

*На правах рукописи*



**Данилов Анатолий Юрьевич**

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С  
ВЫСОКИМИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И  
ТЕРМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

**02.00.04 – Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Тверь – 2015

Работа выполнена на кафедре физической химии  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего  
образования «Тверской государственной университет»

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор, заведующий  
кафедрой физической химии  
**Пахомов Павел Михайлович**

**Официальные оппоненты:** **Вшивков Сергей Анатольевич,**  
доктор химических наук, профессор,  
Уральский федеральный университет им. Первого  
Президента России Б.Н. Ельцина,  
заведующий кафедрой высокомолекулярных  
соединений

**Сульман Михаил Геннадьевич,**  
доктор химических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное  
общеобразовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Тверской  
государственный технический университет»,  
заместитель проректора по научной работе

**Ведущая организация:** Акционерное общество «Научно-  
исследовательский институт синтетического  
волокна с экспериментальным заводом» (АО  
«ВНИИСВ»), г. Тверь

Защита состоится «24» декабря 2015 г. в 15 час.00 мин. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: г. Тверь, ул. Володарского 44а и в сети Интернет на сайте ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»:  
<http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь совета  
по защите докторских и кандидатских  
диссертаций Д 212.263.02,  
кандидат химических наук, доцент



М.А. Феофанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В последние годы в электронике и фотонике, авио- и ракетостроении, других отраслях промышленности широкое применение находят полимерные композиционные материалы (ПКМ). Получение новых ПКМ, изучение их строения и свойств является одной из наиболее актуальных проблем физической химии и современного материаловедения.

Особый интерес представляют ПКМ с высокими термическими и сегнетоэлектрическими свойствами. Для придания указанных свойств в качестве матрицы необходимо подобрать соответствующий термостойкий полимер, а затем в него ввести и гомогенно распределить сегнетоэлектрик. В настоящей работе для создания гибких термостойких сегнетоэлектриков предлагается использовать в качестве наполнителя пьезокерамику НЦТС-1 (ниобат-цирконат-титанат свинца), а в качестве матрицы фторсодержащие полимеры и ароматические полиамиды.

Фторсодержащие гибкоцепные полимеры, часто используемые в качестве матрицы ПКМ, сами обладают целым рядом ценных электрофизических свойств. Повышенный интерес исследователей вызывают поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами. Наличие высокой спонтанной поляризации и образование полярных нецентросимметричных кристаллитов приводит к появлению высокой пьезо- и пироактивности у таких материалов.

Другим, существенно менее изученным, полимером, который предлагается использовать в качестве матрицы ПКМ является термостойкий полимер – полиамидбензимидазол (ПАБИ), содержащий ароматические и гетероциклические группировки. Основная причина выбора в качестве матрицы термостойкого ПАБИ обусловлена тем, что температура Кюри сегнетоэлектрического наполнителя ( $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) значительно ниже температуры стеклования ПАБИ ( $\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Это позволяет проводить поляризацию гибкого композита при температурах, близких к точке Кюри без термической деструкции полимера и без заметной его пластической деформации.

**Цель и задачи исследования.** Целью работы являлось получение и изучение физико-химических свойств и строения ПКМ на основе сегнетоэлектрического наполнителя НЦТС-1 и матрицы из ПВДФ или ПАБИ, а также смеси двух полимеров ПВДФ+ПАБИ.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Получить пленочные образцы на основе ПВДФ, ПАБИ и смеси этих полимеров ПВДФ+ПАБИ.
2. Изучить структуру полученных полимерных матриц с помощью микроскопических и спектральных методов анализа.
3. Оценить термическую стабильность полученных полимерных пленок.

4. Получить ПКМ со связанностью 0-3 типа на основе данных полимерных матриц с пьезокерамикой НЦТС-1 в качестве наполнителя, и изучить их термическую стойкость.
5. Исследовать физико-химические свойства различных ПКМ и провести их сравнительный анализ.

**Научная новизна работы.** Впервые получен ПКМ из смеси двух полимеров ПВДФ и ПАБИ, который обладает высокими сегнетоэлектрическими свойствами и высокой термостойкостью. С помощью различных оптико-спектральных методов (ИК Фурье-спектроскопия – метод упругого светорассеяния, 3D ИК спектроскопия, оптическая и электронная микроскопия) изучена морфология и «химическое» изображение полученных ПКМ, а также исследована их термическая стойкость. Показано, что при смешении ПВДФ и ПАБИ получается материал, термостойкость которого значительно выше, чем у отдельно взятых полимеров (явление синергизма). Впервые получен ПКМ (полимер–сегнетокерамика) со связанностью 0-3 типа. Для матрицы, полученной из смеси полимеров и композитов на ее основе, измерено значение спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Обнаружено высокое значение диэлектрической проницаемости для матрицы на основе смеси полимеров, которое в несколько раз превышает значение диэлектрической проницаемости отдельно взятых полимеров. Эти достижения в области композиционного материаловедения позволяют вплотную приблизиться к созданию материалов с уникальным комплексом высоких термических и сегнетоэлектрических свойств.

**Практическая значимость работы.** Полученные в работе гибкие термостойкие ПКМ с высокими сегнетоэлектрическими свойствами могут быть использованы для изготовления высокочувствительных пьезоэлектрических элементов, актюаторов и акустических датчиков в различных устройствах. Эти ПКМ могут применяться в агрессивных средах.

**Основные положения работы, выносимые на защиту:**

- методика получения нового трехкомпонентного полимерного композиционного материала;
- данные изучения структуры ПКМ оптико-спектральными методами;
- выявленные закономерности влияния условий получения на структурно-морфологические параметры ПКМ;
- результаты изучения термических и сегнетоэлектрических свойств ПКМ в зависимости от их состава и структуры, сравнительный анализ строения и свойств различных ПКМ.

**Общая характеристика объектов и методов исследования.** В качестве материала для изготовления ПКМ использованы ПВДФ, ПАБИ и пьезокерамика (НЦТС-1). Экспериментальные исследования выполнены с

применением самых современных достижений в области ИК Фурье-спектроскопии (анализ упругого рассеяния света в ИК диапазоне и запись 3D ИК спектров), оптической микроскопии, метода сканирующей электронной микроскопии и термогравиметрии. Сегнетоэлектрические свойства (диэлектрическая проницаемость, поляризуемость, тангенс угла диэлектрических потерь и электроемкость) образцов характеризовали мостовым методом и методом тепловых шумов.

**Личный вклад автора.** Автором проведен анализ литературных данных, определены цель и основные задачи работы. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование методов и реализовано получение представленных в работе материалов, обоснованы и приведены экспериментальные методики по исследованию полученных образцов. Совместно с научным руководителем проведен анализ и интерпретация полученных результатов, сформулированы основные выводы и научные положения, выносимые на защиту. Соавторы совместных публикаций принимали участие в постановке экспериментальных задач, проведении ряда измерений и обсуждении результатов.

**Степень достоверности и апробация работы.** Достоверность результатов диссертации обеспечивается анализом литературных данных, корректной постановкой исследовательских задач, применением современных методов регистрации и обработки экспериментальных данных, сравнением с результатами, полученными в исследованиях других авторов.

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на конференциях: German-Russian conference on fundamentals and applications of nanoscience ( Berlin, Germany, 2012), Russian-French symposium on composite materials. (Saint Petersburg, Russia, 2012), Молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург 2008, 2009), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2010), Областной научно-технической конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» в рамках Каргинских чтений (Тверь, 2008, 2009, 2010), Санкт – Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт – Петербург, 2008, 2009).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 9 статей, из них 4 в научных журналах рекомендованных ВАК, а также 14 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы (118 наименований). Общий объем диссертации составляет 114 страниц машинописного текста, содержит 62 рисунка и 3 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, отмечены научная новизна и практическая значимость работы.

### Глава 1. Литературный обзор

В первой главе представлен литературный обзор. Рассмотрены структура и физико-химические свойства ПВДФ и его сополимеров с трифторэтиленом, ПАБИ, а также композитов на их основе. Отдельно рассматривается получение пленок ПВДФ и ПАБИ. Обсуждается явление сегнетоэлектричества и электропроводные свойства ПВДФ и других полимеров, а также композитов на их основе.

### Глава 2. Образцы и методы исследования

Во второй главе указаны полимерные материалы и сегнетоокерамика, используемые для приготовления ПКМ с повышенными сегнетоэлектрическими свойствами. Основными объектами исследования являлись ПВДФ, ПАБИ, их смеси, а также композиты с сегнетоэлектрическим наполнителем НЦТС-1. Полимерные пленки гибкоцепного ПВДФ формовали двумя способами: из расплава и раствора, а пленки жесткоцепного ПАБИ формовали только из раствора. В качестве растворителя в обоих случаях использовали диметилацетамид (ДМАА). Пленки смеси ПВДФ и ПАБИ получали из раствора с общим растворителем ДМАА. Пленки ПКМ получали введением в раствор или расплав полимера сегнетоэлектрического порошка (НЦТС-1) в определенном соотношении.

В работе использовались различные физико-химические методы исследования. Метод ИК Фурье-спектроскопии позволил в полной мере изучить химический состав, молекулярную и надмолекулярную структуру полимера. Характеристические полосы поглощения для исследуемых полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Характеристические полосы поглощения ПВДФ и ПАБИ

Полимер	Значение характеристических полос поглощения, см <sup>-1</sup>						
ПВДФ	1431	1270	1073	883	841	510	442
ПАБИ	1255		1119		1075	1018	844

В работе использованы две современные методики записи и обработки ИК спектров. В соответствии с первой методикой (ИК спектроскопия в режиме Image) получали трехмерное (3D ИК спектры) изображение распределения полимеров и наполнителя в полимерной матрице («химическое» изображение). С помощью второй методики, развиваемой в лаборатории спектроскопии ТвГУ, из ИК спектров извлекали вклад, обусловленный рассеянием света на частицах наполнителя в полимерной матрице. После соответствующей обработки ИК спектров рассеяния получали информацию о размерах рассеивающих

частиц. ИК спектры записывали на ИК спектрометре Equinox 55 фирмы Bruker. Для записи 3D ИК спектров образцов в режиме Image дополнительно использовали ИК микроскоп Hyperion-3000 фирмы Bruker.

Морфологию полимерных материалов изучали с помощью методов оптической микроскопии на приборе Axiovert фирмы Carl Zeiss и электронной сканирующей микроскопии на приборе 6610 LV фирмы JEOL.

Термостойкость полимерных материалов оценивали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрден.

Электрофизические свойства образцов характеризовали методом тепловых шумов (для измерения начальной диэлектрической проницаемости) и мостовым методом (для исследования электрического гистерезиса в сегнетоэлектриках). Измерение диэлектрической проницаемости для сегнетокерамики НЦТС-1 проводили в диапазоне температур от 20 до 300<sup>0</sup>С на частоте 1кГц. Для пленок чистого ПВДФ и композитных смесей, содержащих 10, 20 и 30% объемного наполнения (% об.) НЦТС-1, измерение диэлектрической проницаемости проводились двумя способами – мостовым методом и методом тепловых шумов в диапазоне температур от 20 до 180<sup>0</sup>С. Диэлектрическая проницаемость, определенная методом тепловых шумов, была рассчитана из шумового напряжения при учете калибровки теплового шума по эталонным сопротивлениям и емкостям. Для этого необходимо, чтобы сопротивление образца было много больше сопротивления нагрузочного резистора, подключенного параллельно образцу в процессе измерений. Нагрузочный резистор был выбран в соответствии с этим условием и имел сопротивление 30 кОм, что более чем на 2 порядка меньше сопротивления образца.

### **Глава 3. Получение и строение композиционных материалов**

Третья глава направлена на создание ПКМ на основе ПВДФ, ПАБИ и НЦТС-1, обладающих высокими термическими и сегнетоэлектрическими свойствами. Подбору оптимальных условий получения пленочных образцов ПКМ с необходимыми свойствами, а также анализу их строения и морфологии.

*Пленки ПВДФ и ПКМ на основе ПВДФ.* В работе освоена методика получения пленок ПВДФ, обладающего сегнетоэлектрическими свойствами, как наиболее изученного полимера.

Пленки требуемой толщины получали, как из расплава, так и раствора полимера. Рис. 1а характеризует ИК спектры пропускания пленок ПВДФ, полученных различными методами. В ИК спектрах пропускания образцов четко проявляются полосы поглощения, отвечающие колебаниям, как СН<sub>2</sub>-групп (841, 1073 и 1431 см<sup>-1</sup>), так и CF<sub>2</sub>-групп (442, 510, 883 и 1270 см<sup>-1</sup>). Наличие

полос поглощения в ИК спектре ПВДФ с максимумами на частотах 442 и 510  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о наличии в пленках полярной кристаллической  $\beta$ -фазы, имеющей сегнетоэлектрические свойства. Анализ интенсивности указанных полос поглощения свидетельствует о высоком содержании кристаллической  $\beta$ -фазы в пленке ПВДФ, полученной из расплава.

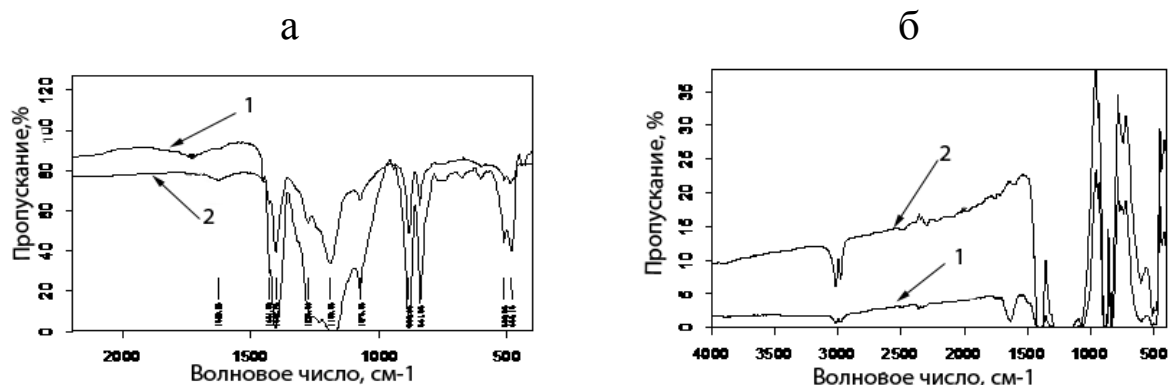


Рис. 1. а – ИК спектры пропускания пленки ПВДФ, полученной формованием из расплава (1) и раствора (2); б – ИК спектры пропускания композитов на основе матрицы из ПВДФ с 30% содержанием НЦТС-1 полученные формованием из расплава (1) и раствора (2).

Высокое содержание полярной фазы обусловлено механическим воздействием (прессованием) на образец в процессе его формования из расплава. В пленке, полученной из раствора, интенсивность этих полос поглощения значительно меньше. Можно заключить, что кристаллизация пленки в этом случае происходит преимущественно с образованием неполярной фазы (рис.1).

Рис. 1б демонстрирует, что введение сегнетоэлектрического наполнителя в пленку ПВДФ вызывает существенное снижение величины пропускания за счет рассеяния света в обоих случаях – пленки полученной как из расплава, так и раствора.

Микрофотографии композита дают нам визуальное представление о форме и распределении частиц наполнителя в полимерной матрице (рис. 2). Важно отметить равномерное распределение частиц НЦТС-1 в полимерной матрице для случая расплава, что значительно улучшает физико-механические свойства материала. При формовании ПКМ из раствора также наблюдается равномерное распределение зерен наполнителя в полимерной матрице. Однако в этом случае происходит некоторая агрегация частиц наполнителя в полимерной матрице.

С помощью метода ИК Фурье-спектроскопии в режиме Image можно характеризовать химический состав и морфологию полимерных смесей и композитов. Представленный на рис. 3 3D ИК спектр дает визуальное представление о пространственном распределении компонентов в ПКМ. Цветовая шкала, расположенная справа от спектра на рис. 3 дает информацию о количественном составе компонентов в композите. Цифры на этой шкале соответствуют концентрации того или иного компонента в композите.



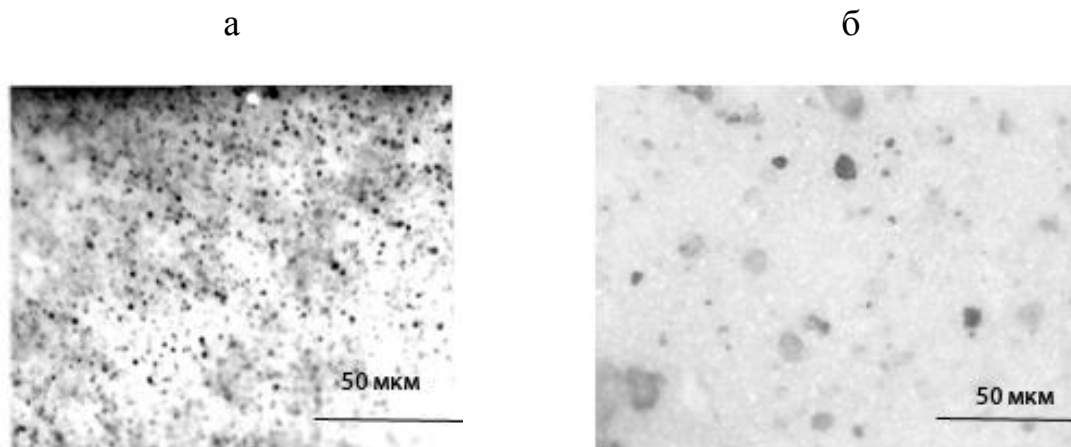


Рис. 2. Микрофотографии ПКМ из ПВДФ с 30% содержанием НЦТС-1, полученного формованием из расплава (а) и раствора (б).

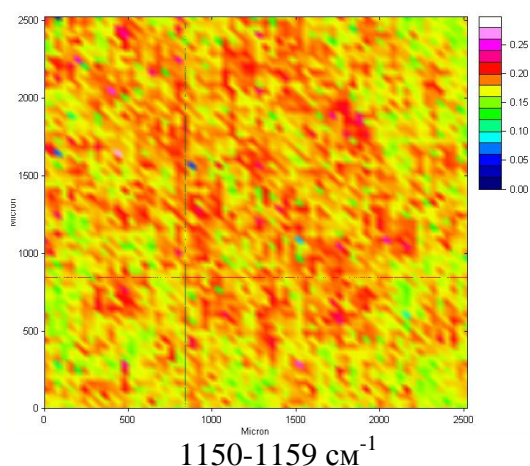


Рис. 3. 3D ИК спектр поглощения пленочных образцов ПВДФ + НЦТС-1.

В ИК спектре образца (рис. 4а) отчетливо проявляются характеристические полосы поглощения ПАБИ на частотах 844, 1018, 1119 и 1255  $\text{см}^{-1}$ . Пленка ПАБИ практически однородна (рис. 4в), однако наблюдается рельеф поверхности, связанный с различием в толщине образца.

3D ИК спектр поглощения полученной пленки ПАБИ (рис. 4б) преимущественно имеет зеленый цвет, но включает в себя еще несколько слабых оттенков. Наличие незначительной цветовой гаммы свидетельствует об однородности пленки по толщине практически по всей поверхности.

Данные ИК спектрального анализа ПКМ на основе ПАБИ характеризует рис. 5а, на котором четко проявляются характеристические полосы поглощения ПАБИ на частотах 843, 1017, 1117 и 1255  $\text{см}^{-1}$  (сравните с рис. 4а). Кроме того, в ИК спектре наблюдается значительный

Рис. 3 также характеризует распределение частиц сегнето-керамики в полимерной матрице (сегнетокерамике отвечает красный цвет). Видно, что в матрице на основе ПВДФ частицы керамики распределены равномерно по всему объему образца.

*Пленки ПАБИ и ПКМ на основе ПАБИ.* Рис. 4 характеризует химический состав (а, б) и морфологию (б, в) пленки ПАБИ, полученной из раствора.

эффект рассеяния на частицах наполнителя, выражающийся в существенном снижении светопропускания через образец. Спектральный анализ также показывает, что в ПАБИ при получении композита не происходит химических превращений, а между матрицей и наполнителем не наблюдается значительных химических взаимодействий. Следовательно, как и в случае с ПКМ на основе ПВДФ, мы

получаем материал со связанностью 0-3 типа. В результате этого электрические свойства полученного ПКМ будут зависеть исключительно от свойств исходного наполнителя, так как сам полимер является диэлектриком и не представляет интереса с точки зрения наличия сегнетоэлектрических свойств.

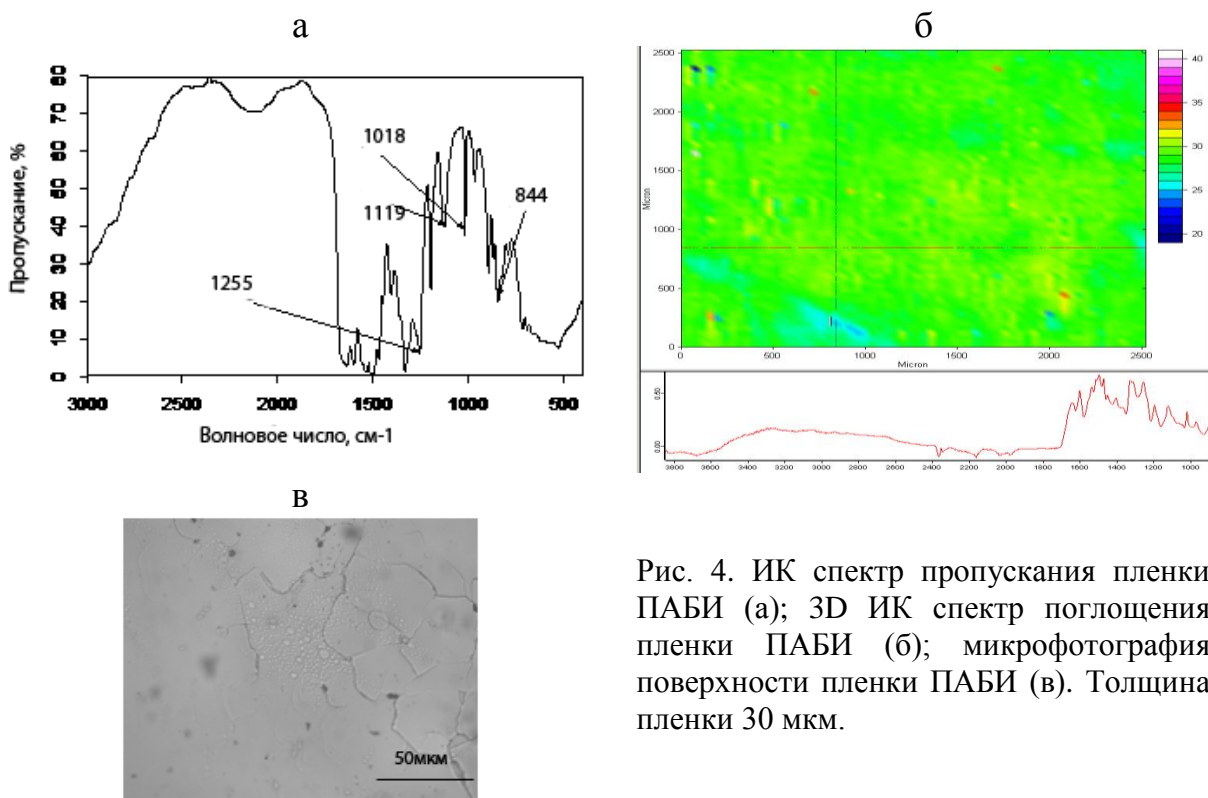


Рис. 4. ИК спектр пропускания пленки ПАБИ (а); 3D ИК спектр поглощения пленки ПАБИ (б); микрофотография поверхности пленки ПАБИ (в). Толщина пленки 30 мкм.

Микрофотография композита (рис. 5в) демонстрирует нам равномерное распределение зерен НЦТС-1 в объеме полимера, но, как и в случае с ПКМ на основе ПВДФ (рис. 2б), наблюдается незначительная агрегация частиц наполнителя.

На рис. 5б представлен 3D ИК спектр пленки ПКМ записанный в области 1345-1210 см<sup>-1</sup>. При анализе были выбраны следующие характеристические полосы поглощения: 1255 см<sup>-1</sup> – для ПАБИ и 599 см<sup>-1</sup> – для НЦТС-1. Как и для ПКМ с матрицей ПВДФ (рис. 3а) в 3D спектре композита наблюдаются различные цветовые оттенки. ПАБИ в композите характеризуется зеленым и синим цветом. Наличие синего и зеленого цвета для одного вещества обусловлено неоднородностью пленки композита по толщине, что было показано выше (см. рис. 4б). Розовый и

красный цвет характеризуют распределение и размер агрегатов из частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы.

В конкретном случае можно говорить о наличии одного крупного очага образования агрегата, о чем свидетельствует розовый цвет в спектре.

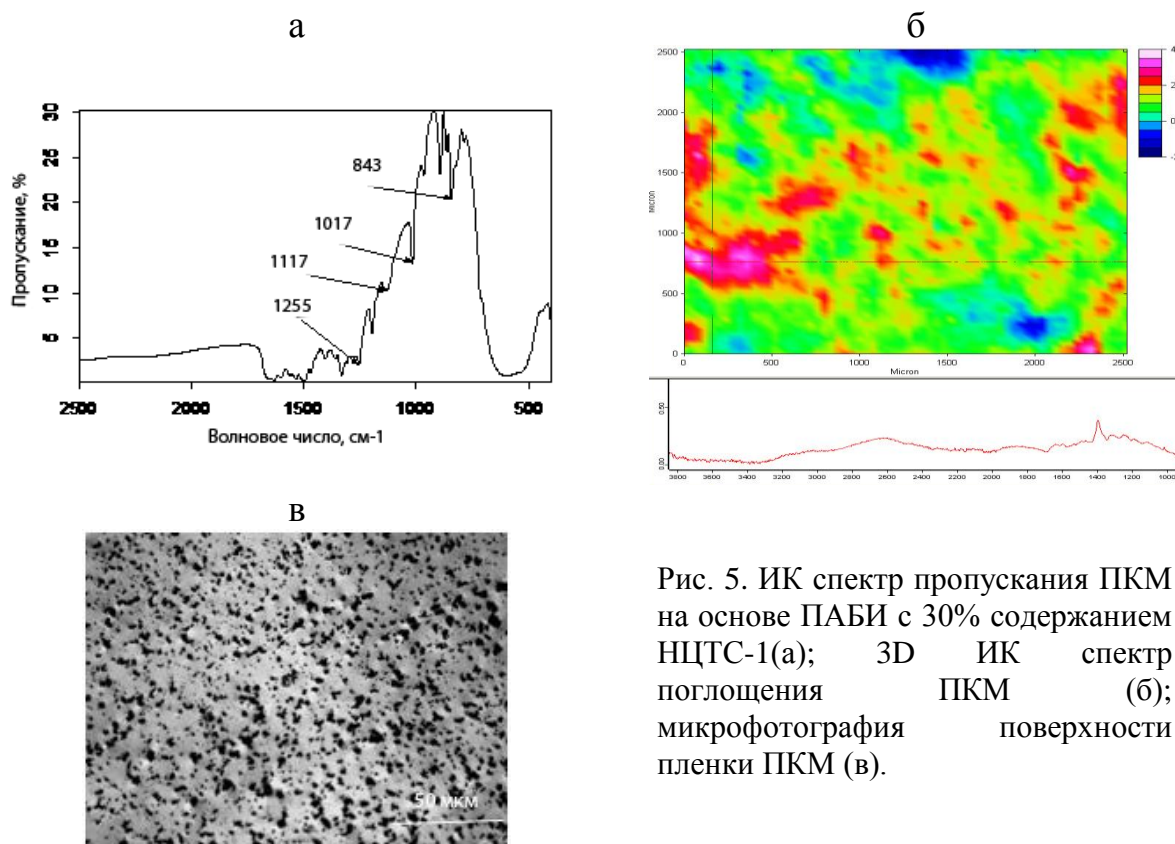


Рис. 5. ИК спектр пропускания ПКМ на основе ПАБИ с 30% содержанием НЦТС-1(а); 3D ИК спектр поглощения ПКМ (б); микрофотография поверхности пленки ПКМ (в).

Установлено, что средний размер агрегатов из частиц наполнителя в пленке ПКМ составляет  $\approx 4$  мкм, в то время как исходный размер частиц составляет  $\approx 2,2$  мкм.

*Пленки на основе смеси ПВДФ и ПАБИ и ПКМ на основе этой смеси.* Особый интерес в настоящей работе представляло получение полимерной матрицы из смеси ПВДФ и ПАБИ и композита на ее основе. Матрицу в виде пленки удалось получить путем формования в общем растворителе (ДММА). Спектральный анализ матрицы показал (рис. 6а), что в ИК спектрах проявляются полосы поглощения на частотах 510, 840 и 1273  $\text{см}^{-1}$ , которые характерны для полярной кристаллической  $\beta$ -фазы ПВДФ, обладающей сегнетоэлектрическими свойствами. В спектре также присутствуют полосы поглощения, характерные для ПАБИ (840, 1017, 1117 и 1255  $\text{см}^{-1}$ ). Вероятно, из-за того, что макромолекулы ПАБИ обладают существенно более высокой жесткостью цепей, по сравнению с ПВДФ, кристаллизация в полимерной смеси вызывает ориентацию макромолекул ПВДФ и образование кристаллической полярной  $\beta$ -фазы.

Представленный на рис. 6б 3D ИК спектр поглощения пленки из смеси полимеров дает визуальное представление о пространственном распределении компонентов, при этом зеленый цвет отвечает ПАБИ, а голубой – ПВДФ. В качестве характеристической ИК полосы поглощения

ПАБИ была использована полоса на частоте  $1650\text{ см}^{-1}$ , а ПВДФ –  $1273\text{ см}^{-1}$  (рис. 6б). Рис. 6б показывает, что данные полимеры хорошо смешиваются. Отталкиваясь от цветовой гаммы спектра можно визуально представить взаимное расположение полимеров в пленке. Наличие в спектре красного и желтого цвета свидетельствует об агрегации молекул ПВДФ или ПАБИ.

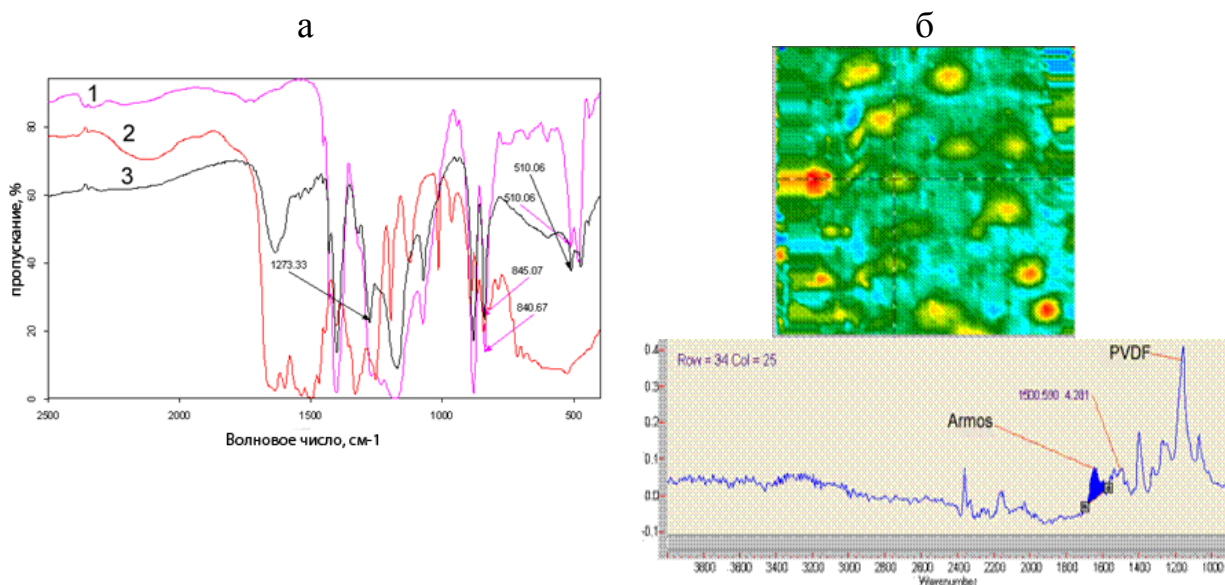


Рис. 6. а - ИК спектры пропускания пленок ПВДФ (1), ПАБИ (2) и ПАБИ+ПВДФ (3); б - 3D ИК спектр поглощения пленки ПВДФ+ПАБИ состава 1:1 на площади образца  $2.5 \times 2.5\text{ мм}^2$ .

ИК спектр пропускания ПКМ на основе смеси ПВДФ и ПАБИ (рис. 7а) демонстрирует наличие характерных полос поглощения, как для ПВДФ ( $443$ ,  $511$  и  $1278\text{ см}^{-1}$ ) отвечающих за наличие кристаллической полярной  $\beta$ - фазы, так и для ПАБИ ( $1075$  и  $840\text{ см}^{-1}$ ). Характер спектра свидетельствует о том, что между самими полимерами и сегнетоэлектрическим наполнителем не наблюдается существенного химического взаимодействия. Следовательно, и сегнетокерамический наполнитель, и ПВДФ, который имеет полярную  $\beta$ -фазу будут вносить аддитивно вклад в сегнетоэлектрические свойства ПКМ. Кроме того, наличие ПАБИ в ПКМ может привести к значительному повышению его термостойкости.

На рис. 7б представлен 3D ИК спектр поглощения пленки трехкомпонентного ПКМ. В качестве характерных полос поглощения были выбраны полосы поглощения  $1278\text{ см}^{-1}$  – для ПВДФ,  $1117\text{ см}^{-1}$  – для ПАБИ и  $1126\text{ см}^{-1}$  – для НЦТС-1. Красный цвет в спектре отвечает за наличие ПВДФ в образце, зеленый – ПАБИ, а розовый – сегнетоэлектрический наполнитель. Голубой цвет отвечает ПВДФ и характеризует область пленки с пониженной толщиной. Как и в случае с композитами на основе матрицы из ПАБИ или ПВДФ, в образце ПКМ наблюдается агрегация исходных компонентов.



Экспериментальные данные о размере частиц наполнителя в ПКМ, полученные с помощью различных методов (спектральных и микроскопических) продемонстрировали неплохое совпадение. Отсутствие существенной агрегации исходных зерен НЦТС-1 в ПКМ может свидетельствовать о том, что частицы наполнителя как раз занимают поры, образующиеся в результате формования пленки из раствора, примерно отвечающие размеру индивидуального зерна.

Проведенные исследования ПКМ с помощью оптико-спектральных методов позволили определить их структуру и морфологию, от которых, в свою

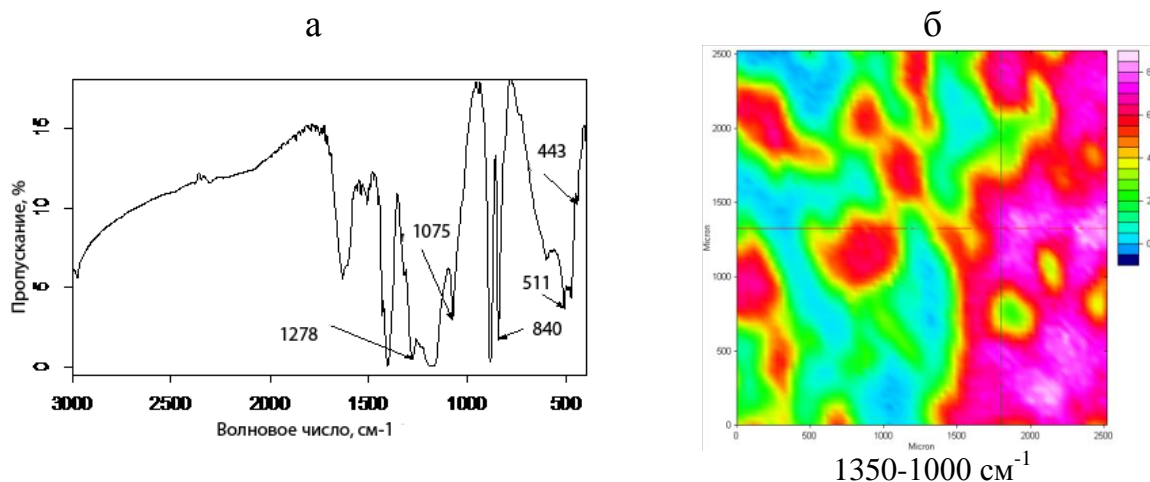


Рис. 7. а – ИК спектр пропускания пленки ПКМ на основе матрицы ПВДФ+ПАБИ (1:1) с 30% содержанием НЦТС-1; б - 3D ИК спектр поглощения пленочного образца ПКМ.

очередь, должны существенно зависеть физико-химические свойства материала.

#### Глава 4. Физико-химические свойства композиционных материалов

Четвертая глава посвящена изучению физико-химических свойств ПКМ. Вследствие создания нового полимерного материала из смеси гибкоцепного и жесткоцепного полимеров, и ПКМ на его основе целесообразно изучить термические и сегнетоэлектрические свойства этих материалов.

*Термические свойства ПКМ.* Результаты термогравиметрического анализа пленочных образцов полимерной матрицы и ПКМ представлены на рис.8. Установлено, что заметная потеря массы образца, как для матрицы (рис. 8а), так и для ПКМ происходит при 400 °С, что существенно выше, чем у отдельно взятых полимеров (ПАБИ – 350°С) и ПВДФ (300°С). Вероятно, при смешении ПВДФ и ПАБИ взаимное расположение полимерных (жестких и гибких) цепей и межмолекулярное взаимодействие между ними в полимерной матрице дает более термостойкую структуру, по сравнению с отдельно взятыми полимерами (явление синергизма). Рис. 8а также показывает, что для пленок ПВДФ+ПАБИ наблюдается второй основной спад по массе при температуре ~ 950 °С, обусловленный деструкцией материала. Важно отметить, что для ПКМ (рис. 8б) при термическом нагреве образца в

инертной среде до 1000 °С не обнаружено заметного спада по массе и существенных деструкционных процессов. Пленка ПКМ сохраняла исходную форму и окраску. С помощью метода ИК спектроскопии также не установлено заметных деструкционных процессов в образце.

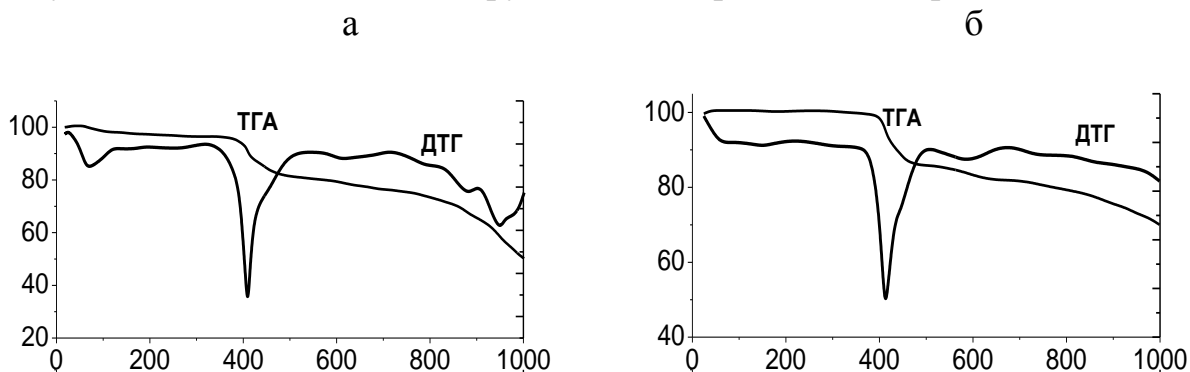


Рис. 8 Дериватограммы пленок ПВДФ+ПАБИ состава 1:1 (а) и ПВДФ+ПАБИ+НЦТС-1 (30 масс.%) (б). ТГА – термогравиметрический анализ, ДТГ – дифференциальный ТГА

*Сегнетоэлектрические свойства пленок ПВДФ и смеси ПВДФ+ПАБИ и ПКМ на их основе.* Сегнетоэлектрические свойства полученных полимерных пленок и пленок ПКМ характеризовали двумя методами – мостовым и методом тепловых шумов. Толщины пленок ПКМ на основе ПВДФ, полученных из расплава, и значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) при температуре 20°С, измеренные двумя способами, приведены в табл. 2. Из таблицы следует, что чем выше содержание сегнетокерамики в образце, тем ниже его диэлектрическая проницаемость.

Таблица 2

Толщина пленок ПКМ на основе ПВДФ и значения диэлектрической проницаемости

Содержание порошка НЦТС-1, %об.	Толщина образца, мкм	Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	
		мостовой метод	метод тепловых шумов
0	25	10	10
10	36	10	11
20	30	10	12
30	38	9	4

Рис. 9 характеризует частотную зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для пленок ПКМ на основе ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% об., полученные в диапазоне частот  $\nu$  от 10 до  $10^6$  Гц. С увеличением частоты диэлектрическая проницаемость уменьшается в 1.5 раза для всех концентраций сегнетокерамики. Тангенс угла диэлектрических потерь имеет минимум в диапазоне частот  $10^3 - 10^6$  Гц.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% об. (рис. 10) была получена двумя методами (мостовым и тепловых шумов). При температуре 130 °С

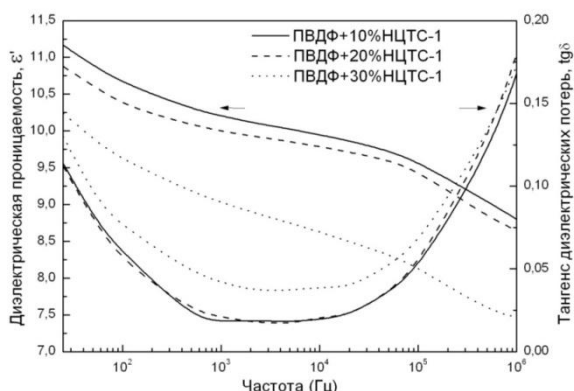


Рис. 9. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% об. (T=25°C, мостовой метод).

для диэлектрической проницаемости наблюдается ярко выраженный максимум (рис. 10а), который уменьшается с увеличением концентрации наполнителя. На температурной зависимости диэлектрической проницаемости, полученной методом тепловых шумов (рис. 10б), температура этого максимума составляет близкое значение (140 °С). В области температуры 150 °С виден еще один небольшой максимум (рис. 10а), который, очевидно, является точкой Кюри наполнителя.

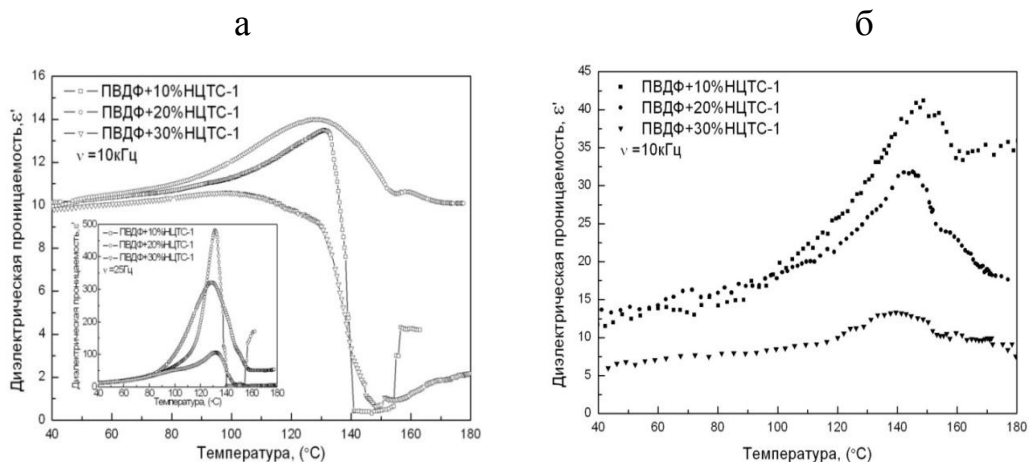


Рис. 10 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% об. при частоте 10 кГц: а- мостовой метод; б - метод тепловых шумов.

На рис. 11 (а, б) представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 30 % об. для разных частот. На этих зависимостях прослеживаются два четких максимума при температурах 130 и 160 °С. Температурная зависимость диэлектрической

проницаемости для полимерной матрицы состава ПВДФ+ПАБИ (1:1), полученная мостовым методом представлена на рис. 12. На графике наблюдается четко выраженный максимум при 135 °С, после чего кривая идет на спад. Максимум на температурной зависимости отвечает точке Кюри для ПВДФ, однако при данной температуре мы получаем значение диэлектрической проницаемости для ПКМ большее ( $\epsilon=184$ ), чем для пленки чистого ПВДФ ( $\epsilon=120$ ). Такое расхождение можно объяснить тем, что при формовании композиционной матрицы (ПВДФ+ПАБИ), мы получаем большее содержание полярной кристаллической  $\beta$ -фазы.

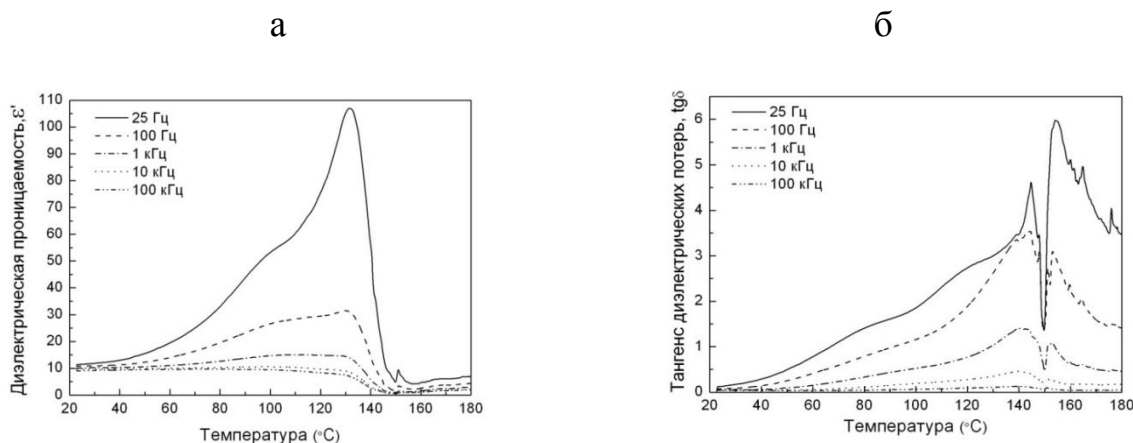


Рис. 11. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 30 % на разных частотах (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б), полученные с помощью мостового метода.

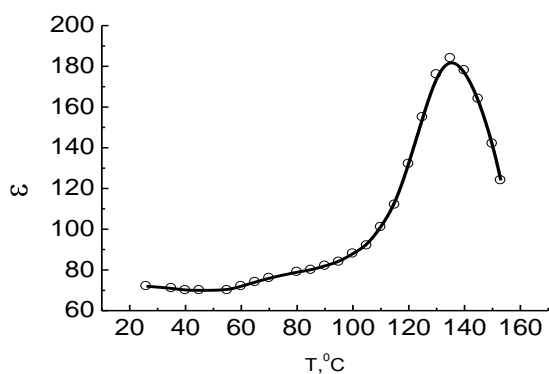


Рис. 12. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для пленки ПВДФ+ПАБИ (1:1) при частоте 1000 Гц.

В вероятности, увеличение содержания полярной фазы связано с различием в жесткости полимерных цепочек данных полимеров. Жесткоцепной ПАБИ оказывает влияние в процессе кристаллизации на конформацию цепей гибкоцепного ПВДФ. В результате этого кристаллизация ПВДФ в матрице происходит преимущественно с образованием полярной фазы.

На частотной зависимости диэлектрической проницаемости в области низких частотах (начиная с 4Гц) наблюдался резкий рост диэлектрической проницаемости. При частоте 100 Гц значение диэлектрической проницаемости стабилизировалось и достигало значения 160. После этого с увеличением частоты значение диэлектрической проницаемости практически не изменялось.

В постоянном электрическом поле изучаемая полимерная матрица вела себя неоднозначно. В начальный момент времени, при подаче на



образец электрического поля, происходило незначительное падение ёмкости образца, но с течением времени ( $\approx 20$  сек) значение стабилизируется.

Для полимерной матрицы ПВДФ–ПАБИ состава (1:1) (рис. 13) удалось обнаружить петли диэлектрического гистерезиса в электрических полях с напряженностью до 0,70 кВ/мм при различных частотах электрического поля. Наличие петель диэлектрического гистерезиса свидетельствует о том, что данные образцы обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Насыщенные петли наблюдать не удалось, поскольку при больших полях происходил пробой пленки.

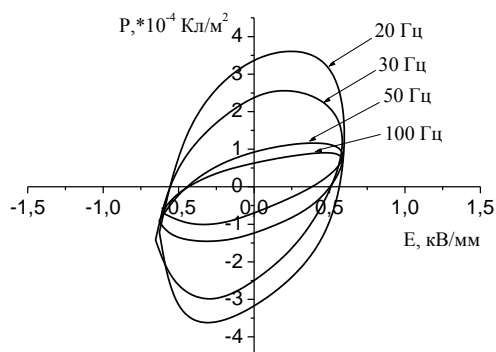


Рис. 13. Петли диэлектрического гистерезиса, наблюдаемые в электрическом поле 0,67 кВ/мм, для полимерной матрицы состава ПВДФ+ПАБИ (1:1) при различных частотах.

На рис. 14а представлены частотные зависимости переключаемой поляризации при разных значениях напряженности электрического поля. Как видно из рисунка с ростом частоты прикладываемого поля величина переключаемой поляризации уменьшается. Полученные результаты можно объяснить тем, что при высоких частотах полимерные цепи не успевают перестраиваться при изменении электрического поля и, вследствие этого, полимерная матрица находится в стабильном состоянии, т.е., внутри самой полимерной матрицы не происходит никаких перегруппировок полимерных цепей.

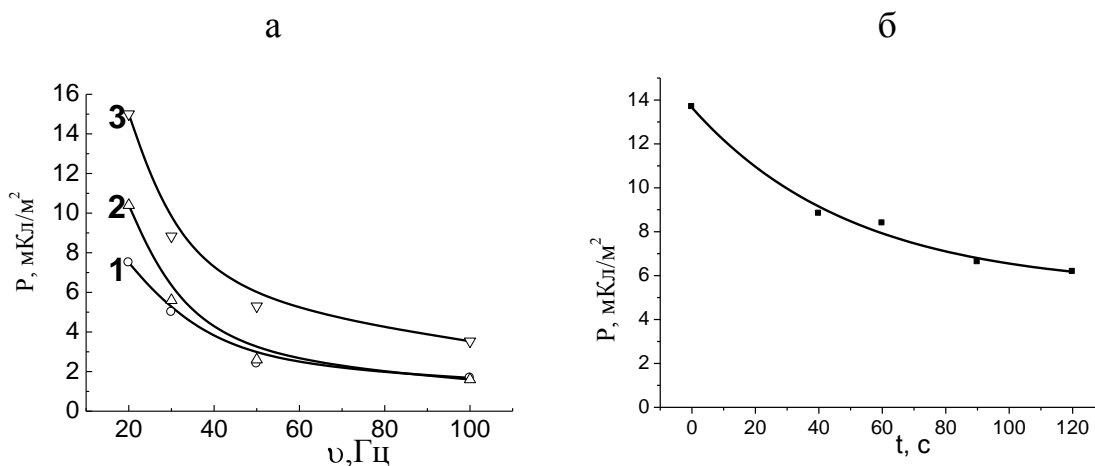


Рис. 14. а - Частотная зависимость переключаемой поляризации в электрическом поле  $E=0,43$  кВ/мм; б - зависимость поляризации от времени в поле  $E=0,86$  кВ/мм и  $\nu=20$  Гц.

Выдерживание полимерной матрицы при комнатной температуре и одном значении переменного электрического поля вело к релаксации

поляризации (рис.14 б), что обусловлено тепловой разориентацией электрических диполей и переходом образца в равновесное состояние. Однако следует отметить, что наведенное значение поляризации не исчезало полностью, а составляло  $\sim 6$  мКл/м<sup>2</sup>.

На рис. 15 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для ПКМ на основе матрицы из смеси полимеров ПВДФ и ПАБИ (1:1) с содержанием сегнетокерамики 10, 20 и 30 % вес., полученные мостовым методом. Значения диэлектрической проницаемости оказались значительно выше, чем у ПКМ, полученных на основе матрицы из ПВДФ с тем же содержанием сегнетокерамики (см. табл. 3).

В ПКМ на наличие сегнетоэлектрических свойств оказывают влияние две составляющие: свойства сегнетоэлектрического наполнителя

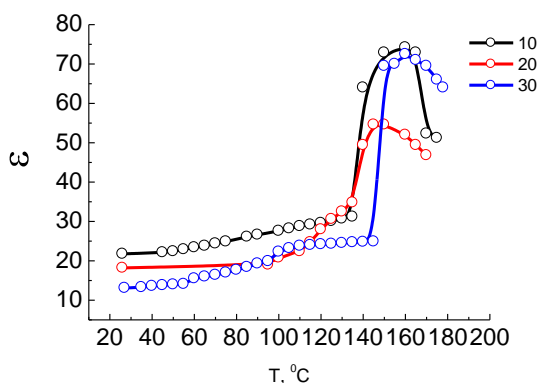


Рис. 15. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости пленки ПКМ с различным содержанием НЦТС-1.

проницаемости в рассматриваемых композитах с одинаковым содержанием сегнетокерамики скорее

(в данном случае порошка НЦТС-1) и свойства самой полимерной матрицы. В нашем случае представлены два вида полимерных матриц — это однокомпонентная матрица из ПВДФ и двухкомпонентная из ПВДФ+ПАБИ. В отличие от ПВДФ, ПАБИ является типичным диэлектриком и в сегнетоэлектрические свойства своего вклада не вносит. Существенное расхождение в значениях диэлектрической

Таблица 3

Значение диэлектрической проницаемости в ПКМ на основе матрицы ПВДФ и ПВДФ+ПАБИ

Содержание порошка НЦТС-1, %	Диэлектрическая проницаемость	
	ПВДФ	ПВДФ+ПАБИ, соотношение 1:1
10	10	74
20	10	54
30	9	72

всего обусловлено тем, что в полимерной матрице на основе смеси полимеров содержание кристаллической полярной  $\beta$ -фазы ПВДФ значительно выше, чем в композитах на основе однокомпонентной матрицы.

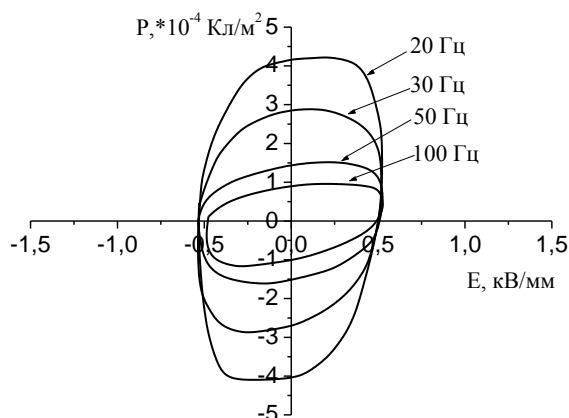


Рис. 16. Петли диэлектрического гистерезиса, наблюдаемые в электрическом поле с напряженностью  $E=0,57$  кВ/мм, для ПКМ состава ПВДФ+ПАБИ (1:1) при различных частотах.

Для полимерного композита с 30 % содержанием наполнителя так же, как и для чистой полимерной матрицы (рис. 13) удалось обнаружить наличие диэлектрического гистерезиса (рис. 16). Сравнение этих рисунков показывает, что введение в матрицу наполнителя НЦТС-1 ведет к увеличению поляризации материала. Стоит отметить, что в ПКМ наблюдаются более насыщенные петли, однако при увеличении электрического поля также происходил пробой пленочного композита. С ростом частоты происходило падение значения поляризации. По-видимому, большой вклад в такое поведение материалов вносит полимерная матрица, в которой при увеличении частоты происходят конформационные превращения, вследствие чего и наблюдается падение поляризации. В ПКМ на основе матрицы из смеси полимеров также наблюдается релаксация поляризации материала в постоянном электрическом поле.

Введение в полимерную матрицу частиц сегнетокерамики приводило к существенному понижению значения тангенса угла диэлектрических потерь.

## ВЫВОДЫ

1. Получены пленочные материалы на основе: ПВДФ (методом формования из раствора и из расплава); ПАБИ (методом формования из раствора) и смеси полимеров ПАБИ+ПВДФ (методом формования из раствора).

2. С помощью оптико-спектральных методов изучена структура полимерной матрицы и получены данные о взаимном распределении компонентов и характере агрегации в материале.

3. Показано, что ПВДФ и ПАБИ хорошо смешиваются в общем растворителе (ДМАА), что позволяет придать полимерной матрице на основе ПВДФ+ПАБИ ряд свойств (повышенная термостойкость и повышенное содержание полярной кристаллической  $\beta$ -фазы, обладающей сегнетоэлектрическими свойствами), менее выраженных в отдельно взятых полимерах.

4. Установлено, что при смешении ПВДФ и ПАБИ полимерная матрица имеет термостойкость значительно выше, чем у отдельно взятых полимеров.

5. На основе полимерной матрицы (ПВДФ, ПАБИ и ПВДФ+ПАБИ) введением сегнетокерамики (НЦТС-1) получены ПКМ со связанностью 0–3 типа. Установлено, что ПКМ на основе ПВДФ+ПАБИ имеют более высокую термостойкость, по сравнению с отдельно взятыми полимерами в качестве матрицы (явление синергизма).

6. Для матрицы из смеси полимеров (ПВДФ+ПАБИ) и ПКМ на ее основе измерены значения спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Показано, что у всех образцов наблюдается зависимость диэлектрической проницаемости от частоты измеряемого электрического поля. При увеличении частоты имеет место резкое падение диэлектрической проницаемости. Обнаружено высокое значение диэлектрической проницаемости матрицы на основе смеси полимеров, которое в несколько раз превышает значение диэлектрической проницаемости отдельно взятых полимеров.

7. В постоянном электрическом поле для полимерной матрицы на основе смеси полимеров наблюдается релаксация поляризуемости и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) с течением времени. В то же время для ПКМ на основе ПВДФ+ПАБИ  $\text{tg}\delta$  и электрическая емкость образца слабо изменялись со временем, что является положительной характеристикой материала.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

*Статьи в журналах рекомендованных ВАК*

1. **Данилов А.Ю.** Исследование диэлектрических свойств композиционного материала на основе матрицы из смеси полимеров поливинилиденфторида и полиамидбензимидазола / **А.Ю. Данилов**, П.М. Пахомов, О.В. Малышкина, И.В. Платонова // Ползуновский вестник. – 2009. – №3. – С. 137–141.

2. **Данилов А.Ю.** Полимерный крмпозит с высокими термодиэлектрическими свойствами / А.Ю. Данилов, О.В. Малышкина, И.В. Платонова, П.М. Пахомов // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т.83. – В.9. – С. 1577–1579.

3. Платонова И.В. Исследование диэлектрических свойств пленок полимерных композитов с сегнетоэлектрическим наполнителем мостовым

методом и методом тепловых шумов / И.В. Платонова, П.С. Бедняков, С.А. Тараскин, **А.Ю. Данилов**, П.М. Пахомов // Вестник московского университета. – 2011. – Серия 3. – №2. – С. 63–66.

4. **Данилов А.Ю.** Изучение морфологии полимерных композитов методом ИК спектроскопии / Д.Ю. Данилов, С.Д. Хижняк, И.В. Платонова, С.Г. Казарян, П.М. Пахомов // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т.86. – В.2. – С. 294–298.

*Другие публикации по теме диссертации*

5. Кузнецов А.Ю. Влияние наночастиц феррита стронция на формирование структуры и свойств ксерогелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена / А.Ю. Кузнецов, Т.А. Ананьева, **А.Ю. Данилов**, Р.М. Гречишкин, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь. – 2007. – Т.13. – С.61–67.

6. **Данилов А.Ю.** Диэлектрические свойства «гибких» композитов с матрицей из поливинилиденфторида и полиамидбензимидазола / **А.Ю. Данилов**, О.В. Малышкина, И.В. Платонова, Р.М. Гречишкин, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь. – 2009. – Т.15. – С.134–140.

7. Лисавина Л.В. Строение и диэлектрические свойства нового полимерного композиционного материала / Л.В. Лисавина, И.А. Третьякова, **А.Ю. Данилов**, С.Д. Хижняк, О.В. Малышкина, П.М. Пахомов // Сб. тезисов докладов XX Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 20-24 апреля 2010. – С.353–354.

8. **Данилов А.Ю.** Изучение морфологии полимерного композита методом ИК спектроскопии / **А.Ю. Данилов**, С.Д. Хижняк, И.В. Платонова, С.Г. Григорян, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь. – 2011. – Т.17. – С.63–68.

9. **Danilov A.** Structure and properties of composite material based on mixed polyvinilidene fluoride and polyamidbenzimidazole polymeric matrix / **A. Danilov**, S.Khizhnyak, P.Pakhomov // Book of abstr. of German-Russian conference on fundamentals and applications of nanoscience. – Berlin. – 19-21 May 2012. – P.124.

10. **Danilov A.Y.** Study of morphology and piezoelectric properties of composite materials based on matrix from polyvinilidene fluoride and polyamidbenzimidazole / **A.Y. Danilov**, I.V. Platonova, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov // Book of abstr. of Russian-French symposium on composite materials. – Saint Petersburg. – 10-13 July 2012. – P.126–127.