

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

Савин Валерий Витальевич

Исследование структурных свойств магнитоэлектрических композитов на основе поливинилиденфторида

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Родионова Валерия Викторовна

Калининград – 2026

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Развитие современных технологий в области гибкой электроники, носимых сенсоров, биомедицинских интерфейсов и устройств сбора энергии предъявляет повышенные требования к функциональным материалам. Особый интерес в этом контексте представляют 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. Традиционные однофазные мультиферроики, такие как BiFeO_3 , обладают рядом ограничений, включая хрупкость, низкий МЭ-отклик при комнатной температуре и сложность интеграции в гибкие устройства. Альтернативой выступают композитные МЭ-материалы, однако классические слоистые (ламинатные) структуры, в которых один слой ферромагнитный, а второй – пьезоэлектрический, подвержены риску деламинации при циклических механических нагрузках, что критично для применений, требующих высокой механической гибкости. В связи с этим полимерные композиты типа «0-3», состоящие из пьезоэлектрической полимерной матрицы с диспергированными в ней магнитными наночастицами, являются перспективным направлением исследований, сочетающим механическую гибкость, возможность масштабирования синтеза и настройки свойств композита на этапе синтеза.

В качестве пьезоэлектрической матрицы наиболее перспективным материалом является поливинилиденфторид (ПВДФ) благодаря его пьезо- и пирозлектрическим характеристикам, химической стойкости, гибкости и способности кристаллизоваться в пьезоэлектрическую β -фазу. Однако синтез композита ПВДФ с наноразмерным ферромагнитным наполнителем,

таким как феррит кобальта CoFe_2O_4 , сталкивается с комплексом взаимосвязанных проблем. Ключевыми факторами, ограничивающими величину МЭ отклика таких систем, являются склонность наночастиц к агрегации, слабая адгезия на границе раздела фаз частица–полимер, препятствующая эффективной передаче механических напряжений, а также доминирование неполярной α -фазы в ПВДФ при стандартных методах синтеза. Решение этих задач требует глубокого понимания влияния технологических параметров изготовления, модификации поверхности наполнителя и постобработки на надмолекулярную структуру и функциональные свойства композита.

Несмотря на значительный объем исследований в данной области, остаются малоизученными вопросы синергического влияния различных методов управления структурой композита. В частности, слабо изучено влияние различных типов модификаторов поверхности наночастиц на кристаллизацию ПВДФ и величину адгезии на границе раздела фаз. Также остается открытым вопрос о влиянии молекулярной массы прекурсора ПВДФ на морфологию, локальные механические свойства и величину МЭ-коэффициента композитов, изготавливаемых методами аддитивных технологий, такими как послойное наложение (FDM), что актуально для создания устройств сложной геометрии и масштабирования синтеза магнитоэлектрических композитов.

Таким образом, установление корреляций между параметрами синтеза (метод формирования, тип модификатора поверхности наночастиц, толщина пленки, молекулярная масса прекурсора), возникающей надмолекулярной структурой и итоговыми магнитоэлектрическими, диэлектрическими и механическими свойствами композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 представляет собой актуальную научную задачу в физике конденсированного состояния. Решение этой задачи позволит разработать

научно обоснованные подходы к созданию гибких МЭ материалов с улучшенными характеристиками для применения их в качестве датчиках магнитного поля, преобразователях энергии и элементах памяти.

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».

Целью диссертационной работы является исследование структурных и магнитоэлектрических свойств композитов на основе поливинилиденфторида и наночастиц феррита кобальта, изготовленных методом ракельного ножа и методом послойного наложения, установление взаимосвязи между структурными особенностями и величиной магнитоэлектрического отклика композита.

Для достижения цели исследования были поставлены 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).

Научная новизна

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 значительному 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.

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 РФФИ № 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.

Основное содержание работы

Глава 1. Литературный обзор

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены особенности магнитоэлектрических композитов типа 0-3, структура и полиморфные модификации поливинилиденфторида (ПВДФ), а также структурные и магнитные свойства наночастиц феррита кобальта. Описаны основные методы синтеза полимерных композитов ПВДФ/CoFe₂O₄. Особое внимание уделено методам усиления магнитоэлектрического отклика композита как на этапе синтеза (включая модификацию поверхности нанонаполнителя), так и на этапе постобработки уже синтезированного композита.

Глава 2. Методы синтеза магнитоэлектрических композитов ПВДФ/CoFe₂O₄ и методы их характеристики

Во второй главе диссертационного исследования описаны методы синтеза исследуемых композитов ПВДФ/CoFe₂O₄ и методы их характеристики. Результаты исследования, представленные в третьей главе, были получены на композитах ПВДФ/CoFe₂O₄, синтезированных методом ракового ножа. Данным методом синтеза была синтезирована чистая пленка ПВДФ, композит ПВДФ/CoFe₂O₄, композиты на основе ПВДФ, содержащие наночастицы феррита кобальта, покрытые олеиламином (ПВДФ/CoFe₂O₄@ОАм), лимонной кислотой (ПВДФ/CoFe₂O₄@ЛК) и олеиновой кислотой (ПВДФ/CoFe₂O₄@ОК). Результаты исследования, представленные в четвертой главе, были получены на композитах ПВДФ/CoFe₂O₄, изготовленные методом послойного наложения (FDM печать). Данным методом синтеза были синтезированы композиты ПВДФ/CoFe₂O₄ из низкомолекулярного прекурсора ПВДФ с молекулярной массой ~80000 г/моль (ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ) и композиты ПВДФ/CoFe₂O₄ из

высокомолекулярного прекурсора ПВДФ с молекулярной массой ~ 534000 г/моль (ПВДФ/CoFe₂O₄_BM).

Исследуемые образцы были охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), атомно-силовой спектроскопии (АСС), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), ИК-Фурье спектроскопии, импедансной спектроскопии, а также были построены деформационные кривые и измерен магнитоэлектрический (МЭ) коэффициент композитов.

Глава 3. Исследование структурных особенностей и свойств магнитоэлектрических композитов ПВДФ/CoFe₂O₄, изготовленных методом рабельного ножа

В третьей главе диссертационного исследования представлены результаты исследования влияния параметров синтеза, модификации поверхности наночастиц феррита кобальта и механического растяжения композита на фазовый состав, надмолекулярную структуру, диэлектрические, механические и магнитоэлектрические свойства композитов.

В работе исследована серия композитов ПВДФ/CoFe₂O₄, изготовленных методом рабельного ножа, с различной толщиной: 15, 20, 47 и 58 мкм. С уменьшением толщины образца для данной серии наблюдается уменьшение среднего размера сферолитов с 2,6 мкм до 1,2 мкм, увеличение процентного содержания пьезоэлектрической β -фазы с 5% до 42% и увеличение величины относительной диэлектрической проницаемости с 8,6 до 10,8 (при 1 кГц). Также на композите на основе ПВДФ, содержащем наночастицы марганец замещенного феррита кобальта Mn_{0,15}Co_{0,85}Fe₂O₄, поверхность которых модифицирована додецилсульфатом натрия, 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. Однако, более однородное распределение наночастиц в полимере не приводит к увеличению величины магнитоэлектрического коэффициента α_{33} композита (Рисунок 1).

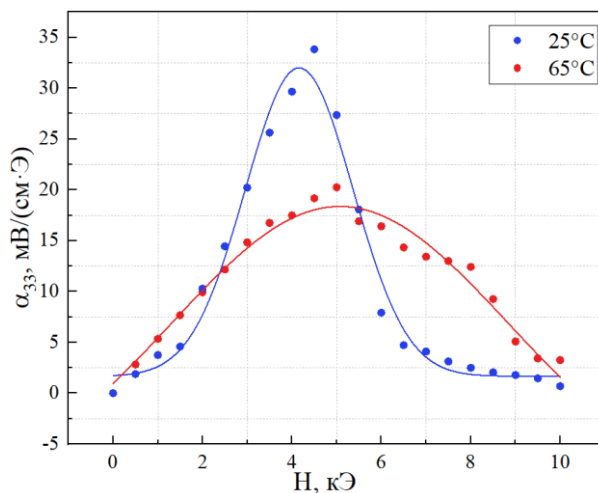


Рисунок 1. Полевые зависимости величины магнитоэлектрического коэффициента α_{33} композитов ПВДФ/CoFe₂O₄, высушенных при температуре 25 °С и 65 °С.

На основании полученных данных была выдвинута гипотеза о том, что на величину МЭ отклика композита определяющее влияние оказывает величина адгезии на границе раздела фаз полимер – частица, а не суммарная площадь соприкосновения наночастиц с полимером, поэтому далее в работе была исследована серия композитов ПВДФ/CoFe₂O₄, содержащих наночастицы феррита кобальта, поверхность которых была модифицирована олеиламином, лимонной кислотой и олеиновой кислотой.

Анализируя фотографии поверхности композитов, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии и представленные на Рисунке 2, было установлено, что модификация поверхности наночастиц

феррита кобальта приводит к уменьшению среднего размера сферолитов. Данные представлены в Таблице 1.

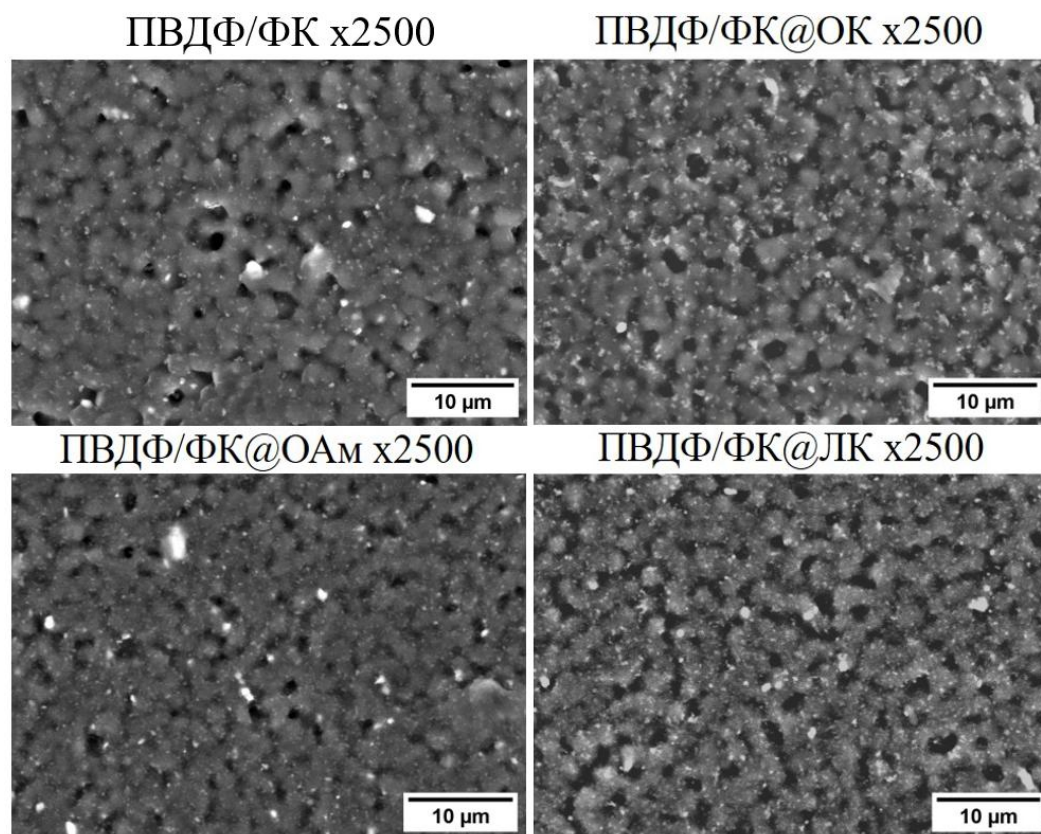


Рисунок 2. СЭМ изображения полимерных композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК с увеличением x2500.

Таблица 1. Средние размеры сферолитов композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , 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	$2,3 \pm 0,3$
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	$2,0 \pm 0,3$

Также методом ИК-Фурье спектроскопии было установлено, что добавление наночастиц в ПВДФ не приводит изменению фазового состава: Кристаллическая часть полимерной матрицы во всех исследованных композитах полностью состоит из γ -фазы. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что добавление наночастиц CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{ЛК}$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{ОАм}$ приводит к увеличению степени кристалличности ПВДФ на $\sim 10\%$ в сравнении пленкой ПВДФ, не содержащей наночастиц, в то время как добавление наночастиц $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{ОК}$ не приводит к изменению степени кристалличности ПВДФ.

Все перечисленные выше композиты были растянуты на растяжной машине Microtest 200 N. Были построены деформационные кривые (Рисунок 3), по которым был рассчитан модуль Юнга и предел прочности на растяжение композитов и чистой пленки ПВДФ (Таблица 2).

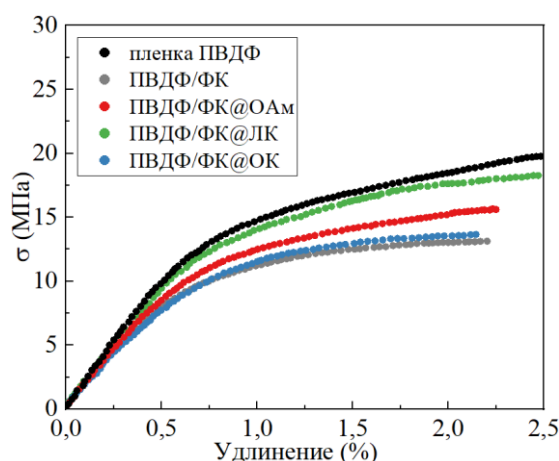


Рисунок 3. Деформационные кривые пленки ПВДФ и композитов $\text{ПВДФ}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{ПВДФ}/\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{ОАм}$, $\text{ПВДФ}/\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{ЛК}$ и $\text{ПВДФ}/\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{ОК}$.

Таблица 2. Модуль Юнга и предел прочности пленки ПВДФ и композитов ПВДФ/CoFe₂O₄, ПВДФ/CoFe₂O₄@ОАм, ПВДФ/CoFe₂O₄@ЛК и ПВДФ/CoFe₂O₄@ОК.

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

Для всех исследованных композитов наблюдается уменьшение значения этих параметров, вызванное добавлением наполнителя в матрицу ПВДФ. 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.

Для определения величины относительной диэлектрической проницаемости пленки ПВДФ и композитов ПВДФ/CoFe₂O₄, ПВДФ/CoFe₂O₄@ОАм, ПВДФ/CoFe₂O₄@ЛК и ПВДФ/CoFe₂O₄@ОК с помощью измерителя иммитанса Е7-30 были получены частотные зависимости электроемкости, представленные на Рисунке 4.

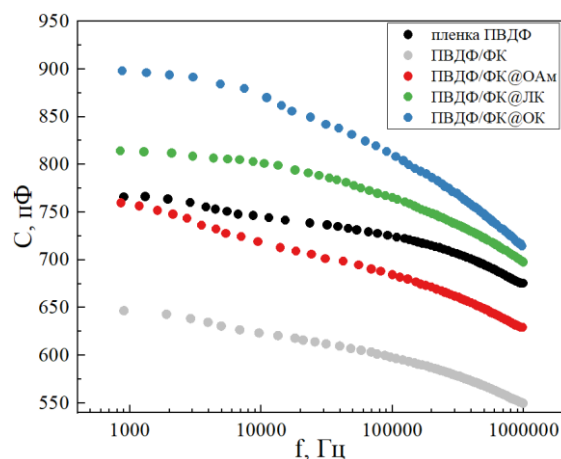


Рисунок 4. Частотные зависимости электроемкости пленки ПВДФ и композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК.

В Таблице 3 приведены значения относительный диэлектрической проницаемости пленки ПВДФ и композитов на частоте 1 кГц.

Таблица 3. Значения относительной диэлектрической проницаемости 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	Электроемкость C (при 1 кГц), пФ	Толщина композита d , мкм	Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ
Пленка ПВДФ	764	14	12,0
ПВДФ/ CoFe_2O_4	643	20	14,5
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм	757	20	17,1
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ЛК	814	18	16,5
ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОК	895	16	16,2

Инструментальные ошибка измерения $\pm 0.1\%$.

Для всех композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 , обнаружено увеличение значения относительной диэлектрической проницаемости. Согласно многоядерной модели для полимерных композитных диэлектриков, 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.

Далее композит ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм, обладающий наибольшим значением диэлектрической проницаемости, был растянут в 4 раза при температуре 100 °С с целью увеличения величины МЭ отклика композита.

Методами СЭМ и АСМ были получены изображения поверхности растянутого композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм (Рисунок 5).

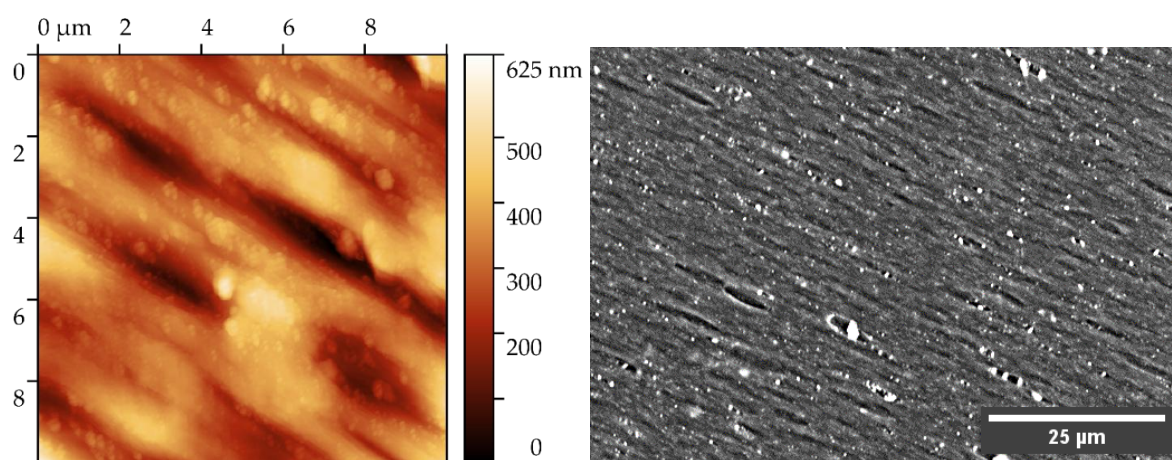


Рисунок 5. СЭМ и АСМ изображения поверхности растянутого композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм.

На АСМ и СЭМ изображениях обнаружено, что после растяжения морфология поверхности композита трансформируется: сферолитная структура ПВДФ 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.

Методом ИК-Фурье спектроскопии обнаружено изменение фазового состава после растяжения композита: процентное содержание пьезоэлектрической β -фазы увеличилось с 0 до 18%. Методом ДСК обнаружено уменьшение температуры пика плавления ПВДФ на 2 °С и уменьшение степени кристалличности ПВДФ на 7%, связанное с неполной рекристаллизацией кристаллической фазы ПВДФ в процессе растяжения.

Магнитоэлектрический коэффициент α_{33} растянутых композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 (композит использовался для оценки влияния покрытия наночастиц CoFe_2O_4 олеиламином на МЭ коэффициент) и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм был измерен с помощью самосборной измерительной вставки в вибрационный магнитометр LakeShore 7400 System. Полевые зависимости величины магнитоэлектрического коэффициента α_{33} растянутых композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм представлены на Рисунке 6.

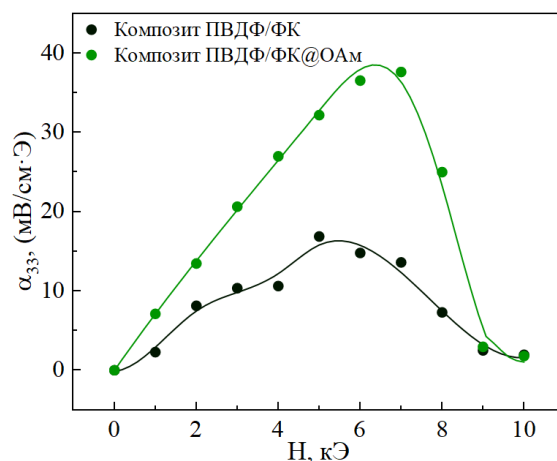


Рисунок 6. Полевые зависимости величины магнитоэлектрического коэффициента α_{33} растянутых композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 и ПВДФ/ CoFe_2O_4 @ОАм.

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 феррита кобальта олеиламином приводит к увеличению величины α_{33} в ~2,4 раза.

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

В четвертой главе диссертационного исследования представлены результаты исследования морфологии поверхности, структуры и структурных свойств композита ПВДФ/ CoFe_2O_4 , изготовленного методом послойного наложения (FDM). Исследовано два типа образцов: композиты, полученные из ПВДФ с значением молекулярной массой ~80000 г/моль (ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ) и ~534000 г/моль (ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ).

На Рисунке 7 представлены СЭМ изображения поверхности напечатанного композита и микрофотографические изображения

филамента, из которого напечатан композит ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ и ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ.

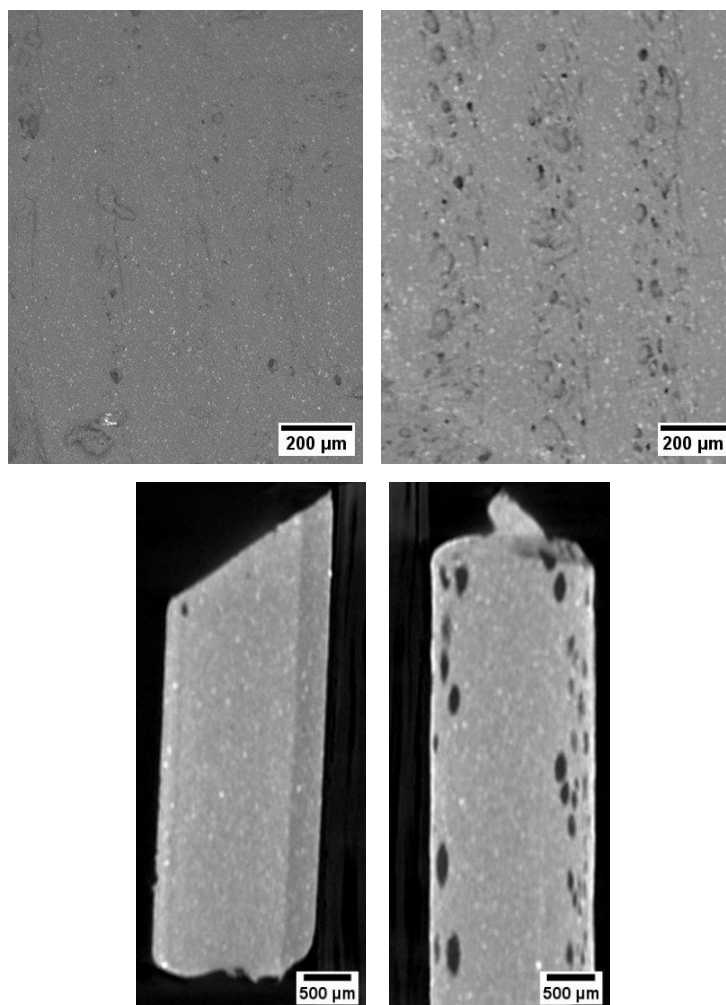


Рисунок 7. СЭМ изображения поверхности полимерных композитов и микротомографические изображения филамента, из которого напечатан композит ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ (слева) и ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ (справа), изготовленных методом послойного наложения.

На СЭМ изображениях композита ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ видно, что поверхность композита является однородной: границы между печатными дорожками слабо выражены, что свидетельствует об их хорошем сплавлении друг с другом. Печатные дорожки композита

ПВДФ/CoFe₂O₄_BM 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. 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 структуре: на краю филамента наблюдается 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.

Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено, что композит ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ характеризуется более высоким содержанием электроактивной фазы (74%) в сравнении с композитом ПВДФ/CoFe₂O₄_BM (52%). Также установлено, что ПВДФ/CoFe₂O₄_BM содержит большее количество α -фазы (48%) и меньшее количество β -фазы (51%), чем ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ (26% и 65% соответственно). Методом ДСК установлено, что степень кристалличности χ_c композитов, изготовленных методом послойного наложения, значительно ниже (23% у ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ и 26% у ПВДФ/CoFe₂O₄_BM), чем у композитов, изготовленных методом ракельного ножа. Данный результат объясняется температурным режимом метода изготовления: в процессе изготовления

композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 методом послойного наложения поливинилиденфторид подвергается нагреванию до 290°C с дальнейшим быстрым охлаждением до 100°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.

Для изучения механических свойств композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ, ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ методом атомно-силовой спектроскопии были построены карты распределения локального значения модуля Юнга на участке 5×5 мкм (разрешение 256×256 точек), которые представлены на Рисунке 8.

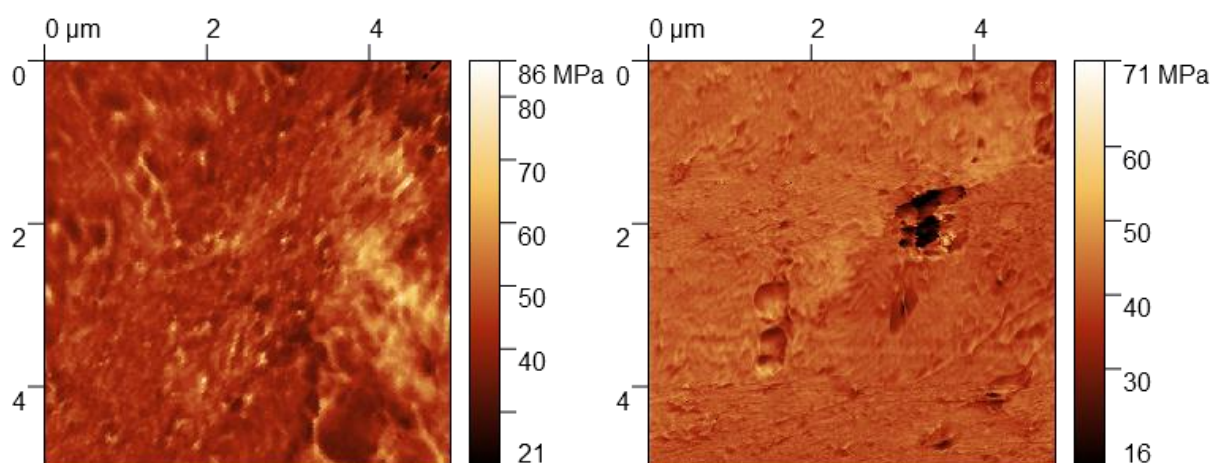


Рисунок 8. Карты распределения локального значения модуля Юнга композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ (слева), ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ (справа).

На основании полученных карт были получены гистограммы распределения значений локального модуля Юнга E поверхности композитов ПВДФ/ CoFe_2O_4 _НМ, ПВДФ/ CoFe_2O_4 _ВМ, представленные на Рисунке 9.

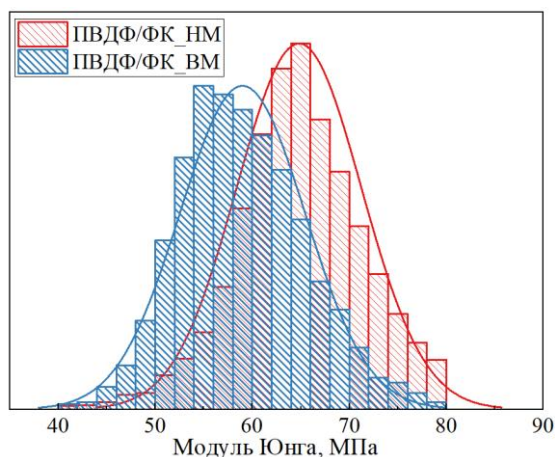


Рисунок 9. Гистограммы распределения значений локального модуля Юнга поверхности композитов ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ, ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ.

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, обладающей большей плотностью и большим по модулю значением энергией межмолекулярного взаимодействия, и, как следствие, более жесткой структурой.

Также на образцах ПВДФ/CoFe₂O₄_НМ и ПВДФ/CoFe₂O₄_ВМ был измерен магнитоэлектрический коэффициент, максимальные значения которого составили 3,6 и 2,6 мВ/(см·Э) соответственно. 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

В конце диссертационной работы приводятся основные результаты и выводы исследования, а также список литературы и благодарности.

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 $2,3 \pm 0,3$ до $1,9 \pm 0,3$ и $1,9 \pm 0,3$ мкм соответственно. 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/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OAm$, 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/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@LK$ соответственно.

4. Впервые продемонстрирован синергетический эффект сочетания модификации поверхности наночастиц олеиламином и последующего одноосного растяжения композита ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OAm$. 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

МЭ 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.

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.