

## Получение микропористых пленок поли(винилиденфторид-трифторэтилен) Production of microporous films of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)

*А.В. БУДАЕВ, А.В. СЫЧЕВ, В.Э. МЕЛЬНИЧЕНКО,  
Э.С. НОВОМЛИНСКАЯ, Д.Е. КРАКОВЕЦКИЙ*  
*A.V. BUDAEV, A.V. SYCHEV, V.E. MELNICHENKO,  
E.S. NOVOMLINSKAYA, D.E. KRAKOVETSKY*

Курский государственный университет, Курск, Россия  
Kursk State University, Kursk, Russia  
budartem@mail.ru

В работе представлены результаты исследования влияния температуры и относительной влажности среды на структуру микропористых пленок сополимера P(VDF-TrFE), полученного фазоинверсионным методом. Показано, что с ростом влажности размеры пор пленки увеличиваются, в то время как рост температуры приводит к их уменьшению. Предложен оптимальный диапазон внешних условий окружающей среды для получения пористых пленок с сотовым рисунком. Показано влияние различных растворителей на пористость пленки и выявлено, что именно низкотемпературные апротонные полярные растворители (например, ацетон), в отличие от высокотемпературных, дают пористость пленки в результате более высокой скорости испарения растворителя.

*Ключевые слова:* микропористые пленки, поли(винилиденфторид-трифторэтилен), фазоинверсионный метод, управление размерами пор

The paper presents the results of a study of the effect of temperature and relative humidity of the environment on the structure of microporous films of copolymer P(VDF-TrFE) obtained by the phase-inversion method. It is shown that with increasing humidity the pore size of the film increases, while increasing temperature leads to their reduction. The optimal range of external environmental conditions for obtaining porous films with a honeycomb pattern is proposed. The influence of different solvents on the film porosity has been shown and it has been revealed that it is the low-temperature aprotic polar solvents (for example, acetone), unlike the high-temperature ones, that give the film porosity as a result of a higher solvent evaporation rate.

*Keywords:* microporous films, poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene), phase-inversion method, pore size control

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-30-32

### *Введение*

Микропористые пленки электроактивных полимеров имеют широкий потенциал применения в качестве материалов для создания сенсоров, микроэлектромеханических систем, медицинских имплантов [1]. Особый интерес представляет сополимер поли(винилиденфторид-трифторэтилен) (PVDF-TrFE), который обладает одновременно пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрическими свойствами, а также химической и термической стабильностью [2], что позволяет использовать его в качестве гидрофобных покрытий, датчиков давления, мембран для микрофильтрации и газоразделителя [3, 4]. В зависимости от конечного применения будут предъявляться различные требования к пористости получаемых пленок. Таким образом, создание методов, позволяющих управлять микропористостью пленок, имеет важное прикладное значение.

В настоящее время пленки P(VDF-TrFE) с микронными и субмикронными порами получены методами экструзии расплавов [1] или растворов [5].

Для получения различных полимеров с сотовым рисунком с контролируемым размером пор используют фазоинверсионный метод [6, 7]. Существуют различные его варианты для получения пористых полимерных пленок: динамический (подача водяного пара в область испарения полимерного раствора), статический (установление стабильной влажности в герметичной емкости), центрифугирования (spin-coating), погружения (dip-coating) и обобщенный метод (Generalized breath figure Methods) [7, 8].

Формирование тонких пористых пленок является общей проблемой любой тройной системы полимер/растворитель/нерастворитель, в которой используется растворитель с высокой температурой кипения, который полностью смешивается с нерастворителем,

в данном случае – с водой из окружающей среды [9]. Поэтому для получения тонких пористых пленок P(VDF-TrFE) необходимо учитывать растворитель, условия окружающей среды (температуру и влажность) и материал подложки. Например, в качестве растворителя P(VDF-TrFE) используют апротонные полярные растворители, такие как диметилсульфоксид (DMSO), диметилформамид (DMF), метилэтилкетон (МЕК), тетрагидрофуран (THF) и циклогексанон [10, 11]; в качестве материала подложки – алюминий, платину, золото, серебро, медь, никель, индий, натрий и силикатное стекло [11]; однако вопрос о влиянии растворителей и условий осаждения на пористость пленок мало исследован.

### *Экспериментальная часть*

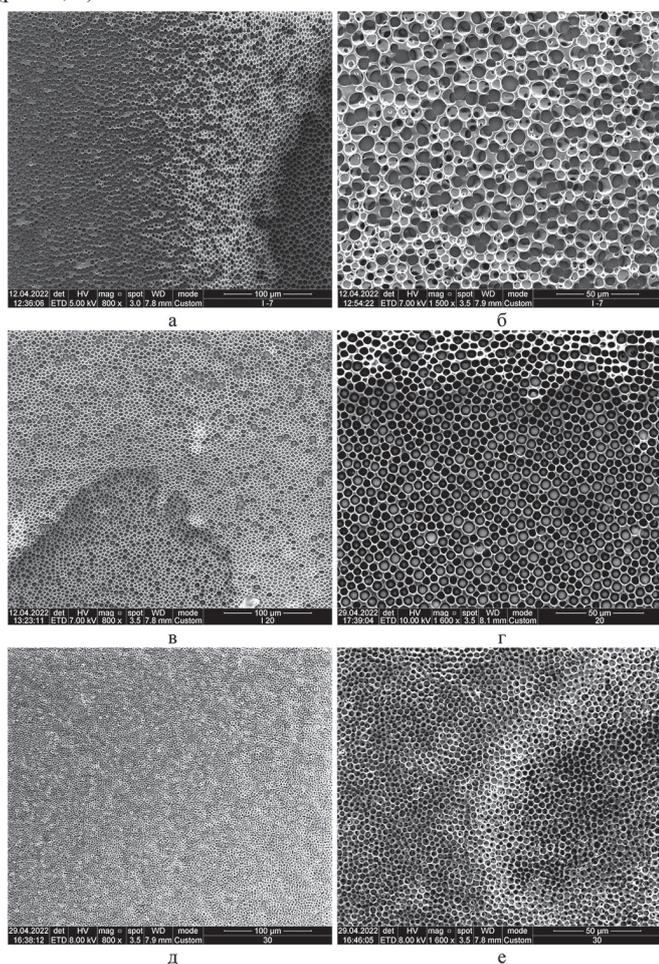
Для изготовления пленок P(VDF)-TrFE использовался коммерчески доступный P(VDF-TrFE) 70/30 (Solvene 300, Sigma-Aldrich). В качестве подложек использовали покровное стекло с напыленным слоем золота толщиной 20 нм, полученным с помощью системы нанесения проводящих покрытий с функцией ионного травления SPI 12157EQ-AX. Раствор P(VDF-TrFE) готовили путем растворения навески массой 0,005 г в 1 мл ацетона при температуре кипения. После полного растворения полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и наносили 100 мкл из автоматического дозатора на поверхность подложек, помещали в сушильный шкаф IC-80-01 СПУ, в котором были предварительно выставлены необходимые температура (от 20°C до 65°C) и влажность, и сушили до полного испарения растворителя. Пленка при отрицательной температуре (-7°C) была получена в морозильной камере. Для получения пленок использовался модифицированный фазоинверсионный метод с установкой воронки над подложкой с раствором. Температура и влажность измерялись с помощью датчика DHT22 Temperature-Humidity Sensor.

Изображения поверхности пленок были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 650 FEG в режиме вторичных электронов. Оценка среднего размера пор была выполнена на основании обработки полученных изображений в программе ImageJ 1.53.

#### Обсуждение результатов

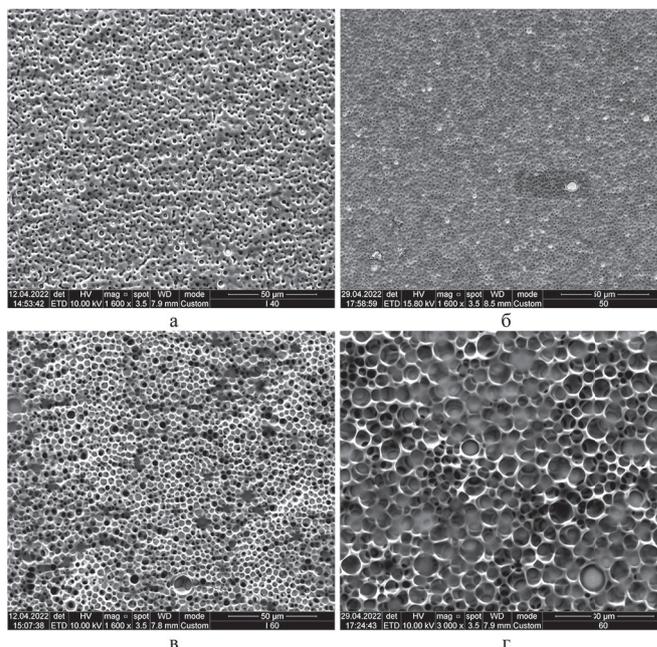
В процессе получения полимерных пленок P(VDF-TrFE) для выявления влияния условий окружающей среды были выбраны диапазоны температур от  $-7^{\circ}\text{C}$  до  $65^{\circ}\text{C}$  и влажности от 8% до 60%. Как было указано выше, P(VDF-TrFE) растворяется в апротонных растворителях, в связи с чем был выбран ацетон, температура кипения которого составляет  $56,1^{\circ}\text{C}$ . Так, в работе [12] описано, что при низкой температуре существуют частично нерастворенные кристаллиты в результате неполного растворения или рефолдинга полимерной цепи. Эти кристаллиты не могут быть разрушены при более длительном времени растворения, а только при повышении температуры растворения, поэтому процесс получения раствора вели при температуре кипения растворителя.

После полного испарения растворителя были сделаны снимки полученных пленок на сканирующем электронном микроскопе (рис. 1, 2).



**Рис. 1. Изображение поверхности пленок P(VDF-TrFE):**  
а) Ацетон,  $-7^{\circ}\text{C}$ , 60% влажности; б) Ацетон,  $-7^{\circ}\text{C}$ , 60% влажности;  
в) Ацетон,  $20^{\circ}\text{C}$ , 45% влажности; г) Ацетон,  $20^{\circ}\text{C}$ , 45% влажности;  
д) Ацетон,  $34^{\circ}\text{C}$ , 27% влажности; е) Ацетон,  $34^{\circ}\text{C}$ , 27% влажности.

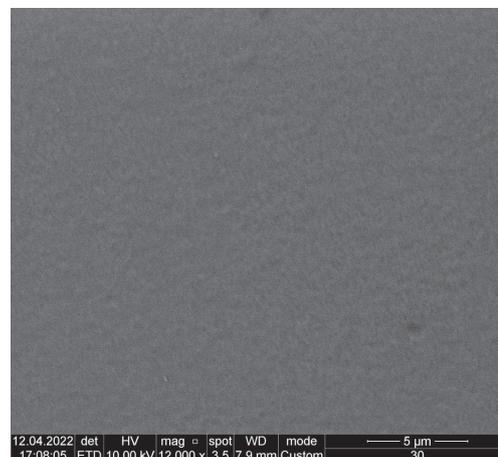
При низких температурах в диапазоне от  $-7^{\circ}\text{C}$  до  $20^{\circ}\text{C}$  и нормальной влажности (40–60%) получаются слоистые пористые пленки с сотовым рисунком со средним размером пор от 3,5 мкм до 7,5 мкм. Размер пор уменьшается и становится более однородным при температуре  $34^{\circ}\text{C}$  и 27% влажности, он составляет от 2 мкм до 3,5 мкм. Пленки PVDF, полученные в работе [9], которые растворяли в диметилформамиде (ДМФА) и получали методом центрифугирования, имели отдельные комплексы рыхло связанных глобулярных частиц. Это говорит о том, что на морфологию пленки в большей мере влияет растворитель и скорость его испарения. Таким образом, очевидно преимущество более низкотемпературного растворителя ацетона перед ДМФА для получения пористых пленок со структурой сот.



**Рис. 2. Изображение поверхности пленок P(VDF-TrFE):** а) Ацетон,  $45^{\circ}\text{C}$ , 17% влажности; б) Ацетон,  $56^{\circ}\text{C}$ , 10% влажности; в) Ацетон,  $63^{\circ}\text{C}$ , 8% влажности; г) Ацетон,  $63^{\circ}\text{C}$ , 8% влажности.

При дальнейшем увеличении температуры и снижении уровня влажности (рис. 2) происходит уменьшение размеров пор от 2,5 мкм до 0,7 мкм и незначительное увеличение дефектов пленки (утолщение и разрывы стенок пор), а при температуре выше температуры кипения ацетона наблюдаются неоднородность размеров и увеличение пор от 2 мкм до 5 мкм, а также частичное их разрушение.

Следует отметить, что замена ацетона на более высококипящие растворители, например, ацетонитрил, не приводит к формированию пористой структуры у пленок при осаждении в тех же условиях (рис. 3).



**Рис. 3. Изображение поверхности пленок P(VDF-TrFE), растворенных в ацетонитриле,  $34^{\circ}\text{C}$ , 27% влажности.**

Авторы работы [13] в качестве растворителя использовали ацетон для сополимера PVDF (PVDF-HFP) и получили равномерно пористые пленки, но способ их получения (предварительное испарение растворителя при высокой влажности 86% и последующая вакуумная сушка при  $60^{\circ}\text{C}$  в течение 12 часов) является достаточно трудоемким и длительным по сравнению с ранее предложенным в данной работе способом (максимальное время испарения растворителя не более 30 минут).

Морфология полученной пленки исходит из индуцированного паром фазового разделения процесса, который хорошо задокументирован для изготовления мембран PVDF [9]. В присутствии водяного пара происходит разделение фаз, в результате размер пор пленки становится более однородным. Так, мутность тонкой пористой пленки объясняется смешиванием растворителя с нерастворителем (паров воды и ацетона) из окружающей среды, что свойственно любой тройной системе полимер/растворитель/нерастворитель.

Полученные результаты представляют более простой способ получения микропористых пленок P(VDF-TrFE) с сотовым рисунком без использования сложных установок (центрифугирования, вакуумных сушек и т.п.), что позволит использовать несимметричные подложки и контролировать площадь пленки, а более низкая температура получения пленок с паритетными характеристиками позволит использовать в качестве подложки органические соединения с температурами плавления до  $\sim 56^\circ\text{C}$ . Оптимальными параметрами внешних условий осаждения для получения микропористых пленок при растворении в ацетоне являются низкая влажность (около 25%) и температуры около  $35^\circ\text{C}$ , чтобы стабилизировать скорость испарения растворителя с поверхности пленки и увеличить её пористость.

#### Выводы

Фазоинверсионным методом из раствора в ацетоне получены микропористые пленки P(VDF-TrFE) со структурой сот, показана возможность управления размерами их пор от 0,7 до 7,5 мкм путем управления температурой от  $-7^\circ\text{C}$  до  $56^\circ\text{C}$  и относительной влажностью осаждения от 10% до 60% без существенных дефектов пленки. Важную роль в процессе формирования микропористых пленок играет смешивание растворителя с нерастворителем из окружающей среды и скорость испарения растворителя с б[ поверхности. Ключевую роль в появлении микропор в P(VDF-TrFE) играет вид растворителя (низкотемпературный) и его скорость испарения, которая также зависит от внешней температуры.

Авторы выражают искреннюю благодарность доценту Н.А. Емельянову и профессору Е.Б. Постникову за обсуждение результатов, полученных в работе, высказанные замечания и предложения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90126.

#### Литература

1. Ельяшевич Г.К. и др. Полимерные пьезоэлементы на основе пористых пленок поливинилиденфторида и контактных электродных слоев полианилина //Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – №3. – С. 494–501.
2. Costa C.M. et al. Electroactive poly (vinylidene fluoride)-based materials: Recent progress, challenges, and opportunities //Fascinating Fluoropolymers and Their Applications. – 2020. – С. 1–43.
3. Kim E.J., Kim K.A., Yoon S.M. Investigation of the ferroelectric switching behavior of P (VDF-TrFE)-PMMA blended films for synaptic device applications //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2016. – Т. 49. – №. 7. – С. 075105.
4. Fukada E. History and recent progress in piezoelectric polymers // IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2000. – Т. 47. – №6. – С. 1277–1290.
5. Сики С. и др. Пористая PVDF-пленка с высокой износостойкостью, способ ее изготовления, а также способ промывания и способ фильтрования с ее помощью. – 2011.
6. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. – 2007.
7. Zhang A., Bai H., Li L. Breath figure: a nature-inspired preparation method for ordered porous films //Chemical reviews. – 2015. – Т. 115. – №18. – С. 9801–9868.
8. Pasquarelli R.M., Ginley D.S., O'Hayre R. Solution processing of transparent conductors: from flask to film //Chemical Society Reviews. – 2011. – Т. 40. – №11. – С. 5406–5441.
9. Li M. et al. Controlling the microstructure of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) thin films for microelectronics //Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – Т. 1. – №46. – С. 7695–7702.
10. Singh D. et al. An efficient route to fabricate fatigue-free P(VDF-TrFE) capacitors with enhanced piezoelectric and ferroelectric properties and excellent thermal stability for sensing and memory applications //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Т. 19. – №11. – С. 7743–7750.
11. Mai M. et al. Ferroelectric polymer thin films for organic electronics //Journal of Nanomaterials. – 2015. – Т. 2015.
12. Li C.L. et al. Insight into the preparation of poly (vinylidene fluoride) membranes by vapor-induced phase separation //Journal of Membrane Science. – 2010. – Т. 361. – №1–2. – С. 154–166.
13. Zhang J. et al. Honeycomb-like porous gel polymer electrolyte membrane for lithium ion batteries with enhanced safety //Scientific reports. – 2014. – Т. 4. – №1. – С. 1–7.