

УДК 621.793.09

Отработка режимов поляризации пленки на основе ПВДФ марки Ф2-М

Зиннатуллин Артур Расимович^(*)

zinnatullinar@student.bmstu.ru

Басов Богдан Алексеевич

basovba@bmstu.ru

Рахматуллин Амир Романович

rakhmatullin@bmstu.ru

Моисеев Константин Михайлович

k.moiseev@bmstu.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Аннотация. Целью исследования является отработка технологии поляризации пленок ПВДФ марки Ф2-М с использованием плазмы тлеющего разряда. Рассмотрены преимущества и актуальность использования пленок на основе ПВДФ в качестве чувствительного элемента для ультразвуковых и оптоакустических датчиков. Проведен эксперимент по поляризации в плазме тлеющего разряда пленки ПВДФ с варьируемым напряжением и временем. Представлена карта зависимости пьезокоэффициента d_{33} от толщины образца со степенью вытяжки $\lambda = 4$. Экспериментально подтверждено, что отечественная пленка ПВДФ марки Ф2-М после операции одноосной вытяжки способна приобрести пьезоотклик до 21,2 пКл/Н, сопоставимый с пьезокоэффициентом промышленно выпускаемой высококачественной пленки ПВДФ производства PolyK (США).

Ключевые слова: ПВДФ, плазменная поляризация, плазма тлеющего разряда, пьезокоэффициент, сегнетоэлектричество

Working out the polarization modes of a film based on PVDF of the F2-M brand

Zinnatullin Artur Rasimovich^(*)

zinnatullinar@student.bmstu.ru

Basov Bogdan Alexeyevich

basovba@bmstu.ru

Rakhmatullin Amir Romanovich

rakhmatullin@bmstu.ru

Moiseev Konstantin Mikhailovich

k.moiseev@bmstu.ru

BMSTU, Moscow, Russia

Abstract. The aim of this study is to develop a technology for polarizing PVDF films of grade F2-M using glow discharge plasma. The advantages and relevance of employing PVDF-based films as sensitive elements for ultrasonic and optoacoustic sensors are discussed. An experiment on the polarization of PVDF films in glow discharge plasma with varying voltage and exposure time was carried out. A map of the dependence of the piezoelectric coefficient d_{33} on the sample thickness with a stretching ratio of $\lambda = 4$ is presented. It has been experimentally confirmed that domestically produced PVDF film of grade F2-M, after uniaxial stretching, can achieve a piezoelectric response of up to 21.2 pC/N, which is comparable to the piezoelectric coefficient of high-quality industrial PVDF film manufactured by PolyK (USA).

Keywords: *PVDF, plasma polarization, glow discharge plasma, piezoelectric effect, ferroelectricity*

Введение. Пленки поливинилиденфторида (ПВДФ) и его сополимеров приобретают сегодня растущий интерес в научном сообществе благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокий пьезоотклик, прозрачность, низкий акустический импеданс, биосовместимость в сравнении с другими полимерами [1]. Датчики на основе пленок ПВДФ приобретают широкое применение, например, исследование механических напряжений в конструкционных материалах [2], гидрофоны [3], генерации и хранения электроэнергии. Большой интерес применения датчиков на основе ПВДФ вызывает биомедицина, например, выступая в качестве чувствительного элемента медицинских датчиков ЭКГ [4], в фотоакустических преобразователях УЗИ [5], датчиках ультразвуковой транскраниальной терапии [6].

На сегодняшний день мировыми лидерами производства пьезоэлектрической пленки ПВДФ являются компании PolyK (США), Kureha (Япония), Solvey (Бельгия). В России пленка ПВДФ из сырья высокой чистоты для применения в электронике в качестве пьезоэлектрических элементов в настоящее время не производится. Однако, пленки ПВДФ марки Ф2-М производства компании АО «ГалоПолимер» после вытяжки могут быть успешно поляризованы и демонстрируют стабильный пьезоотклик.

Для придания высоких пьезоэлектрических свойств пленке ПВДФ марки Ф2-М применяется операция поляризации по новой методике с использованием плазмы высоковольтного тлеющего разряда, отличающейся от традиционных методов поляризации: коронной и контактной поляризации, меньшей длительностью процесса, повышенной однородностью поляризации и чистотой процесса, достигаемой за счет вакуумной среды, необходимой для инициации тлеющего разряда [7].

В данной работе освещена отработка режимов поляризации пленки на основе ПВДФ марки Ф2-М при варьируемых параметрах напряжения разряда и времени поляризации.

Материалы и методы. В качестве образцов использовались пленка Ф2-М производства российской компании АО РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)» (Санкт-Петербург, Россия) толщиной 55 ± 2 мкм, полученная методом экструзии. Перед процессом поляризации образцы пленки подвергнуты одноосной ориентационной вытяжке при комнатной температуре, $\lambda = 4$, на лабораторном стенде, приведенном на рис. 1. После одноосной ориентационной вытяжки толщина пленки составляет 35 ± 2 мкм. Образцы пленки ПВДФ марки Ф2-М поляризуются в плазме тлеющего разряда на стенде плазменной поляризации, при напряжении разряда 10 и 12 кВ, плотности постоянного тока 10 мкА/см^2 , при варьируемом времени от 15 с до 5 мин.

Механизм плазменной поляризации заключается во взаимодействии отрицательных ионов и электронов, сгенерированных в плазме высоковольтного тлеющего разряда, с поверхностью пленки ПВДФ. Такое взаимодействие

образует виртуальный электрод, порождающий сильное электрическое поле напряженностью более 400 МВ/м за счет малой толщины пленки, вдоль линий напряженности которого ориентируются диполи в пленке [8].

Измерение пьезоэлектрических характеристик образцов пленки ПВДФ производится квазистатическим методом Берлинкура на измерительном приборе YE2730A (рис. 2).

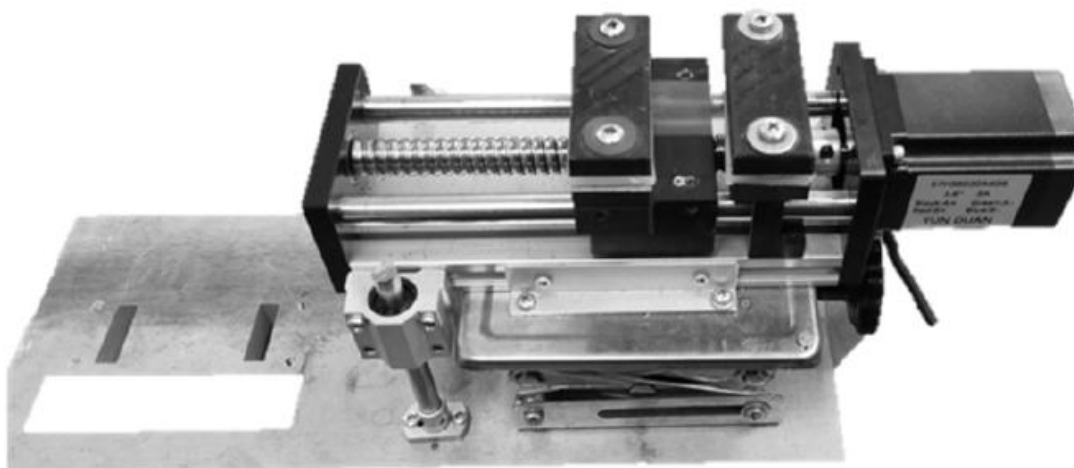


Рис. 1. Лабораторный стенд вытяжки пленки ПВДФ



Рис. 2. d_{33} -метр Sinocera YE2730A

Измерение пьезокоэффициента d_{33} образцов производится в 12 точках посредством нагружения образца калиброванной нагрузкой 0,25 Н с частотой 110 Гц. По полученным данным значений пьезоотклика вычисляется средняя величина и ее доверительный интервал.

Результаты и обсуждение. На основе результатов измерений пьезоотклика образцов, поляризованных с использованием плазмы тлеющего разря-

да, построены зависимости d_{33} от времени поляризации, которые приведены на рис. 3.

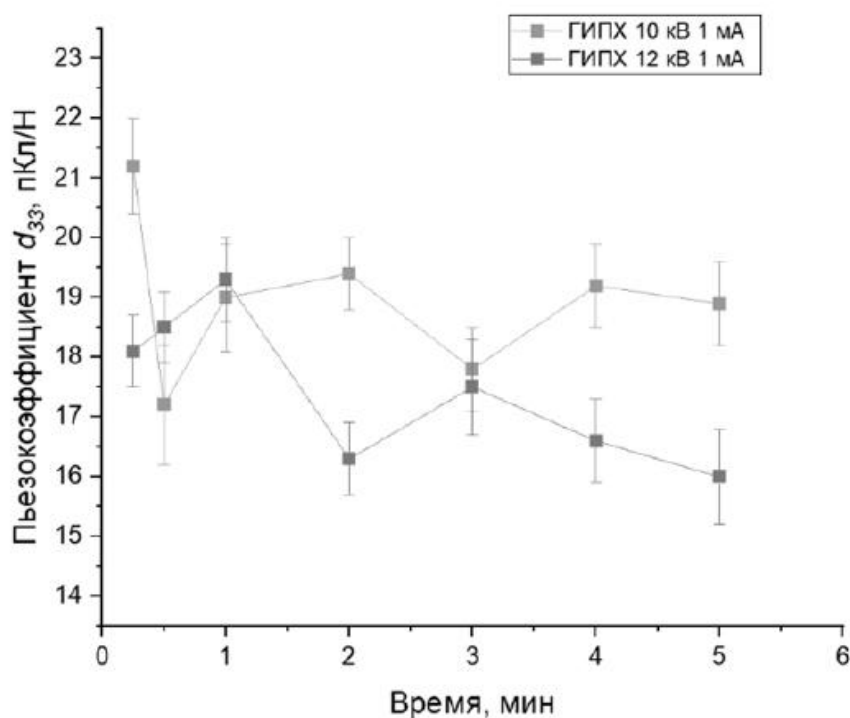


Рис. 3. Результаты эксперимента

Максимальное значение пьезокоэффициента d_{33} составляет 21,2 пКл/Н. Такое значение зафиксировано у образца, поляризованного при напряжении 10 кВ в течение 15 секунд. Среди образцов, поляризованных при напряжении разряда 12 кВ, максимальное значение пьезокоэффициента d_{33} — 19,3 пКл/Н приобрел образец, который был обработан в плазме в течение 1 минуты.

В среднем образцы пленки ПВДФ, поляризованные при напряжении разряда 10 кВ приобрели больший пьезоотклик, чем при 12 кВ. Это может быть объяснено тем, что уровень электрической прочности образцов пленки ПВДФ марки Ф2-М толщиной 35 мкм при степени вытяжки $\lambda = 4$ находится ниже, чем 12 кВ, из-за чего в процессе плазменной поляризации происходят локальные пробой, приводящие к деградации структуры. Этот феномен необходимо более подробно исследовать в будущем.

Закключение. Результаты эксперимента демонстрируют, что пленка ПВДФ марки Ф2-М толщиной 35 мкм со степенью одноосной вытяжки $\lambda = 4$ в результате плазменной поляризации в течение 15 секунд при напряжении разряда 10 кВ и плотности тока 10 мкА/см² способна приобрести пьезоэлектрический отклик до 21,2 пКл/Н. Полученные уровни пьезоотклика образцов пленки ПВДФ марки Ф2-М сопоставимы со значениями пьезоотклика промышленно выпускаемой пленки ПВДФ компании PolyK 22-24 пКл/Н (США).

В будущем планируется провести сравнение однородности поляризации пленок ПВДФ марок Ф2-М (РФ) и PolyK (США).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Fukada E., Takashita S. Piezoelectric effect in polarized poly(vinylidene fluoride). *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1969, vol. 8, art. no. 960. <https://doi.org/10.1143/JJAP.8.960>
- [2] Wang G.-C., Zhou J.-S., Xu P., Li Y.-J. Research on polyvinylidene fluoride (PVDF) piezoelectric film three-dimensional force sensor for metal material plastic cold heading forming processing. *Rev. Sci. Instrum.*, 2025, vol. 96, no. 8, art. no. 083902. <https://doi.org/10.1063/5.0252206>
- [3] Harris G.R., Umchid S., Wear K.A., Kim K., Lee W., Kaczkowski P.J., Herman B.A. Hydrophone measurements for biomedical ultrasound applications: A review. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 2022, vol. 70, no. 2, pp. 85–100.
- [4] Ranjan A., Peng C., Wagle S., Melandsø F., Habib A. High-frequency acoustic imaging using adhesive-free polymer transducer. *Polymers (Basel)*, 2021, vol. 13, no. 9, art. no. 1462. <https://doi.org/10.3390/polym13091462>
- [5] Fiorillo A., Dario P., Van der Spiegel J., Domenici C., Foo J. Spinned P(VDF-TrFE) copolymer layer for a silicon-piezoelectric integrated US transducer. *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.*, 1987, pp. 667–670. <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1987.199042>
- [6] Oreilly M.A., Hynynen K. A PVDF receiver for ultrasound monitoring of transcranial focused ultrasound therapy. *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, 2010, vol. 57, no. 9, pp. 2286–2294. <https://doi.org/10.1109/TBME.2010.2050483>
- [7] Jiang Y., Ye Y., Yu J., Wu Z., Li W., Xu J., Xie G. Study of thermally poled and corona charged poly(vinylidene fluoride) films. *Polym. Eng. Sci.*, 2007, vol. 47, no. 9, pp. 1344–1350. <https://doi.org/10.1002/pen.20817>
- [8] Basov B.A., Makarova K.T., Buryanskaya E.L., Moiseev K.M., Osipkov A.S., Maltsev A. Glow Discharge Plasma Polarization Effect on Piezoelectric and Surface Properties of PVDF Film. *2024 IEEE Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Joint Symposium (UFFC-JS)*. IEEE, 2024, pp. 1–6.