, способные преобразовывать магнитную энергию в электрическую и наоборот, которые открывают перспективы для создания принципиально новых устройств с низким энергопотреблением и высокой чувствительностью. Классические мультиферроидные материалы, например, BiFeO_3 , находят применение во многих сферах, среди которых электроника, сенсорика, спинтроника [1]. Однако, такие керамические МЭ материалы являются хрупкими и разрушаются при циклических механических и термических нагрузках, — это ограничение делает их неприменимыми для создания гибких устройств. Слоистые (ламинатные) магнитоэлектрические композиты, состоящие из чередующихся слоев пьезоэлектрической и магнитострикционной фаз, хотя и могут быть изготовлены на основе гибких фаз (например, композиты на основе гибкого пьезоэлектрического полимера и магнитоактивного эластомера [2]), могут обладать проблемой механической стабильности границ раздела: при циклических нагрузках или изгибе возможно расслоение (деламинация) слоев композита, что приводит к ухудшению или потере МЭ отклика. Поэтому это усложняет их использование в конструкциях с повышенными требованиями к механической гибкости. Кроме того, технология получения слоистых структур сложна для масштабирования при создании ультратонких и миниатюрных устройств и требует точного совмещения слоев.

В этом контексте полимерные магнитоэлектрические композиты типа 0-3, представляющие собой ферромагнитный наноразмерный наполнитель, диспергированный в пьезоэлектрической полимерной

матрице, выступают как перспективная альтернатива слоистым композитам [3]. Они сочетают в себе механическую гибкость, относительно легкий синтез, возможность масштабирования и настройки свойств композита на этапе его синтеза. Перспективным материалом на роль пьезоэлектрической матрицы является поливинилиденфторид (ПВДФ) благодаря его пьезо- и пирозлектрическим характеристикам, гибкости, химической стойкости и способности кристаллизоваться в нескольких полиморфных модификациях, ключевой из которых является полярная β -фаза [4].

Для создания гибких МЭ композитов на основе ПВДФ критически важным является решение комплекса взаимосвязанных задач: достижение равномерного распределения магнитного наполнителя (например, наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4), формирование в полимере максимальной доли пьезоэлектрической β -фазы и обеспечение прочной механической связи на границе раздела фаз частица – полимер для эффективной передачи механических напряжений. Современные методы синтеза магнитоэлектрических композитов, такие как печать методом послойного наложения (FDM печать), изготовление методом ракельного ножа, электроспрейинг, прямая печать из чернилами раствора (DIW печать) предлагают новые возможности для контролируемого синтеза таких композитов с заданной архитектурой и свойствами [5]. При этом установление корреляций между технологическими параметрами синтеза (метод формирования, модификация поверхности наполнителя, постобработка, температурные параметры), возникающей надмолекулярной структурой композита и его итоговыми функциональными (магнитоэлектрическими, диэлектрическими, механическими) свойствами остается актуальной и малоизученной проблемой в физике конденсированного состояния. Таким образом, тема данной

диссертационной исследовательской работы является **перспективной и актуальной**.

Соответствие данного исследования современным научным приоритетам подтверждается его реализацией в рамках грантов Российского Научного Фонда (РНФ) № 21-72-30032 «Разработка и исследование мультиматериалов с магнитными нановключениями для аддитивных 3d-5d технологий» и № 25-22-00929 «Исследование магнитных и магнитоэлектрических свойств мультиферроидных композитов на основе ферромагнитных микропроводов и пьезоактивного полимера для систем сбора энергии».

Цель диссертационной работы – исследовать структурные и магнитоэлектрические свойства композитов на основе поливинилиденфторида и наночастиц феррита кобальта, изготовленных методом ракельного ножа и методом послойного наложения, установить взаимосвязь между структурными особенностями и величиной магнитоэлектрического отклика композита.

Для достижения цели исследования были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Исследование структурных и морфологических особенностей магнитоэлектрического композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленного методом ракельного ножа;
2. Исследование влияния толщины композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленного методом ракельного ножа, на фазовый состав и его диэлектрические свойства;
3. Исследование влияния модификации поверхности наночастиц феррита кобальта на структурные, морфологические особенности и величину магнитоэлектрического коэффициента композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 ;
4. Исследование влияния растяжения композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 на его структурные и морфологические особенности;

5. Исследование структурных и морфологических особенностей магнитоэлектрического композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленного методом послойного наложения (FDM печать).

Научная новизна диссертационной работы:

1. Впервые показано, что модификация поверхности наночастиц CoFe_2O_4 олеиламином, лимонной и олеиновой кислотами изменяет плотность и эффективность центров гетерогенной нуклеации кристаллизации ПВДФ, что приводит к трансформации надмолекулярной структуры ПВДФ, увеличению значения относительной диэлектрической проницаемости, модуля Юнга и предела прочности композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 .

2. Продемонстрирован синергетический эффект сочетания модификации поверхности наночастиц CoFe_2O_4 олеиламином и последующего растяжения композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 , приводящий к увеличению величины магнитоэлектрического коэффициента в 2,4 раза (с 16 до 38 мВ/(см·Э)) вследствие увеличения процентного содержания пьезоэлектрической β -фазы ПВДФ и усиления адгезии на границе раздела частица – полимер.

3. Установлено, что использование прекурсора ПВДФ с низким значением молекулярной массы при изготовлении композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 методом послойного наложения (FDM-печати) приводит к увеличению магнитоэлектрического коэффициента вследствие роста процентного содержания пьезоэлектрической β -фазы. Показано, что величина степени кристалличности полимера не зависит от молекулярной массы прекурсора, а определяется скоростью охлаждения расплава в процессе печати.

Практическая значимость работы заключается в установлении взаимосвязи между параметрами синтеза, надмолекулярной структурой ПВДФ и структурными свойствами магнитоэлектрических композитов на

основе поливинилиденфторида и наночастиц феррита кобальта. В работе показано, что синергический эффект модификации поверхности наночастиц феррита кобальта органическими соединениями и растяжение композита приводит к усилению магнитоэлектрического отклика композита. Полученные результаты могут быть использованы при создании гибких датчиков магнитного поля, преобразователей энергии и элементов памяти.

Положения, выносимые на защиту:

1) В полимерном композите на основе поливинилиденфторида (ПВДФ), изготовленного методом ракельного ножа и содержащего наночастицы феррита кобальта CoFe_2O_4 , при уменьшении толщины композита с 58 мкм до 15 мкм происходит увеличение значения относительной диэлектрической проницаемости с 8,6 до 10,8 (при частоте 1 кГц), обусловленное уплотнением структуры и увеличением процентного содержания пьезоэлектрической β -фазы с 5% до 42%.

2) Увеличение молекулярной массы ПВДФ, на основе которого формируется полимерный композитный материал ПВДФ/ CoFe_2O_4 методом послойного наложения, приводит к уменьшению магнитоэлектрического коэффициента α_{33} и локального модуля Юнга E . Для ПВДФ с молекулярной массой 80000 г/моль α_{33} составляет 3,6 мВ/(см·Э), E – 65 МПа, тогда как при увеличении молекулярной массы ПВДФ в $\sim 6,7$ раз значение α_{33} не превышает 2,6 мВ/(см·Э), а значение E – 59 МПа.

3) Модификация поверхности наночастиц феррита кобальта лимонной кислотой в полимерных композитах ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленных методом ракельного ножа, приводит к увеличению величины магнитоэлектрического коэффициента с 0,7 мВ/(см·Э) до 8,7 мВ/(см·Э) при одинаковом процентном содержании β -фазы, что обусловлено формированием водородных связей между карбоксильной группой молекул лимонной кислоты и атомами фтора ПВДФ.

4) Увеличение температуры сушки с 25 °С до 65 °С полимерного композита ПВДФ/ $\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, изготовленного методом ракельного ножа, приводит к более однородному распределению наночастиц в полимере, но при этом сопровождается уменьшением величины магнитоэлектрического коэффициента с 35 мВ/(см·Э) до 20 мВ/(см·Э), которое указывает на отсутствие прямой корреляции между степенью однородности распределения наночастиц в полимерной матрице и величиной магнитоэлектрического коэффициента.

Достоверность полученных результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается использованием современного высокоточного оборудования и технологий, комплекса взаимодополняющих исследовательских методик и необходимого количества повторов измерений при обработке экспериментальных данных.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы представлены на 6 международных и российских конференциях: VI International Baltic Conference on Magnetism (Калининград, Россия, 2025), Международная научно-практическая конференция «Мультиферроики: получение, свойства, применение» (Витебск, Беларусь, 2024), Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах НМММ-2024 (Москва, Россия, 2024), XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (Тверь, Россия, 2023), V International Baltic Conference on Magnetism (Светлогорск, Россия, 2023), Smart Composites International School (Светлогорск, Россия, 2023).

Публикации

Результаты диссертационной работы представлены в 4 научных публикациях, опубликованных в журналах, индексируемых в РИНЦ и Scopus.

1. Vorontsov P.A., Salnikov V.D., **Savin V.V.**, Vorontsov S.A., Omelyanchik A.S., Shvets P.V., Panina L.V., Ershov P.A., Rodionova V.V. Phase composition, surface morphology, and dielectric properties of poly (vinylidene fluoride)–cobalt ferrite composite films depending on thickness //Crystals. – 2024. – Т. 15. – №. 1. – С. 47.
2. Ershov P.A., Omelyanchik A.S., **Savin V.V.**, Amirov A.A., Ignatov A.A., Zhansitov A.A., Musov I.V., Vindokurov I.V., Tashkinov, M. A., Panina L.V., Rodionova V.V. From precursor to 3D print: Transformation of PVDF-CoFe₂O₄ composite in fabrication process //Journal of Composite Materials. – 2026. – Т. 60. – №. 17. – С. 1635-1645.
3. Salnikov V.D., **Savin V.V.**, Ignatov A.A., Vorontsov P.A., Ershov P.A., Omelyanchik A.S., Rodionova V.V. Use of Citric and Oleic Acid to Enhance the Magnetoelectric Effect in PVDF-based Composites //Nanobiotechnology Reports. – 2025. – Т. 20. – №. 2. – С. 226-230.
4. Ignatov A.A., Salnikov V.D., **Savin V.V.**, Kolesnikova V.G., Rodionova V.V. Tailoring of Magnetoelectrical Properties of PVDF-Based Nanocomposite via Controlled Drying Conditions //Physics of Metals and Metallography. – 2025. – Т. 126. – №. 13. – С. 1637-1642.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений, введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 117 наименований. Общий объем работы – 108 страниц, 51 рисунок, 13 таблиц.

Личный вклад автора

В диссертационной работе представлены результаты работы автора, проводимой в период с 2021 по 2025 год, в том числе в рамках гранта РНФ № 21-72-30032. Формулирование цели и задач диссертационной работы, а также выбор методов исследования проводились совместно с научным руководителем к.ф.-м.н. Родионовой Валерией Викторовной. Автор принимал непосредственное участие в написании всех публикаций, на

основе которых была написана диссертационная работа. Все исследования морфологии поверхности, структуры и структурных свойств композитов, за исключением исследований методом ИК-Фурье спектроскопии, были выполнены лично автором. Автор лично собрал самосборную вставку для измерения магнитоэлектрического коэффициента композитов. Работу по синтезу наночастиц феррита кобальта, модификации их поверхности и синтезу композитов методом ракельного ножа выполнили Сальников В.Д. и Воронцов П.А., работу по синтезу композитов методом послойного наложения выполнил Ершов П.А.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Магнитоэлектрические композиты типа 0-3

С середины XX века наблюдается значительный интерес к изучению материалов, обладающих магнитоэлектрическими свойствами [6–8]. Магнитоэлектрический (МЭ) эффект – явление возникновения электрической поляризации материала при его внесении во внешнее магнитное поле или явление возникновения намагниченности материала при его внесении во внешнее электрическое поле (обратный МЭ эффект). МЭ эффект впервые экспериментально обнаружен на оксиде хрома Cr_2O_3 [9]. Однако высокие значения магнитоэлектрического коэффициента в классических магнитоэлектриках можно получить только при низких температурах или в сильных магнитных полях, поэтому в настоящее время научный интерес направлен на композитные магнитоэлектрические материалы [10]. Среди перспективных объектов исследования – полимерные композиты типа 0-3, которые состоят из пьезоэлектрической полимерной матрицы и диспергированного в ней магнитного микро- или нанонаполнителя [11]. Принцип работы таких композитов основан на механическом воздействии магнитной фазы композита на пьезоэлектрическую фазу при внесении композита в магнитное поле, в котором, в результате магнитострикции и/или вращения магнитной фазы внутри полимера возникают деформации, которые передаются пьезоэлектрической фазе, которая, в свою очередь, поляризуется под действием этой деформации [12]. Схематически такое взаимодействие изображается следующим образом:

$$\text{МЭ эффект} = \frac{\text{магнитные свойства}}{\text{механические свойства}} \cdot \frac{\text{механические свойства}}{\text{электрические свойства}}.$$

Среди полимерных пьезоэлектриков, используемых для создания МЭ композитов типа 0-3, наибольшее распространение получил поливинилиденфторид (ПВДФ) и сополимеры на его основе (например,

поливинилиденфторид-трифторэтилен, ПВДФ-ТрФЭ)) [13,14]. Это обусловлено удачным сочетанием его физико-химических свойств: высокой диэлектрической проницаемостью, механической прочностью, термостабильностью и, что наиболее важно, способностью кристаллизоваться в пьезоэлектрической β -фазе, стабилизация которой возможна как на этапе синтеза, так и в результате пост-обработки [15,16]. В качестве магнитного наполнителя в таких композитах чаще всего используют ферриты: кобальта CoFe_2O_4 [17], никеля NiFe_2O_4 [18], замещенные ферриты кобальта, например $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [19], $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [20], гексаферриты бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [21], стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [22], магнетит Fe_3O_4 [23] и др. Также в магнитоэлектрические композиты добавляют наночастицы титаната бария BaTiO_3 с целью увеличения процентного содержания β -фазы, магнитоэлектрического отклика и величины относительной диэлектрической проницаемости композита [24].

Многочисленные исследования последних лет подтверждают перспективность использования ПВДФ в качестве матрицы для магнитоэлектрических композитов, которые могут использоваться в качестве сенсоров [25], актуаторов [26], накопителей энергии [27], скаффолдов [28].

1.2 Структура и свойства поливинилиденфторида

ПВДФ – полукристаллический пьезоэлектрический фторполимер, химическая формула $(-\text{CF}_2 - \text{CH}_2 -)_n$. Мономеры ПВДФ являются полярными так как атомы фтора гораздо более электроотрицательны, чем атомы углерода, и притягивают к себе электроны общей химической связи C-F. ПВДФ является полиморфным полимером и может существовать в пяти кристаллических фазах: α , β , γ , δ , ϵ , наиболее распространенными из которых являются α , β и γ фазы, структурная конфигурация которых представлена на Рисунке 1 [29].

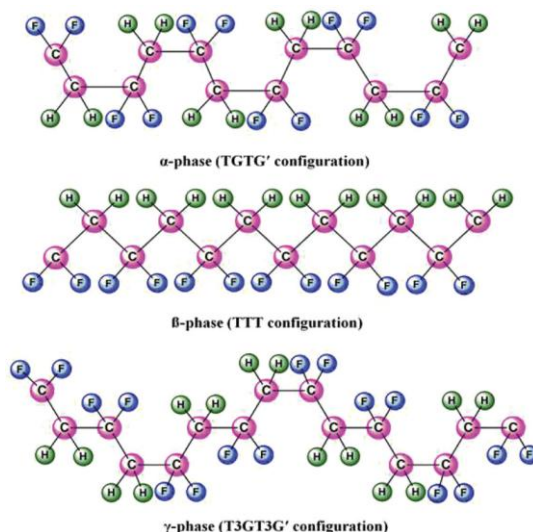


Рисунок 1. Структурная конфигурация трех основных фаз ПВДФ [30].

Кристаллическая α -фаза ПВДФ является наиболее термодинамически стабильной кристаллической модификацией ПВДФ, в которой молекулярные цепи находятся транс-гош-транс-гош' (TGTG') конформации. Данная конформация формируется путем вращения связей атомов углерода в молекуле ПВДФ на 180 градусов (транс конформация) и 60 или -60 градусов (гош или гош' конформация). Структура, сформированная таким образом не обладает дипольным моментом так как дипольные моменты соседних мономеров цепи направлены в противоположные стороны и компенсируют друг друга. Кристаллическая β -фаза ПВДФ образована транс-транс-транс-транс (TTTT) конформацией, поэтому она обладает наибольшей потенциальной энергией, равной -5,73 ккал/моль, и наибольшим дипольным моментом мономерного звена, равным $8 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (данные взяты из работ [31,32]). Кристаллическая γ -фаза ПВДФ является промежуточной между α - и β -фазами ПВДФ и образована T₃GT₃G' конформацией, она является слабополярной фазой, дипольный момент которой составляет около $5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

ПВДФ – полукристаллический термопластичный полимер, кристалличность которого варьируется, в зависимости от метода изготовления, от 30 до 70%. На элементарном уровне кристаллическая фаза

ПВДФ образована кристаллитами – областями размером несколько десятков нанометров, в которых полимерные цепи упакованы в правильную кристаллическую решетку. Кристаллиты объединяются в ламели – тонкие пластинчатые кристаллы, в которых полимерные цепи сложены перпендикулярно плоскости пластины кристалла (складчатая конформация). Толщина ламелей обычно находится в диапазоне 5-20 нм, а латеральные размеры кристалла могут достигать нескольких микрометров. Неупорядоченные молекулярные цепи ПВДФ образуют аморфную фазу. Ламели и аморфная фаза образуют сферолиты – сферические радиально-симметричные структурные образования, которые формируются путем роста ламелей из единого центра нуклеации, пространство между которыми заполняется аморфными областями полимера, который содержит молекулярные цепочки, не успевшие упорядочиться в процессе кристаллизации полимера [33].

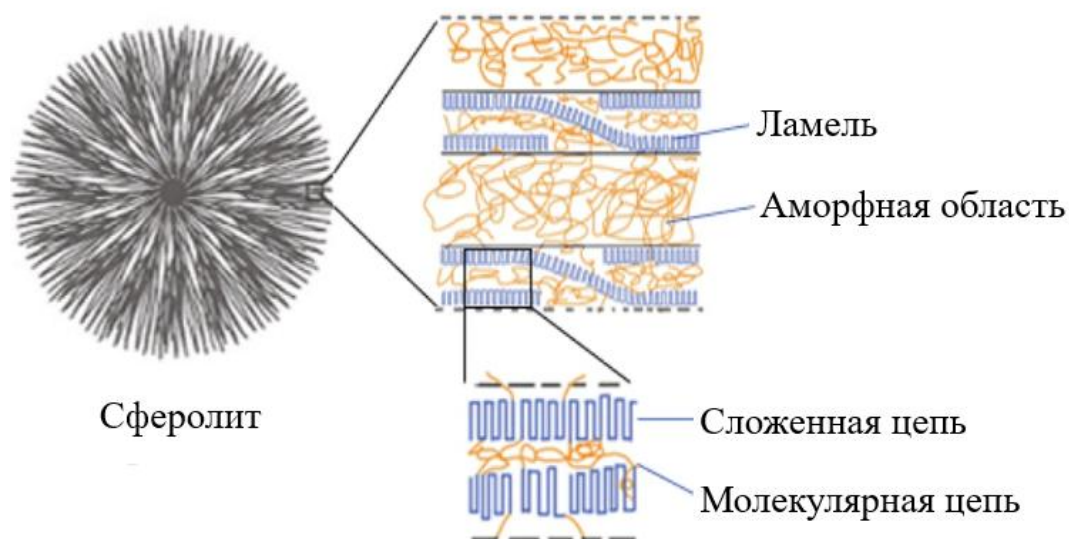


Рисунок 2. Схематическое изображение надмолекулярной структуры ПВДФ [33].

Фазовый состав кристаллической части ПВДФ зависит от метода синтеза и от параметров синтеза (температура, растворитель, концентрация)

[34–36]. Самыми распространенными методами создания пленок из ПВДФ являются метод горячего прессования, 3D печать методом послойного наложения (FDM печать), печать чернилами (DIW печать), центрифугирование, электропрядение, электрораспыление и литье из раствора.

Метод горячего прессования – метод получения пленок ПВДФ из гранул ПВДФ или заранее подготовленной порошковой шайбы, при котором прекурсор помещается между пластинами пресса, нагревается до температуры, превышающей температуру плавления, и выдерживается под давлением, после чего охлаждается [37]. Также метод горячего прессования применяется к уже изготовленным другим методом пленкам ПВДФ с целью повышения процентного содержания β -фазы [38].

Метод послойного наложения (англ. FDM - Fused Deposition Modeling printing) позволяет печатать трехмерные объекты из ПВДФ сложной геометрии с высоким уровнем автоматизации процесса. Метод требует предварительной подготовки филамента из ПВДФ для печатающей головки 3D принтера. Главный недостаток данного метода - процесс печати из расплава не создает пьезоактивную β -фазу: в процессе печати для обеспечения текучести полимера филамент нагревается до ~ 250 °C, а затем быстро охлаждается после выхода из сопла 3D принтера, в результате чего образуется наиболее термодинамически стабильная неполярная α -фаза. По этой же причине напечатанные с помощью 3D принтера пленки обладают низким процентом кристалличности. Данная проблема решается поляризацией напечатанных пленок методом коронного разряда путем добавления модуля поляризации в 3D принтер, который может поляризовать пленки прямо во время их печати [39].

Метод прямой печати чернилами (англ. DIW – Direct Ink Writing printing) основан на выдавливании чернил (раствор полимера в растворителе) из тонкого сопла под давлением с последующим испарением

растворителя. В отличие от FDM печати, в процессе DIW печати ПВДФ не расплавляется, а растворяется. Метод позволяет настраивать микроструктуру, морфологию поверхности ПВДФ, фазовый состав и структурные свойства путем выбора растворителя, контроля температуры испарения растворителя, плотности заполнения композита [40]. В работе [41] показано, что с помощью регулирования размера сопла и скорости печати можно получить пленку ПВДФ с 52% содержанием β -фазы.

Метод центрифугирования – метод синтеза пленок ПВДФ, позволяющий получить пленки толщиной в несколько десятков нанометров. Раствор полимера в полярном растворителе наносится на вращающуюся подложку, в процессе вращения которой центробежная сила, действующая на раствор, обеспечивает равномерное растекание и удаление избытка раствора. Регулируя влажность, материал, температуру и скорость вращения подложки, можно контролируемо управлять свойствами пленки и получать тонкие пленки с высоким процентным содержанием β -фазы [42].

Электропрядение – метод создания пленок на основе волокон ПВДФ, которые создаются с помощью струи раствора ПВДФ, вылетающей из иглы на вращающийся барабан – коллектор, под действием высокого напряжения. В процессе движения от иглы до коллектора растворитель испаряется и образующая нить, имеющая толщину от 100 нм до единиц мкм, наматывается на коллектор. Схематически процесс изображен на Рисунке 3.

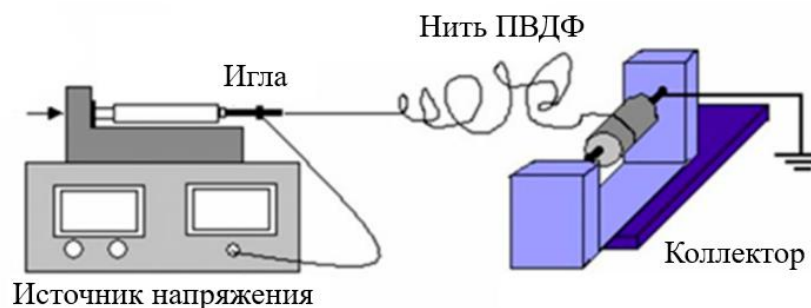


Рисунок 3. Схематическое изображение получения пленок ПВДФ методом электропрядения [43].

Пленки ПВДФ, синтезированные методом электропрядения, обладают высоким содержанием β -фазы и пьезоэлектрическим откликом [44].

Электроспреинг – метод получения пленок ПВДФ, похожий на электропрядение, отличающийся более низким процентным содержанием полимера в растворе. При низком процентном содержании ПВДФ не образуется нить ПВДФ, а наблюдается конус распыления раствора (Рисунок 4).

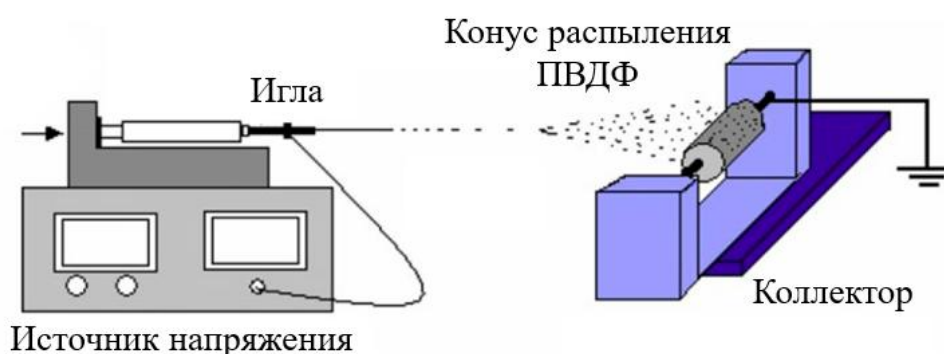


Рисунок 4. Схематическое изображение получения пленок ПВДФ методом электроспреинга [43].

Согласно данным, представленным в работе [43], пленки ПВДФ, изготовленные методом электроспреинга, имеют меньшее значение кристалличности, чем пленки, изготовленные методом электропрядения, из-за преимущественной ориентации цепей ПВДФ в направлении нановолокон, вызванной вытягиванием полимера во время электропрядения и облегчающей процесс кристаллизации полимера.

Метод получения пленок ПВДФ литьем из раствора – самый широко распространенный метод получения пленок ПВДФ. Метод получения пленок ПВДФ литьем из раствора с контролируемой с помощью ракельного ножа толщиной пленки называется метод ракельного ножа (англ. Dr.Blade method). При синтезе пленок ПВДФ данным методом гранулы или порошок ПВДФ полностью растворяются в растворителе. Далее раствор выливается

на ровную поверхность и размазывается по поверхности с помощью лезвия до заданной толщины слоя, после чего сушится при контролируемых условиях. Низкая температура сушки полимера ($T < 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к образованию пористых, непрозрачных, хрупких и, следовательно, труднополяризуемых пленок. При сушке полимера при высоких температурах ($T > 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) полимер кристаллизуется в основном в неполярной α -фазе. В этом случае β -фаза образуется после механического растяжения пленки ПВДФ, состоящей из α -фазы [45]. Помимо горячего прессования и механического растяжения существуют и другие методы, позволяющие увеличить процентное содержание электроактивной фазы в ПВДФ, среди которых поляризация пленки электрическим полем, прокатка, отжиг под высоким давлением и др. [46,47].

Значение молекулярной массы ПВДФ значительным образом зависит от метода и условий полимеризации винилиденфторида [48]. Значение молекулярной массы ПВДФ и процент его кристалличности влияют на его механические характеристики [49]. Также значение молекулярной массы влияет на фазовый состав кристаллической части ПВДФ. Так, полимеры с молекулярной массой в диапазоне 100000–350000 г/моль, синтезированные при низких температурах, склонны к образованию электроактивных β - и γ -фаз, тогда как высокомолекулярные образцы, молекулярная масса которых превышает 450000 г/моль, преимущественно кристаллизуются в α -форме [50]. Ключевым требованием к полимерной матрице магнитоэлектрических композитов является наличие электроактивной кристаллической фазы, обеспечивающей пьезоэлектрический отклик, поэтому выбор прекурсора ПВДФ с низким значением молекулярной массы позволяет получать композит с более сильным магнитоэлектрическим откликом.

ПВДФ обладает высоким значением относительной диэлектрической проницаемостью (6-15), величина которой зависит от фазового состава и пористости пленки. Пленки ПВДФ, содержащие β -фазу, обладают большим

значением величины относительной диэлектрической проницаемости: полярные молекулы β -фазы поляризуются во внешнем электрическом поле и выстраиваются против него [51].

ПВДФ является термически и химически стабильным пьезоактивным полимером: температура стеклования ПВДФ составляет $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, а температура плавления – $160\text{--}175\text{ }^{\circ}\text{C}$. ПВДФ обладает высокой механической прочностью (предел прочности на разрыв – $20\text{--}50\text{ МПа}$, модуль Юнга – $2000\text{--}2900\text{ МПа}$,) и гибкостью [52]. Также ПВДФ является стойким к ультрафиолетовому облучению, обладает высокой ударной вязкостью и высоким уровнем усталостной прочности, позволяющим выдерживать многократные циклы напряжений без существенной деградации полимера [34].

Комбинация этих свойств делает ПВДФ отличным выбором для создания матрицы магнитоэлектрических композитов типа 0-3.

1.3 Структура и свойства наночастиц феррита кобальта

Феррит кобальта CoFe_2O_4 относится к классу ферритов со структурой обращенной шпинели с общей формулой AB_2O_4 , где А — двухвалентный катион (Co^{2+}), а В — трехвалентный катион (Fe^{3+}). Кристаллическая решетка феррита кобальта является гранецентрированной и характеризуется кубической сингонией с пространственной группой $Fd3m$ и представлена на Рисунке 5.

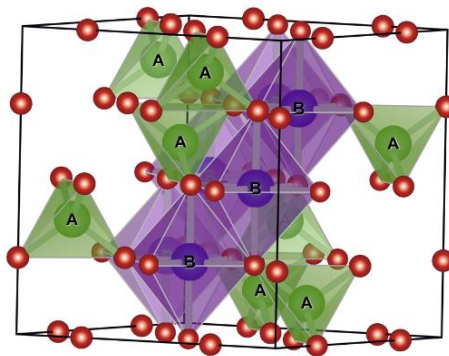


Рисунок 5. Структура феррита шпинели [53].

Для феррита кобальта характерно смешанное (обращенное) распределение катионов: часть ионов Co^{2+} занимает октаэдрические позиции, а часть ионов Fe^{3+} — тетраэдрические, что описывается формулой $(\text{Co}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x)[\text{Co}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{2-x}]\text{O}_4$. Степень инверсии x зависит от условий синтеза и размера частиц и влияет на магнитные свойства [54].

Параметр элементарной ячейки для объемных кристаллов составляет 8.373-8.390 Å, для наноразмерных частиц наблюдается небольшое изменение параметра решетки в зависимости от метода синтеза и размера кристаллитов [55]. Для объемных образцов намагниченность насыщения (M_s) составляет $\sim 80 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ($\sim 80 \text{ эме/г}$). Для наночастиц наблюдается уменьшение M_s в сравнении с объемным материалом, вызванное поверхностными эффектами и нарушением магнитного порядка в поверхностном слое наночастицы [56]. Температура Кюри для феррита кобальта составляет $\sim 520 \text{ }^\circ\text{C}$, он остается стабильным в температурном диапазоне эксплуатации ПВДФ.

Феррит кобальта характеризуется одной из наибольших величин магнитострикции насыщения среди ферритов ($\lambda_s \sim -200 \cdot 10^{-6}$), что является ключевым требованием к наполнителю в МЭ композитах. Для сравнения, коэффициент магнитострикции насыщения феррита никеля NiFe_2O_4 составляет ($\lambda_s \sim -30 \cdot 10^{-6}$), а магнетита Fe_3O_4 — $\lambda_s \sim -40 \cdot 10^{-6}$.

Основные методы синтеза феррита кобальта — золь-гель метод, метод соосаждения, метод самосгорания и гидротермальный метод [57].

Золь-гель метод включает гидролиз и конденсацию прекурсоров (алкоксидов или нитратов металлов) с образованием золя, который затем превращается в гель с трехмерной сетчатой структурой. Последующая сушка и термообработка геля приводят к формированию нанокристаллического порошка. Метод позволяет получать частицы с контролируемым размером и высокой чистотой.

Метод соосаждения основан на совместном осаждении гидроксидов кобальта и железа из водных растворов солей (хлоридов, нитратов или сульфатов) при добавлении щелочного агента (NaOH, KOH, NH₄OH). Реакцию проводят при повышенных температурах (~80 °C) в инертной атмосфере. Осажденный продукт представляет собой гидроксидный прекурсор, который для формирования кристаллической фазы шпинели требует последующего прокаливания при высоких температурах.

Гидротермальный метод реализуется в герметичных автоклавах при повышенной температуре (150-250 °C) и давлении – условиях для кристаллизации непосредственно из раствора без необходимости дополнительного высокотемпературного отжига. Метод позволяет хорошо контролировать размер и морфологию частиц, получать продукт с высокой кристалличностью и узким распределением по размерам [58].

Метод самосгорания основан на реакции окисления-восстановления между нитратами металлов (окислитель) и органическим топливом (восстановитель), таким как лимонная кислота, глицин, мочевины. Реакция инициируется нагреванием до 300-500°C и быстро протекает с выделением большого количества газов, что препятствует росту частиц и агломерации. Метод позволяет получать наночастицы малого размера (~20 нм) с высокой чистотой за короткое время.

Несмотря на высокое значение коэффициента магнитострикции насыщения и методов синтеза, позволяющих точно контролировать размер и, как следствие, магнитные свойства, наночастицы феррита кобальта характеризуются высокой поверхностной энергией и сильным диполь-дипольным взаимодействием, приводящим к их интенсивной агломерации [59]. Агломерация ухудшает равномерность распределения частиц в полимерной матрице, снижает эффективную площадь межфазной границы и, как следствие, уменьшает магнитоэлектрический отклик композита [60].

1.4 Магнитоэлектрический композит ПВДФ/ CoFe_2O_4

Здесь и далее в работе для обозначения магнитоэлектрического композита из полимерной матрицы на основе поливинилиденфторида, содержащего наночастицы феррита кобальта, выбрано обозначение ПВДФ/ CoFe_2O_4 .

Методы синтеза композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 в целом не отличаются от методов синтеза пленок ПВДФ за тем исключением, что в раствор или расплав ПВДФ на этапе синтеза добавляются наночастицы феррита кобальта. Добавление наночастиц CoFe_2O_4 в процессе синтеза требует обеспечения их равномерного распределения в полимерной матрице для максимизации магнитоэлектрического отклика композита. Как показано в предыдущем разделе, наночастицы CoFe_2O_4 обладают высокой поверхностной энергией и склонны к агломерации. При введении в полимерную матрицу это приводит к неравномерному распределению наполнителя, образованию крупных агломератов и, как следствие, к ухудшению механических и магнитоэлектрических свойств композита. Ниже представлены методы, позволяющие улучшить распределение наночастиц в полимерной матрице.

1. Ультразвуковая обработка и механическое перемешивание раствора полимера и наночастиц при повышенной температуре позволяют разбить крупные агломераты наночастиц и получить более однородную суспензию.

2. Выбор растворителя, концентрации раствора и температурного режима механической обработки. Чем выше полярность растворителя, тем лучше ПВДФ растворяется в нем. Высокая концентрация ПВДФ приводит к образованию вязкого раствора, в котором плохо перемешиваются частицы, а низкая концентрация ПВДФ создает условия для агломерации наночастиц.

3. Контроль размера наночастиц CoFe_2O_4 . Чем меньше размер наночастиц, тем сильнее их стремление агломерироваться с целью уменьшения поверхностной энергии. Однако, чем больше размер

наночастиц, тем меньше площадь взаимодействия наночастиц с полимером, и, как следствие, слабее магнитоэлектрический отклик композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 .

4. Контроль параметров синтеза пленки – температура сушки, влажность, давление. При низкой температуре сушки ($T < 70^\circ\text{C}$) растворитель медленно испаряется, пленка долго остается жидкой и наночастицы могут перераспределяться внутри растворителя и образовывать агломераты, однако при такой температуре образуется нужная для магнитоэлектрического отклика композита пьезоэлектрическая β -фаза. При высокой температуре сушки ($T > 70^\circ\text{C}$) растворитель испаряется быстро и наночастицы не успевают образовать крупные агломераты, однако при такой температуре образуется неполярная α -фаза ПВДФ.

5. Модификация поверхности наночастиц органическими соединениями позволяет уменьшить дипольное взаимодействие наночастиц и ослабить тенденцию к агломерации. Также она позволяет увеличить адгезию на границе раздела частица – полимер, и, как следствие, усилить передачу механического напряжения от частицы к полимеру, тем самым усилить магнитоэлектрический отклик композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 .

Все эти методы помогают улучшить распределение наночастиц в полимере и тем самым увеличить МЭ отклик композита. Однако, существуют и другие методы усиления МЭ отклика композита – методы пост-обработки уже синтезированной пленки ПВДФ/ CoFe_2O_4 .

1. Поляризация методом коронного разряда. Синтезированная пленка ПВДФ помещается на заземленную нагретую до $\sim 100^\circ\text{C}$ подложку, сверху над которой на расстоянии несколько см находятся электроды с малым радиусом кривизны, на которые подается высокий потенциал для достижения высокого значения поля поляризации образца ($\sim 5\text{ МВ/м}$). Под действием высокой температуры и электрического поля инициируется фазовый переход полимерных цепочек ПВДФ [61]. Схема установки для

поляризации методом коронного разряда и ее фотография представлена на Рисунке 6.



Рисунок 6. Схематическое изображение (слева) и фотография (справа) установки для поляризации пленок ПВДФ/ CoFe_2O_4 методом коронного разряда [62].

2. Механическое растяжение (стретчинг). Одноосное или двухосное растяжение композита при температуре 80-120 °C приводит к изменению фазового состава ПВДФ, при котором γ -фаза, обладающая слабо выраженными пьезоэлектрическими свойствами, и неактивная α -фаза переходят в более предпочтительную с точки зрения пьезоэлектрических свойств β -фазу [63]. Механизм перехода α -фазы в пьезоэлектрическую β -фазу описан в работе [64] и представлен на Рисунке 7.

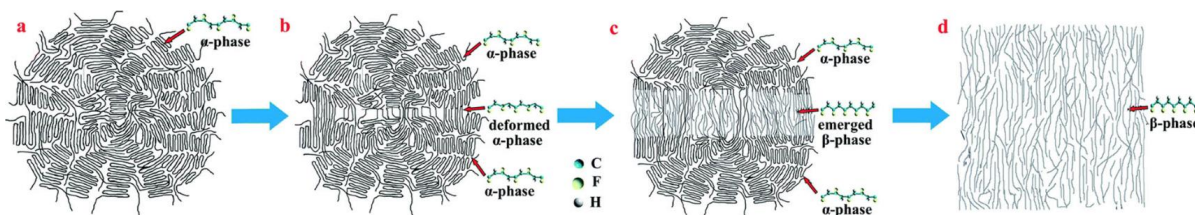


Рисунок 7. Схематическое изображения процесса превращения α -фазы ПВДФ в пьезоэлектрическую β -фазу при одноосном растяжении [64].

Приложенное напряжение вдоль направления растяжения заставляет сферолиты превращаться в микроволокнистые вытянутые кристаллы, структура которых способствует образованию ТТТТ конформации пьезоэлектрической β -фазы.

3. Отжиг синтезированных пленок ПВДФ/ CoFe_2O_4 . Отжиг композита при температурах ниже температуры плавления может способствовать рекристаллизации и увеличению степени кристалличности ПВДФ. Однако отжиг при высокой температуре (210 °C) также может приводить к фазовому переходу полярной β -фазы в неполярную α -фазу [65]. Также отжиг при температуре, меньшей температуры плавления полимера, уменьшает пористость композита, и, как следствие, улучшает диэлектрические и механические характеристики композита [66].

Анализ литературных данных показывает, что магнитоэлектрический отклик композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 определяется комплексом взаимосвязанных факторов: равномерностью распределения наночастиц в полимерной матрице, прочностью межфазной адгезии частица – полимер, процентным содержанием пьезоэлектрической β -фазы ПВДФ, а также наличием и условиями пост-обработки (стретчинг, поляризация, отжиг). Оптимизация этих параметров открывает широкие возможности для создания материалов с заданными функциональными свойствами. Однако, несмотря на значительное количество исследований, остаются нерешенные вопросы, касающиеся, в частности, синергетического эффекта сочетания модификации поверхности наночастиц и последующего растяжения, а также влияния молекулярной массы ПВДФ на структуру и свойства композитов. Это определило направление экспериментальных исследований, представленных в данной диссертационной работе.

1.5 Заключение к обзору литературы

Проведенный анализ литературных данных позволяет сделать следующие основные выводы.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) является перспективным материалом для создания магнитоэлектрических композитов типа 0-3 благодаря уникальному сочетанию свойств: наличию пьезоэлектрических кристаллических фаз (β , γ), гибкости, химической и термической стабильности, а также возможности управления структурой как на стадии синтеза, так и в результате пост-обработки. Ключевое значение для проявления пьезоэффекта имеет полярная β -фаза, процентное содержание которой зависит от метода синтеза, условий кристаллизации (температура, растворитель, скорость испарения), молекулярной массы прекурсора ПВДФ и применяемых методов пост-обработки, таких как механическое растяжение и поляризация в электрическом поле.

В качестве магнитострикционного наполнителя в МЭ композитах наиболее широко используется феррит кобальта CoFe_2O_4 , характеризующийся высоким значением коэффициента магнитострикции, химической стабильностью и возможностью синтеза наночастиц с контролируемым размером и магнитными свойствами. Ключевой проблемой при введении наночастиц в полимерную матрицу является их склонность к агломерации, обусловленная высокой поверхностной энергией и диполь-дипольным взаимодействием. Степень агломерации возрастает с уменьшением размера наночастиц – решение этой проблемы требует применения специальных методов:

1. ультразвуковая обработка и механическое перемешивание раствора;
2. оптимизация параметров синтеза (выбор растворителя, концентрации, температуры сушки);
3. контроль размера наночастиц (компромисс между агломерацией и площадью межфазной границы);
4. модификация поверхности наночастиц органическими соединениями (олеиновая кислота, олеиламин, лимонная кислота,

полиэтиленгликоль и др.), позволяющая не только предотвратить агломерацию, но и создать прочную межфазную связь между частицами и полимером, необходимую для эффективной передачи механического напряжения.

После формирования композита для усиления МЭ отклика применяются методы пост-обработки:

1. поляризация пленок методом коронного разряда;
2. механическое растяжение, индуцирующее фазовый переход неполярной α -фазы и слабополярной γ -фазы в пьезоэлектрическую β -фазу;
3. термический отжиг, позволяющий изменять степень кристалличности и фазовый состав ПВДФ.

Несмотря на значительное количество исследований, посвященных отдельным аспектам получения и исследования композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , ряд важных вопросов остается недостаточно изученным:

1. отсутствуют систематические данные о сравнительном влиянии различных типов модификаторов поверхности наночастиц (олеиламина, лимонной и олеиновой кислот) на структуру, морфологию и магнитоэлектрический отклик композитов при одинаковых условиях синтеза;
2. не исследован синергетический эффект сочетания модификации поверхности наночастиц и последующего растяжения композита;
3. не исследовано влияние молекулярной массы прекурсора ПВДФ на структурные свойства композитов, получаемых методом послойного наложения (FDM печати);
4. отсутствуют систематические данные о влиянии толщины пленки на фазовый состав композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 и его структурные свойства.

Восполнение этих пробелов является актуальной задачей физики конденсированного состояния и имеет важное значение для разработки

научных основ создания гибких магнитоэлектрических материалов с улучшенными функциональными характеристиками.

В связи с этим целью настоящей диссертационной работы является исследование структурных свойств композитов на основе поливинилиденфторида и наночастиц феррита кобальта, установление механизмов усиления магнитоэлектрического отклика и влияния этих механизмов на морфологию и структуру композита.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать структурные и морфологические особенности магнитоэлектрических композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленных методом ракельного ножа, установить влияние толщины пленки на фазовый состав и диэлектрические свойства.
2. Изучить влияние модификации поверхности наночастиц CoFe_2O_4 органическими соединениями (олеиламин, лимонная кислота, олеиновая кислота) на надмолекулярную структуру, механические и диэлектрические свойства композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 .
3. Исследовать влияние одноосного растяжения на фазовый состав и магнитоэлектрический отклик композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 с модифицированными наночастицами.
4. Провести сравнительный анализ структуры и свойств композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленных методом послойного наложения из прекурсоров с различной молекулярной массой, и установить корреляцию между молекулярной массой прекурсора, процентным содержанием β -фазы в композите и величиной МЭ коэффициента композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 .

Глава 2. Методы синтеза магнитоэлектрических композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 и методы их характеристики

В данной главе представлены методы синтеза композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , исследованных в данной работе, методы синтеза наночастиц феррита кобальта, использовавшихся в композитах ПВДФ/ CoFe_2O_4 и методы исследования композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 .

2.1 Методы синтеза

2.1.1. Методы синтеза наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4

При создании композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 методом ракельного ножа использовались наночастицы феррита кобальта CoFe_2O_4 , изготовленные гидротермальным методом [67]. Ниже представлен протокол синтеза магнитных наночастиц феррита-кобальта гидротермальным методом.

В дистиллированной воде смешивается нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, нитрат кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в пропорции 2:1 (для соблюдения пропорции трехвалентного и двухвалентного металла в структуре типа шпинель) с покрытием поверхности наночастиц (например, олеиламин, лимонная кислота, олеиновая кислота, додецилсульфат натрия и др.) в дистиллированной воде при температуре 50 °С и перемешивается с помощью магнитной мешалки до полного растворения. Затем добавляется гидроксид натрия NaOH при температуре 50 °С для инициирования реакции соосаждения. Далее раствор помещается в тефлоновый контейнер, который помещается в стальной автоклав. Автоклав нагревается до 150 °С и выдерживается в течение десяти часов. Полученный порошок – феррит-кобальта CoFe_2O_4 – несколько раз промывается водой и этанолом и сушится в эксикаторе при температуре 65 °С. Работа по синтезу наночастиц феррита кобальта гидротермальным методом была выполнена научным сотрудником НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения», БФУ им. И. Канта, Сальниковым В.Д.

При создании композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 методом послойного наложения использовались наночастицы феррита кобальта CoFe_2O_4 , изготовленные методом самосгорания [68]. Ниже представлен протокол синтеза магнитных наночастиц феррита-кобальта методом самосгорания.

В качестве исходных компонентов в синтезе используются нитрат кобальта и нитрат железа $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, водный раствор аммиака, лимонной кислоты и дистиллированной воды. Соли металлов берутся в молярном соотношении 1:2. К одному моллю водного раствора нитрата железа и кобальта добавляется один моль раствора лимонной кислоты того же объема. Уровень pH регулируется (до ~7) добавлением водного раствора аммиака. Полученный раствор нагревается до 150 °C при интенсивном перемешивании до достижения гелеобразного состояния. Реакция самовоспламенения инициируется повышением температуры до 300 °C. Продукт реакции измельчается в агатовой ступке и несколько раз промывается дистиллированной водой и ацетоном. Средний размер полученных таким образом наночастиц ~20 нм. Работу по синтезу наночастиц феррита кобальта методом самосгорания выполнил научный сотрудник НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения», БФУ им. И. Канта, Омелянчик А.С.

2.1.2. Метод ракельного ножа (Dr. Blade)

Ниже представлен протокол изготовления магнитоэлектрических композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 методом ракельного ножа [69], результаты исследования которых представлены в Главе 3.

Порошок или гранулы ПВДФ смешиваются с растворителем с массовым соотношением 1:6 и вымешиваются с помощью магнитной мешалки до однородного состояния в течение суток. В качестве растворителя используется диметилформамид (ДМФ). Далее суспензию наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4 , изготовленных гидротермальным методом, с массовой долей 10% от массы поливинилиденфторида,

диспергируют в ультразвуковой ванне в течение 30-60 минут и вносят в раствор ПВДФ. Получившаяся смесь снова вымешивается с помощью магнитной мешалки до однородного состояния в течение 45 минут. Далее получившаяся однородная смесь равномерно, с заданной толщиной (обычно итоговая толщина пленки после усыхания становится в 2-2,5 раза меньше заданной на ракельном ноже) распределяется по поверхности стекла ракельным ножом и помещается в сушижаровой шкаф на 20 часов при температуре 65 °С. Схематическое изображение синтеза композитов ПВДФ/CoFe₂O₄ методом ракельного ножа представлено на Рисунке 8.

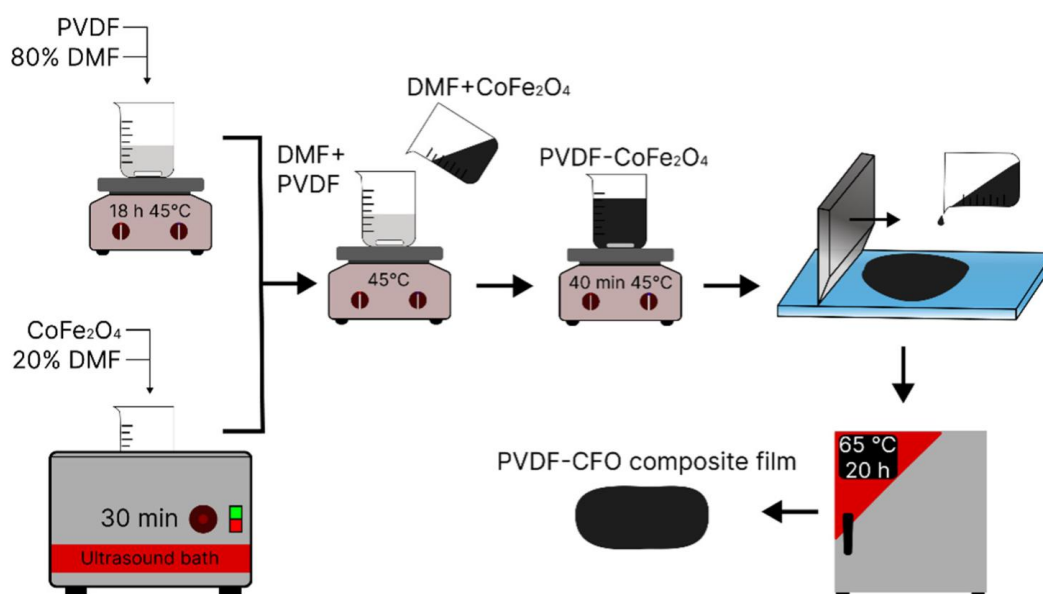


Рисунок 8. Схематическое изображение синтеза композитов ПВДФ/CoFe₂O₄ методом ракельного ножа [70].

Преимуществом данного метода является простота изготовления композита. Среди недостатков – высокие требования к однородности и ровности поверхности стекла, на которое выливается раствор. Также при синтезе пленок большой площади влияние поверхностного натяжения приводит к перетеканию жидкости из областей с низким поверхностным натяжением в области с высоким поверхностным натяжением. Внутренние

течения увлекают за собой наночастицы и создают неоднородности, чаще всего на краю пленки [71].

2.1.3. Метод послойного наложения (FDM печать)

Технологический протокол получения композиционного материала методом послойного наложения из расплава (FDM) предполагает предварительное создание филамента, из которого будет формироваться композитный материал в процессе его печати, поэтому ниже представлен протокол получения филамента на основе ПВДФ, содержащего внутри себя наночастицы феррита кобальта.

1) Получение суспензии из наночастиц феррита кобальта в растворе ПВДФ:ДМФ. Изготовление композитных филаментов для 3D печати начинается с этапа приготовления суспензии наночастиц феррита кобальта в растворе ПВДФ в ДМФ. Сперва гранулы растворяются в растворителе при температуре 40 °С и массовом соотношении 1:6, перемешиваясь до полного растворения. Далее в раствор добавляется раствор наночастиц феррита кобальта в диметилформамиде и также вымешивается до однородного состояния. Итоговая массовая концентрация ПВДФ к ДМФ составляет 1:8.

2) Формирование композитных пленок ПВДФ методом ракельного ножа для последующей экструзии. Далее композитные пленки ПВДФ/ CoFe_2O_4 изготавливаются методом ракельного ножа, описанным выше. В этом методе полученная суспензия наносится на подложку при помощи лезвия, высота которого регулируется микрометрическими винтами. Толщина слоя устанавливается около 100 мкм.

3) Измельчение получившейся пленки после высыхания раствора. После высыхания композитные пленки ПВДФ/ CoFe_2O_4 измельчаются. Вместо смешивания наночастиц феррита кобальта непосредственно в процессе экструдирования, необходимая весовая концентрация частиц достигается путем первоначального изготовления композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 методом ракельного ножа с последующим его

экструдированием. Этот этап необходим для предотвращения агломерации магнитных наночастиц около металлического шнека экструдера и неравномерного распределения частиц внутри филамента.

4) Экструзия филамента ПВДФ/CoFe₂O₄. Измельченная композитная пленка ПВДФ/CoFe₂O₄ насыпается в загрузочный отсек микроэкструдера. Равномерное течение экструдата наблюдается при температуре 220 °С. Скорость вращения экструдера составляет 12 об/мин. Экструдированную нить охлаждают при комнатной температуре без дополнительного охлаждения. Фрагменты филамента, полученного на начальном и конечном этапах экструзии, после дефектовки отвергаются из-за неоднородности диаметра и неравномерности концентрации добавок. Для процесса экструзии используется фильера с выходным диаметром 1,75 мм.

Схематически весь протокол создания представлен на Рисунке 9.



Рисунок 9. Протокол изготовления филамента ПВДФ/CoFe₂O₄ методом послойного наложения.

Ключевое преимущество данного метода: большое количество синтезируемых образцов и высокая автоматизация технологического процесса. Среди недостатков стоит отметить зависимость толщины печатаемого композита от качества изготавливаемого филамента. Экспериментально подтверждено, что изменение толщины изготавливаемого филамента влияет на неоднородность изготавливаемой композитной пленки.

2.2 Методы характеристики

2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия

Для исследования морфологии поверхности полимерной пленки и композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , определения среднего размера сферолитов, пор и определения наличия агломератов наночастиц на поверхности был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), схема вакуумной камеры и фотография СЭМ микроскопа Hitachi TM4000Plus (Япония), использованного в данной работе, представлены на Рисунке 10.



Рисунок 10. Схематическое изображение вакуумной камеры СЭМ микроскопа (здесь 1 – катод, 2 – анод, 3 – конденсорные линзы, 4 – система позиционирования пучка, 5 – объектная линза, 6 – детектор BSE электронов, 7 – детектор рентгеновского излучения, 8 – детектор SE электронов и 9 – образец) (слева), (б) фотография СЭМ микроскопа (справа).

Два основных метода получения изображений с помощью СЭМ микроскопа основаны на упругом и неупругом взаимодействии электронов с веществом. Электроны, которые испытали упругое рассеяние, называются обратно-рассеянные или BSE (от англ. back scattered electrons) электроны, а электроны, испытавшие неупругое рассеяние – вторичные или SE (от англ. secondary) электроны. С увеличением атомного номера вещества растет упругое рассеяние электронов, поэтому детектор BSE электронов используется для получения изображений, чувствительных к элементному составу образца. Направление неупругого рассеяния SE электронов чувствительно к топологии поверхности образца, поэтому детектор SE электронов используется для получения изображений, чувствительных к рельефу поверхности образца.

Все изображения поверхности образцов в данной работе были получены с помощью детектора обратно-рассеянных электронов.

2.2.2 Атомно-силовая микроскопия

Для исследования морфологии поверхности использовался метод атомно-силовой микроскопии, основанный на регистрации силового взаимодействия между нанометровым наконечником кантилевера и поверхностью образца (см. Рисунок 11, слева). Сила, действующая на конец кантилевера со стороны образца, деформирует консоль кантилевера. На поверхность консоли наводится лазерный пучок, который отражается от поверхности и попадает в четырехсекционный фотодетектор. Деформация консоли кантилевера приводит к отклонению лазерного пучка на четырехсекционном фотодетекторе, по величине этого отклонения определяется смещение конца кантилевера на поверхности образца.

Взаимодействие образца и кантилевера описывается потенциалом Леннарда-Джонса $U(r)$ (см. формула #), первое слагаемое которого

характеризует отталкивание атомов из-за обменного взаимодействия между ними, а второе – слабое Ван-дер-ваальсово притяжение между атомами.

$$U(r) = U_0 \left(\left(\frac{r}{r_0} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r}{r_0} \right)^6 \right) \quad (1)$$

Все исследования были проведены на атомно-силовом микроскопе NTEGRA Academia (Россия), фотография которого представлена на Рисунке 11.

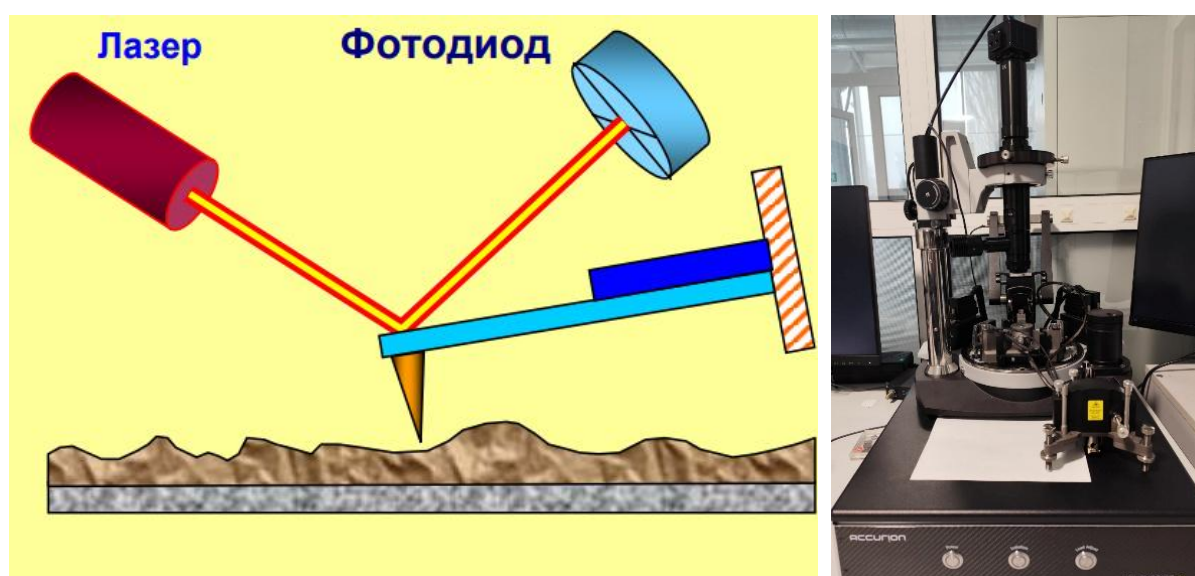


Рисунок 11. Схематическое изображение взаимодействия конца кантилевера с поверхностью образца [72] (слева), фотография атомно-силового микроскопа NTEGRA Academia (справа).

Исследование морфологии поверхности проводилось в полу-контактном режиме с помощью кантилеверов типа NSG30_SS. Обработка полученных данных осуществлялась с использованием программного пакета Gwyddion.

2.2.3 Атомно-силовая спектроскопия

Локальное значение модуля Юнга поверхности изготовленных композитов было измерено методом атомно-силовой спектроскопии [73]. Принцип работы данного метода основан на измерении зависимости силы, действующей на кантилевер, от расстояния кантилевера до образца. Также, как и в методе атомно-силовой микроскопии, отклонение консоли кантилевера регистрируется при помощи четырехсекционного фотодиода, на который падает лазерный луч, отраженный от обратной стороны консоли, и фиксируется как ток рассогласования между верхней и нижней секцией фотодетектора. Для определения области проведения измерений предварительно получают топографическое изображение поверхности в полуконтактном режиме. Измерение проводится в контактном режиме на участке 5×5 мкм (разрешение 256×256 точек). Для каждой точки строится силовая кривая, представленная на Рисунке 12:

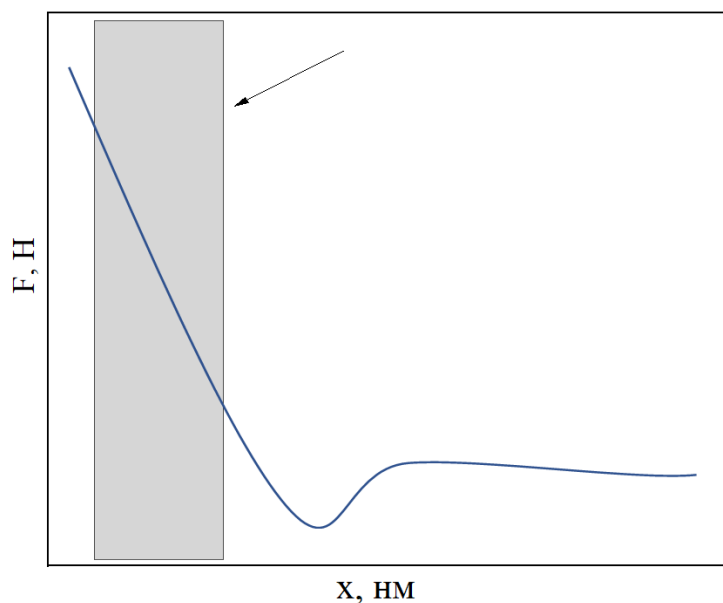


Рисунок 12. Зависимость силы взаимодействия конца кантилевера на поверхность образца. Стрелкой обозначена область упругой деформации поверхности образца.

Кривая записывается в процессе отвода кантилевера от образца с постоянной скоростью. Сила, действующая на поверхность образца, определяется выражением:

$$F = \frac{4\sqrt{R}}{3} E^* \Delta h^{3/2}, \quad (2)$$

где R – радиус скругления конца кантилевера, Δh – глубина вдавливания кантилевера в образец, E^* – эффективное значение модуля Юнга система кантилевер-образец.

Эффективное значение модуля Юнга E^* имеет следующий вид:

$$\frac{1}{E^*} \approx \frac{1 - \mu_k^2}{E_k} - \frac{1 - \mu_{обр}^2}{E_{обр}}, \quad (3)$$

где E_k и $E_{обр}$ – модули Юнга кантилевера и образца, μ_k и $\mu_{обр}$ – коэффициенты Пуассона кантилевера и образца.

В случае полимеров $E_{обр} \ll E_k$, поэтому можно отбросить первый член уравнения (3).

Все исследования методом атомно-силовой спектроскопии были проведены с помощью кантилеверов NSG10.

2.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Степень кристалличности χ_c и температура плавления изготовленных композитных материалов была измерена с помощью дифференциально-сканирующего калориметра (ДСК) NETZSCH 204 F1 Phoenix, принцип работы которого основан на измерении разницы тепловых потоков, идущих от исследуемого образца и эталона, которая возникает в том числе в процессе фазовых переходов исследуемого образца, таких как кристаллизация или плавление. Схема и фотография дифференциального сканирующего калориметра представлены на Рисунке 13.

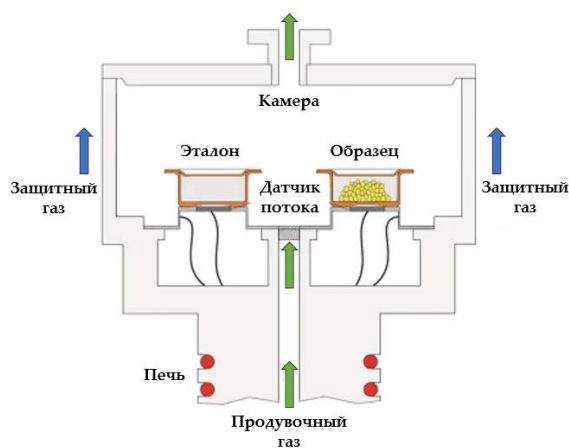


Рисунок 13. Схематическое изображение дифференциального сканирующего калориметра [74] (слева) и его фотография (справа).

Образцы нагревались в интервале температур от 25°C до 200°C при скорости нагрева 5°C/мин в атмосфере аргона. Степень кристалличности композитов рассчитывалась с помощью уравнения (4)

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{H_{100} \cdot \varphi_{\text{ПВДФ}}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где ΔH - теплота плавления (площадь пика), H_{100} - энтальпия для полностью кристаллизованного ПВДФ, $\varphi_{\text{ПВДФ}}$ - массовая концентрация ПВДФ. В качестве характеристической температуры плавления полимера принималась точка экстремума эндотермического пика плавления (см. Рисунок 14).

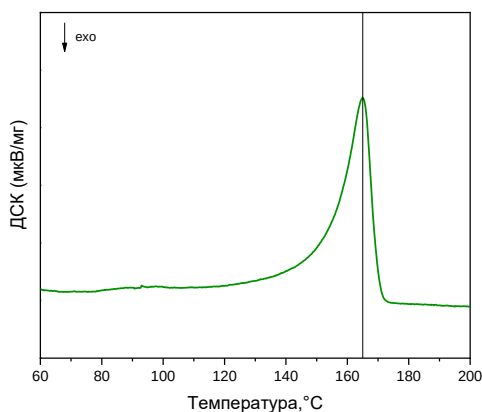


Рисунок 14. Дифференциальная кривая нагрева полимерного композита ПВДФ/CoFe₂O₄.

2.2.5 ИК-Фурье спектроскопия

Инфракрасные спектры поглощения, которые использовались в данной работе для исследования фазового состава полимерной матрицы композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 были получены с помощью ИК-Фурье спектрометра ФТ-801 («Симекс», Новосибирск, Россия), фотография и принципиальная схема прибора представлены на Рисунке 15.

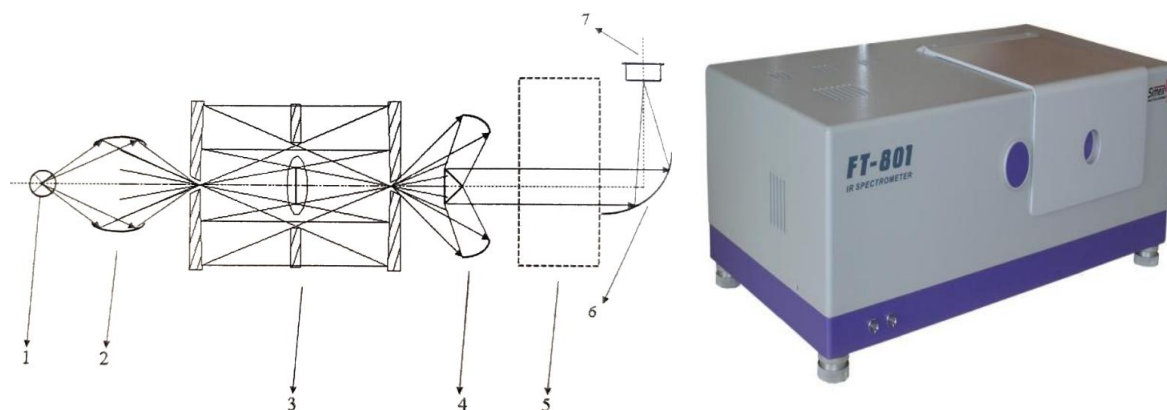


Рисунок 15. Схематическое изображение ИК-Фурье спектрометра (слева) (здесь 1 – источник излучения, 2 – входная оптическая система, 3 – интерферометр, 4 – система зеркал, 5 – кюветное отделение, 6 – параболическое зеркало, 7 – фотоприемник) (слева), фотография ИК-Фурье спектрометра (справа).

Принцип работы ИК-Фурье спектрометра [75] основан на взаимодействии инфракрасного излучения с молекулами исследуемого вещества: источник испускает широкополосное ИК излучение, фокусируя его на торцевой грани алмазного кристалла, которая соприкасается с исследуемым образцом. Луч попадает на границу раздела «кристалл — образец» под углом, превышающим угол полного внутреннего отражения, в результате чего в образец проникает эванесцентная волна на глубину порядка длины волны. Если частота колебаний эванесцентной волны совпадает с частотой колебаний атомов в молекулах образца (например,

колебания связей C-F, C-H), происходит резонансное поглощение энергии излучения. Отраженный луч выходит из кристалла НПВО и попадает на детектор.

Чувствительность прибора составляет $\pm 2 \text{ см}^{-1}$. Спектры поглощения исследуемых в работе образцов были получены с помощью метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на алмазном кристалле в диапазоне $1500\text{-}600 \text{ см}^{-1}$.

2.2.6 Метод построения деформационных кривых

Для исследования механических характеристик полимерного композита (модуль Юнга, предельное напряжение в композите) был использован столик Microtest 200 N (Deben, UK), фотография которого представлена на Рисунке 16.

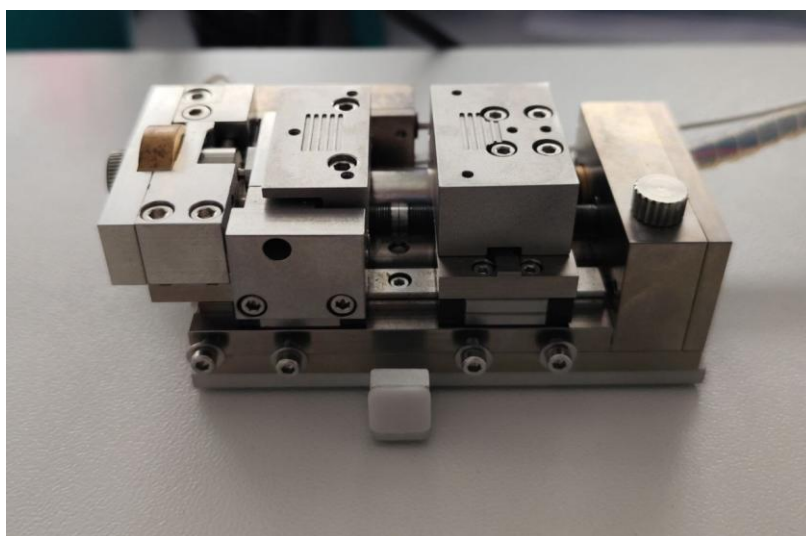


Рисунок 16. Фотография растяжного столика Microtest 200 N (Deben, UK).

Образец, помещенный в растяжной столик, одноосно растягивается с постоянной скоростью $0,05 \text{ мм/сек}$ с помощью шарико-винтовой передачи. Возникаемое внутри образца напряжение рассчитывается с помощью

формулы #, прикладываемая к образцу сила F определяется с помощью динамометрического датчика.

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (5)$$

Программное обеспечение оборудования позволяет в режиме реального времени строить график зависимости силы от относительного удлинения образца. Для построения деформационных кривых использовались образцы состава ПВДФ/ CoFe_2O_4 и пленка ПВДФ размером 30x5 мм (результаты исследования приведены в разделе 3.4).

2.2.7 Импедансная спектроскопия

Частотные зависимости электроемкости исследованных композитов были получены с помощью измерителя иммитанса Е7-30 (Беларусь) и устройства присоединительного УП-5 (Беларусь), фотография которых представлена на Рисунке 17.



Рисунок 17. Фотография устройства присоединительного УП-5 (слева) и измерителя иммитанса Е7-30 (справа).

Принцип работы прибора основан на методе вольтметра-амперметра [76]: встроенный генератор создает синусоидальное

напряжение, которое подается на образец, закрепленный с помощью прижимных контактов в УП-5. При прохождении сигнала через образец возникает считываемый фазовый сдвиг φ между током и напряжением. Из амплитуд тока и напряжения рассчитывается амплитуда импеданса $|Z|$. Для емкости C в последовательной RC-цепи замещения справедливо следующее соотношение:

$$C = \frac{1}{2\pi f|Z|\sin\varphi}, \quad (6)$$

где f – частота тока.

На основании полученных значений с помощью формулы емкости плоского конденсатора рассчитывается величина относительной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}, \quad (7)$$

Где ε_0 – электрическая постоянная, d – толщина образца, S – площадь перекрытия пластин конденсатора.

2.2.8 Метод измерения магнитоэлектрического коэффициента

Полевые зависимости магнитоэлектрического коэффициента α_{33} были измерены динамическим методом [77,78]. Образец размером 10x10 мм помещался в самосборную установку, фотография и схема которой представлена на Рисунке 18.

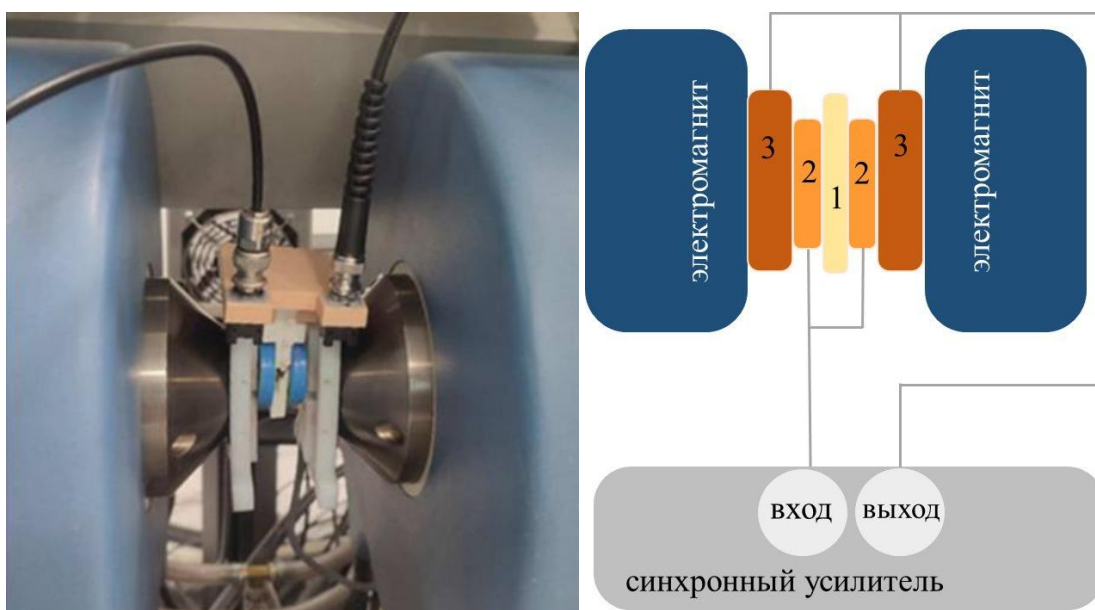


Рисунок 18. Самосборная вставка в вибрационный магнитометр LakeShore 7400 System для измерения магнитоэлектрического коэффициента: фотография (слева), схематическое изображение (справа), здесь 1 – образец, 2 – прижимные контакты, 3 – катушки Гельмгольца.

Образец помещался в вставку таким образом, чтобы направление поляризации образца совпадало с направлением внешнего магнитного поля. К образцу с помощью электромагнитов вибрационного магнитометра прикладывалось постоянное магнитное поле в диапазоне от 0 до 10 кЭ, а также сонаправленное ему переменное магнитное поле амплитудой 2-5 Э и частотой 770 Гц, создаваемое катушками Гельмгольца. Напряжение генерируемого на поверхности образца сигнала V_{out} детектировалось с помощью синхронного усилителя SR 830 (Stanford Research Systems). Величина МЭ-коэффициента α_{33} рассчитывалась по формуле (8):

$$\alpha_{33} = \frac{V_{out}}{t \cdot H_{AC}}, \quad (8)$$

где t – толщина образца, H_{AC} – амплитуда переменного магнитного поля.

Глава 3. Исследование структурных особенностей и свойств магнитоэлектрических композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленных методом ракельного ножа

В данной главе представлены результаты исследований морфологии поверхности, структуры и структурных свойств композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 (с модифицированной и немодифицированной поверхностью наночастиц феррита кобальта размером ~ 20 нм, изготовленных гидротермальным методом), который представляет собой полимерную пленку с добавленными наночастицами размером 10×10 мм, толщиной 10-20 мкм, изготовленную методом кристаллизации из раствора, на основе растворителя ДМФ с предварительным раскатыванием раствора с помощью ракельного ножа и последующей сушкой в сухожаровом шкафу при температуре 65°C на протяжении 12 часов. Исследование морфологии поверхности полимерного композита было проведено с помощью методов атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии; исследование структуры композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 – с помощью дифференциальной калориметрии и ИК-Фурье спектроскопии. Цель синтеза композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 с модифицированной поверхностью наночастиц - усиление механического взаимодействия между частицей и полимером, которое влияет на величину механического напряжения, оказываемого наночастицей на полимер, и, как следствие, влияет на увеличение магнитоэлектрического отклика композита. Чтобы оценить влияние наличия наночастиц в композитной пленке на его структурные свойства и морфологию поверхности, был также изготовлена и исследована полимерная пленка ПВДФ без наночастиц тем же набором методов характеристики. Для измерения величины магнитоэлектрического коэффициента композит был предварительно одноосно растянут в четыре раза.

3.1 Исследование влияния параметров синтеза композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 на его структурные свойства

В данном разделе представлены результаты исследований, которые позволили, путем исследования морфологии поверхности, структуры композита и его структурных свойств, определить оптимальные параметры синтеза композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 с модифицированной поверхностью наночастиц CoFe_2O_4 , позволяющие добиться наибольшего значения магнитоэлектрического коэффициента.

Для исследования влияния толщины композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 на его структуру и диэлектрические свойства была изготовлена серия из четырех композитов с разной толщиной: 15, 20, 47 и 58 мкм. С помощью метода ИК-спектроскопии изучен фазовый состав кристаллической части ПВДФ, а с помощью метода сканирующей электронной микроскопии была изучена морфология поверхности композитов: определены средние значения сферолитов и пор. Данные представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Толщина, средний размер сферолитов, средний размер пор, процент содержания β -фазы и значение относительной диэлектрической проницаемости композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 .

Толщина, мкм	Средний размер сферолитов, мкм	Средний размер пор, мкм	Процент содержания β -фазы, %	Значение относительной диэлектрической проницаемости ϵ (1 кГц)
15	$2,7 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$	42 ± 4	$10,8 \pm 0,2$
20	$2,6 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,3$	29 ± 2	$9,5 \pm 0,1$
47	$3,7 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,7$	4 ± 2	$8,8 \pm 0,1$
58	$5,5 \pm 1,2$	$2,6 \pm 0,6$	5 ± 1	$8,6 \pm 0,1$

Для определения величины относительной диэлектрической проницаемости композитов ПВДФ/CoFe₂O₄ с помощью измерителя иммитанса Е7-30 были получены частотные зависимости электроемкости пленок площадью S , равной 100 мм², которые были пересчитаны в частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости, представленные на Рисунке 19.

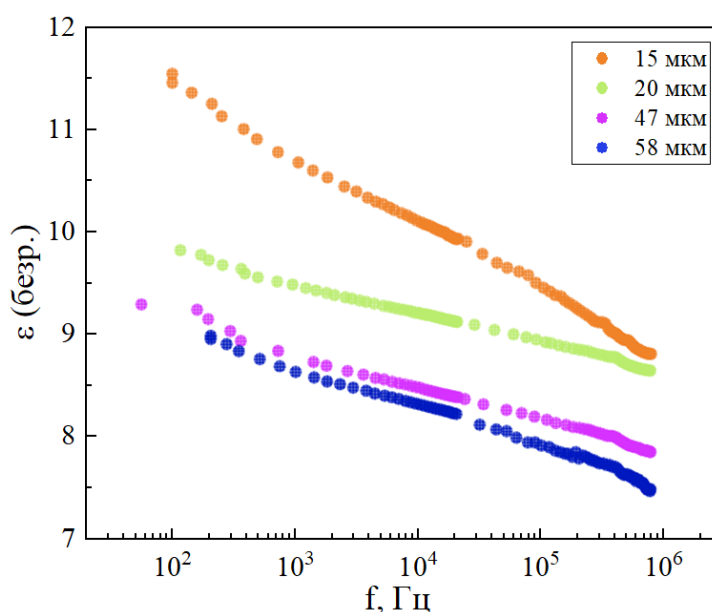


Рисунок 19. Частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости композитных пленок ПВДФ/CoFe₂O₄ толщиной 15, 20, 47 и 58 мкм [70].

Показано, что при одинаковых условиях синтеза композита ПВДФ/CoFe₂O₄ с наночастицами феррита кобальта, поверхность которых модифицирована додецилсульфатом натрия, варьируя значение толщины композита, можно получать композиты с различной морфологией и структурными свойствами. Было показано, что, уменьшая значение толщины композита от 58 мкм до 15 мкм, можно добиться увеличения процентного содержания кристаллической пьезоэлектрической β-фазы с 5% до 42%, уменьшения среднего размера сферолитов с 5,5 мкм до 2,7 мкм и среднего размера пор с 2,6 мкм до 1,2 мкм, что в конечном итоге приводит к

увеличению величины относительной диэлектрической проницаемости ϵ (при частоте 1 кГц) с 8,6 до 10,8. Результаты опубликованы в работе [70].

В работе [20] на композите ПВДФ/ CoFe_2O_4 , содержащем наночастицы марганец замещенного феррита кобальта $\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, поверхность которых модифицирована додецилсульфатом натрия [79], было показано, что увеличение температуры сушки композита в сушильном шкафу с 25 °С до 65 °С влияет на скорость формирования агломератов магнитных наночастиц и значительным образом улучшает распределение наночастиц и их агломератов внутри композита. Изображения поверхности композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , полученные с помощью оптического микроскопа в проходящем свете на увеличении $\times 40$, представлены на Рисунке 20:

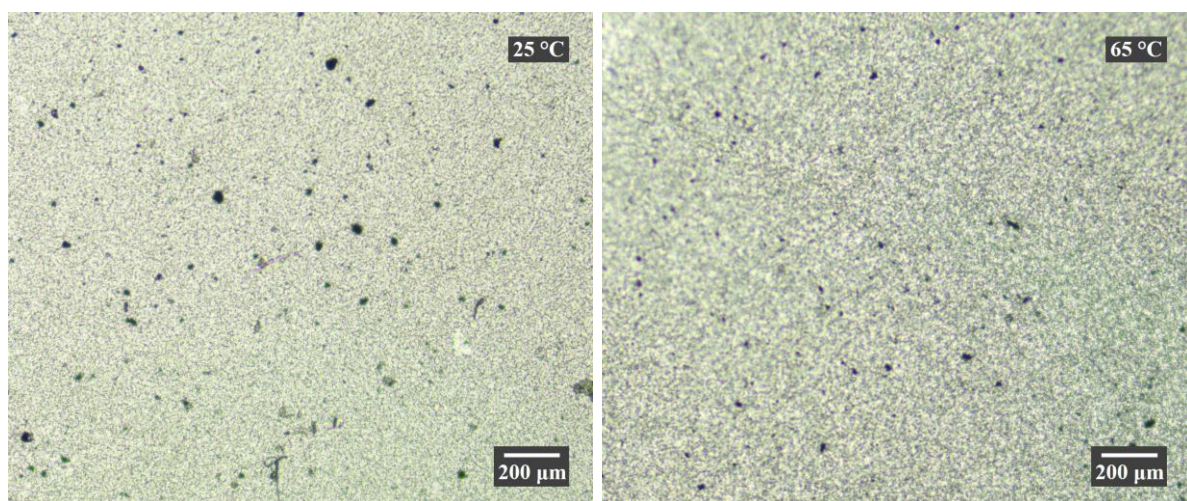


Рисунок 20. Изображения поверхности композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , высушенных при температуре 25 °С (слева) и 65 °С (справа).

Более однородное распределение увеличивает площадь соприкосновения полимера с наполнителем, и, как следствие, должно приводить к более высокому значению магнитоэлектрического коэффициента композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 . Однако, это утверждение остается справедливым только в том случае, когда поверхность наночастиц образует связь с молекулами ПВДФ. В разделах 3.4 и 3.5 показано, что для

обеспечения такой связи необходимо модифицировать поверхность наночастиц феррита кобальта олеиламином, способным создать химическую связь в паре наночастица-покрытие и покрытие-полимер. Анализируя полевую зависимость магнитоэлектрического коэффициента (максимальное значение 20 мВ/(см·Э)) композита ПВДФ/CoFe₂O₄, высушенного при температуре при 65 °С и такую же зависимость композита ПВДФ/CoFe₂O₄ (максимальное значение 15 мВ/(см·Э), представленную в разделе 3.5, можно сделать вывод о том, что модификация поверхности наночастиц феррита кобальта додецилсульфатом натрия не приводит к значительную увеличению величины магнитоэлектрического коэффициента.

На изображениях поверхности композитов ПВДФ/CoFe₂O₄, высушенных при температуре 25 °С и 65 °С видно, что композит, высушенный при температуре 25 °С, содержит агломераты большего размера. Такие агломераты имеют сложную форму поверхности и, вследствие этого, способны передавать механические напряжения полимеру даже без образования химической связи между покрытием и молекулами ПВДФ. Поэтому, в случае наночастиц Mn_{0,15}Co_{0,85}Fe₂O₄, поверхность которых модифицирована додецилсульфатом натрия, не образующего химических связей покрытие – ПВДФ, максимальная величина магнитоэлектрического коэффициента α_{33} , равная 35 мВ/(см·Э), выше у композита ПВДФ/CoFe₂O₄, высушенного при температуре 25 °С, чем у композита ПВДФ/CoFe₂O₄, высушенного при температуре 65 °С (20 мВ/(см·Э)).

Полевые зависимости магнитоэлектрического коэффициента α_{33} композитов ПВДФ/CoFe₂O₄, высушенных при температуре 25 °С и 65 °С, представлены на Рисунке 21:

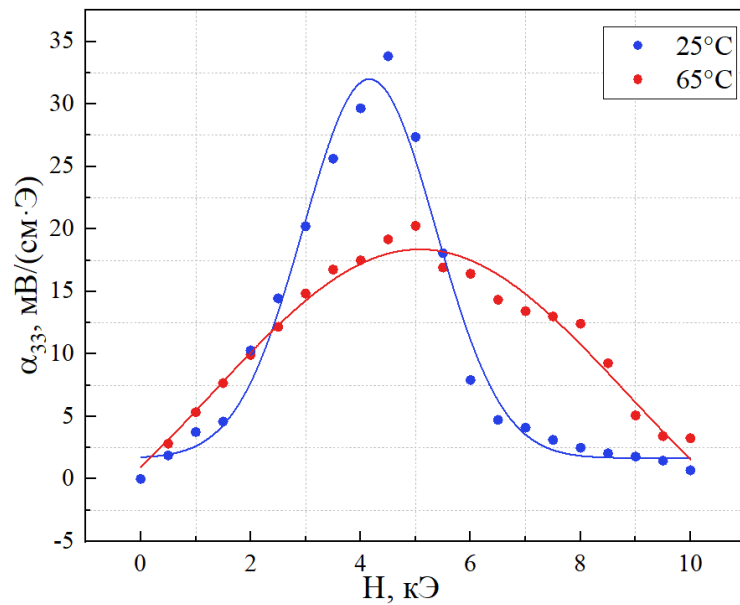


Рисунок 21. Полевые зависимости величины магнитоэлектрического коэффициента α_{33} композитов ПВДФ/CoFe₂O₄, высушенных при температуре 25 °С и 65 °С [20].

Несмотря на большее значение магнитоэлектрического коэффициента, агломераты наночастиц значительным образом ухудшают другие структурные свойства композитов ПВДФ/CoFe₂O₄ [80], поэтому их появление в композите ПВДФ/CoFe₂O₄ нежелательно.

На основе проведенных исследований был сделан следующий вывод: для создания магнитоэлектрического композита ПВДФ/CoFe₂O₄, обладающего максимальным значением магнитоэлектрического коэффициента, на этапе синтеза необходимо функционализировать поверхность наночастиц покрытием, обеспечивающим связь между наночастицей и молекулами ПВДФ, а также выполнять сушку композита в сушильном шкафу при температуре 65 °С, позволяющей получить более однородное распределение наночастиц и их агломератов в композите, а также удерживать толщину композита в диапазоне 15-20 мкм для обеспечения более высокого значения величины пьезоэлектрической β -фазы. Результаты исследований представлены в работах [20,70].

3.2 Морфология поверхности и структура композита ПВДФ/CoFe₂O₄

Морфология поверхности композита ПВДФ/CoFe₂O₄.

Морфология поверхности магнитоэлектрического композита ПВДФ/CoFe₂O₄ была исследована с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Academia (Россия) и сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM4000 Plus. АСМ изображения поверхности композитов были получены в полуконтактном режиме на участках 10x10 мкм (500x500 точек) и 2x2 мкм (500x500 точек) с использованием кантилевера NSG30_SS (резонансная частота 240-440 кГц, силовая константа 22-100 Н/м, радиус закругления 2 нм) со скоростью движения 3 мкм/с и 0,5 мкм/с соответственно и представлены на Рисунке 22.

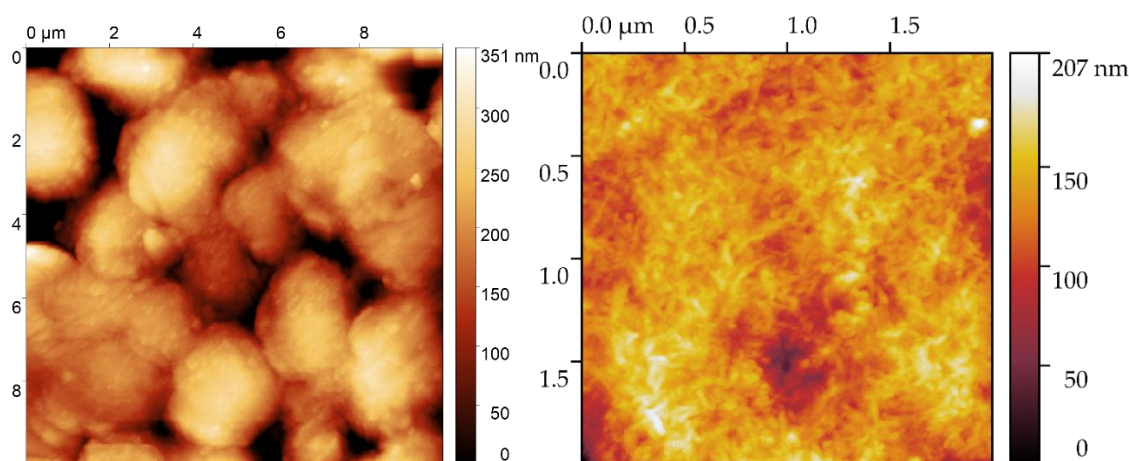


Рисунок 22. АСМ изображения полимерного композита ПВДФ/CoFe₂O₄ участка 10x10 мкм (слева) и 2x2 мкм (справа).

На полученных АСМ изображениях видно, что поверхность полимера образована сферическими надмолекулярными структурами – сферолитами, которые представляют собой сферические радиально-симметричные кристаллы преимущественно α -фазы [81], состоящие из ламелей, которые можно различить на АСМ изображении композита на участке 2x2 мкм. Сферолиты разделены между собой порами, которые возникают из-за усадочных напряжений и испарения растворителя в процессе

кристаллизации поливинилиденфторида. Крупных агломератов наночастиц методом атомно-силовой микроскопии не обнаружено.

Для определения среднего размера сферолитов и пор, а также их стандартного отклонения, были использованы СЭМ изображения поверхности композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 в режиме обратно-рассеянных электронов (англ. Backscattered electrons – BSE) с ускоряющим напряжением 15 кВ и фокусным расстоянием 5,5 мм. Изображения представлены на Рисунке 23.

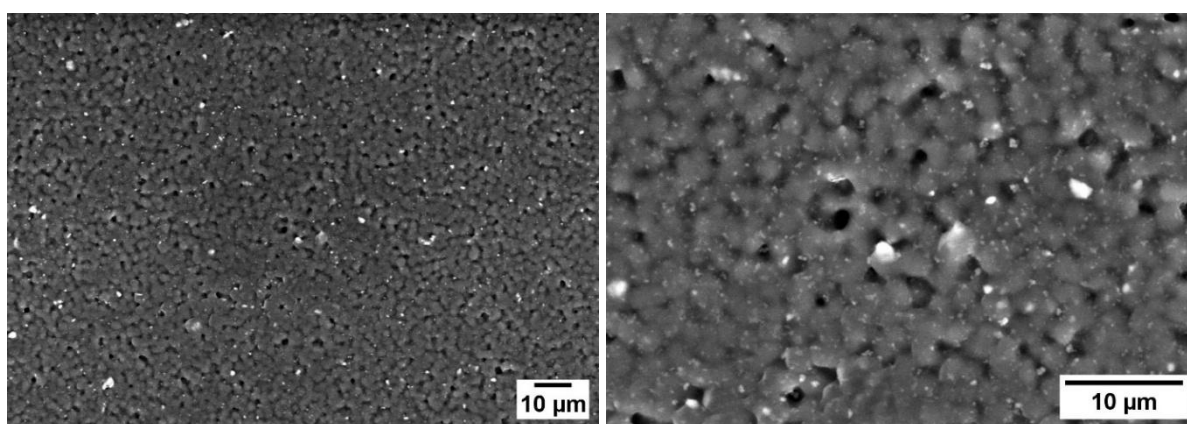


Рисунок 23. СЭМ изображения полимерного композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 с увеличением $\times 800$ (слева) и $\times 2500$ (справа).

На основе СЭМ изображений с помощью программы Gwyddion была получена гистограмма распределения сферолитов по размерам (Рисунок 24).

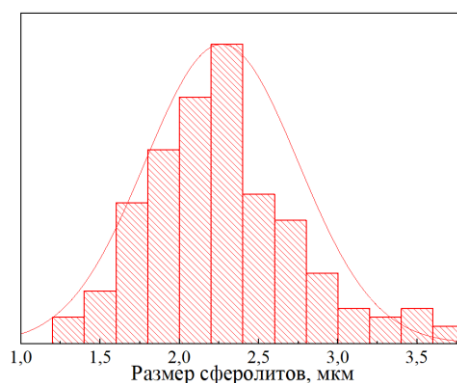


Рисунок 24. Гистограмма распределения размера сферолитов композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 .

Для определения среднего размера сферолитов полученная гистограмма аппроксимировалась функцией логарифмически-нормального распределения:

$$f(D) = \frac{1}{wD\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln(D/D_0)^2}{2w^2}\right), \quad (9)$$

где D – размер сферолитов, D_0 – медианное значение размера сферолитов, w – ширина распределения.

Среднее значение размера сферолитов $\bar{D}$ рассчитывалось по следующей формуле:

$$\bar{D} = \exp\left(\ln(D_0) + \frac{w^2}{2}\right), \quad (10)$$

Для оценки величины стандартного отклонения использовалась формула 11:

$$\sigma = \bar{D}\sqrt{\exp(w^2) - 1}, \quad (11)$$

Для композита ПВДФ/CoFe₂O₄, изготовленного методом ракельного нанесения, средний размер сферолитов $\bar{D}$ равен $2,3 \pm 0,3$ мкм.

Тем же способом посчитан и средний размер, и стандартное отклонение размера пор. Средний размер пор $\bar{D}_p$, находящихся на поверхности композита ПВДФ/CoFe₂O₄, составляет $1,0 \pm 0,3$ мкм.

Таким образом, морфология поверхности композита ПВДФ/CoFe₂O₄, изготовленного методом ракельного нанесения, представлена радиально симметричными структурами – сферолитами (средний размер $\bar{D} = 2,3$ мкм), порами, средний размер которых $\bar{D}_p$ составляет 1,0 мкм и агломератами наночастиц феррита кобальта. Также на СЭМ изображениях обнаружены сферолиты неправильной формы, полученные путем

коалесценции нескольких сферолитов меньшего размера, и аморфные мосты между сферолитами.

Для исследования влияния наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4 на морфологию поверхности поливинилиденфторида были также получены СЭМ изображения полимерной пленки ПВДФ, не содержащей наночастицы. Изображения представлены на Рисунке 25.

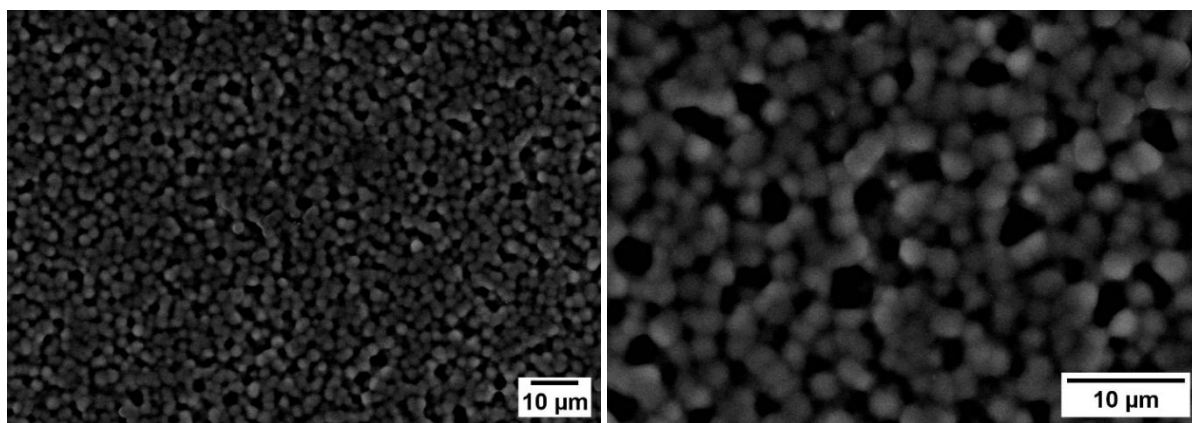


Рисунок 25. СЭМ изображения пленки ПВДФ, не содержащей наночастицы феррита кобальта CoFe_2O_4 , с увеличением $\times 1000$ (слева) и $\times 2500$ (справа).

На основе СЭМ изображений была получена гистограмма распределения сферолитов по размерам (Рисунок 26):

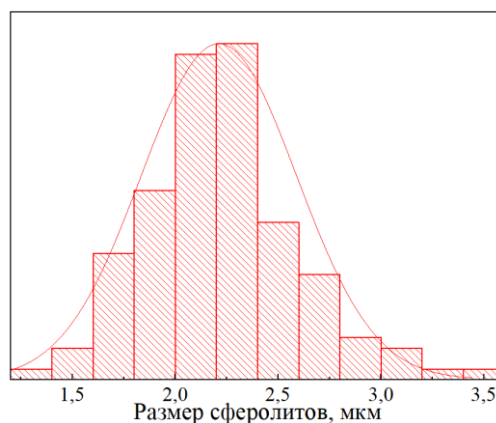


Рисунок 26. Гистограмма распределения размера сферолитов пленки ПВДФ.

Средний размер сферолитов пленки ПВДФ $\bar{D}$, выполненной методом рапельного нанесения, равен 2,0 мкм, а стандартное отклонение σ – 0,3 мкм.

Нетипичное увеличение размеров сферолитов поливинилиденфторида при добавлении в композит наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4 , выступающих в качестве центров гетерогенной нуклеации кристаллитов ПВДФ [82], связано коалесценцией небольших сферолитов поливинилиденфторида в процессе кристаллизации полимера: мелкие сферолиты, благодаря медленной кинетике процесса и подвижности полимерных цепей (для кристаллизации полимер помещался на 12 часов в сушильной шкаф при температуре 65 °C) объединяются в более крупные сферолиты. Данная гипотеза полностью подтверждается СЭМ изображениями композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 и полимерной пленки ПВДФ без наночастиц феррита кобальта: на СЭМ изображениях композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 обнаруживаются сферолиты неправильной формы и крупные сферолиты, состоящие из нескольких сферолитов меньшего размера, а так же аморфные мосты между сферолитами, в то время как на СЭМ изображении пленки ПВДФ большинство сферолитов имеют правильную форму. Данный процесс наблюдается у композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 и не наблюдается у полимерных пленок без наночастиц из-за роли наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4 , выступающих в качестве центров гетерогенной нуклеации кристаллитов и обеспечивающих большее количество сферолитов. Коалесценция сферолитов также приводит к уплотнению структуры композита, и, как следствие, к уменьшению пористости [83], - это также подтверждают СЭМ изображения полимерных пленок.

Структура композита ПВДФ/ CoFe_2O_4

Исследование структурных свойств композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 проводилось методами ИК-Фурье спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для определения соотношения кристаллических фаз в композите ПВДФ/ CoFe_2O_4 и в пленке ПВДФ были получены ИК-спектры методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на алмазном кристалле в диапазоне $1500\text{--}600\text{ см}^{-1}$. Погрешность определения положения полос поглощения составляла $\pm 2\text{ см}^{-1}$. ИК-спектры представлены на Рисунке 27:

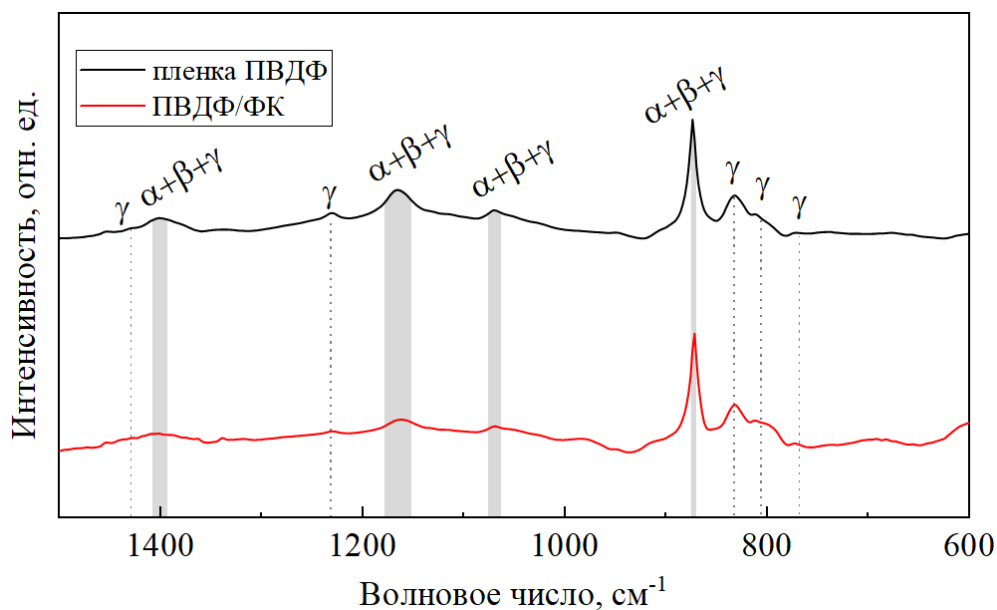


Рисунок 27. ИК-спектры композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 и пленки ПВДФ.

ИК-спектры поглощения композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 и пленки ПВДФ были обработаны в соответствии с работами [84,85]. В диапазоне $1500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ были обнаружены пики, соответствующие колебательным модам, характерным для всех кристаллических фаз ПВДФ, а также пики на линиях 1429 , 1234 , 836 , 811 и 776 см^{-1} , соответствующие колебательным модам γ -фазы ПВДФ. Пики, соответствующие колебательным модам, характерным только для α -фазы или только для β -фазы, обнаружены не были. Таким образом, был сделан вывод о фазовом строении композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 и пленки ПВДФ: кристаллическая часть ПВДФ в обоих случаях полностью представлена γ -фазой и не содержит α и β фазы. Результаты полностью

согласуются с работой [86]. Добавление наночастиц феррита кобальта не привело к изменению фазового состава кристаллической части ПВДФ.

Степень кристалличности χ_c и температура плавления композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 и пленки ПВДФ были измерены с помощью дифференциально-сканирующего калориметра (ДСК) NETZSCH 204 F1 Phoenix. Образцы нагревались со скоростью 5 °С/мин в аргонной атмосфере, температурный диапазон 25-200 °С. Термограммы нагревания композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 и пленки ПВДФ представлены на Рисунке 28.

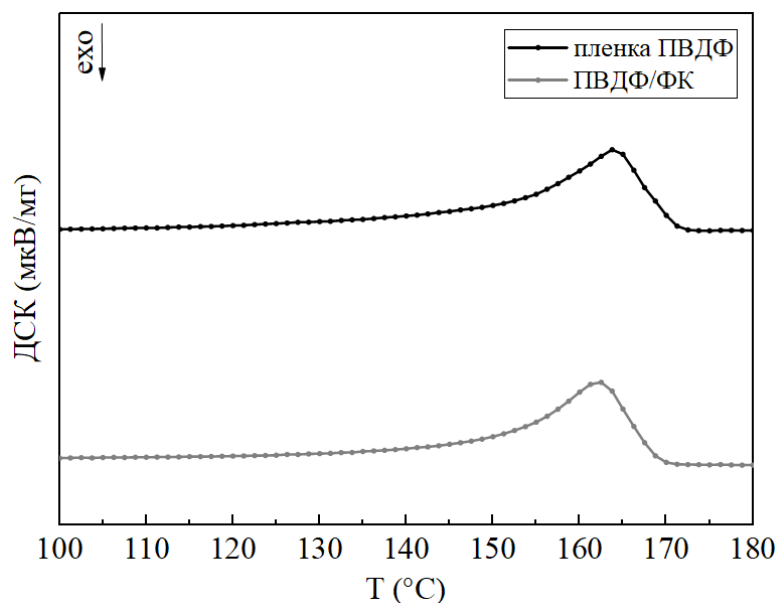


Рисунок 28. Термограммы нагревания композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 и пленки ПВДФ.

Из литературы известно [87], что магнитные наночастицы феррита кобальта не проявляют фазовых переходов или магнитных фазовых изменений в исследованном диапазоне температур.

Энтальпия плавления кристаллической части поливинилиденфторида ΔH была получена путем интегрирования эндотермического пика плавления. Степень кристалличности была рассчитана по формуле (12):

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{H_{100} \cdot \varphi_{\text{ПВДФ}}} \cdot 100\%, \quad (12)$$

где H_{100} - энтальпия плавления полностью кристаллизованного ПВДФ, $\varphi_{\text{ПВДФ}}$ - массовая доля ПВДФ в образце. Значение степени кристалличности и температуры пика плавления T_p композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 и пленки ПВДФ представлены в Таблице 2:

Таблица 2. Значение кристалличности и температура пика плавления композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 и пленки ПВДФ.

Образец	χ_c , %	T_p , °C
Пленка ПВДФ	56	164
ПВДФ/ CoFe_2O_4	65	162

Инструментальные ошибки измерения $\pm 2\%$, $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Установлено увеличение степени кристалличности композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 в сравнении с чистой пленкой ПВДФ на 9%. Результат согласуется с работой [88] и объясняется тем фактом, что добавленные наночастицы феррита кобальта выступают в качестве гетерогенных нуклеирующих агентов в процессе кристаллизации полимера из раствора. Температура плавления полимера незначительно понижается при добавлении наночастиц феррита кобальта в ПВДФ. Результат согласуется с работой [89] и качественно объясняется уравнением Гиббса-Томсона [90]: уменьшение температуры плавления объясняется формированием более мелких и/или более дефектных кристаллитов ПВДФ на наночастицах CoFe_2O_4 , у которых соотношение поверхность/объем больше и, как следствие, больше поверхностных атомов, - это приводит к уменьшению энергии когезии кристаллита.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о значительном влиянии наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4 на процессы кристаллизации и формирование надмолекулярной структуры композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 : наночастицы выступают активными центрами нуклеации,

что приводит к увеличению степени кристалличности с 56% до 65%, уменьшению температуры плавления с 164 °С до 162 °С и модификации морфологии поверхности ПВДФ в сторону укрупнения сферолитов посредством образования сферолитов неправильной формы с помощью коалесценции при одновременном уменьшении пористости.

3.3 Морфология поверхности и структура композитов ПВДФ/CoFe₂O₄@ОАм, ПВДФ/CoFe₂O₄@ЛК, ПВДФ/CoFe₂O₄@ОК

Модификация поверхности наночастиц феррита кобальта

Для усиления магнитоэлектрического отклика композита ПВДФ/CoFe₂O₄ поверхность наночастиц феррита кобальта была покрыта органическими соединениями: олеиламином, лимонной и олеиновой кислотами. Выбор покрытий был обусловлен возможностью атомов железа образовывать прочные хелатирующие связи с карбоксильными группами кислот [91], а также способностью аминных покрытий улучшать дисперсию наполнителя в полимере [92]. Протокол модификации поверхности наночастиц олеиламином, лимонной и олеиновой кислотами представлен в [93]. Работа по синтезу наночастиц феррита кобальта и модификации их поверхности была выполнена Сальниковым В.Д. из НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения», БФУ им. И. Канта.

Морфология поверхности композитов ПВДФ/CoFe₂O₄@ОАм, ПВДФ/CoFe₂O₄@ЛК, ПВДФ/CoFe₂O₄@ОК

Для изучения морфологии поверхности композитов на основе поливинилиденфторида, содержащего наночастицы феррита кобальта, поверхность которых модифицирована олеиламином (далее ПВДФ/CoFe₂O₄@ОАм), лимонной кислотой (далее ПВДФ/CoFe₂O₄@ЛК), олеиновой кислотой (ПВДФ/CoFe₂O₄@ОК) были получены АСМ изображения в полуконтактном режиме на участках 10x10 мкм (500x500 точек) с использованием кантилевера NSG10 (резонансная частота 140-390 кГц, силовая константа 3,1-37,6 Н/м, радиус закругления 6-10 нм) со

скоростью движения 3 мкм/с и 0,5 мкм/с соответственно и представлены на Рисунке 29.

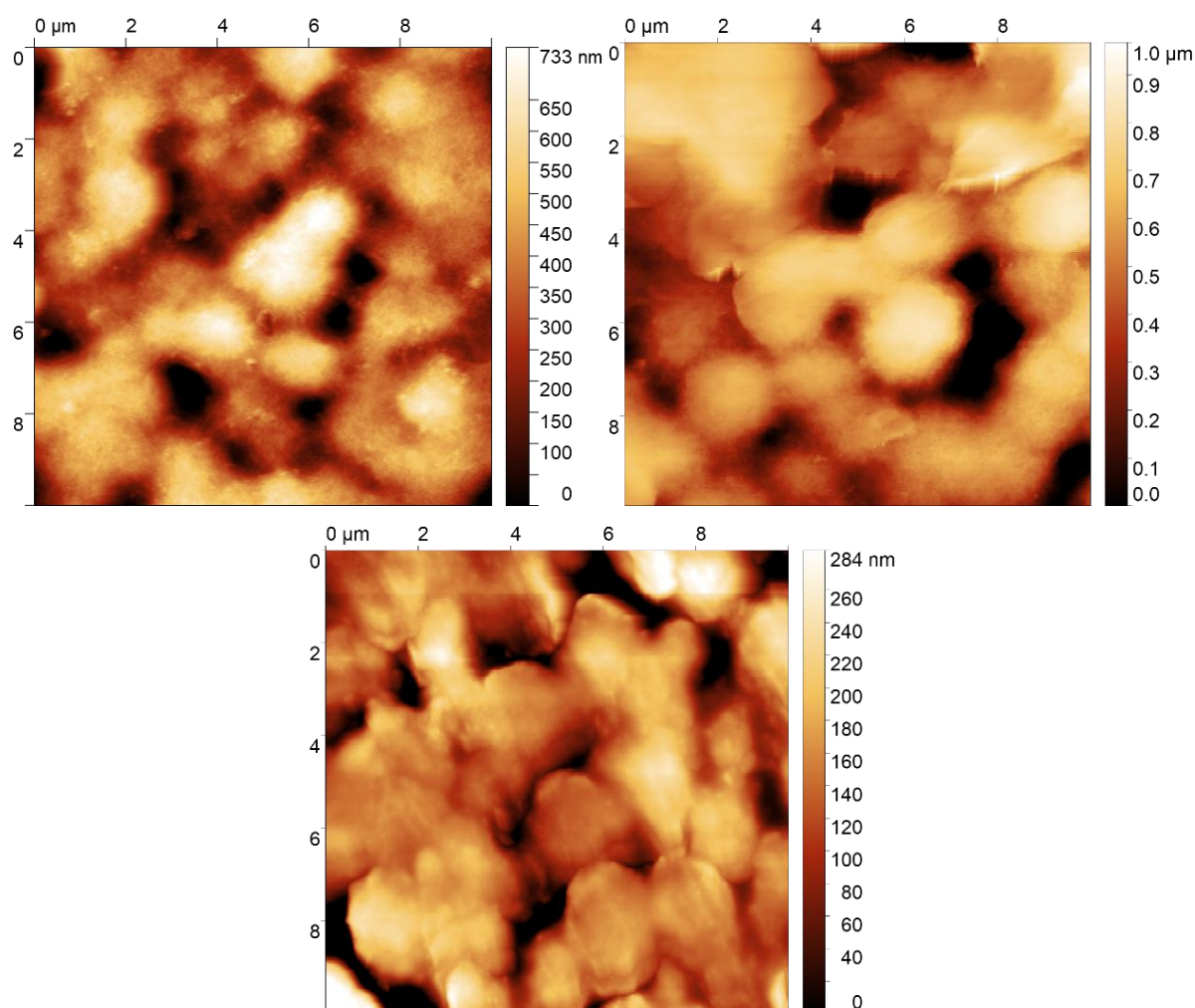


Рисунок 29. АСМ изображения полимерных композитов
ПВДФ/CoFe₂O₄@ОАм (слева), ПВДФ/CoFe₂O₄@ЛК (справа),
ПВДФ/CoFe₂O₄@ОК (снизу).

СЭМ изображения поверхностей композитов ПВДФ/CoFe₂O₄@ОАм, ПВДФ/CoFe₂O₄@ЛК и ПВДФ/CoFe₂O₄@ОК были получены в BSE режиме с ускоряющим напряжением 15 кВ и фокусным расстоянием 5,5 мм. Изображения представлены на Рисунке 30.

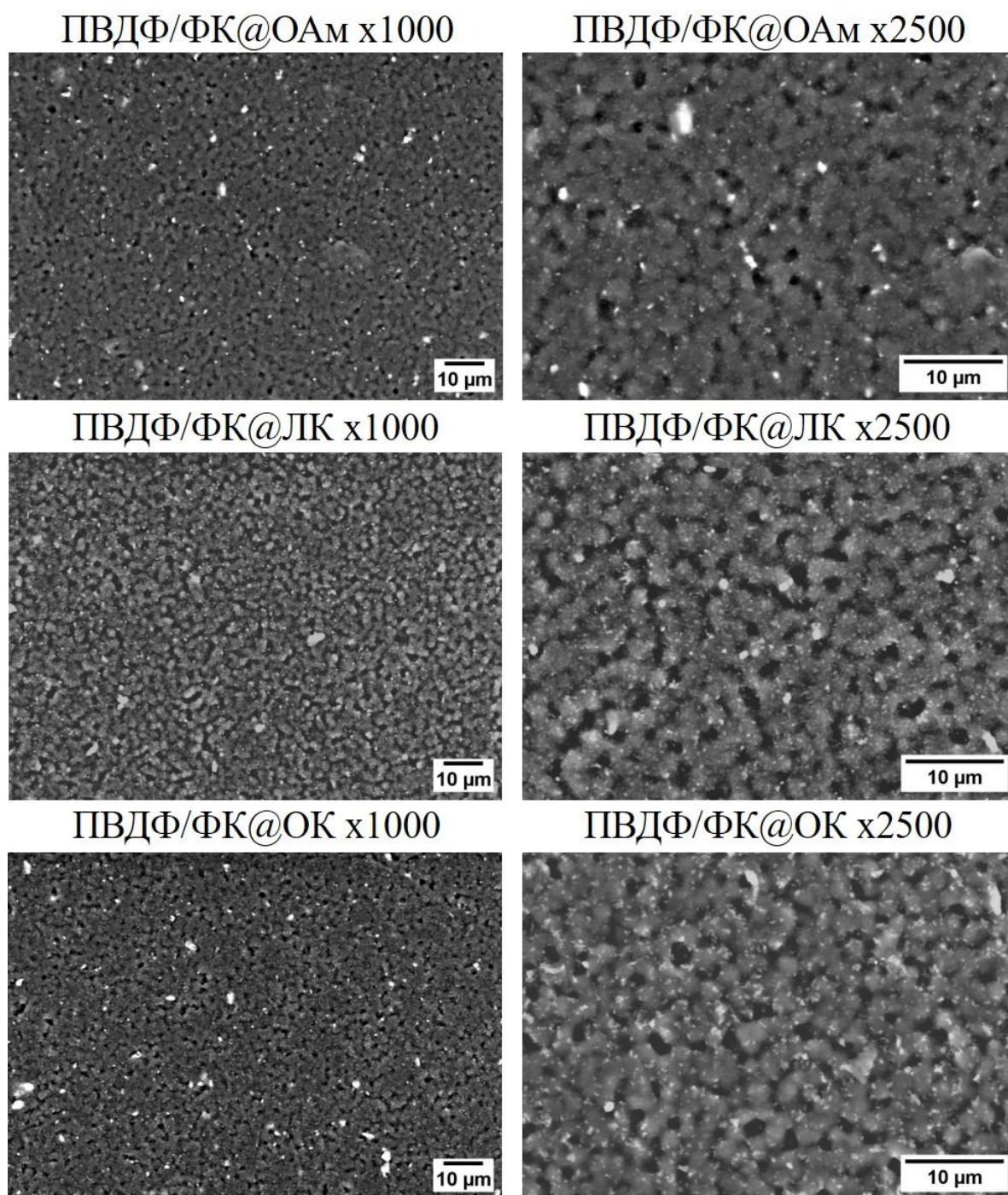


Рисунок 30. СЭМ изображения полимерных композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОА_М, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК с увеличением x800 (слева) и x2500 (справа).

На основе СЭМ изображений композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОА_М, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК были получены гистограммы распределения сферолитов по размерам (Рисунок 31):

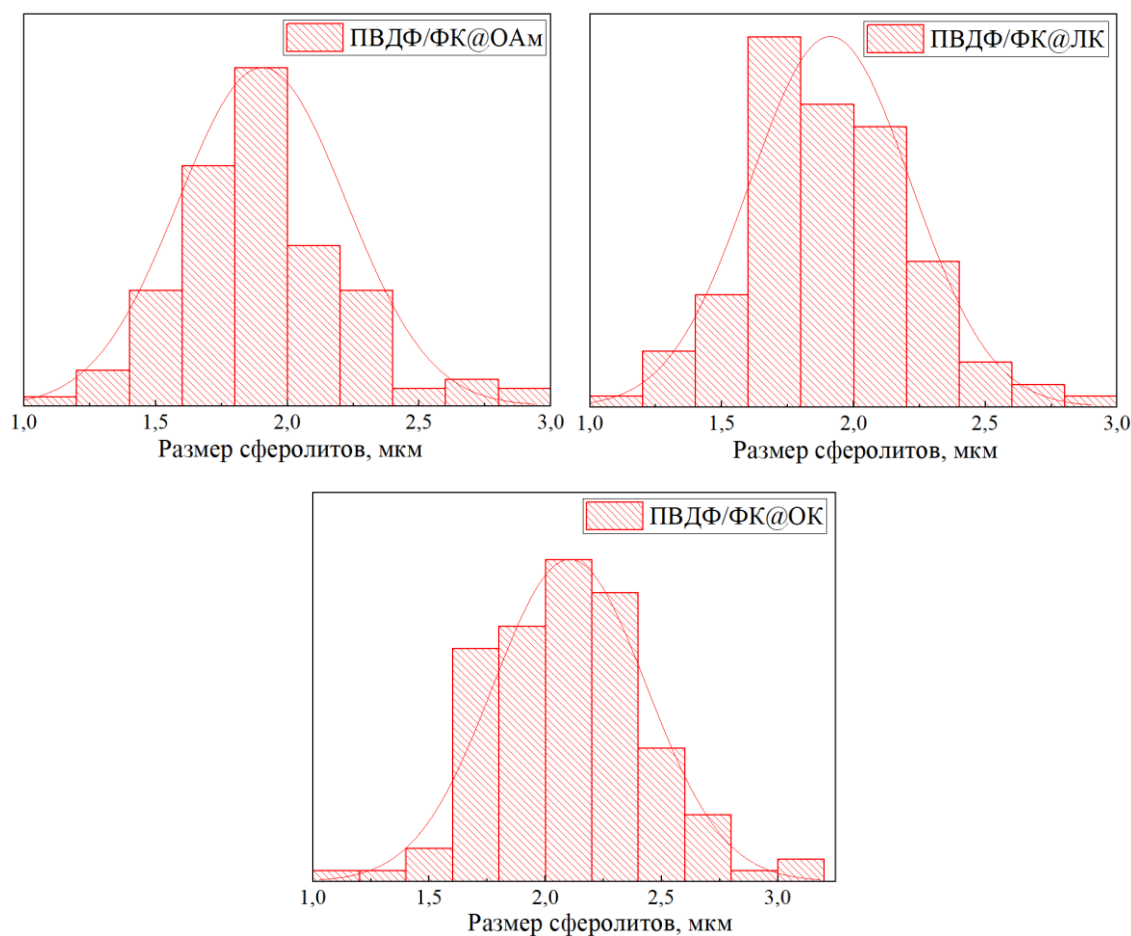


Рисунок 31. Гистограмма распределения размера сферолитов композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК.

Средние размеры сферолитов композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК, изготовленных методом ракельного ножа, представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Средние размеры сферолитов композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК.

Состав композита	Средний размер сферолитов, мкм
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм	$1,9 \pm 0,2$
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК	$1,9 \pm 0,3$
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК	$2,0 \pm 0,3$

Полученные значения размеров сферолитов меньше, чем у композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 , в котором поверхность наночастиц феррита кобальта не модифицирована. Меньшие значения среднего размера сферолитов у композитов с модифицированной поверхностью наночастиц указывают на более равномерное распределение наночастиц CoFe_2O_4 , выступающих в качестве центров гетерогенной нуклеации, и/или более сильную адгезию между молекулами ПВДФ и модифицированной поверхностью наночастицы. В композите ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм обе возможные причины связаны с способом организации связи между поверхностью феррита кобальта и молекулами олеиламина, структурная формула которого представлена на Рисунке 32:



Рисунок 32. Структурная формула молекулы олеиламина [92].

Аминогруппа молекулы олеиламина $-\text{NH}_2$ образует химическую связь с ионами железа и кобальта на поверхности частицы, ориентируясь своим углеводородным хвостом наружу [92]. Углеводородные хвосты на поверхности наночастиц уменьшают силы взаимодействия между наночастицами и ослабляют их тенденцию к агрегации, вызывая стерическое отталкивание, а также увеличивает аффинность поверхности наночастицы к молекулам ПВДФ, что приводит к увеличению адгезии на границе раздела фаз и стимулированию процесса кристаллизации ПВДФ на поверхности наночастицы CoFe_2O_4 . В работе [94] указывается на похожее поведение наночастиц магнетита, покрытых лимонной кислотой. В работе [59] обсуждается модификация поверхности наночастиц феррита кобальта олеиновой кислотой, которая приводит к созданию гидрофобных частиц и

обеспечивает стерическую стабилизацию наночастиц, предотвращая их агрегацию.

Структура композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК

Исследование структуры композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК проводилось методами ИК-Фурье спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

ИК-спектры поглощения композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК полученные методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на алмазном кристалле в диапазоне $1500\text{--}600\text{ см}^{-1}$, представлены на Рисунке 33.

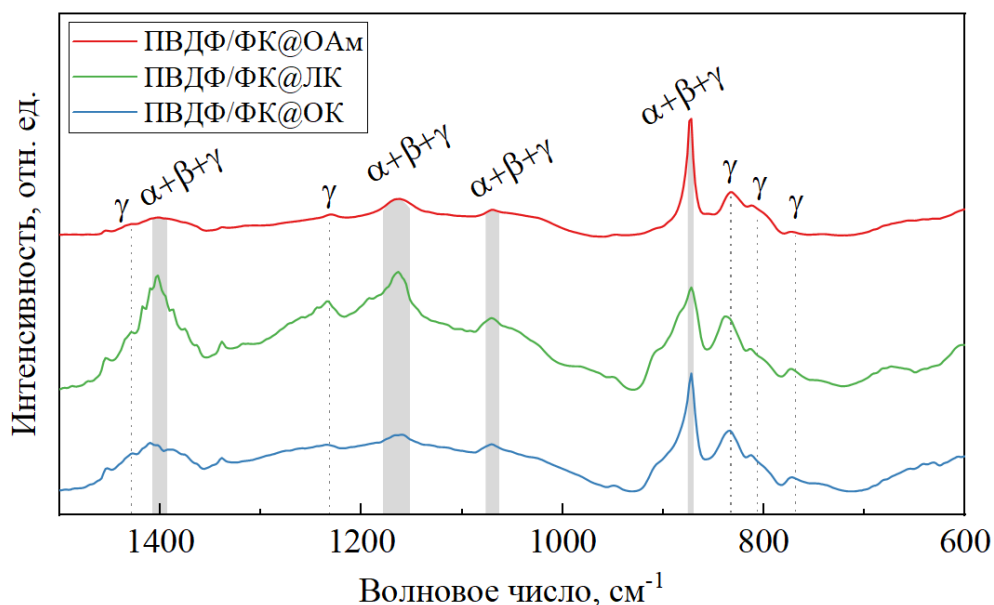


Рисунок 33. ИК-спектры композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК.

Полученные ИК-спектры свидетельствуют о том, что кристаллическая фаза поливинилиденфторида в композитах ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм,

ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК, также, как и у композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 полностью состоит из γ -фазы.

Дифференциальные кривые нагревания композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК, полученные путем нагревания композитов со скоростью 5 °С/мин в аргонной атмосфере, температурный диапазон 25-200 °С, представлены на Рисунке 34:

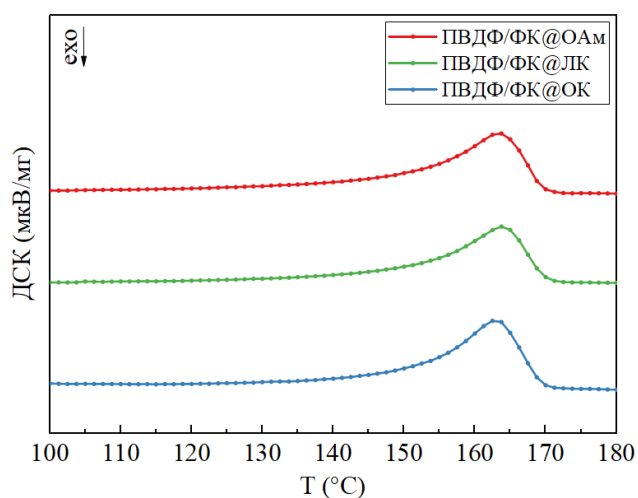


Рисунок 34. Дифференциальные кривые нагревания композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК.

Значения кристалличности и температуры пика плавления композитов представлены в Таблице 4.

Таблица 4. Значение кристалличности и температура пика плавления композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК.

Состав композита	χ_c , %	T_m , °С
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм	65	163
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК	67	163
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК	58	163

Инструментальные ошибки измерения $\pm 2\%$, $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Установлено, что несмотря на разные средние значения сферолитов, композиты ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК имеют одинаковую температуру плавления, равную 163 °С. Уменьшение температуры плавления (относительно чистой пленки ПВДФ), также как и у композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 , связано с формированием мелких и/или более дефектных кристаллитов ПВДФ на наночастицах CoFe_2O_4 . Увеличение степени кристалличности (относительно чистой пленки ПВДФ) коррелирует с уменьшением размера сферолитов композитов и связано с увеличением количества центров нуклеации, в роли которых выступают наночастицы феррита кобальта.

Таким образом, модификация поверхности наночастиц CoFe_2O_4 органическими соединениями является эффективным инструментом для управления надмолекулярной структурой композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 . Все изученные покрытия способствуют улучшению диспергирования наночастиц и уменьшению размера сферолитов ПВДФ, при этом олеиламин и лимонная кислота демонстрируют наиболее выраженный эффект: средний размер сферолитов уменьшается от $2,3 \pm 0,3$ мкм до $1,9 \pm 0,3$ мкм.

3.4 Структурные свойства полимерных композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК.

Ниже представлены результаты исследования механических и диэлектрических свойств композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК.

Механические свойства

Для изучения механических свойств композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК были построены деформационные кривые с помощью растяжной машины Microtest 200 N (Deben, UK). Деформационные кривые представлены на Рисунке 35:

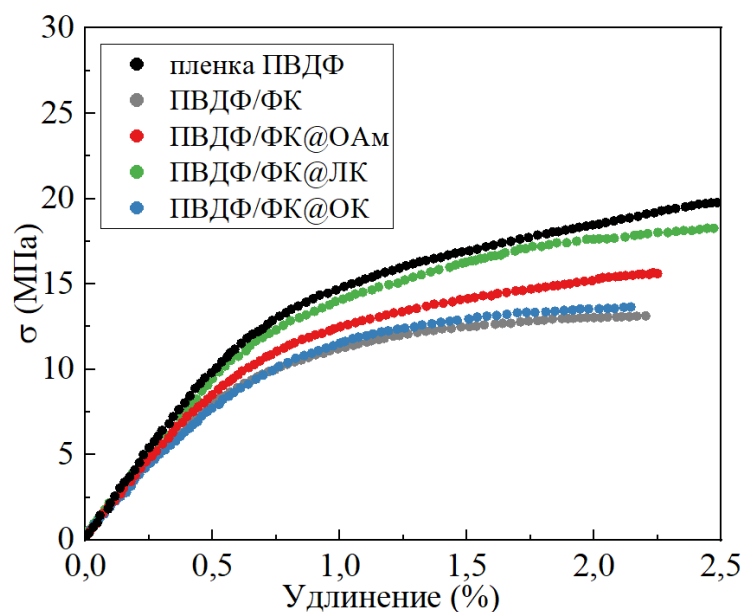


Рисунок 35. Деформационные кривые пленки ПВДФ и композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК.

Из деформационных кривых был определен модуль Юнга и предел прочности на растяжение пленки ПВДФ и композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК. Данные представлены в Таблице 5.

Таблица 5. Модуль Юнга и предел прочности на растяжение пленки ПВДФ и композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК.

Состав композита	Модуль Юнга, МПа	Предел прочности на растяжение, МПа
Пленка ПВДФ	2104 ± 36	$16,2 \pm 0,8$
ПВДФ/ CoFe_2O_4	1753 ± 16	$12,5 \pm 0,6$
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм	1642 ± 27	$13,7 \pm 0,2$
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК	1827 ± 23	$15,1 \pm 0,4$
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК	1595 ± 15	$12,8 \pm 0,3$

Полученные значения модуля Юнга и предела прочности на растяжение совпадают с литературными данными [95]. Для всех исследованных композитов наблюдается уменьшение значения этих параметров, вызванное добавлением наполнителя в матрицу ПВДФ [96]. Также видно, что модификация поверхности наночастиц приводит к увеличению модуля Юнга и предела прочности на растяжение в сравнении с композитом, содержащим наночастицы без покрытия. Данное явление объясняется наличием сил Ван-дер-Ваальса между карбоксильными хвостами покрытий поверхности наночастицы и молекулами ПВДФ [94].

Диэлектрические свойства

Для определения величины относительной диэлектрической проницаемости пленки ПВДФ и композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{ОАм}$, ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{ЛК}$ и ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{ОК}$ с помощью измерителя иммитанса Е7-30 были получены частотные зависимости электроемкости пленок площадью S , равной 100 мм^2 и толщиной 15-20 мкм, которые представлены на Рисунке 36:

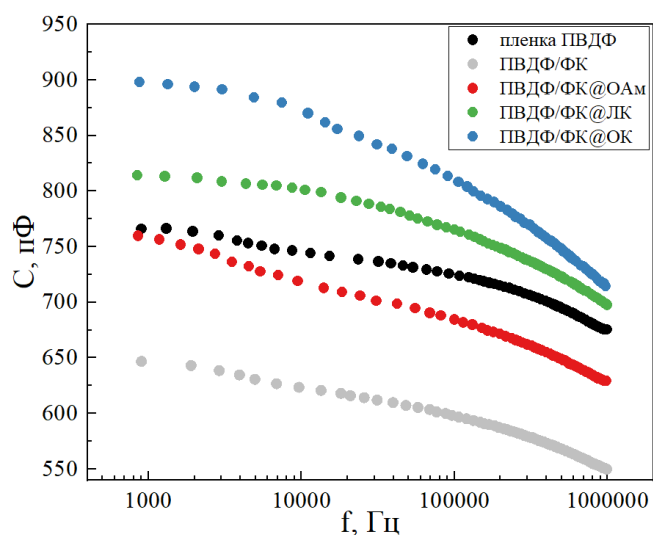


Рисунок 36. Частотные зависимости электроемкости пленки ПВДФ и композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{ОАм}$, ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{ЛК}$ и ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{ОК}$.

С помощью уравнения 13 была рассчитана относительная диэлектрическая проницаемость ε всех исследуемых образцов, значения которой представлены в Таблице 6.

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}, \quad (13)$$

Таблица 6. Значения относительной диэлектрической проницаемости пленки ПВДФ и композитов ПВДФ/CoFe₂O₄, ПВДФ/CoFe₂O₄@ОАм, ПВДФ/CoFe₂O₄@ЛК и ПВДФ/CoFe₂O₄@ОК.

Состав композита	Емкость C (при 1 кГц), пФ	Толщина композита d , мкм	Относительная диэлектрическая проницаемость ε
Пленка ПВДФ	764	14	12,0
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄	643	20	14,5
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄ @ОАм	757	20	17,1
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄ @ЛК	814	18	16,5
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄ @ОК	895	16	16,2

Инструментальная ошибка измерения $\pm 0,1\%$.

Для всех композитов на основе ПВДФ, содержащих наночастицы феррита кобальта, обнаружено увеличение значения относительной диэлектрической проницаемости. Результат согласуется с литературными данными [97]. Наибольшее значение величины диэлектрической проницаемости, равное 17,1, наблюдается у полимерного композита ПВДФ/CoFe₂O₄@ОАм, в котором поверхность наночастиц модифицирована олеиламином. Согласно многоядерной модели для полимерных композитных диэлектриков, описанной в работах [98,99], вблизи поверхности наполнителя полимерной матрицы образуется «рыхлая» зона – межфазный слой, в которой наблюдается уменьшенное значения локального

модуля Юнга и более «рыхлая» упаковка цепей, приводящая к большему межцепочечному расстоянию и обеспечивающая больший свободный объем для вращения молекул ПВДФ, обладающих ненулевым дипольным моментом. Когда наполнитель имеет наномасштаб, величина межфазного слоя между наночастицами и полимером становится значительной и дипольная поляризация молекул ПВДФ в межфазных областях значительно усиливается, что и приводит к росту величины относительной диэлектрической проницаемости.

На основе полученных данных о морфологии поверхности, структуре композитов и их структурных свойств был сделан следующий вывод: среди всех исследованных композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм является наилучшим композитом для исследования магнитоэлектрического эффекта.

3.5 Исследование морфологии поверхности, структуры и структурных свойств растянутого композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм

В данном разделе представлены результаты исследования морфологии поверхности, структуры и структурных свойств композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, который был растянут, при температуре приблизительно равной 100 °С, в несколько раз с помощью растяжной машины, фотография которой представлена на Рисунке 37.



Рисунок 37. Фотография растяжной машины с композитом ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм до растяжения (слева) и после растяжения (справа).

Морфология поверхности растянутого композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм

Для изучения морфологии поверхности растянутого композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм было получено АСМ изображение в полуконтактном режиме на участках 10×10 мкм (500×500 точек) с использованием кантилевера NSG30_SS (резонансная частота 240-440 кГц, силовая константа 22-100 Н/м, радиус закругления 2 нм) со скоростью движения 3 мкм/с и 0,5 мкм/с соответственно и представлены на Рисунке 38.

СЭМ изображение поверхности растянутого композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм было получено в BSE режиме с ускоряющим напряжением 15 кВ и фокусным расстоянием 5,5 мм. Изображение представлено на Рисунке 39.

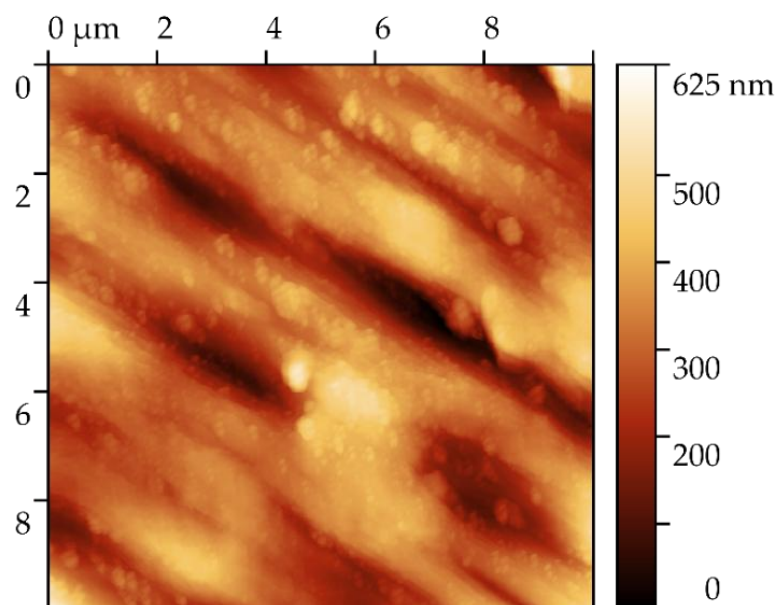


Рисунок 38. АСМ изображение поверхности растянутого композита
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм.

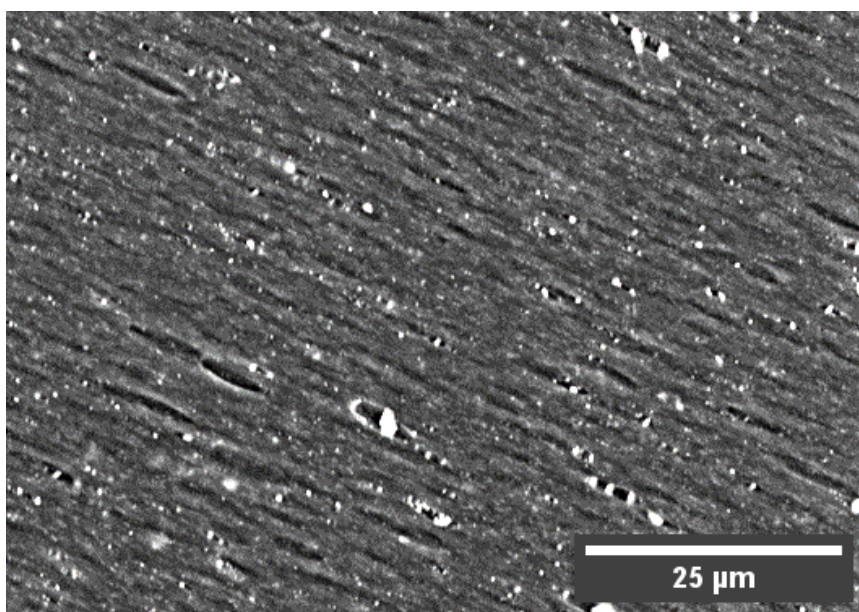


Рисунок 39. СЭМ изображение поверхности растянутого композита
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм.

На АСМ и СЭМ изображениях обнаружено, что после растяжения морфология поверхности композита трансформируется: сферолитная структура превращается в фибриллярную, которая ориентирована вдоль направления растяжения композита. Также обнаружено вытягивание пор

вдоль направления растяжения и появление новых пор с агломератами наночастиц в их центре, связанное с более слабыми связями между агломератами и полимером.

Структура композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм

Исследование структурных свойств растянутого композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм проводилось методами ИК-Фурье спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для определения соотношения кристаллических фаз в растянутом композите ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм был получен ИК-спектр методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на алмазном кристалле в диапазоне $1500\text{--}600\text{ см}^{-1}$. Погрешность определения положения полос поглощения составляла $\pm 2\text{ см}^{-1}$. ИК-спектр представлен на рисунке 40:

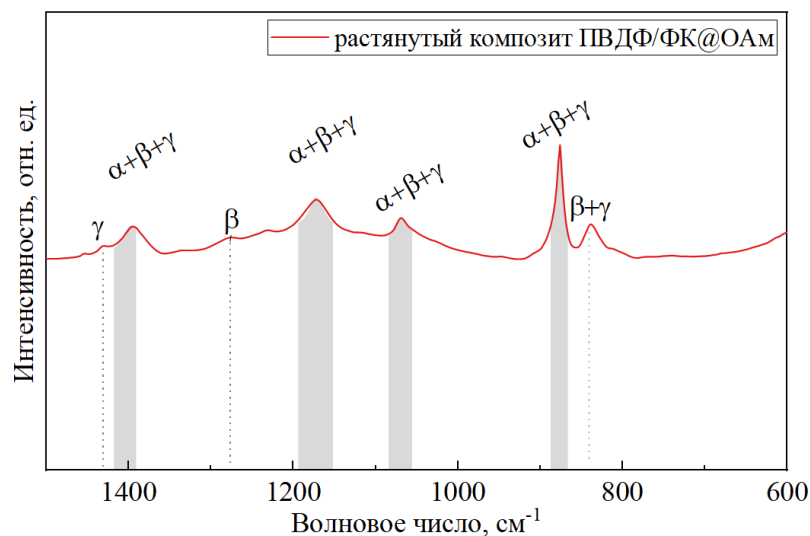


Рисунок 40. ИК-спектр растянутого композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм.

В отличие от ИК-спектра нерастянутого композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, у растянутого композита в диапазоне $1500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ были обнаружены пики, соответствующие колебательным модам, характерным для β -фазы, а именно 1275 и 840 см^{-1} [84]. Был произведен

расчет процентного содержания кристаллических фаз, данные представлены в Таблице 7.

Таблица 7. Процентное содержание кристаллических фаз ПВДФ в растянутом композите ПВДФ/CoFe₂O₄@ОАм.

Образец	α , %	β , %	γ , %
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄ @ОАм	0	18	82

После растяжения обнаружено появление β -фазы в композите [100]. Очевидно, что при растяжении также уменьшается толщина композита, что позволяет поляризовать композит методом коронного разряда при большем значении электрического поля. Оба этих фактора должны усиливать магнитоэлектрический отклик композита.

Дифференциальная кривая нагревания растянутого композита ПВДФ/CoFe₂O₄@ОАм, полученная путем нагревания композита со скоростью 5 °С/мин в аргонной атмосфере, температурный диапазон 25-200 °С, представлена на Рисунке 41:

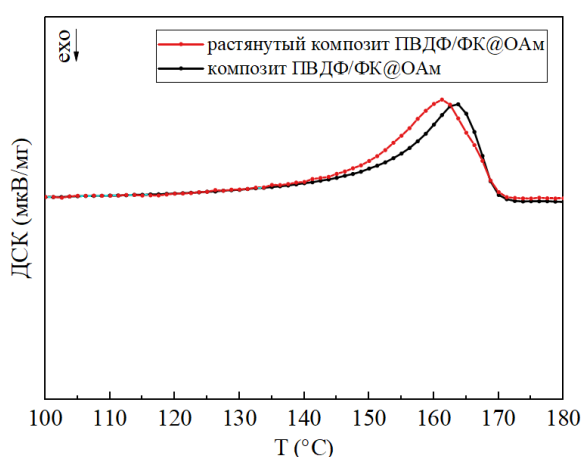


Рисунок 41. Дифференциальные кривые нагревания растянутого композита ПВДФ/CoFe₂O₄@ОАм и нерастянутого композита ПВДФ/CoFe₂O₄@ОАм.

Для оценки влияния растяжения на структуру композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм на график также добавлена дифференциальная кривая нагрева нерастянутого композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм. Температура плавления и степень кристалличности представлены в Таблице 8.

Таблица 8. Температура пика плавления и степень кристалличности растянутого композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм и нерастянутого композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм.

Состав композита	χ_c , %	T_p , °C
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм	65	163
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм раст.	58	161

Инструментальные ошибки измерения $\pm 2\%$, $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Установлено, что растяжение композита приводит к уменьшению температуры плавления с 163°C до 161°C . Уменьшение температуры плавления связано с образованием тонких микрофибриллярных β -кристаллов в процессе растяжения, которые тоньше, чем сферолитные α -кристаллы и γ -кристаллы ПВДФ [101]. Также обнаружено уширение пика плавления в сторону более низких температур, вызванное появлением β -фазы в композите, температура плавления которой ниже, чем у γ -фазы [102]. Степень кристалличности χ_c полимера в композите уменьшилась с 65% до 58%. В литературных источниках такой результат объясняется неполной рекристаллизацией кристаллической фазы ПВДФ в процессе растяжения [103].

Структурные свойства

Магнитоэлектрический коэффициент α_{33} растянутых композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм был измерен с помощью самосборной измерительной вставки в вибрационный магнитометр

LakeShore 7400 System. Для измерений использовались образцы размером 10x10 мм, у которых направление поляризации совпадает с направлением внешнего магнитного поля. Перед измерением магнитоэлектрического коэффициента происходила электрическая поляризация образца методом униполярного коронного разряда с помощью самосборной установки, представленной в работе [62]. Полевые зависимости величины магнитоэлектрического коэффициента α_{33} растянутых композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм представлены на Рисунке 42:

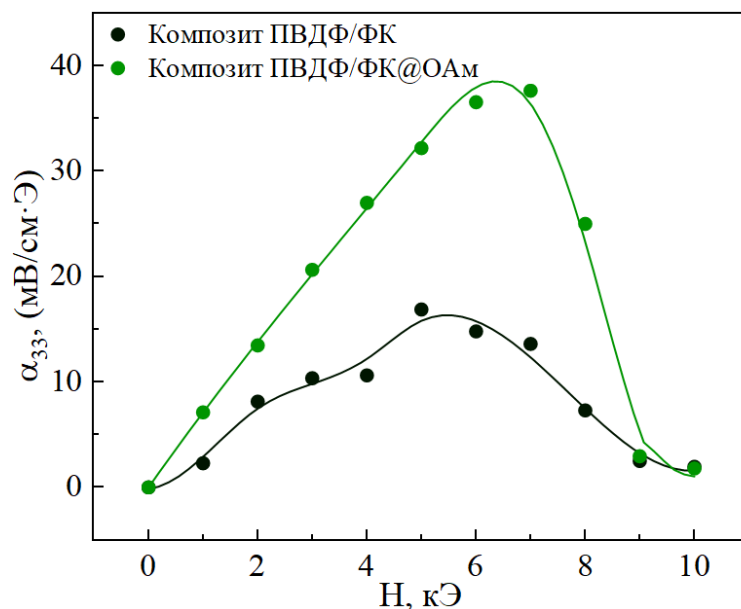


Рисунок 42. Полевые зависимости величины магнитоэлектрического коэффициента α_{33} растянутых композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм.

Установлено, что максимальное значение величины магнитоэлектрического коэффициента α_{33} растянутого композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 составляет 16 мВ/(см·Э), а композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм – 38 мВ/(см·Э). Модификация поверхности наночастиц олеиламином значительным образом повысила значение магнитоэлектрического

коэффициента. Механизм усиления – создание связей между полимером и наночастицей с помощью создания химических связей наночастица – покрытие и покрытие – полимер [104]. В работе [93] было показано, что модификация поверхности наночастиц лимонной кислотой у нерастянутых композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК также приводит к увеличению величины магнитоэлектрического коэффициента с 0,7 мВ/(см·Э) до 8,7 мВ/(см·Э) при одинаковом процентном содержании β -фазы.

Также в работе [105] было показано, что одноосное растяжение композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК ведет к увеличению величины предела прочности композита на растяжение в том же направлении, в котором было произведено растяжение. Ниже представлены (Рисунок 43) деформационные кривые композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК, а также композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК растянутого на 100%, 200% и 300%.

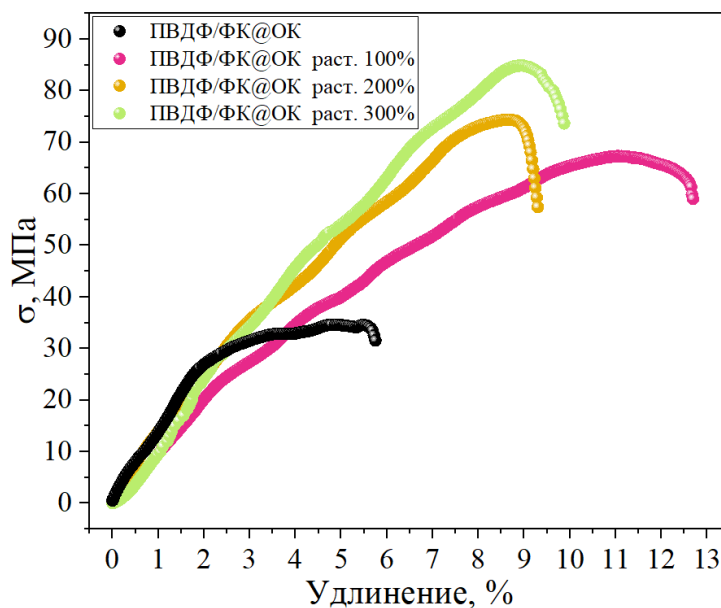


Рисунок 43. Деформационные кривые композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК, а также деформационные кривые композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК, растянутого на 100%, 200% и 300% [105].

На представленных деформационных кривых наблюдается последовательное увеличение предела прочности на растяжение с 35,7 МПа у нерастянутого композита ПВДФ/CoFe₂O₄@ОК до 85,0 МПа у композита ПВДФ/CoFe₂O₄@ОК, растянутого на 300%. Значения предела прочности на растяжение для всех композитов представлены в Таблице 9.

Таблица 9. Предел прочности на растяжение и процентное содержание β -фазы нерастянутого, а также растянутого на 100%, 200% и 300% композита ПВДФ/CoFe₂O₄@ОК.

Образец	Предел прочности на растяжение	Содержание β -фазы, %
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄ @ОК	35,7 $\pm$ 1,8	1
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄ @ОК раст. 100%	67,9 $\pm$ 3,5	31
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄ @ОК раст. 200%	74,5 $\pm$ 3,7	39
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄ @ОК раст. 300%	85,0 $\pm$ 4,1	91

Рост значения предела прочности на растяжения связан с ориентацией молекулярных цепей ПВДФ вдоль направления растяжения, рекристаллизации и создания вытянутых фибриллярных кристаллитов β -фазы ПВДФ. Данная гипотеза подтверждается литературными данными [106], а также данными с ИК-Фурье спектроскопии: при увеличении степени растяжения композита также наблюдается увеличение процентного содержания β -фазы ПВДФ (данные представлены в Таблице 9).

Выводы по главе 3

1) Определено влияние наночастиц феррита кобальта на морфологию поверхности ПВДФ и его структуру: добавление наночастиц CoFe₂O₄ создает дополнительные центры кристаллизации полимера,

приводит к уплотнению структуры, которое проявляется в увеличении степени кристалличности с 56% до 65% и величины относительной диэлектрической проницаемости с 12,0 до 14,5 композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 в сравнении с чистой пленкой ПВДФ.

2) Определено влияние модификации поверхности наночастиц феррита кобальта на надмолекулярную структуру и свойства композитов на основе ПВДФ: покрытие поверхности наночастиц CoFe_2O_4 олеиламином (ОАм), лимонной (ЛК) и олеиновой (ОК) кислотами приводит к уменьшению среднего размера сферолитов ПВДФ и к усилению адгезии на границе раздела фаз частица – полимер за счет сил Ван-дер-Ваальса между углеводородными хвостами и цепями ПВДФ, вследствие чего наблюдается увеличение величины относительной диэлектрической проницаемости с 12,0 у композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 до 16,2 у композита ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OK$, 16,5 у композита ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@LK$, 17,1 композита ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OAm$ и увеличение предела прочности композита на растяжение с 12,5 МПа у композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 до 12,8 МПа у композита ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OK$, 13,7 МПа у композита ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OAm$ и 15,1 МПа у композита ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@LK$.

3) Показано, что сочетание модификации поверхности наночастиц CoFe_2O_4 олеиламином и последующего растяжения в 4 раза композита ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OAm$ с целью увеличения процентного содержания пьезоэлектрической β -фазы ПВДФ приводит к увеличению величины магнитоэлектрического коэффициента с 16 мВ/(см·Э) до 38 мВ/(см·Э).

Глава 4. Исследование структурных особенностей и свойств магнитоэлектрических композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленных методом послойного наложения (FDM)

В данной главе представлены результаты исследования морфологии поверхности, структуры и структурных свойств композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленного методом послойного наложения (FDM). Исследовано два типа образцов: композиты ПВДФ/ CoFe_2O_4 , полученные из ПВДФ с значением молекулярной массой ~ 80000 г/моль (ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ) и ~ 534000 г/моль (ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ). Образцы представляют собой однослойные пленки размером 10×10 , высотой 100 мкм, напечатанные с помощью 3D принтера (температура печатного столика 100°C , температура филамента 290°C , скорость печати 20 мм/с) из филамента диаметром 1,75 мм, который был изготовлен из измельченных с помощью шнека композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленных методом ракельного ножа. Изготовить филамент из прекурсоров напрямую не удалось так как в таком случае в процессе перемешивания расплавленного ПВДФ и наночастиц CoFe_2O_4 наблюдается сильная агломерация наночастиц. Морфология поверхности образцов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии, структура композитов исследована методом ИК-Фурье спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерена величина магнитоэлектрического коэффициента композита и локальное значение модуля Юнга поверхности композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ и ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ. Результаты исследования представлены в работах [107,108].

4.1 Морфология поверхности и структура композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ

Морфология поверхности

СЭМ изображения поверхностей композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ и ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ были получены в BSE режиме с ускоряющим напряжением 15 кВ и фокусным расстоянием 9,6 мм. Изображения представлены на Рисунке 44.

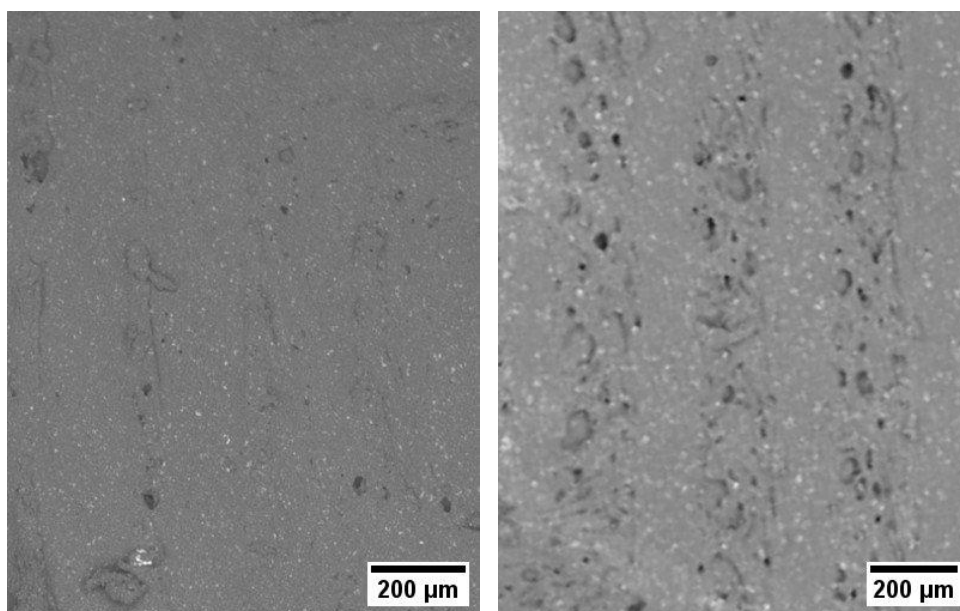


Рисунок 44. СЭМ изображения полимерных композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ (слева) и ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ (справа), изготовленных методом послойного наложения.

На СЭМ изображениях композита ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ видно, что поверхность композита является более однородной: границы между печатными дорожками слабо выражены, что свидетельствует об их хорошем сплавлении друг с другом. Также на СЭМ изображении композита ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ на поверхности обнаружены наплывы полимера, вызванные переэкструзией филамента в процессе печати. Вероятно, это связано с меньшей вязкостью расплава полимера так как подобных наплывов не обнаружено на поверхности композита ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ,

имеющего более высокое значение молекулярной массы полимера. Печатные дорожки композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ также являются однородными, однако между ними обнаружены неоднородные пористые границы, которые свидетельствуют о частичном сплавлении печатных дорожек друг с другом и усадке кристаллитов ПВДФ в процессе кристаллизации [109]. В работе [110] на примере полиамида показано, что подобные границы возникают в тех случаях, когда кристаллизация одного слоя завершается до печати следующего слоя, в работе [111] на примере композита на основе полилактида (ПЛА) и порошка ZIF-8 показано, что при печати дорожки из данного композита образуется сложная пористая структура, которую авторы объясняют следующим образом: полимерная матрица ПЛА быстро экструдирована во время печати композитных материалов, возможно, не успевает полностью реорганизоваться вокруг частиц наполнителя в процессе кристаллизации. Возможное объяснение – снижение подвижности молекул ПЛА с соответствующим увеличением вязкости расплава по мере увеличения доли наноразмерного наполнителя. В случае композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ, более высокие значения вязкости связаны с более высоким значением молекулярной массы прекурсора ПВДФ [112].

Данную гипотезу также подтверждают микротомографические изображения филаментов и СЭМ изображения торцов филаментов, из которых были напечатаны композиты ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ и ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ. Соответствующие изображения представлены на Рисунке 45.

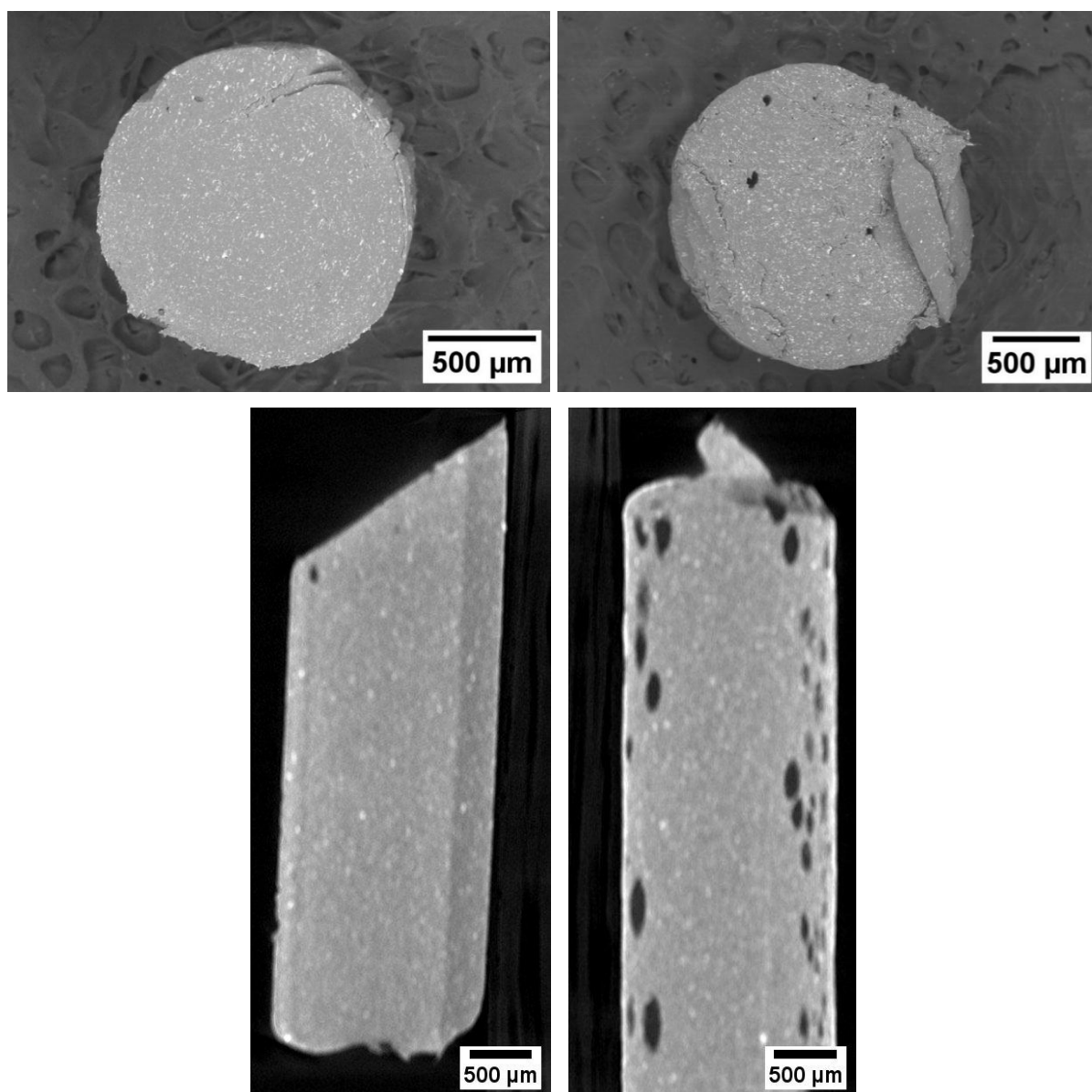


Рисунок 45. СЭМ изображение и микрофотографические изображения филамента, из которого напечатан композит ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ (слева) и ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ (справа).

Обнаружено, что филамент, изготовленный из ПВДФ с низким значением молекулярной массы (80000 г/моль) обладает плотной и однородной структурой по всему сечению и длине, в то время как филамент, изготовленный из ПВДФ с высоким значением молекулярной массы (534000 г/моль) обладает неоднородной по сечению структурой: на краю филамента наблюдаются поры и внутренние микропустоты, которые возникли в процессе вытяжки филамента из фильеры: из-за низкой

текучести ПВДФ с высоким значением молекулярной массы хуже адаптируется к геометрии фильеры, в следствие чего на краях вытягиваемого филамента происходит образование микровихрей и зон застоя. В этих областях происходит захват воздуха, а также формирование локальных флуктуаций давления. При последующем охлаждении филамента после вытяжки данные дефекты образуют внутренние поры и микропустоты.

Структура композитов

Исследование структуры композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ и ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ проводилось методами ИК-Фурье спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

ИК-спектры поглощения композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ, полученные методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на алмазном кристалле в диапазоне 1500-600 см⁻¹, представлены на Рисунке 46.

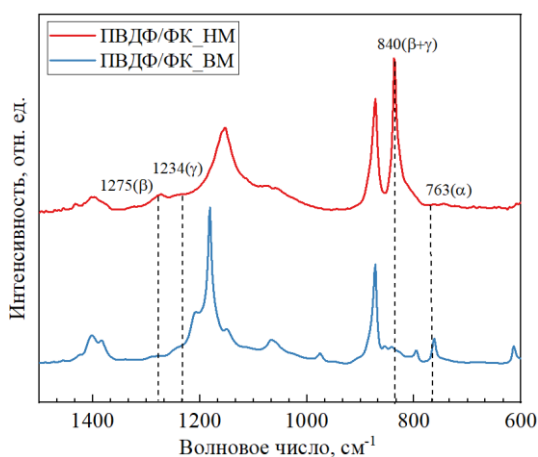


Рисунок 46. ИК-спектры поглощения композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ.

Анализ ИК-спектров напечатанных композитов проводился по характеристическим полосам поглощения [84]. Присутствие неэлектроактивной α-фазы идентифицировалось по пику 763 см⁻¹. Наличие

электроактивных фаз (β и γ) оценивалось по пикам 1275 см^{-1} (характерен для β -фазы) и 1234 см^{-1} (характерен для γ -фазы). Пик 840 см^{-1} , общий для обеих электроактивных фаз, использовался для количественной оценки их суммарного содержания. Количественный расчет содержания электроактивной фазы проводился с использованием уравнения (14):

$$F_{ea} = \left(\chi_c \cdot \frac{A_{840}}{\frac{K_{840}}{K_{763}} \cdot A_{763} + A_{840}} \right), \quad (14)$$

Где A_{763}, A_{840} – коэффициенты оптической плотности, K_{763}, K_{840} – коэффициенты оптического поглощения. Данные представлены в Таблице 10.

Таблица 10. Фазовый состав и содержание электроактивной фазы F_{ea} напечатанных композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ, ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ.

Образец	α , %	β , %	γ , %	F_{ea} , %
ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ	26	65	9	74
ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ	48	51	1	52

Композит ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ, напечатанный из низкомолекулярного прекурсора ПВДФ с молекулярной массой 80000 г/моль , характеризуется значительно более высоким содержанием электроактивной фазы ($F_{ea} = 74\%$) в сравнении с композитом ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ из высокомолекулярного прекурсора ПВДФ с молекулярной массой 534000 г/моль ($F_{ea} = 52\%$). Также установлено, что ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ содержит большее количество α -фазы (48%) и меньшее количество β -фазы (51%), чем ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ (26% и 65% соответственно). Таким образом, использование прекурсора с низким значением молекулярной массой позволяет получить композит с более высоким значением электроактивной

фазы и является предпочтительным выбором при печати магнитоэлектрических композитов методом послойного наложения.

Степень кристалличности χ_c и температура плавления T_m композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ были измерены с помощью дифференциально-сканирующего калориметра (ДСК) NETZSCH 204 F1 Phoenix. Образцы нагревались со скоростью 5 °С/мин в аргоновой атмосфере, температурный диапазон 25-200 °С. Термограммы нагревания композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ представлены на Рисунке 47.

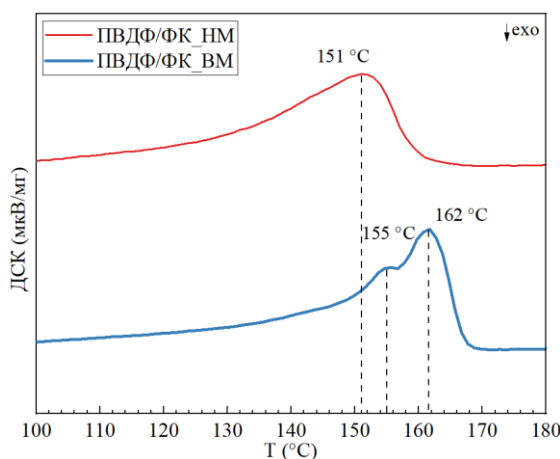


Рисунок 47. Термограммы нагревания композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ.

Значение степени кристалличности χ_c и температуры плавления T_m композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ представлены в Таблице 11:

Таблица 11. Значение кристалличности и температура пика плавления композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ.

Образец	χ_c , %	T_p , °С
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄ _НМ	23	151
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄ _ВМ	26	155, 162

Инструментальные ошибки измерения $\pm 2\%$, $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Установлено, что процент кристалличности χ_c для композитов, выполненных методом послойного наложения, значительно ниже, чем для композитов, изготовленных методом ракельного ножа. Данный результат объясняется методом изготовления: в процессе изготовления композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 методом послойного наложения поливинилиденфторид подвергается нагреванию до $290\text{ }^\circ\text{C}$ с дальнейшим быстрым охлаждением до $100\text{ }^\circ\text{C}$. Быстрое охлаждение не позволяет молекулам ПВДФ выстроиться в кристаллическую структуру и приводит к затвердеванию полимера в аморфной фазе, тем самым снижая степень кристалличности полимера. Также обнаружено, что у композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ температура плавления значительно выше ($162\text{ }^\circ\text{C}$), чем у композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ ($151\text{ }^\circ\text{C}$). Как показано в работе [113], увеличение температуры плавления связано с увеличением размера кристаллитов и с увеличением числа мономеров в молекуле ПВДФ. Появление второго пика плавления при более низкой температуре ($155\text{ }^\circ\text{C}$) у композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ указывает на то, что композит имеет кристаллиты разного размера. Более мелкие кристаллиты плавятся при более низких температурах, а более крупные — при более высоких [114].

Также у композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ обнаружен эндотермический пик при температуре $89\text{ }^\circ\text{C}$, который представлен на Рисунке 48.

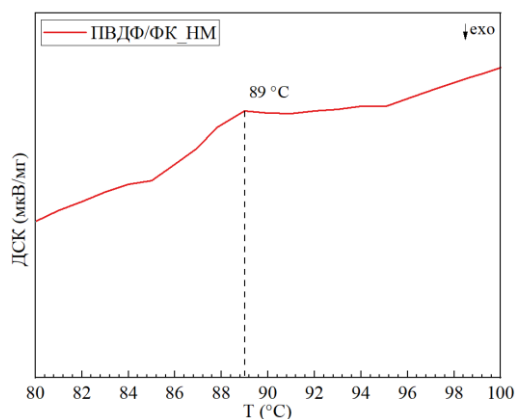


Рисунок 48. Термограмма нагревания композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ в диапазоне $80\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$.

Согласно литературным данным [115], данный пик вызван реорганизацией молекул ПВДФ на границе аморфной и кристаллической частей. В случае композита, изготовленного методом послойного наложения, это явление вызвано релаксацией напряжений, возникших в результате быстрого охлаждения расплавленного филамента ПВДФ в процессе печати.

4.2 Структурные свойства композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ

Для изучения механических свойств композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ с помощью метода атомно-силовой спектроскопии, описанного в разделе 2.3, были построены карты распределения локального значения модуля Юнга на участке 5х5 мкм (разрешение 256 х 256 точек), которые представлены на Рисунке 49.

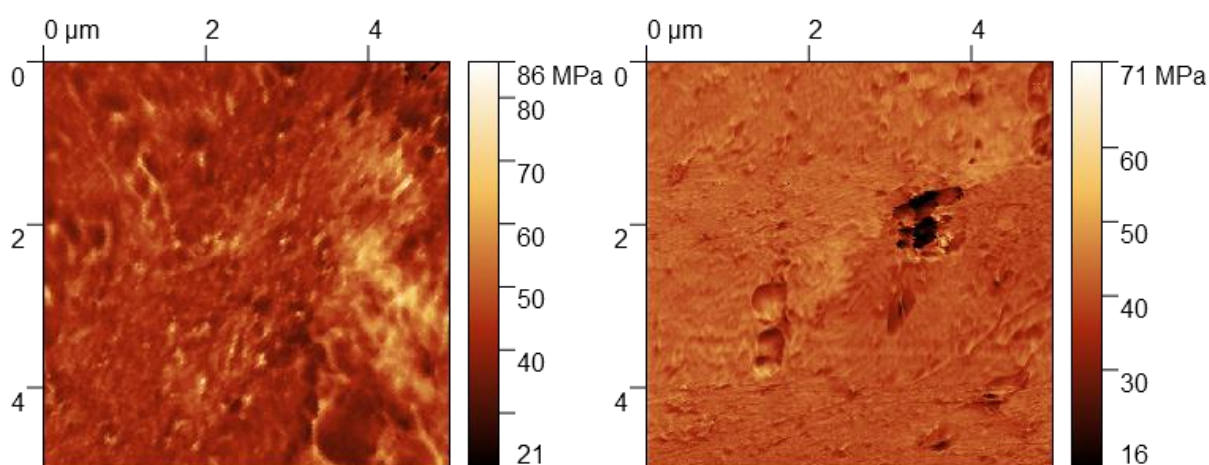


Рисунок 49. Карты распределения локального значения модуля Юнга композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ (слева), ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ (справа).

На основании полученных карт были получены гистограммы распределения значений локального модуля Юнга E поверхности композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ, представленные на Рисунке 50.

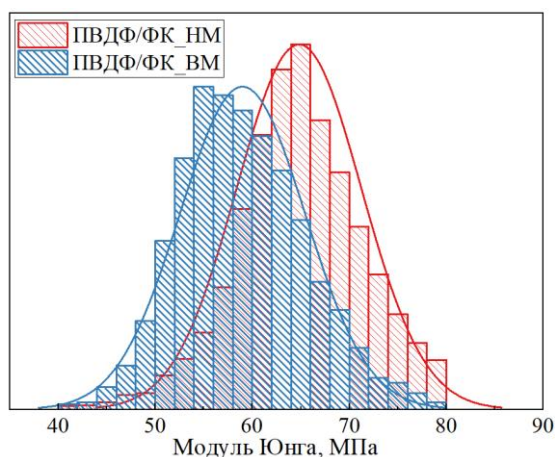


Рисунок 50. Гистограммы распределения значений локального модуля Юнга поверхности композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ.

Средние значения локального модуля Юнга композитов представлены в Таблице 12.

Таблица 12. Средние значения локального модуля Юнга E композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ.

Образец	E , МПа
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄ _НМ	65
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄ _ВМ	59

Установлено, что у композита ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ значение локального модуля Юнга выше (65 МПа), чем у композита ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ (59 МПа). Данный результат объясняется большим содержанием β -фазы в композите ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ. В работе [51] показано, что β -фаза ПВДФ обладает большим значением модуля Юнга, в работах [32,116] указано, что энергия межмолекулярного взаимодействия β -фазы составляет -5,25 ккал/моль, а у α -фазы эта энергия составляет -4,57 ккал/моль. Меньшее значение энергии межмолекулярного взаимодействия приводит к образованию более плотной структуры, для

сжатия кантилевером которой требуется больше усилий. Согласно данным, приведенным в работе [117], плотность β -фазы ПВДФ составляет $1,97 \text{ г/см}^3$, а плотность α -фазы – $1,92 \text{ г/см}^3$. Эти литературные данные подтверждают полученный результат: значение локального модуля Юнга ПВДФ должно увеличиваться с увеличением процентного содержания β -фазы в композите.

Магнитоэлектрический коэффициент был измерен на образцах размером $10 \times 10 \text{ мм}$, у которых направление поляризации совпадает с направлением внешнего магнитного поля. Условия проведения эксперимента совпадают с условиями, представленными в разделе 3.5 за тем исключением, что неровная поверхность композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 (представлена на Рисунке 51), напечатанных методом послойного наложения, была отшлифована и покрыта токопроводящей пастой на основе коллоида серебра для создания надежного электроконтакта с прижимным контактом самосборной установки для измерения магнитоэлектрического коэффициента.

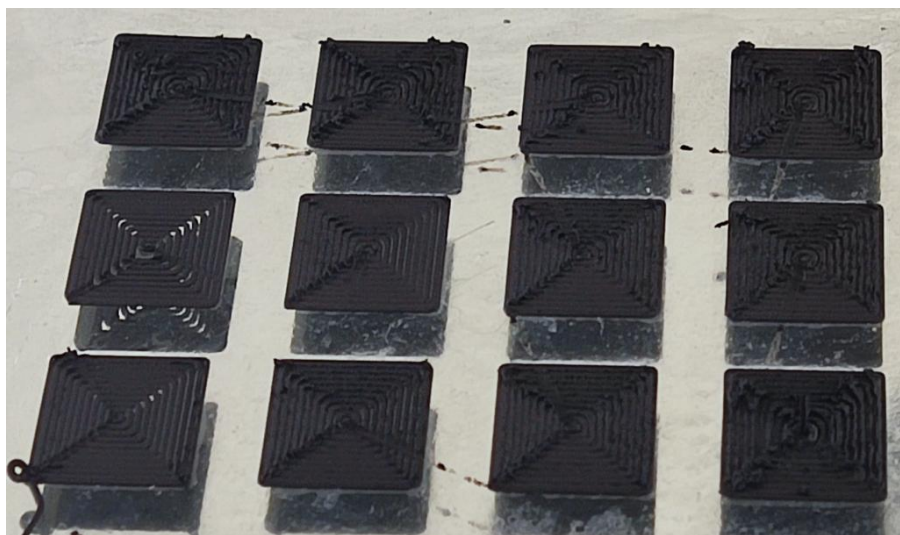


Рисунок 51. Фотография напечатанных композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ.

Максимальные значения магнитоэлектрического коэффициента α_{33} композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ представлены в Таблице 13.

Таблица 13. Максимальные значения магнитоэлектрического коэффициента α_{33} композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ.

Образец	α_{33} , мВ/(см·Э)
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄ _НМ	3,6
ПВДФ/CoFe ₂ O ₄ _ВМ	2,6

Несмотря на высокое значение содержания пьезоэлектрической β -фазы ПВДФ в композите (65% у ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ и 51% у ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ), полученные значения магнитоэлектрического коэффициента α_{33} значительно ниже, чем у композитов, изготовленных методом ракельного ножа. Данный результат объясняется более низким значением степени кристалличности полимера (23-26% против 58-67% у композитов, изготовленных методом ракельного ножа) и поляризацией композита, которая происходит в меньшем по величине электрическом поле из-за большей толщины композита: минимальная толщина композита, изготовленного методом послойного наложения – 100 мкм, а методом ракельного ножа – 10 мкм. Таким образом, данный метод не позволяет получать композиты с высоким значением магнитоэлектрического коэффициента.

Тем не менее, стоит отметить, что в композитах ПВДФ/CoFe₂O₄, изготовленных методом послойного наложения, с ростом процентного содержания пьезоэлектрической β -фазы наблюдается рост значения магнитоэлектрического коэффициента. Данные, представленные в данной главе, опубликованы в работе [107].

Выводы по главе 4

1) Установлено, что использование ПВДФ с низким значением молекулярной массы (80000 г/моль) для получения магнитоэлектрического композита методом послойного наложения обеспечивает формирование однородной поверхности с сплавленными границами между печатными дорожками. Применение ПВДФ с высоким значением молекулярной массы (534000 г/моль) приводит к появлению выраженных пористых границ между дорожками и внутренних микропустот в филаменте, возникающих из-за более высокой вязкости расплава и ухудшением его реологических свойств в процессе экструзии и печати.

2) Установлено влияние молекулярной массы прекурсора ПВДФ на структуру композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленного методом послойного наложения: композит, изготовленный из ПВДФ с молекулярной массой 80000 г/моль обладает большим значением пьезоэлектрической β -фазы (65%), чем композит ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленный из ПВДФ с молекулярной массой 534000 г/моль (51%).

3) Установлено, что композиты ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленные методом послойного наложения, обладают низким значением степени кристалличности полимера (23-26%) из-за быстрого охлаждения расплава композита в процессе его печати.

4) Установлено, что среднее значение локального модуля Юнга поверхности композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ (65 МПа) превышает соответствующий показатель для композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ (59 МПа). Рост величины локального модуля Юнга у композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ связан с увеличением процентного содержания β -фазы в композите.

5) Показано, что максимальное значение магнитоэлектрического коэффициента α_{33} для композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ составляет 3,6 мВ/(см·Э), что превышает значение для композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ

(2,6 мВ/(см·Э)). Рост магнитоэлектрического коэффициента коррелирует с увеличением доли пьезоэлектрической β -фазы в композите.

Заключение

1. Толщина композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленного методом ракельного ножа, является критическим параметром, определяющим его структурные характеристики. Уменьшение толщины композита с 58 до 15 мкм приводит к увеличению процентного содержания пьезоэлектрической β -фазы с 5% до 42%, уменьшению среднего размера сферолитов и пор с 5,5 до 2,7 мкм и с 2,6 до 1,2 мкм соответственно, а также к росту величины относительной диэлектрической проницаемости с 8,6 до 10,8 (на частоте 1 кГц).

2. Добавление наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4 в процессе изготовления пленки ПВДФ методом ракельного ножа создает дополнительные центры гетерогенной нуклеации кристаллитов ПВДФ и приводит к увеличению степени кристалличности с 56% до 65%, росту относительной диэлектрической проницаемости с 12,0 до 14,5 и уменьшению температуры плавления композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 с 164 °С до 162 °С в сравнении с чистой пленкой ПВДФ.

3. Функционализация поверхности наночастиц CoFe_2O_4 олеиламином (ОАм), лимонной (ЛК) и олеиновой (ОК) кислотами является эффективным инструментом управления надмолекулярной структурой композитов. Модификация поверхности улучшает распределение наночастиц в полимере и усиливает адгезию на границе раздела фаз частица-полимер за счет стерического эффекта и межмолекулярных взаимодействий, приводя к уменьшению среднего размера сферолитов ПВДФ. При этом олеиламин и лимонная кислота демонстрируют наибольшее влияние на размер сферолитов ПВДФ: средний размер сферолитов уменьшается от $2,3 \pm 0,3$ мкм до $1,9 \pm 0,3$ мкм. Модификация поверхности наночастиц также приводит к улучшению механических и диэлектрических свойств: наблюдается рост величины относительной диэлектрической проницаемости с 14,5 у композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 до 17,1 у композита

ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, а также рост значения модуля Юнга и предела прочности на растяжения с 1753 МПа и 12,5 МПа у композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 до 1827 МПа и 15,1 МПа у композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК соответственно.

4. Впервые продемонстрирован синергетический эффект сочетания модификации поверхности наночастиц олеиламином и последующего одноосного растяжения композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм. Установлено, что растяжение композита в 4 раза при 100 °С инициирует переход γ -фазы в β -фазу (содержание β -фазы достигает 18%) и приводит к увеличению значения магнитоэлектрического коэффициента с 16 мВ/(см·Э) до 38 мВ/(см·Э).

5. Величина молекулярной массы прекурсора ПВДФ оказывает значительное влияние на морфологию и структуру композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленного методом послойного наложения. Использование ПВДФ с низким значением молекулярной массы (80000 г/моль) обеспечивает лучшее сплавление печатных дорожек в процессе печати композита, формирование более однородной структуры филамента в процессе его экструзии и более высокое содержание пьезоэлектрической β -фазы (65%) в напечатанном композите.

6. Композиты ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленные методом послойного наложения, характеризуются низким значением степени кристалличности (23-26%) из-за быстрого охлаждения расплава полимера в процессе печати. Данный фактор является определяющим для величины их магнитоэлектрического отклика: максимальное значение магнитоэлектрического коэффициента для композита на основе низкомолекулярного ПВДФ (80 000 г/моль) составляет 3,6 мВ/(см·Э), для композита на основе высокомолекулярного ПВДФ (534000 г/моль) - 2,6 мВ/(см·Э), что на порядок ниже значений, полученных для композитов, изготовленных методом ракельного ножа.

Список литературы

1. N. V. S., Vinayakumar K. B., Nagaraja K. K. Magnetolectric Coupling in Bismuth Ferrite—Challenges and Perspectives // *Coatings*. 2020. Т. 10, № 12.
2. Fetisov L. Y. и др. Dynamics of resonant magnetolectric effect in a magnetoactive elastomer based cantilever: Magnetic field induced orientation transition and giant frequency tuning // *J. Magn. Magn. Mater.* 2024. Т. 605. С. 172330.
3. Hadouch Y. и др. Current advances in magnetolectric composites with various interphase connectivity types // *Sustain. Energy Fuels. The Royal Society of Chemistry*, 2025. Т. 9, № 8. С. 1957–1992.
4. Bhadrapriya B. C. и др. Unleashing the potential: Multifunctionality of PVDF-HFP based ternary nanocomposite films - magnetolectric, energy harvesting and impact sensing performance // *Mater. Chem. Phys.* 2024. Т. 315. С. 129057.
5. Wu J. J. и др. Polyvinylidene Fluoride (PVDF)-Based Composite for Energy and Environmental Applications: A Comprehensive Review // *Polym. Compos.* Т. n/a, № n/a.
6. Haringx J. A. On highly compressible helical springs and rubber rods, and their application for vibration-free mountings, part I // *Philips Res. Reports*. 1948. Т. 3. С. 401–449.
7. Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. Magnetolectric and multiferroic media // *Phys. Usp. Physics-Uspekhi*, 2012. Т. 55, № 6. С. 557–581.
8. Arora D., Kaur D. Flexible Magnetolectric Composites and Devices for Wearables and Sensors: A Review // *IEEE Sens. J.* 2025. Т. 25, № 19. С. 35723–35734.
9. Du C. и др. Improved gyromagnetic properties of LiZnTi ferrites co-fired with Bi₂O₃-La₂O₃ additives at low temperature // *Ceram. Int.* 2024. Т. 50, № 24. С. 52607–52612.
10. Khade V., Wuppulluri M. A comparative study on rigid and flexible magnetolectric composites: Review // *J. Adv. Dielectr.* 2024. Т. 14, № 02. С. 2340001.
11. Martins P., Lanceros-Méndez S. Polymer-Based Magnetolectric Materials // *Adv. Funct. Mater.* 2013. Т. 23, № 27. С. 3371–3385.
12. Stolbov O. V, Raikher Y. L. Magnetolectric PVDF–Cobalt Ferrite Films: Magnetostrictive and Magnetorotational Effects, Synergy, and Counteraction // *Nanomaterials*. 2025. Т. 15, № 7.

13. Zhang J.-W. и др. Enhanced Polarization Effect of Flexible Magnetoelectric PVDF-TrFE/Fe₃O₄ Smart Nanocomposites for Nonvolatile Memory Application // ACS Appl. Electron. Mater. American Chemical Society, 2023. Т. 5, № 3. С. 1844–1852.
14. Gao R. и др. Enhanced magnetoelectric properties of flexible CoFe₂O₄/PVDF composite films with different CoFe₂O₄ particle concentrations // Mater. Today Chem. 2024. Т. 42. С. 102386.
15. Lund A. и др. Enhancement of β phase crystals formation with the use of nanofillers in PVDF films and fibres // Compos. Sci. Technol. 2011. Т. 71, № 2. С. 222–229.
16. R. P. V., Khakhar D. V, Misra A. Studies on α to β phase transformations in mechanically deformed PVDF films // J. Appl. Polym. Sci. 2010. Т. 117, № 6. С. 3491–3497.
17. Zhang J. X. и др. The effect of magnetic nanoparticles on the morphology, ferroelectric, and magnetoelectric behaviors of CFO/P(VDF-TrFE) 0–3 nanocomposites // J. Appl. Phys. 2009. Т. 105, № 5. С. 54102.
18. Singh M. и др. Structural, magnetic, electrical, and dielectric properties of polyvinylidene fluoride–NiFe₂O₄ nanocomposites with enhanced β -phase formation // Ceram. Int. 2025. Т. 51, № 30, Part B. С. 63816–63832.
19. Sobolev K. и др. Effect of Piezoelectric BaTiO₃ Filler on Mechanical and Magnetoelectric Properties of Zn_{0.25}Co_{0.75}Fe₂O₄/PVDF-TrFE Composites // Polymers (Basel). 2022. Т. 14, № 22.
20. Ignatov A.A., Salnikov V.D., **Savin V.V.**, Kolesnikova V.G., Rodionova V.V. Tailoring of Magnetoelectrical Properties of PVDF-Based Nanocomposite via Controlled Drying Conditions // Physics of Metals and Metallography. – 2025. – Т. 126. – №. 13. – С. 1637-1642.
21. Gutiérrez J. и др. Induced Magnetoelectric Effect Driven by Magnetization in BaFe₁₂O₁₉- P(VDF-TrFE) Composites // IEEE Trans. Magn. 2015. Т. 51, № 11. С. 1–4.
22. Chacko S. K., Raneesh B. Dielectric, ferroelectric and magnetoelectric investigations of SrFe₁₂O₁₉-embedded PVDF-HFP nanocomposite fiber mats for flexible electronic applications // J. Mater. Sci. 2023. Т. 58, № 3. С. 1158–1170.
23. Chowdhury T., D’Souza N., Berman D. Electrospun Fe₃O₄-PVDF Nanofiber Composite Mats for Cryogenic Magnetic Sensor Applications // Textiles. 2021. Т. 1, № 2. С. 227–238.
24. Omelyanchik A. и др. Boosting magnetoelectric effect in polymer-based nanocomposites // Nanomaterials. 2021. Т. 11, № 5.

25. Bichurin M. и др. Magnetoelectric Magnetic Field Sensors: A Review // *Sensors*. 2021. Т. 21, № 18.
26. Dong S. Review on piezoelectric, ultrasonic, and magnetoelectrcic actuators // *J. Adv. Dielectr.* 2012. Т. 02, № 01. С. 1230001.
27. Tyagi S. и др. Microwave Absorption and Energy Harvesting Performance of Electroactive PVDF- CoFe₂O₄ Nanocomposites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2025. Т. 142, № 32. С. e57294.
28. Concha V. O. C. и др. Properties, characterization and biomedical applications of polyvinylidene fluoride (PVDF): a review // *J. Mater. Sci.* 2024. Т. 59, № 31. С. 14185–14204.
29. Qiu Z. и др. Insights into Polymorphic Transition of PVDF during Nonsolvent-Induced Phase Separation // *Macromolecules*. American Chemical Society, 2024. Т. 57, № 3. С. 1159–1168.
30. Mishra S. и др. Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Energy Harvesting Applications: A Systematic Review // *Macromol. Mater. Eng.* 2019. Т. 304, № 1. С. 1800463.
31. Martins P., Lopes A. C., Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications // *Prog. Polym. Sci.* 2014. Т. 39, № 4. С. 683–706.
32. Hasegawa R., Kobayashi M., Tadokoro H. Molecular Conformation and Packing of Poly(vinylidene fluoride). Stability of Three Crystalline Forms and the Effect of High Pressure // *Polym. J.* 1972. Т. 3, № 5. С. 591–599.
33. Wang A. и др. Enhanced β -Phase in Direct Ink Writing PVDF Thin Films by Intercalation of Graphene // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2020. Т. 30, № 5. С. 1497–1502.
34. Ahbab N. и др. A Comprehensive Review of Piezoelectric PVDF Polymer Fabrications and Characteristics // *Micromachines*. 2025. Т. 16, № 4.
35. Li H.-P. и др. Poly(vinylidene fluoride) of Different β -Phase/ γ -Phase Ratio Prepared by Heat Controlled Spin Coating and Potassium Bromide as Nucleating Agent // *Chinese J. Polym. Sci.* 2025. Т. 43, № 5. С. 769–777.
36. Dowarah S. и др. Formation and saturation of β -phase of PVDF in DMF solvent: a comprehensive study // *Soft Mater.* Taylor \& Francis, 2025. Т. 23, № 1–2. С. 1–11.
37. Shen J. и др. Convenient folding-hot-pressing fabrication and enhanced piezoelectric properties of high β -phasecontent poly(vinylidene fluoride) films // *Interdiscip. Mater.* 2024. Т. 3. С. 715–725.
38. Muduli S. P. и др. Effect of hot press temperature on β -phase, dielectric and

- ferroelectric properties of solvent casted Poly(vinylidene fluoride) films // Mater. Res. Express. IOP Publishing, 2019. T. 6, № 9. C. 95306.
39. Fan J. и др. Electric poling-assisted additive manufacturing technique for piezoelectric active poly(vinylidene fluoride) films: Towards fully three-dimensional printed functional materials // Addit. Manuf. 2022. T. 60. C. 103248.
 40. Pinto R. S. и др. Direct-Ink-Writing of Electroactive Polymers for Sensing and Energy Storage Applications // Macromol. Mater. Eng. 2021. T. 306, № 11. C. 2100372.
 41. Yang H. и др. Electrical properties of PVDF films fabricated by direct ink writing // J. Cent. South Univ. 2023. T. 30, № 5. C. 1477–1489.
 42. Kang S. J. и др. Spin cast ferroelectric beta poly(vinylidene fluoride) thin films via rapid thermal annealing // Appl. Phys. Lett. 2008. T. 92, № 1. C. 12921.
 43. Mokhtari F., Latifi M., Shamshirsaz M. Electrospinning/electrospray of polyvinylidene fluoride (PVDF): piezoelectric nanofibers // J. Text. Inst. Taylor & Francis, 2016. T. 107, № 8. C. 1037–1055.
 44. Qiu H. и др. Synergistic diameter control and post-treatment engineering of electrospun PVDF nanofibers toward β -phase enrichment and enhanced piezoelectric response // J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry, 2026. C.
 45. Ribeiro C. и др. Electroactive poly(vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications // Nat. Protoc. 2018. T. 13, № 4. C. 681–704.
 46. Laroche G. и др. Polyvinylidene fluoride (PVDF) as a biomaterial: From polymeric raw material to monofilament vascular suture // J. Biomed. Mater. Res. 1995. T. 29, № 12. C. 1525–1536.
 47. Martín J. и др. Solid-state-processing of δ -PVDF // Mater. Horiz. The Royal Society of Chemistry, 2017. T. 4, № 3. C. 408–414.
 48. Guan J. и др. Synthesis of ultrahigh molecular weight poly(vinylidene fluoride) via emulsion polymerization initiated by the combination of silver nanoparticles with trichloroacetic acid // Polymer (Guildf). 2026. T. 346. C. 129607.
 49. Zaarour B., Zhu L., Jin X. Controlling the surface structure, mechanical properties, crystallinity, and piezoelectric properties of electrospun PVDF nanofibers by maneuvering molecular weight // Soft Mater. Taylor & Francis, 2019. T. 17, № 2. C. 181–189.
 50. Patil Y. и др. Tailoring Electroactive β - and γ -Phases via Synthesis in the Nascent Poly(vinylidene fluoride) Homopolymers // Macromolecules.

- American Chemical Society, 2024. T. 57, № 2. C. 616–627.
51. Suresh G. и др. Influence of Microstructure on the Nanomechanical Properties of Polymorphic Phases of Poly(vinylidene fluoride) // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 2018. T. 122, № 36. C. 8591–8600.
 52. Motta E. P., Reis J. M. L., da Costa Mattos H. S. Analysis of the cyclic tensile behaviour of an elasto-viscoplastic polyvinylidene fluoride (PVDF) // Polym. Test. 2018. T. 67. C. 503–512.
 53. Nikishina E. E. Heterophase synthesis of cobalt ferrite // Fine Chem. Technol. 2022. T. 16, № 6. C. 502–511.
 54. Hunpratub S. и др. The effect of cation distribution on the magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles // Results Phys. 2021. T. 24. C. 104112.
 55. Aalling-Frederiksen O. и др. Effect of solvothermal synthesis parameters on the crystallite size and atomic structure of cobalt iron oxide nanoparticles // Nanoscale Adv. RSC, 2024. T. 6, № 23. C. 5939–5948.
 56. Aga-Tagieva S. E. и др. Effect of Doping on the Magnetic and Sorption Properties of Cobalt-Ferrite Nanoparticles // Nanobiotechnology Reports. 2023. T. 18, № 1. C. S69–S75.
 57. Katoch G. и др. Crystal structure, synthesis, properties and potential applications of cobalt spinel ferrite: A brief review // Mater. Today Proc. 2023.
 58. Salnikov V. и др. Reaction Time Effect on Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles Through Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis // J. Am. Ceram. Soc. 2026. T. 109, № 3. C. e70613.
 59. Jovanović S. и др. Effect of Oleic Acid Concentration on the Physicochemical Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2014. T. 118, № 25. C. 13844–13856.
 60. Terzić I. и др. Polymer-based multiferroic nanocomposites via directed block copolymer self-assembly // J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry, 2019. T. 7, № 4. C. 968–976.
 61. Moon Y. и др. Corona Poling Induced Phase Transition to Highly Polar Phase in P(VDF-TrFE-CFE) Dielectric and Charge Transport of Organic Field-Effect Transistors // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2023. T. 15, № 24. C. 29568–29576.
 62. Игнатов А. А. и др. Исследование магнитоэлектрического эффекта в композитной пленке на основе PVDF с добавлением наночастиц SrFe₁₂O₁₉ // Физика твердого тела. 2024. T. 66, № 12. C. 2283–2287.

63. Mohammadpourfazeli S. и др. Future prospects and recent developments of polyvinylidene fluoride (PVDF) piezoelectric polymer; fabrication methods{,} structure{,} and electro-mechanical properties // RSC Adv. The Royal Society of Chemistry, 2023. Т. 13, № 1. С. 370–387.
64. Wang Y. и др. Effects of stretching on phase transformation of PVDF and its copolymers: A review // Open Phys. 2023. Т. 21, № 1. С. 20220255.
65. Choi M. H., Yang S. C. CoFe₂O₄ nanofiller effect on β -phase formation of PVDF matrix for polymer-based magnetoelectric composites // Mater. Lett. 2018. Т. 223. С. 73–77.
66. Xu P. и др. Effect of annealing treatment on crystalline and dielectric properties of PVDF/PEG-containing ionic liquid composites // Compos. Sci. Technol. 2018. Т. 158. С. 1–8.
67. Jovanović S. и др. pH control of magnetic properties in precipitation-hydrothermal-derived CoFe₂O₄ // J. Alloys Compd. 2014. Т. 589. С. 271–277.
68. Cannas C. и др. CoFe₂O₄ nanocrystalline powders prepared by citrate-gel methods: Synthesis, structure and magnetic properties // J. Nanoparticle Res. 2006. Т. 8, № 2. С. 255–267.
69. Salnikov V. D. и др. Effect of PEG nanoparticle surface coating on the magnetic and structural properties of CoFe₂O₄/PVDF composites // J. Magn. Magn. Mater. 2024. Т. 595. С. 171498.
70. Vorontsov P.A., Salnikov V.D., **Savin V.V.**, Vorontsov S.A., Omelyanchik A.S., Shvets P.V., Panina L.V., Ershov P.A., Rodionova V.V. Phase composition, surface morphology, and dielectric properties of poly (vinylidene fluoride)–cobalt ferrite composite films depending on thickness // Crystals. – 2024. – Т. 15. – №. 1. – С. 47.
71. Jang Y., Jo J., Kim D.-S. Control of doctor-blade coated poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) electrodes shape on prepatterned substrates via microflow control in a drying droplet // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 2011. Т. 49, № 22. С. 1590–1596.
72. Миронов В. Л. Сканирующая зондовая микроскопия. Нижний Новгород: Российская академия наук. Институт физики микроструктур, 2004.
73. Гайнутдинов Р. В. и др. Определение Модуля Юнга В Кристаллах Триглицинсульфата С Послойным Распределением Примеси // Кристаллография. 2022. Т. 4, № 67. С. 636–644.
74. NETZSCH Analyzing & Testing [Электронный ресурс] // Differential Scanning Calorimetry. URL: <https://analyzing->

testing.netzsch.com/en/products/differential-scanning-calorimeter-dsc-differential-thermal-analyzer-dta.

75. Ежевская Т., Бубликов А. ИК Фурье-спектрометры со специализированными приставками (Нпво, Ик-Микроскоп И Др.). Особенности Измерений // Аналитика. 2012. Т. 2, № 1. С. 38–45.
76. Кузькин В. И., Елинсон В. М., Якушкин Ю. А. Исследование диэлектрических свойств слоистых углеродных структур. 2019. С. 16–17.
77. Hassanpour Amiri M., Sharifi Dehsari H., Asadi K. Magnetoelectric coupling coefficient in multiferroic capacitors: Fact vs Artifacts // J. Appl. Phys. 2022. Т. 132, № 16. С. 164102.
78. Duong G. V и др. The lock-in technique for studying magnetoelectric effect // J. Magn. Magn. Mater. 2007. Т. 316, № 2. С. 390–393.
79. Vadivel M. и др. Role of SDS surfactant concentrations on the structural{,} morphological{,} dielectric and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles // RSC Adv. The Royal Society of Chemistry, 2015. Т. 5, № 34. С. 27060–27068.
80. Supriya S., Kumar L., Kar M. Optimization of dielectric properties of PVDF–CFO nanocomposites // Polym. Compos. 2019. Т. 40, № 3. С. 1239–1250.
81. Barrau S. и др. Nanoscale Investigations of α - and γ -Crystal Phases in PVDF-Based Nanocomposites // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2018. Т. 10, № 15. С. 13092–13099.
82. Sencadas V. и др. Influence of Ferrite Nanoparticle Type and Content on the Crystallization Kinetics and Electroactive Phase Nucleation of Poly(vinylidene fluoride) // Langmuir. American Chemical Society, 2011. Т. 27, № 11. С. 7241–7249.
83. Gu M. и др. Formation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes via thermally induced phase separation // Desalination. 2006. Т. 192, № 1. С. 160–167.
84. Cai X. и др. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR // RSC Adv. The Royal Society of Chemistry, 2017. Т. 7, № 25. С. 15382–15389.
85. Xue G. и др. Cell Adhesion-Mediated Piezoelectric Self-Stimulation on Polydopamine-Modified Poly(vinylidene fluoride) Membranes // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2021. Т. 13, № 15. С. 17361–17371.
86. Guerra G., Karasz F. E., MacKnight W. J. On blends of poly(vinylidene

- fluoride) and poly(vinyl fluoride) // *Macromolecules*. American Chemical Society, 1986. T. 19, № 7. C. 1935–1938.
87. Sharifi Dehsari H., Hassanpour Amiri M., Asadi K. Solution-Processed Multiferroic Thin-Films with Large Magnetoelectric Coupling at Room-Temperature // *ACS Nano*. American Chemical Society, 2023. T. 17, № 9. C. 8064–8073.
 88. Bahloul C. и др. Ferrite-doped rare-earth nanoparticles for enhanced β -phase formation in electroactive PVDF nanocomposites // *RSC Adv*. The Royal Society of Chemistry, 2024. T. 14, № 52. C. 38872–38887.
 89. Sapkota B. и др. Fabrication and magnetoelectric investigation of flexible PVDF-TrFE/cobalt ferrite nanocomposite films // *Mater. Res. Express*. IOP Publishing, 2022. T. 9, № 4. C. 46302.
 90. Anousheh N., Soldera A. Influence of regio-irregular structures on thermal behaviour of PVDF // *Polymer (Guildf)*. 2017. T. 125. C. 154–160.
 91. Bonvin D. и др. Chelating agents as coating molecules for iron oxide nanoparticles // *RSC Adv*. 2017. T. 7, № 88. C. 55598–55609.
 92. Sekkarapatti Ramasamy M., Rahaman A., Kim B. Influence of oleylamine–functionalized boron nitride nanosheets on the crystalline phases, mechanical and piezoelectric properties of electrospun PVDF nanofibers // *Compos. Sci. Technol*. 2021. T. 203. C. 108570.
 93. Salnikov V.D., Savin V.V., Ignatov A.A., Vorontsov P.A., Ershov P.A., Omelyanchik A.S., Rodionova V.V. Use of Citric and Oleic Acid to Enhance the Magnetoelectric Effect in PVDF-based Composites // *Nanobiotechnology Reports*. – 2025. – T. 20. – №. 2. – C. 226-230.
 94. Botvin V. V и др. Electrospun magnetoactive hybrid P(VDF-TrFE) scaffolds heavily loaded with citric-acid-modified magnetite nanoparticles // *Polymer (Guildf)*. 2024. T. 296. C. 126765.
 95. Takahashi K. и др. Mechanical Degradation of Graphite/PVDF Composite Electrodes: A Model-Experimental Study // *J. Electrochem. Soc.* The Electrochemical Society, 2015. T. 163, № 3. C. A385.
 96. Savin V. V и др. Studying Physical Properties of a Polyvinylidene Fluoride/Lead Zirconate Titanate Piezoelectric Composite // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys*. 2024. T. 88, № 4. C. 577–581.
 97. Wang Q., Zhu L. Polymer nanocomposites for electrical energy storage // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys*. 2011. T. 49, № 20. C. 1421–1429.
 98. Tanaka T. и др. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul*. 2005. T. 12, № 4. C. 669–681.

99. Yang M. и др. Polymer nanocomposite dielectrics for capacitive energy storage // *Nat. Nanotechnol.* 2024. Т. 19, № 5. С. 588–603.
100. Bassett D. C. Developments in crystalline polymers edited by D. C. Bassett // *J. Appl. Crystallogr. - J APPL CRYST.* 1983. Т. 16. С. 361–362.
101. Sun L. L. и др. Achieving very high fraction of β -crystal PVDF and PVDF/CNF composites and their effect on AC conductivity and microstructure through a stretching process // *Eur. Polym. J.* 2010. Т. 46, № 11. С. 2112–2119.
102. Tang Z. и др. Phase transition behavior of Poly(vinylidene fluoride) in a blend with Poly(butylene adipate) at high temperature // *Polymer (Guildf).* 2020. Т. 194. С. 122409.
103. Hellinckx S., Bauwens J.-C. The yield behavior of PVDF and the deformation process at high temperature // *Colloid Polym. Sci.* 1995. Т. 273, № 3. С. 219–226.
104. Botvin V. и др. Effect of Fe₃O₄ Nanoparticles Modified by Citric and Oleic Acids on the Physicochemical and Magnetic Properties of Hybrid Electrospun P(VDF-TrFE) Scaffolds // *Polymers (Basel).* 2023. Т. 15, № 14.
105. Vorontsov P. A. и др. Phase Transitions in Poly(Vinylidene Fluoride)-Based Composite under Mechanical Stresses // *Crystallogr. Reports.* 2025. Т. 70, № 1. С. 24–30.
106. Zhou Y. и др. Crystallinity and β Phase Fraction of PVDF in Biaxially Stretched PVDF/PMMA Films // *Polymers (Basel).* 2021. Т. 13, № 7.
107. Ershov P.A., Omelyanchik A.S., **Savin V.V.**, Amirov A.A., Ignatov A.A., Zhansitov A.A., Musov I.V., Vindokurov I.V., Tashkinov, M. A., Panina L.V., Rodionova V.V. From precursor to 3D print: Transformation of PVDF-CoFe₂O₄ composite in fabrication process // *Journal of Composite Materials.* – 2026. – Т. 60. – №. 17. – С. 1635-1645.
108. Ершов П. А. и др. Микрофазное расслоение в композите ПВДФ – CoFe₂O₄ при печати методом послойного наложения // *Физика твердого тела.* 2024. Т. 66, № 12. С. 2304–2310.
109. Zhang H. и др. Innovative 3D-printed porous piezoelectric poly(vinylidene fluoride) cages with accelerated spinal fusion. // *Mater. today. Bio. England,* 2025. Т. 35. С. 102333.
110. Sattler R. и др. Influence of Crystallization Kinetics and Flow Behavior on Structural Inhomogeneities in 3D-Printed Parts Made from Semi-Crystalline Polymers // *Macromolecules.* American Chemical Society, 2024. Т. 57, № 7. С. 3066–3080.

111. Evans K. A. и др. Chemically Active, Porous 3D-Printed Thermoplastic Composites // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2018. Т. 10, № 17. С. 15112–15121.
112. Koizumi T., Usui S. The dependence of shear and elongational viscosity on the molecular weight of poly(vinylidene fluoride) // J. Appl. Polym. Sci. John Wiley & Sons, Ltd, 1999. Т. 71, № 14. С. 2381–2384.
113. Mireja S., Khakhar D. V. Molecular simulation of the melting of PVDF crystal phases // Comput. Mater. Sci. 2025. Т. 250. С. 113690.
114. Purushothaman S. M. и др. Quantifying the Crystalline Polymorphism in PVDF: Comparative Criteria Using DSC, WAXS, FT-IR, and Raman Spectroscopy // ACS Appl. Polym. Mater. American Chemical Society, 2024. Т. 6, № 14. С. 8291–8305.
115. Neidhöfer M. и др. Structural evolution of PVDF during storage or annealing // Polymer (Guildf). 2004. Т. 45, № 5. С. 1679–1688.
116. Nishiyama T. и др. Crystalline structure control of poly(vinylidene fluoride) films with the antisolvent addition method // Polym. J. 2016. Т. 48, № 10. С. 1035–1038.
117. Ebnesajjad S. 2 - Fluoropolymers: Properties and Structure // Melt Processible Fluoroplastics / под ред. Ebnesajjad S. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2003. С. 9–21.

Благодарности

Выражаю искреннюю благодарность моему научному руководителю, кандидату физико-математических наук **Родионовой Валерии Викторовне** за помощь в выборе направления исследования, создание условий для профессионального роста и за те знания, которые были мне переданы в процессе работы над диссертацией. Выражаю благодарность коллективу научно-образовательного центра «Умные материалы и биомедицинские приложения», БФУ им. И. Канта за создание рабочей атмосферы и поддержку в процессе написания работы. Отдельную благодарность выражаю кандидату физико-математических наук **Колесниковой Валерии Григорьевне** за ценные советы и постоянную готовность прийти на помощь, научным сотрудникам **Сальникову Виталию Дмитриевичу** и **Игнатову Артему Артуровичу** за конструктивную дискуссию по ключевым вопросам исследования, научным сотрудникам **Ершову Петру Александровичу** и **Воронцову Павлу Андреевичу** за помощь с созданием робразцов для исследования и проведение экспериментальных работ. Также выражаю благодарность своей семье за веру и поддержку.

Особые слова благодарности я хочу адресовать своему школьному учителю физики – **Юдичевой Марии Дмитриевне**. Спасибо Вам за то, что когда-то открыли для меня удивительный мир точных наук, заразили искренней увлеченностью физикой и воспитали смелость не отступать перед самыми сложными задачами. Без Вашей веры в меня этой диссертации бы не состоялось.