

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»

На правах рукописи

Воронцов Станислав Андреевич

Разработка методов формирования и контроля структурно-фазовых и морфологических свойств композитов ПВДФ/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация  
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
к.ф.-м.н., директор НОЦ «УМБП» Родионова Валерия Викторовна

Калининград – 2025

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	6
ВВЕДЕНИЕ .....	8
ГЛАВА 1. КОМПОЗИТЫ ПВДФ/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ.....	15
1.1 Поливинилиденфторид в роли функциональной матрицы для композитов	15
1.1.2 Кристаллические фазы поливинилиденфторида: α-/γ-/ и β-фазы.....	22
1.1.3 Электроактивные свойства поливинилиденфторида .....	25
1.2 Магнитные наночастицы CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> и роль в композитах .....	28
1.2.1 Методы получения и свойства CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	30
1.2.1.1 Золь-гель метод.....	31
1.2.1.2 Метод соосаждения .....	34
1.3 Технологии формирования композитных пленок .....	38
1.3.1 Метод ракельного нанесения.....	39
1.3.2 Метод DIW-печати .....	41
1.4 Факторы, определяющие магнитоэлектрический отклик композитов.....	42
ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ СИНТЕЗА И КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ.....	49
2.1 Подготовка суспензии поливинилиденфторида и CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	49
2.1.1 Оптимизация условий растворения поливинилиденфторида в N,N - диметилформамиде .....	50
2.2 Сравнение технологии формирования композитных пленок .....	53
2.2.1 Метод ракельного нанесения.....	54
2.2.2 Метод DIW-печати .....	55
2.3 Методы структурного анализа композитов .....	57

2.3.1 Рентгеноструктурный анализ для идентификации кристаллических фаз	57
2.3.2 Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием для подсчета соотношения фаз	59
2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия для визуализации морфологии и распределения наночастиц	61
2.3.4 Экспериментальная установка для измерения магнитоэлектрического отклика	65
<b>ГЛАВА 3. ПОДБОР И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ</b>	<b>68</b>
3.1 Выбор метода высушивания и удаления N,N-диметилформамида в матрице полимера	68
3.1.1 Обзор методов удаления растворителя	69
3.1.2 Сравнительный анализ и выбор оптимального метода сушки	71
3.2 Роль концентрации N,N-диметилформамида в формировании структуры композитов и распределении наночастиц	74
3.2.1 Механизм влияния концентрации растворителя на структуру композитов	75
3.2.2 Распределение наночастиц в композитах в зависимости от концентрации растворителя	76
3.3 Зависимость морфологии композитов от геометрических параметров, формируемых методом DIW-печати	79
3.3.1 Методология подбора геометрических размеров	81
3.3.2 Влияние геометрических размеров композитов на морфологию и параметры DIW-печати	84
<b>ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА</b>	<b>88</b>

4.1 Влияние концентрации $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ на кристаллическую организацию поливинилиденфторида .....	88
4.1.1 Роль наночастиц как центров кристаллизации .....	89
4.1.2 Оптимальная концентрация наночастиц для максимизации электроактивной фазы .....	92
4.2 Образование агломератов $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ и их влияние на морфологическую однородность .....	95
4.2.1 Агломерация наночастиц и ее влияние на микрофазное расслоение .....	95
4.3 Зависимость магнитоэлектрического отклика от структурных свойств композитов .....	99
4.3.1 Связь доли $\beta$ -фазы полимера и эффективности магнитоэлектрического отклика .....	100
4.3.2 Зависимость магнитоэлектрического отклика от концентрации наночастиц и метода формирования композита .....	102
ГЛАВА 5. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ РАКЕЛЬНОГО НАНЕСЕНИЯ И ПЕЧАТИ ИЗ РАСТВОРА .....	105
5.1 Преимущества и ограничения методов формирования пленок .....	105
5.1.1 Толщина пленок и однородность структуры .....	105
5.1.2 Контроль распределения наночастиц ракельного нанесения и DIW- печати .....	108
5.2 Оптимизация технологических параметров для минимизации дефектов....	109
5.3 Рекомендации по выбору метода получения композита .....	111
5.3.1 Технология ракельного нанесения .....	111
5.3.2 Технология DIW-печати .....	113
5.3.3 Общие рекомендации к методам получения композитов .....	114
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....	116

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ .....	118
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	121
БЛАГОДАРНОСТИ .....	135

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ПВДФ – поливинилиденфторид;
- МНЧ, НЧ – магнитные наночастицы, наночастицы;
- СФО ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) – феррит кобальта;
- $\beta$ -фаза — электроактивная кристаллическая фаза ПВДФ;
- Ракельное нанесение – Doctor Blade Method (метод докторского ножа);
- DIW-печать – Direct Ink Writing (прямое письмо чернилами);
- ДМФА – N,N-диметилформамид (DMF);
- РСА – рентгеноструктурный анализ (XRD);
- ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия с Фурье–преобразованием (FTIR);
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия (EDX);
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- Fea – доля электроактивной фазы ПВДФ ( $\beta+\gamma$  фазы), [%];
- $\alpha$ -фаза – неполярная кристаллическая фаза ПВДФ;
- $\gamma$ -фаза – промежуточная кристаллическая фаза ПВДФ;
- TTTT – транс–конформация полимерных цепей в  $\beta$ -фазе;
- TGTG' – транс–гош конформация в  $\alpha$ -фазе;
- T3GT3G' – конформация в  $\gamma$ -фазе;
- ДМСО – диметилсульфоксид (DMSO);
- pH – активная кислотность;
- VSM – вибрационный магнитометр (VSM);
- $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость, [N];
- $2\theta$  – угол дифракции в XRD, [°];
- $\text{см}^{-1}$  – обратные сантиметры;
- мкм – микрометры ( $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$ );
- нм – нанометры ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ );
- Па·с – Паскаль–секунды;

масс.% – массовая доля, процентное содержание СГО в композите, [%];  
об.% – объемная доля, [%];  
мм – миллиметры ( $1 \text{ мм} = 10^{-3} \text{ м}$ );  
мбар – миллибары ( $1 \text{ мбар} = 100 \text{ Па}$ );  
кГц – килогерцы ( $1 \text{ кГц} = 10^3 \text{ Гц}$ );  
кВ – киловольты ( $1 \text{ кВ} = 10^3 \text{ В}$ );  
ГПа – гигапаскалы ( $1 \text{ ГПа} = 10^9 \text{ Па}$ );  
МПа – мегапаскалы ( $1 \text{ МПа} = 10^6 \text{ Па}$ );  
мН/м – миллиньютонны на метр;  
кДж/моль – килоджоули на мол;  
мм/с – миллиметры в секунду;  
 $\alpha_{\text{МЕ}}$  – магнитоэлектрический коэффициент.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Магнитоэлектрические материалы, способные преобразовывать магнитную энергию в электрическую и наоборот за счёт сочетания магнитострикционных и пьезоэлектрических свойств, представляют собой одно из ключевых направлений современной физики. Полимерные композиты на основе поливинилиденфторида (ПВДФ), полукристаллического полимера, обладающего выраженными пьезоэлектрическими и ферроэлектрическими характеристиками благодаря электроактивной  $\beta$ -фазе, в сочетании с магнитными наночастицами феррита кобальта ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , CFO) формируют магнитоэлектрические системы, перспективные для применения в гибкой электронике, высокочувствительных сенсорах магнитного поля, биомедицинских устройствах, таких как имплантируемые датчики, и системах преобразования энергии. Эти области применения требуют материалов с высокой электроактивностью, управляемой кристаллической структурой и равномерным распределением функциональных наполнителей, что подчёркивает актуальность исследования физических механизмов, определяющих свойства таких композитов.

Кристаллическая структура ПВДФ, в частности доля  $\beta$ -фазы, ответственная за высокую дипольную поляризацию, зависит от взаимодействия магнитных наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  с полимерной матрицей и параметров формирования, таких как концентрация растворителя N,N-диметилформамида (ДМФА), температура сушки и содержание наночастиц. Наночастицы CFO выступают центрами гетерогенной нуклеации, способствуя кристаллизации  $\beta$ -фазы и усиливая электроактивность, однако недостаточная изученность влияния этих факторов на структуру, морфологию и магнитоэлектрический отклик затрудняет целенаправленное регулирование свойств. Морфологические дефекты, включая пористость и агломерацию наночастиц, могут снижать пьезоэлектрические характеристики и магнитоэлектрический коэффициент, что делает актуальным систематическое исследование взаимосвязи между технологическими



параметрами, кристаллической организацией и функциональными свойствами композитов ПВДФ/СГО.

В контексте диссертационного исследования, особое значение имеют исследования кристаллической структуры, фазовых переходов и их влияния на электроактивные и магнитоэлектрические свойства. Методы формирования, такие как ракельное нанесение и прямое письмо чернилами (Direct Ink Writing, DIW-печать), позволяют варьировать структурные и морфологические характеристики материала, выступая эффективными инструментами для изучения физических закономерностей. Недостаточная изученность влияния этих методов на кристаллическую структуру, фазовый состав и функциональные свойства композитов ПВДФ/СГО подчёркивает необходимость комплексного анализа, направленного на установление зависимостей между параметрами формирования, структурой и свойствами.

**Цель работы** заключается в исследовании физических механизмов формирования кристаллической структуры, электроактивных и магнитоэлектрических свойств композитов ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , а также их зависимости от технологических параметров, включая концентрацию растворителя ДМФА, содержание наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , условия сушки и геометрию формирования, для достижения высокой доли электроактивной  $\beta$ -фазы, равномерного распределения наночастиц и минимальной морфологической дефектности.

**В соответствии с обозначенной целью поставлены следующие задачи:**

1. Провести анализ физических механизмов взаимодействия магнитных наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  с полимерной матрицей ПВДФ, определяющих кристаллическую структуру, фазовый состав и электроактивные свойства композитов, на основе данных литературы.

2. Исследовать влияние концентрации наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (0–15 мас.%) на кристаллическую структуру ПВДФ, включая формирование  $\beta$ -фазы, и установить параметры, обеспечивающие высокую электроактивность и магнитоэлектрический отклик.

3. Изготовить композитные плёнки ПВДФ/СФО методами рапельного нанесения и DIW-печати и изучить влияние этих методов на кристаллическую организацию, морфологию поверхности и функциональные характеристики материала.

4. Установить зависимость кристаллической структуры, доли  $\beta$ -фазы и морфологических характеристик таких как пористость, распределение наночастиц от параметров сушки, концентрации растворителя ДМФА и содержания наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

5. Разработать методологию комплексного анализа кристаллической структуры, фазового состава и морфологии композитов ПВДФ/СФО с использованием рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК-Фурье спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для количественной оценки степени кристалличности, доли  $\beta$ -фазы и равномерности распределения наночастиц.

6. Выявить взаимосвязь между технологическими параметрами, кристаллической структурой, долей  $\beta$ -фазы, морфологическими характеристиками и магнитоэлектрическим откликом, включая влияние дефектов (пористость, агломерация) на функциональные свойства.

#### **Научная новизна работы:**

1. Установлены физические механизмы влияния магнитных наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  на формирование электроактивной  $\beta$ -фазы ПВДФ, обусловленные гетерогенной нуклеацией, и их зависимость от концентрации наночастиц, температуры сушки и соотношения ПВДФ с растворителем ДМФА.

2. Выявлена взаимосвязь между технологическими параметрами формирования, кристаллической структурой и магнитоэлектрическим откликом композитов ПВДФ/СФО, что позволило определить оптимальные условия для достижения высокой электроактивности и минимальной пористости.

3. Разработана методология комплексного анализа физических свойств композитов ПВДФ/СФО, включающая рентгеноструктурный анализ, ИК-Фурье спектроскопию и сканирующую электронную микроскопию, которая обеспечивает

количественную оценку кристаллической структуры, фазового состава и морфологических характеристик.

#### **Теоретическая значимость работы:**

1. Установлены физические механизмы влияния магнитных наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  на кристаллическую структуру ПВДФ, включая их роль как центров гетерогенной нуклеации, способствующих формированию  $\beta$ -фазы, что углубляет понимание процессов кристаллизации в полимерных композитах.

2. Показано, что концентрация растворителя ДМФА, температура сушки и содержание наночастиц определяют ориентацию полимерных цепей, степень кристалличности и морфологические характеристики, минимизируя дефекты, такие как пористость и агломерация.

3. Сформулированы принципы управления кристаллической структурой и электроактивными свойствами композитов ПВДФ/СФО на основе регулирования технологических параметров, что вносит вклад в физику конденсированного состояния, связанную с изучением фазовых переходов и функциональных свойств полимерных систем.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Полученные композиты ПВДФ/СФО с высокой долей  $\beta$ -фазы и равномерным распределением наночастиц перспективны для применения в гибкой электронике, сенсорах и магнитоэлектрических устройствах благодаря их электроактивным и магнитоэлектрическим свойствам.

2. Разработанная методология анализа кристаллической структуры и морфологии позволяет воспроизводимо получать материалы с заданными физическими характеристиками, минимизируя дефекты, такие как пористость ( $1.8 \pm 0.5$  мкм) и агломерация.

3. Установленные оптимальные параметры концентрации  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , соотношения ПВДФ:ДМФА и удаления растворителя, обеспечивающие высокую электроактивность и магнитоэлектрический отклик, что способствует эффективному использованию ресурсов при производстве композитов.

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

1. Установлены физические механизмы влияния технологических параметров на кристаллическую структуру и электроактивные свойства композитов ПВДФ/СФО, обеспечивающие высокое содержание доли  $\beta$ -фазы и минимальную морфологическую дефектность.

2. Доказано, что концентрация наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , соотношение ПВДФ:ДМФА способствуют гетерогенной кристаллизации, увеличивая долю  $\beta$ -фазы и магнитоэлектрический отклик, при этом ракельное нанесение обеспечивает меньшую пористость по сравнению с DIW-печатью.

3. Показано, что параметры формирования, включая геометрию DIW-печати и концентрацию наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , определяют равномерность распределения наночастиц и морфологию поверхности, при этом агломерация наночастиц снижает электроактивность за счёт нарушения дипольной ориентации.

4. Разработана методология анализа кристаллической структуры, фазового состава и морфологии композитов ПВДФ/СФО, основанная на применении РСА, ИК-Фурье спектроскопии и СЭМ, позволяющая количественно оценить долю  $\beta$ -фазы, степень кристалличности и дефектность, что обеспечивает воспроизводимость физических характеристик.

## **Методология и методы исследования**

Исследование кристаллической структуры, фазового состава и морфологии композитов ПВДФ/СФО проведено с использованием комплекса современных установок и методов: рентгеноструктурный анализ (РСА) для определения кристаллических фаз и степени кристалличности, ИК-Фурье спектроскопия для количественной оценки доли  $\beta$ -фазы, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) для анализа морфологии поверхности и распределения наночастиц. Дополнительно применялись дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) для оценки кристалличности и измерения магнитоэлектрического коэффициента ( $\alpha_{\text{МЕ}}$ ) для изучения функциональных свойств.

Композитные плёнки изготавливались методами ракельного нанесения и DIW-печати, что позволило варьировать структуру и свойства материала. Такой

подход обеспечивает высокую достоверность результатов и углубляет понимание физических механизмов формирования структуры и свойств.

### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния» по следующим направлениям:

1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности.

3. Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.

4. Теоретические расчеты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решётки и кристаллической структуры твердых тел.

**Достоверность результатов и выводов** диссертационного исследования подтверждается всесторонним анализом литературных источников, логичной последовательностью постановки исследовательских задач, а также применением современных физических методов анализа и высокоточной приборной техники. Надежность полученных данных обеспечивается их воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных различными методами. Дополнительно валидность выводов подтверждается их соответствием фундаментальным научным представлениям о структуре и свойствах полимерных композитов. Комплексный подход к изучению влияния технологических параметров на фазовый состав и морфологию материалов гарантирует объективность полученных данных и их практическую значимость.

**Личный вклад** автора заключается в разработке и реализации экспериментальных подходов к изучению кристаллической структуры и свойств композитов ПВДФ/СГО, непосредственном участии во всех этапах работы, выполнении экспериментальных исследований, научном анализе и интерпретации полученных результатов. Автор принимал активное участие в обобщении выводов, подготовке публикаций, конкурсных работ и докладов по теме диссертации. Постановка задач исследования и обсуждение результатов работы проводились совместно с научным руководителем.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 19 печатных работ, 7 из них – в изданиях, индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science), 4 – из перечня ВАК. Список публикаций приведен в конце автореферата.

#### **Благодарности**

Автор выражает благодарность коллективу НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения» университета БФУ им. И. Канта за консультации и помощь на протяжении всего времени выполнения работ над диссертацией.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, включающего 131 наименование. Работа изложена на 135 страницах, включая 33 рисунка и 11 таблиц.

# ГЛАВА 1. КОМПОЗИТЫ ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

## 1.1 Поливинилиденфторид в роли функциональной матрицы для композитов

Исследования полимерных композиционных материалов на основе ПВДФ активно развиваются с конца XX века благодаря их уникальным свойствам и потенциалу применения в различных областях [1–3]. По базе данных научных публикаций Google Scholar (рисунок 1.1), за последние десятилетия количество публикаций, посвященных ПВДФ и его композитам, демонстрирует устойчивый рост, что подчеркивает возрастающий интерес научного сообщества к этим материалам.

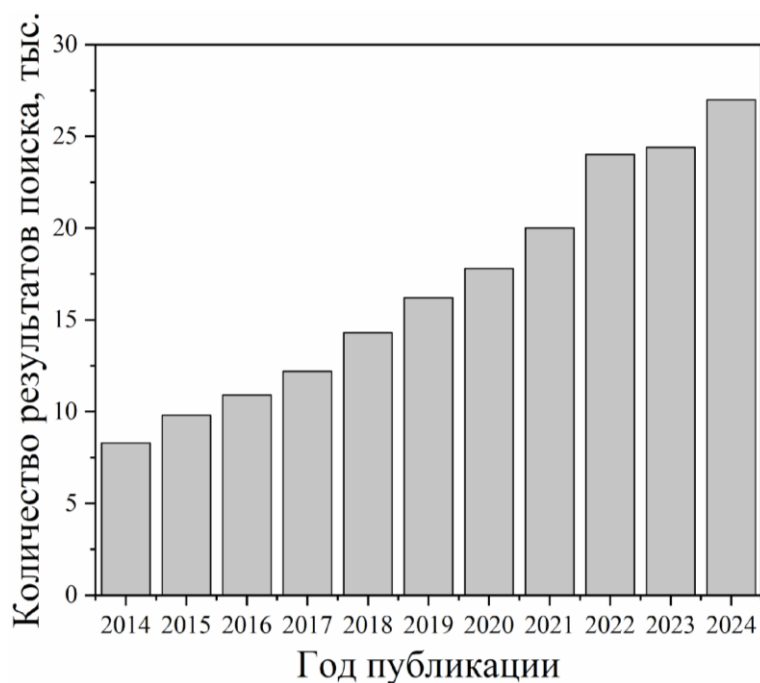


Рисунок 1.1 – Количество результатов поискового запроса «PVDF composites» в зависимости от года по базе данных научных публикаций Google Scholar.

ПВДФ представляет собой полукристаллический термопластичный полимер, характеризующийся сочетанием гибкости и механической прочности [2;3]. Термопластичность означает, что материал способен размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении, что обеспечивает удобство его переработки и формования. Полукристаллическая природа ПВДФ обусловлена наличием как

кристаллических, так и аморфных областей в его структуре, что придает ему уникальные физико-химические свойства, включая высокую химическую стойкость и термическую стабильность [1;2].

Благодаря своей полярной химической структуре ПВДФ способен формировать электроактивные кристаллические фазы, среди которых особое значение имеет  $\beta$ -фаза, отличающаяся высокой диэлектрической активностью [4–6]. Электроактивность этих фаз обусловлена наличием дипольного момента, который возникает благодаря асимметричному расположению атомов фтора и водорода в молекулярной цепи полимера, что делает ПВДФ идеальной функциональной матрицей в композитах, где он обеспечивает интеграцию магнитных наночастиц, таких как CFO, для создания материалов с многофункциональными свойствами.

При введении в такую матрицу магнитных наночастиц происходит их взаимодействие с полимерной средой, что позволяет управлять процессами кристаллизации и морфологией материала. В отсутствие наночастиц кристаллизация ПВДФ протекает по гомогенному механизму, где зародыши кристаллов формируются спонтанно в объеме полимера. Однако присутствие магнитных наночастиц изменяет этот процесс, переводя его в гетерогенный режим [7]. Наночастицы выступают в роли центров нуклеации, ускоряя кристаллизацию за счет предоставления поверхностей для зарождения кристаллических структур.

Ускоренный гетерогенный процесс повышает эффективность кристаллизации, однако приводит к образованию дефектов в структуре материала, таких как неоднородности или микротрещины, вызванные локальными напряжениями вокруг наночастиц. Тем не менее, взаимодействие наночастиц с полимерной матрицей позволяет управлять морфологией композита, что открывает возможности для целенаправленного регулирования его физико-химических и функциональных свойств.

Одной из ключевых особенностей ПВДФ как матрицы является его способность адаптироваться к различным технологическим условиям. Например, при использовании методов рапельного нанесения или DIW-печати полимерная



среда обеспечивает равномерное распределение МНЧ CFO, если параметры процесса, такие как концентрация растворителя или режим сушки, оптимизированы [8;9]. За счет этих взаимодействий композиты на основе ПВДФ демонстрируют свойства, которые интересны как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. В частности, они находят применение в гибкой электронике, сенсорных системах, магнитоэлектрических и биомедицинских устройствах.

Важным аспектом использования ПВДФ в композитах является его химическая и термическая стабильность. Полимер обладает высокой коррозионной стойкостью и сохраняет свои свойства в широком диапазоне температур, что делает его подходящим для интеграции с МНЧ, выступающими в качестве наполнителя [10;11]. Однако конечные характеристики композитов во многом зависят от технологических параметров их получения. Недостаточная изученность влияния таких факторов, как концентрация ДМФА или содержание CFO, подчеркивает необходимость систематического анализа роли ПВДФ как полимерной матрицы.

Выбор ПВДФ в качестве основы для композитов обусловлен не только его физико-химическими свойствами, но и возможностью целенаправленного регулирования структуры материала. Введение МНЧ, таких как CFO, усиливает формирование электроактивной фазы (Fea) фазы, что связано с их влиянием на кристаллизацию полимера [2;12]. При этом равномерность распределения магнитных наночастиц в матрице ПВДФ и минимизация дефектов, таких как пористость или агломерация, существенно зависят от состава исходной смеси и условий обработки, включая температуру, давление и методы нанесения.

Пористость представляет собой дефекты в виде микроскопических пустот или пор в структуре композита, которые могут снижать его механическую прочность и электроактивные свойства. Агломерация, в свою очередь, связана с образованием кластеров или скоплений наночастиц, что приводит к неоднородности структуры и ухудшению функциональных характеристик материала, таких как пьезоэлектрические или магнитные свойства.

Таким образом, ПВДФ выступает не просто пассивной матрицей, а активным участником формирования структуры композита. Благодаря своей полукристаллической природе и способности взаимодействовать с наночастицами, ПВДФ влияет на процессы кристаллизации и морфологию, позволяя оптимизировать свойства композита путем тщательного подбора состава смеси и параметров технологического процесса.

Выбор наполнителя для полимерной матрицы ПВДФ имеет ключевое значение для обеспечения функциональных свойств композита. Среди магнитных частиц феррит кобальта (CFO) выделяется благодаря своим выдающимся магнитным свойствам, включая высокую магнитожесткость и значительную магнитострикцию, то есть способность изменять размеры под воздействием быстро меняющегося внешнего магнитного поля [13].

Эти характеристики делают CFO особенно привлекательным для создания композитов с магнитоэлектрическим эффектом, который возникает благодаря взаимодействию магнитных и электрических свойств материала. Магнитоэлектрический эффект проявляется в способности композита генерировать электрическую поляризацию под действием магнитного поля или, наоборот, изменять магнитные свойства под действием электрического поля, что обусловлено сочетанием магнитострикционных свойств CFO и пьезоэлектрических свойств ПВДФ.

В отличие от магнитомягких материалов, таких как карбонильное железо, обладающих меньшей магнитожесткостью и магнитострикцией, CFO способствует стабилизации электроактивных фаз полимера (например,  $\beta$ -фазы), усиливая электроактивные свойства композита. Это делает CFO предпочтительным выбором для приложений, требующих высокой чувствительности к магнитным полям. Однако при использовании наночастиц CFO необходимо учитывать ограничения, связанные с их концентрацией и склонностью к агломерации, что может привести к образованию кластеров и ухудшению однородности материала. Эти факторы усложняют процесс формирования композита и требуют тщательного контроля

состава смеси и условий обработки., что может усложнить процесс формирования однородного материала.

Свойства ПВДФ такие как электроактивность, химическая стойкость и адаптивность к технологическим процессам, определяют перспективы применения таких материалов. В данной работе особое внимание уделяется исследованию ПВДФ в сочетании с магнитными наночастицами CFO, что позволяет глубже понять механизмы формирования структуры и оптимизировать технологии получения композитов с улучшенными характеристиками.

### 1.1.1 Химическая структура и основные характеристики

ПВДФ представляет собой полукристаллический фторполимер с линейной цепной структурой, повторяющейся единицей которой является  $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]$  [14]. Эта химическая конфигурация, сочетающая гидрофобные группы  $\text{CH}_2$  и фторсодержащие группы  $\text{CF}_2$ , определяет уникальные свойства ПВДФ, отличающие его от других полимеров [6]. Высокая электроотрицательность фтора (около 4.0 по шкале Полинга) создает значительный дипольный момент вдоль полимерных цепей [15], что лежит в основе способности материала формировать полярные кристаллические фазы с электроактивными характеристиками. Благодаря этому, ПВДФ обладает пьезоэлектрическими свойствами: при деформации полимера образуется разность потенциалов, что делает ПВДФ перспективной матрицей для композитов, обладающих пьезоэлектрическими свойствами с дополненными свойствами, через функциональные наполнители [16].

Химическая структура ПВДФ обеспечивает его исключительную термическую и химическую стабильность. Прочные C-F связи, обладающие энергией диссоциации около 460 кДж/моль, придают полимеру устойчивость к окислению, воздействию агрессивных химических сред, таких как кислоты и щелочи, а также к ультрафиолетовому излучению [17]. Температурный диапазон эксплуатации ПВДФ обычно варьируется от  $-40^\circ\text{C}$  до  $150^\circ\text{C}$ , хотя при определенных условиях он может быть расширен [18]. Эта химическая и

термическая устойчивость особенно важна при изготовлении композитов, где используются процессы сушки или термообработки, а также при интеграции с наночастицами, такими как феррит кобальта (СFO), которые могут требовать повышенных температур для формирования однородной структуры [19].

Степень кристалличности зависит от условий синтеза и обработки и обычно составляет от 35% до 70%, что обусловлено сосуществованием аморфных и кристаллических областей [20]. Аморфная фаза обеспечивает гибкость и эластичность, тогда как кристаллическая отвечает за механическую прочность и электроактивные свойства [21]. Растворимость ПВДФ в полярных растворителях, таких как ДМФА, или диметилсульфоксид (ДМСО), позволяет эффективно вводить МНЧ в матрицу и контролировать ее морфологию в процессах формирования композитов [22].

Механические свойства ПВДФ тесно связаны с его химической структурой и молекулярной массой, которая может варьироваться в широких пределах (от 60 000 до более чем 500 000 г/моль в зависимости от метода полимеризации) [23]. Наличие углерод-водородных связей в цепи придает материалу эластичность и способность к деформациям, в то время как фторсодержащие группы обеспечивают жесткость и устойчивость к истиранию [24]. ПВДФ характеризуется модулем упругости в диапазоне 1–3 ГПа и пределом прочности на разрыв около 35–50 МПа, что делает его подходящим для создания гибких, но прочных материалов [2]. Эти качества особенно ценны в приложениях, связанных с носимой электроникой, где требуется сочетание механической надежности прочности и адаптивности гибкости [25].

Еще одной важной характеристикой ПВДФ (таблица 1.1) является его гидрофобность, обусловленная присутствием фторсодержащих групп. Низкая поверхностная энергия (около 25–30 мН/м) делает полимер устойчивым к смачиванию водой и загрязнениям, что повышает долговечность композитов в условиях эксплуатации [26]. Кроме того, ПВДФ обладает высокой диэлектрической проницаемостью в диапазоне 8–12, что связано с полярностью его молекул [27]. Эта особенность позволяет материалу проявлять пьезо-, пиро- и ферроэлектрические свойства, которые усиливаются при формировании

определенных кристаллических модификаций [4]. Такие характеристики делают ПВДФ идеальной основой для композитов, где требуется преобразование механической или тепловой энергии в электрическую, особенно в сочетании с магнитными наполнителями [28].

Таблица 1.1 – Физико-химические характеристики ПВДФ.

Характеристика	Диапазон значений	Источник
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.75–1.80	[2,16]
Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	8–12	[27]
Модуль Юнга, ГПа	1–3	[2;24]
Предел прочности на разрыв, МПа	35–50	[2]
Температура эксплуатации, °С	-40...+150	[18]
Поверхностная энергия, мН/м	25–30	[26]
Степень кристалличности, %	35–70	[20]
Энергия диссоциации C-F связи, кДж/моль	~460	[17]

Физико-химические свойства ПВДФ также зависят от методов его обработки. Например, использование растворителей с различным дипольным моментом или изменение температуры сушки может влиять на ориентацию полимерных цепей и степень кристалличности. Это свойство активно используется при создании композитов с магнитными наночастицами, где ПВДФ выступает не только как носитель, но и как активный участник формирования структуры, обеспечивая взаимодействие с наполнителями и адаптацию к технологическим условиям [29;30].

Таким образом, химическая структура ПВДФ, основанная на чередовании полярных и неполярных групп, определяет его основные характеристики: высокую термическую и химическую стабильность, кристалличность, механическую жесткость, гидрофобность и диэлектрические свойства. Эти уникальные характеристики ПВДФ определяют его роль в качестве функциональной матрицы

в композитах, позволяющие объединять даже не совместимые свойства материала, что открывает перспективы для его применения в современных технологиях [29].

### 1.1.2 Кристаллические фазы поливинилиденфторида: $\alpha$ -/ $\gamma$ -/ и $\beta$ -фазы

ПВДФ, будучи полукристаллическим полимером, способен формировать несколько стабильных кристаллических фаз, среди которых наиболее значимыми и изученными являются  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы [2;5] (рисунок 1.2). При этом  $\gamma$ -фаза является промежуточной между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами, обладая структурными характеристиками, которые сочетают особенности обеих фаз и играют важную роль в переходных процессах кристаллизации.

Эти модификации различаются конформацией полимерных цепей, обусловленной чередованием групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2$ , и определяют функциональные свойства материала, включая его электроактивность, механическую прочность и термическую стабильность [31]. Разнообразие кристаллических форм делает ПВДФ уникальной матрицей для композитов, где фазовый состав имеет определяющее значение для достижения заданных характеристик.

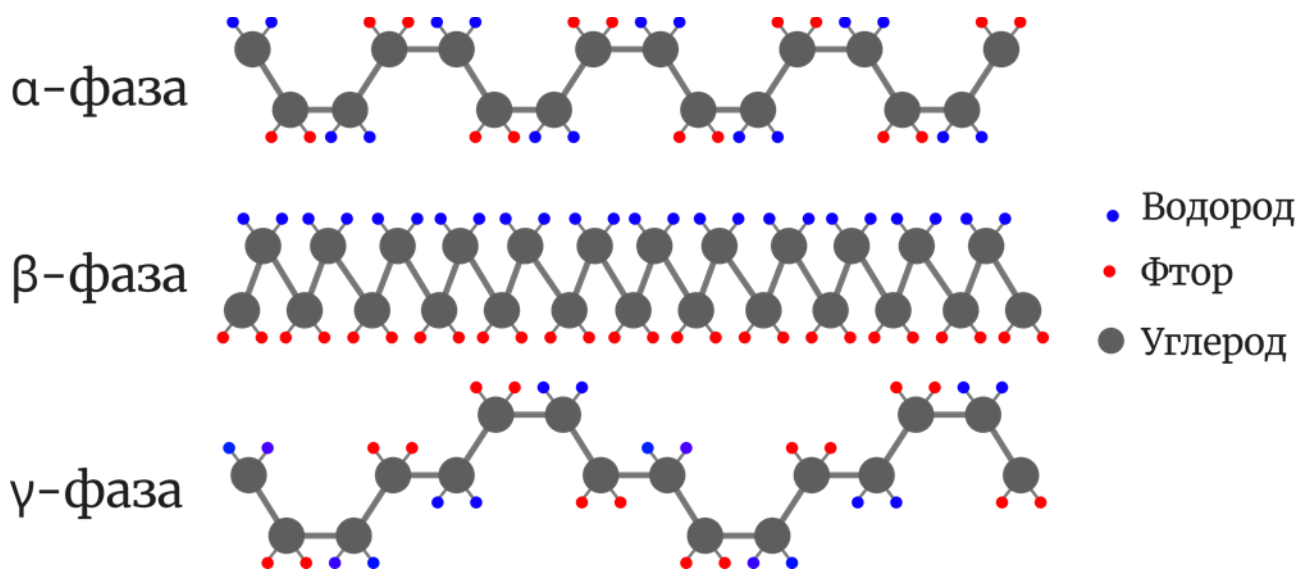


Рисунок 1.2 – Структуры  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  фаз ПВДФ.

Наиболее распространенной и термодинамически стабильной модификацией ПВДФ, формирующейся при кристаллизации из расплава, является  $\alpha$ -фаза [2;5;32]. Ее структура характеризуется транс-гош (TG $\text{TG}'$ ) конформацией полимерных

цепей, где дипольные моменты  $\text{CH}_2\text{-CF}_2$  частично компенсируют друг друга, что приводит к неполярной упаковке в моноклинной ячейке [6;33]. Такая конфигурация обеспечивает высокую механическую прочность и термическую устойчивость, однако  $\alpha$ -фаза не обладает выраженными электроактивными свойствами, что ограничивает ее применение в функциональных композитах, требующих электроактивных характеристик (таблица 1.2) [2].

Таблица 1.2 – Величина дипольного момента кристаллических фаз ПВДФ.

Фаза	Характеристика структуры	Дипольный момент (D/мономер)	Примечание
$\alpha$	Неполярная, транс-гош конформация	$\sim 0$	Дипольные моменты компенсируются из-за антипараллельной ориентации цепей
$\beta$	Полярная, транс конформация	$\sim 2.1\text{--}2.3$	Высокая полярность благодаря выстраиванию диполей в одном направлении
$\gamma$	Полярная, чередование транс-гош конформация	$\sim 1.5\text{--}1.8$	Промежуточная полярность, менее выраженная, чем у $\beta$ -фазы

В отличие от  $\alpha$ -фазы,  $\gamma$ -фаза обладает большим дипольным моментом благодаря T3GT3G'-конформации, где полимерные цепи образуют орторомбическую кристаллическую решетку [2;5]. Эта фаза чаще формируется при кристаллизации из растворителей с высоким дипольным моментом или при медленном охлаждении расплава при повышенных температурах [29].  $\gamma$ -фаза обладает умеренной электроактивностью, что делает ее промежуточной между  $\alpha$ -фазой и  $\beta$ -фазой. Ее присутствие в ПВДФ может быть полезным в композитах, где требуется баланс между механическими и диэлектрическими свойствами, однако она менее предпочтительна для приложений, зависящих от максимальной поляризации [2;29].

Наиболее ценной для функциональных материалов считается  $\beta$ -фаза благодаря своей высокой полярности и электроактивным свойствам [3;5;29]. Она

характеризуется транс-конформацией (ТТТТ'), при которой дипольные моменты вдоль цепей выстраиваются в одном направлении, формируя орторомбическую решетку с максимальной плотностью упаковки полярных групп [2;5].

Такая структура обеспечивает ПВДФ электроактивными свойствами, что делает  $\beta$ -фазу предпочтительной для применения в сенсорах и носимой электронике [25;34]. Формирование  $\beta$ -фазы обычно требует специальных условий, таких как механическое растяжение, воздействие электрического поля или введение наночастиц, выступающих центрами кристаллизации [35].

Переходы между фазами ПВДФ зависят от технологических условий обработки. Например,  $\alpha$ -фаза может трансформироваться в  $\beta$ -фазу при растяжении композитов или нанесении покрытий в присутствии ДМФА [22]. Аналогично, введение магнитных наночастиц, таких как CFO, способствует стабилизации  $\beta$ -фазы за счет взаимодействия с полярными группами полимера, что усиливает его электроактивность.  $\gamma$ -фаза, в свою очередь, может возникать как побочный продукт при неоптимальных условиях кристаллизации, что иногда приводит к смешанному фазовому составу в композитах [2;3;5].

Каждая из кристаллических фаз вносит свой вклад в поведение ПВДФ как матрицы.  $\alpha$ -фаза обеспечивает структурную стабильность,  $\gamma$ -фаза добавляет промежуточные диэлектрические свойства, а  $\beta$ -фаза определяет функциональность материала в электроактивных приложениях [36].

Дополнительно максимизация электроактивной бета—фазы может быть компенсирована появлением дефектов во время синтеза, что в итоге приведет к понижению итоговых диэлектрических и пьезоэлектрических свойств. Снижение однородности структуры полимерной матрицы и образование дефектов, таких как пористость, подчеркивают важность детального изучения факторов, влияющих на процессы кристаллизации [28;37].

Таким образом, сосуществование кристаллических фаз ПВДФ ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -форм), а также возникновение дефектов в процессе синтеза могут приводить к значительным изменениям свойств конечных изделий. Следовательно, возможность целенаправленного регулирования фазового состава открывает



перспективы для создания композитов с улучшенными электроактивными и механическими характеристиками [29].

### 1.1.3 Электроактивные свойства поливинилиденфторида

Поливинилиденфторид (ПВДФ) выделяется среди полимерных материалов благодаря своим электроактивным свойствам, которые включают пьезоэлектричество, пироэлектричество и ферроэлектричество [38]. Эти характеристики обусловлены полярной природой его химической структуры и способностью формировать кристаллические фазы с высоким дипольным моментом, что делает ПВДФ востребованным как функциональная матрица для композитов, применяемых в сенсорах и преобразующих энергию устройствах [34,39]. Электроактивность ПВДФ напрямую зависит от фазового состава, технологических условий обработки и взаимодействия с наполнителями, что определяет его потенциал в современных технологиях [40;41].

Пьезоэлектрические свойства ПВДФ проявляются в его способности генерировать электрический заряд под действием механического напряжения и, наоборот, изменять форму при приложении электрического поля [42]. Эта характеристика наиболее выражена в  $\beta$ -фазе, где полимерные цепи с транс-конформацией (ТТТТ) обеспечивают однонаправленное выстраивание дипольных моментов  $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ , создавая макроскопическую поляризацию [3;43]. В отличие от других фаз, бета-фаза наиболее предпочтительна для приложений, требующих высокой чувствительности [44].

Пироэлектрические свойства ПВДФ обусловлены изменением поляризации материала при колебаниях температуры [45]. Наиболее выражен этот эффект в  $\beta$ -фазе, где высокая ориентация диполей обеспечивает чувствительность к термическим воздействиям, вызывая появление электрического отклика [46].

Описанные свойства дополняют электроактивные, расширяя возможности применения ПВДФ в устройствах для улавливания энергии и тепловых сенсорах,

особенно в сочетании с магнитными наполнителями, такими как CFO, которые могут усиливать общую функциональность композита [47].

Ферроэлектрические свойства ПВДФ проявляются в его способности сохранять остаточную поляризацию после снятия внешнего электрического поля, что связано с переключением диполей в  $\beta$ -фазе под воздействием поля [2;48]. Эта характеристика позволяет использовать ПВДФ в устройствах памяти, где требуется стабильный электрический отклик. Однако для достижения высоких значений необходимо не только наличие  $\beta$ -фазы, но и ее поляризация путем приложения сильного электрического поля без пробоя диэлектрика, что подчеркивает важность технологических процессов создания однородных полимеров и композитов [3;5;47].

Эффект электрической поляризации вещества описывается выражениями:

$$P = \varepsilon_0 \times \chi \times E, \quad (1)$$

$$D = \varepsilon \times \varepsilon_0 \times E, \quad (2)$$

$$\varepsilon = 1 + \chi, \quad (3)$$

где  $D$  – вектор электрической индукции;

$\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость материала;

$\chi$  – диэлектрическая восприимчивость материала.

Диэлектрическая проницаемость ПВДФ, определяющая его электроактивные свойства, существенно зависит от фазового состава, условий обработки и структуры композита [49]. Ключевое значение имеет  $\beta$ -фаза, обладающая высокой диэлектрической постоянной и сильной дипольной ориентацией, что обеспечивает эффективное накопление заряда и делает материал перспективным для гибкой электроники и магнитоэлектрических приложений [50;51].

Электроактивность ПВДФ можно представить как результат суммарной поляризации множества доменов, каждый из которых обладает собственным вектором поляризации. Для максимизации общего вектора поляризации необходимо выровнять диполи доменов в одном направлении, что достигается

путем поляризации материала под воздействием внешнего электрического поля, механического растяжения или использования полярных растворителей [49].

Введение наночастиц, таких как феррит кобальта (CFO), дополнительно стимулирует формирование  $\beta$ -фазы за счет взаимодействия с полярными группами полимера и придает композиту магнитные свойства, усиливая синергетический эффект в магнитоэлектрических системах [12;52].

Однако наличие неполярных фаз ( $\alpha$  или  $\gamma$ ) или дефектов, таких как пористость, агломерация наночастиц или неоднородности, может препятствовать полной поляризации [2;3;28]. Дефекты снижают диэлектрическую прочность материала, вызывая пробой при приложении электрического поля, что затрудняет выравнивание доменов. Таким образом, для достижения высокой электроактивности необходимо не только максимизировать долю  $\beta$ -фазы, но и обеспечить минимальную дефектность структуры, оптимизируя состав смеси и условия обработки.

Электроактивные свойства ПВДФ, включая пьезоэлектрический коэффициент ( $d_{33}$ ), определяются балансом между долей электроактивной  $\beta$ -фазы и количеством структурных дефектов, таких как пористость или агломерация наполнителей, что зависит от методов формирования материала и состава композитов [6;12;23]. Важную роль играет также механическая жёсткость полимерной матрицы: более низкая жёсткость приводит к ухудшению передачи деформаций, что снижает пьезоэлектрический эффект, включая величину  $d_{33}$ .

Оптимизация этих факторов позволяет использовать ПВДФ как высокоэффективную матрицу для многофункциональных композитов, обеспечивающих преобразование энергии и чувствительность к внешним воздействиям, подчеркивая его значимость в современных композитных системах [53].

## 1.2 Магнитные наночастицы $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ и роль в композитах

Особое место среди функциональных наполнителей для полимерных композитов занимают МНЧ CFO благодаря их выраженным магнитным свойствам, химической стабильности и способности влиять на структуру матрицы [54]. Введение CFO в ПВДФ позволяет создавать материалы с уникальным сочетанием магнитных и, пьезоэлектрических свойств, что делает их перспективными для применения в носимой электронике, сенсорах и магнитоэлектрических устройствах [19].

Роль наночастиц в композитах определяется не только их собственными характеристиками (размером, морфологией, поверхностной активностью), но и их взаимодействием с полимерной матрицей, включая межфазное сцепление, перенос заряда и индукцию кристаллизации. Эти процессы открывают возможности для целенаправленного управления микроструктурой материала, его электроактивными, механическими и барьерными свойствами.

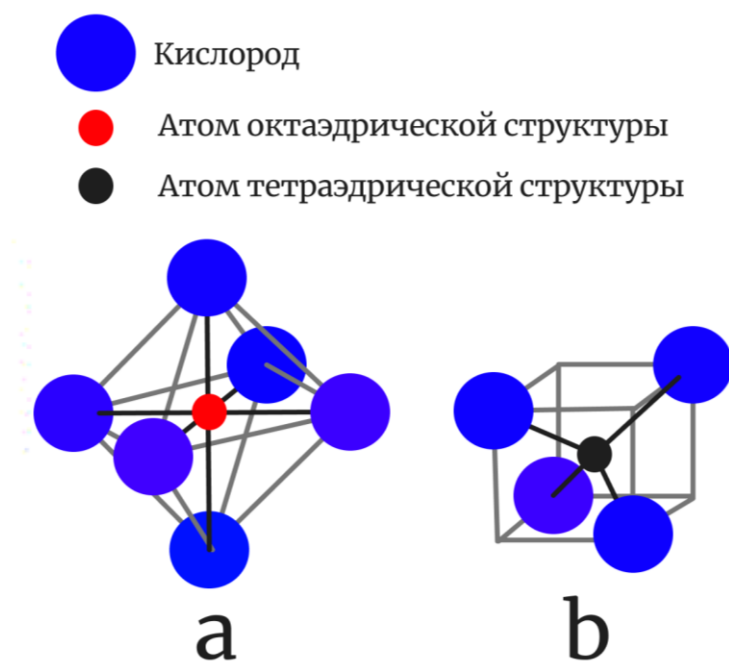


Рисунок 1.3 – Структура элементарной ячейки шпинели (а), октаэдрическая межъячейная структура (b) и тетраэдрическая межъячейная структура (с).

Выбор наночастиц CFO в качестве магнитного наполнителя для полимерных композитов на основе ПВДФ обусловлен их магнитными характеристиками,

включая высокий магнитный момент и выраженную магнитострикцию. Эти свойства обеспечивают CFO преимущества перед другими магнитными наночастицами, такими как  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (никелевый феррит) или  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (цинковый феррит), делая его оптимальным для создания композитов с улучшенными магнитоэлектрическими характеристиками.

Магнитные свойства наночастиц CFO определяются их кристаллической структурой обратной шпинели, в которой ионы кобальта ( $\text{Co}^{2+}$ ) и железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) распределены между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями (рисунок 1.3.) [55]. Такая структура обеспечивает оптимальное выстраивание спинов ионов, что максимизирует магнитный момент элементарной ячейки.

В обратной шпинели магнитные моменты  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических и октаэдрических позициях частично компенсируют друг друга, тогда как ионы  $\text{Co}^{2+}$ , обладающие высоким спиновым состоянием, значительно увеличивают суммарный магнитный момент. Это приводит к высокой плотности магнитного момента в компактной элементарной ячейке, что делает CFO особенно эффективным для композитов с заданными магнитными характеристиками.

Магнитный момент CFO, выраженный в магнетонах Бора  $\mu_B$ , составляет около  $3.7 \mu_B$  на элементарную ячейку, что существенно превосходит аналогичные показатели для  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ( $\sim 2.3 \mu_B$ ) и  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ( $\sim 0 \mu_B$ ) в нормальной шпинельной структуре из-за антиферромагнитного взаимодействия. Хотя  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  обладает магнитным моментом  $\sim 4.1 \mu_B$ , его элементарная ячейка имеет больший объем, что снижает плотность магнитного момента по сравнению с CFO (таблица 1.3). Таким образом, в одинаковом объеме наночастицы CFO обеспечивают более высокую намагниченность, что критически важно для усиления магнитоэлектрического отклика в композитах ПВДФ/CFO.

Одной из ключевых характеристик CFO является высокая магнитострикция, которая проявляется в значительном изменении размеров частиц под воздействием внешнего магнитного поля. Коэффициент магнитострикции ( $\lambda_s$ ) для CFO находится в диапазоне от  $-110$  до  $-225$  ppm, что существенно превышает значения для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\sim 40$  ppm) и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ( $\sim 30$  ppm). Эта особенность делает CFO оптимальным для

магнитоэлектрических композитов, где механическое напряжение, вызванное магнитострикцией магнитного наполнителя, передается пьезоэлектрической матрице ПВДФ, усиливая электроактивные свойства. Высокая магнитострикция CFO обеспечивает более эффективное магнитоэлектрическое взаимодействие, что делает его предпочтительным для приложений в сенсорах и гибкой электронике [25;34].

Таблица 1.3 – Сравнение магнитных наночастиц для композитов ПВДФ.

<b>Наночастицы</b>	<b>Магнитный момент, е.я.</b>	<b>Магнитострикция, ppm</b>
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	~3.7	-110...-225
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	~4.1	~40
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	~2.3	~-30
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	~0	~0

Эффективность CFO в композитах зависит от их размера, морфологии и равномерности распределения в полимерной матрице [19;57]. Наноразмерные частицы, благодаря большой удельной площади поверхности, обеспечивают более интенсивное взаимодействие с полимером, однако их склонность к агломерации требует тщательного контроля технологических условий [19].

Методы получения наночастиц, такие как золь-гель или соосаждение, позволяют регулировать их физико-химические свойства, что критически важно для достижения однородности и минимизации дефектов в композитах [58].

### 1.2.1 Методы получения и свойства CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Свойства магнитных наночастиц CFO, такие как размер, форма, магнитная восприимчивость и химическая стабильность, во многом определяются методами их синтеза [59;60]. Среди множества подходов к получению МНЧ CFO выделяются химические методы, позволяющие контролировать наноструктуру и обеспечивать

воспроизводимость характеристик [61]. Эти методы включают золь-гель синтез [62], соосаждение [63], гидротермальный процесс [64] и другие, каждый из которых имеет свои преимущества и ограничения в зависимости от целевого применения наночастиц в композитах.

Выбор технологии синтеза наночастиц феррита кобальта (CFO) определяет их кристаллическую структуру, размер и форму, что существенно влияет на свойства композита с полимерной матрицей ПВДФ [52]. Параметры обеспечивают совместимость наночастиц с полимером, а контроль агломерации достигается за счет поверхностного покрытия наночастиц или оптимизации их формы, что повышает однородность и эффективность композита.

Высокая удельная поверхность наночастиц CFO приводит к усилению их взаимодействие с полимерной матрицей и влияет на кристаллизацию матрицы [19]. Однако малый размер частиц также повышает вероятность агломерации, что требует оптимизации условий синтеза и последующей обработки [19;59].

Магнитные свойства наночастиц CFO, включая коэрцитивность и насыщенную намагниченность, зависят от степени кристалличности и размера кристаллитов, что делает выбор метода получения ключевым фактором для достижения желаемых характеристик композита [65].

### **1.2.1.1 Золь-гель метод**

Золь-гель метод является одним из наиболее распространенных химических подходов к синтезу наночастиц CFO благодаря его простоте, экономичности и возможности точного контроля размеров и структуры [66]. Этот процесс (рисунок 1.4) включает приготовление раствора нитратов кобальта и железа, гелеобразование с использованием хелатообразующих агентов, таких как лимонная кислота, и последующую термическую обработку для формирования кристаллической фазы [67;68].

Процесс синтеза наночастиц CFO методом золь-гель заключается в следующих этапах.

1. Смешивание растворов солей. Используются нитрат железа (III) девятиводный  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и нитрат кобальта (II) шестиводный  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в стехиометрическом соотношении 2:1 (Fe:Co), соответствующем формуле  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Соли растворяются в деионизированной воде для получения однородного раствора ионов металлов. На этом этапе образуется раствор, содержащий ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ .

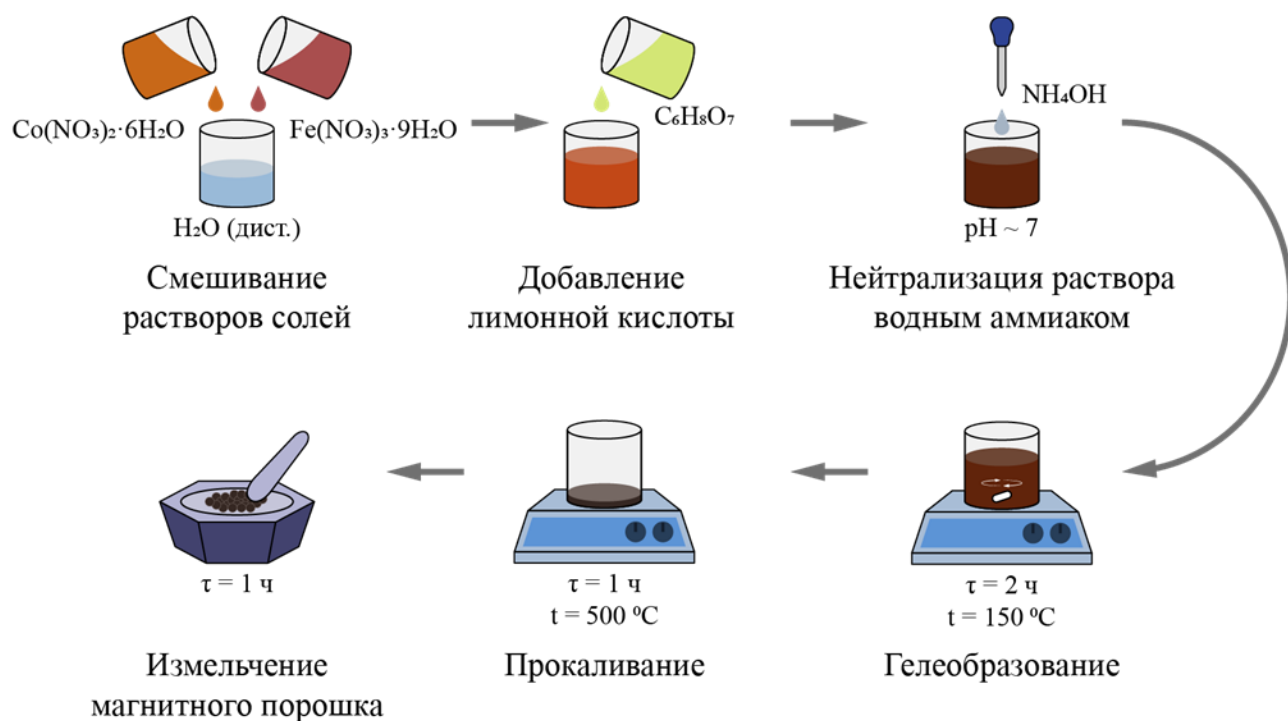
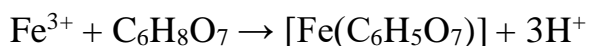


Рисунок 1.4 – Технологическая схема получения МНЧ золь-гель методом.

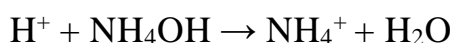
2. Добавление лимонной кислоты в раствор солей металлов. Лимонная кислота  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  добавляется в раствор как хелатообразующий агент для связывания ионов металлов и предотвращения их преждевременного осаждения. Соотношение лимонной кислоты к суммарному количеству ионов металлов обычно составляет 1:1 или выше. Лимонная кислота образует хелатные комплексы с  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . В



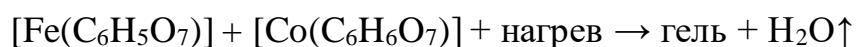
следствие чего, образуется стабильный раствор хелатных комплексов металлов с лимонной кислотой.



3. Нейтрализация раствора водным аммиаком до pH ~7.0. Водный аммиак  $\text{NH}_4\text{OH}$  добавляется для нейтрализации избыточной кислотности, вызванной выделением протонов при хелатообразовании, и доведения pH раствора до нейтрального (~7.0). Это способствует стабилизации раствора и подготовке к гелеобразованию. На этом этапе раствор остается стабильным, а хелатные комплексы металлов сохраняются.

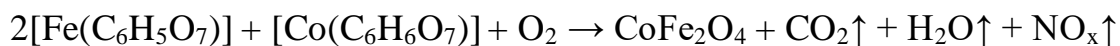


4. Гелеобразование. Раствор нагревается до ~150 °C с постоянным перемешиванием, что приводит к испарению воды и образованию вязкого геля. Лимонная кислота и ионы металлов формируют гель за счет этерификации и поликонденсации. Точная химическая реакция сложна, так как включает полимеризацию органических компонентов, но упрощенно процесс можно представить как:



Образовавшийся гель представляет собой аморфную матрицу, содержащую ионы металлов, равномерно распределенные в органической структуре.

5. Прокаливание. Гель подвергается термической обработке при 500 °C в воздушной атмосфере, что приводит к разложению органических компонентов (лимонной кислоты и остатков аммиака) и кристаллизации наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Органическая матрица сгорает, выделяя газы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ , а ионы металлов реагируют с кислородом, формируя шпинельную структуру феррита. Итогом является образование кристаллических наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  с размером, зависящим от условий прокаливания (температуры и времени).



6. Измельчение магнитного порошка. После прокаливания геля, полученный магнитный порошок CFO может содержать агломераты или частицы неоднородного размера. Для достижения однородного распределения размеров частиц и улучшения их диспергируемости в полимерной матрице, такой как ПВДФ, проводится механическое измельчение порошка.

Процесс осуществляется с использованием высокоэнергетической шаровой мельницы или аналогичного оборудования в течение одного часа. Измельчение проводится в сухой или влажной среде с добавлением этанола или воды для предотвращения перегрева и агрегации. Во время измельчения механическая энергия разрушает агломераты, уменьшая размер частиц до диапазона 10–50 нм, в зависимости от параметров процесса и повышая удельную поверхность порошка.

Золь-гель синтез позволяет получать наночастицы с высокой степенью однородности и чистоты, что особенно важно для их интеграции в полимерные матрицы [68;69].

Кроме того, золь-гель процесс обеспечивает формирование шпинельной структуры CFO с хорошей кристалличностью, что положительно сказывается на их магнитных свойствах [70;71]. Однако недостатком может быть необходимость удаления органических остатков, что требует дополнительных стадий обработки и может влиять на конечные характеристики наночастиц [71]. В контексте композитов с ПВДФ такие наночастицы способствуют улучшению структурных и функциональных свойств материала за счет равномерного распределения и взаимодействия с полимером [70].

### **1.2.1.2 Метод соосаждения**

Метод соосаждения представляет собой еще один метод синтеза МНЧ CFO (рисунок 1.5), основанный на осаждении ионов кобальта и железа из водного раствора с последующей кристаллизацией [72;73].

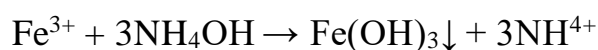
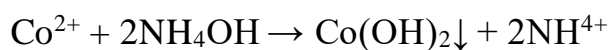
Процесс синтеза наночастиц методом соосаждения можно описать в следующими этапами.

1. Смешение растворов солей. Хлорид железа (III) шестиводный ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и хлорид кобальта (II) шестиводный ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) растворяются в деионизированной воде в стехиометрическом соотношении 2:1 ( $\text{Fe}^{3+}:\text{Co}^{2+}$ ). Раствор перемешивается для обеспечения однородности.

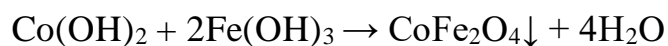


Рисунок 1.5 – Технологическая схема получения МНЧ методом соосаждения.

2. Добавление осадителя. В раствор добавляется водный аммиак ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) для повышения рН до 9–11, вызывая осаждение гидроксидов  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , которые далее реагируют с образованием  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



Образование кобальт-феррита:



3. Осаждение наночастиц магнитным полем. Для ускорения осаждения и контроля размера частиц применяется внешнее магнитное поле, создаваемое постоянным магнитом или электромагнитом. Магнитное поле ускоряет осаждение и способствует формированию наночастиц с равномерной морфологией, уменьшая количество немагнитных примесей.

4. Фильтрация. Осадок наночастиц отделяется от жидкой фазы с помощью вакуумной или бумажной фильтрации. Осадок отделяют вакуумной или бумажной фильтрацией и промывают водой до удаления растворимых примесей ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

5. Высушивание. Осадок сушат при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (1 час) в инертной атмосфере для удаления влаги и предотвращения окисления  $\text{Co}^{2+}$ , получая сухой порошок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . В результате получается сухой порошок наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  с сохраненными магнитными свойствами.

6. Измельчение магнитного порошка. Высушенный порошок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  подвергается механическому измельчению в шаровой мельнице в течение 1 часа для разрушения агломератов и получения однородного нанопорошка. Измельчение проводится в сухой или влажной среде.

Полученные методом соосаждения МНЧ, характеризуются малым размером обычно 10–30 нм [16;65] и высокой магнитной восприимчивостью, однако их кристалличность и однородность могут быть ниже, чем при золь-гель синтезе, из-за быстрого осаждения (таблица 1.4).

Обобщая материал, можно сказать, что процесс соосаждения включает в себя смешивание растворов солей хлоридов, реже нитратов железа с осадителем, таким как гидроксид натрия или аммиак, при контролируемых значениях рН и температуры, что приводит к образованию гидроксидов с последующим обжигом для получения шпинельной структуры [73;74]. Этот метод отличается высокой производительностью и простотой реализации, что делает его привлекательным для масштабируемого производства [75].

Метод золь-гель позволяет варьировать состав и свойства наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , регулируя pH, температуру и условия прокаливания, что обеспечивает контроль кристаллической структуры и морфологии [75]. Однако агломерация, обусловленная высокой поверхностной энергией, магнитными взаимодействиями и ван-дер-Ваальсовыми силами, а также необходимость тщательной промывки для удаления органических остатков усложняют процесс [75].

Таблица 1.4 – Сравнительная таблица характеристик синтеза МНЧ методами золь-гель и соосаждения.

<b>Параметр</b>	<b>Золь-гель</b>	<b>Соосаждение</b>
Размер, нм	10–50	10–30
Производительность, г/ч	~0.5–2	~5–10
Чистота продукта, %	95–98	90–95
Сложность процесса	Многостадийный, контроль pH и температуры	Простое осаждение, контроль pH
Агломерация	Средняя, уменьшается покрытием	Высокая, требуется тщательное измельчение
Контроль морфологии	Высокий регулируются прокаливанием	Средний магнитное поле улучшает однородность

Агломерацию можно минимизировать за счет поверхностных покрытий или оптимизации зета-потенциала при дисперсии. В композитах с ПВДФ наночастицы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  эффективно придают магнитные свойства и стимулируют формирование электроактивной  $\beta$ -фазы, но требуют оптимизации для равномерного распределения, чтобы избежать дефектов и максимизировать магнитоэлектрические характеристики [76;77].

### 1.3 Технологии формирования композитных пленок

Формирование композитов ПВДФ с наночастицами CFO требует применения технологий, обеспечивающих равномерное распределение наполнителя, контроль толщины и структуры материала, а также минимизацию дефектов, таких как пористость или агломерация [21]. Эти факторы критически важны для достижения высоких электроактивных и магнитных свойств, что подчеркивает значимость выбора метода формирования композитов [39;78].

Среди доступных технологий выделяются метод ракельного нанесения и DIW-печать. Ракельное нанесение, благодаря своей простоте, надежности и способности формировать тонкие однородные пленки, получило широкое распространение в производстве гибких материалов для сенсоров, носимой электроники и магнитоэлектрических устройств [79;80]. Этот метод позволяет эффективно интегрировать магнитные наночастицы в ПВДФ-матрицу, обеспечивая стабильные физико-химические свойства.

В то же время аддитивные технологии, такие как DIW-печать, приобретают популярность в контексте развития методов 3D-печати, предлагая новые возможности для создания композитов с программируемой геометрией и структурой [79]. Необходимость развития аддитивных технологий обусловлена их потенциалом в точном управлении архитектурой материала, что особенно важно для приложений в биомедицине (например, биосенсоры, имплантируемые устройства) и сложных магнитоэлектрических систем, где требуется высокая степень кастомизации [81;82].

DIW-печать, как разновидность печати из суспензии, позволяет интегрировать CFO в ПВДФ с высокой точностью, минимизируя дефекты за счет контролируемого нанесения материала слой за слоем. Таким образом, ракельное нанесение остается популярным выбором для крупносерийного производства плоских композитных пленок, тогда как DIW-печать набирает популярность в инновационных областях, требующих сложных трехмерных структур и персонализированных решений [80;81].

Эффективность технологий формирования композитов ПВДФ с CFO определяется их способностью контролировать такие параметры, как условия сушки и геометрия материала, что существенно влияет на фазовый состав ПВДФ (преимущественно  $\beta$ -фазу) и равномерное распределение CFO [13].

Основная задача заключается в создании качественного композита, обладающего максимальной электроактивностью, высокой однородностью и минимальной дефектностью, исключаяющей пористость, агломерацию, царапины или неоднородности. Метод формирования должен обеспечивать достижение этих характеристик, не внося собственных артефактов в структуру материала, таких как следы процесса или механические дефекты [13].

Для реализации методов формирования композитов ПВДФ с МНЧ используется одна и та же суспензия, состоящая из наночастиц CFO, диспергированных в растворе ПВДФ. Выбор растворителя, такого как ДМФА или другие подходящие альтернативы, например, диметилацетамид или N-метилпирролидон, не является определяющей частью метода, но требует оптимизации для обеспечения совместимости полимера и наполнителя, а также предотвращения агломерации частиц и пористости [19;83].

В данном разделе рассматриваются два метода формирования композитов ПВДФ с CFO – ракельное нанесение и DIW-печать, которые отличаются подходами к управлению структурой материала. Ракельное нанесение, благодаря своей простоте и надежности, получило широкую популярность для создания однородных тонких пленок с контролируемой структурой. В то же время DIW-печать менее распространена, однако, представляет перспективный метод, обеспечивающий точное управление геометрией и создание сложных трехмерных структур, что делает ее привлекательной для инновационных приложений.

### **1.3.1 Метод ракельного нанесения**

Метод ракельного нанесения представляет собой одну из наиболее распространенных технологий формирования тонких композитных пленок,

основанную на равномерном распределении полимерной раствора по подложке с помощью лезвия [84;85]. Этот подход отличается простотой реализации, высокой воспроизводимостью и возможностью контроля толщины пленки, что делает его привлекательным для создания композитов на основе ПВДФ и СФО [83]. Процесс включает нанесение раствора полимера, содержащего наночастицы, на подложку с последующей регулировкой толщины слоя путем изменения зазора между лезвием и поверхностью, после чего следует стадия сушки для удаления растворителя (рисунок 1.6) [84;85].

Преимущества метода заключаются в его способности формировать пленки с однородной толщиной от 10 до 200 мкм и гладкой поверхностью, что важно для минимизации структурных дефектов, таких как поры или неровности [83]. Ракельное нанесение позволяет эффективно интегрировать магнитные наночастицы в ПВДФ-матрицу, обеспечивая их распределение при условии правильного подбора суспензии и скорости нанесения [84].

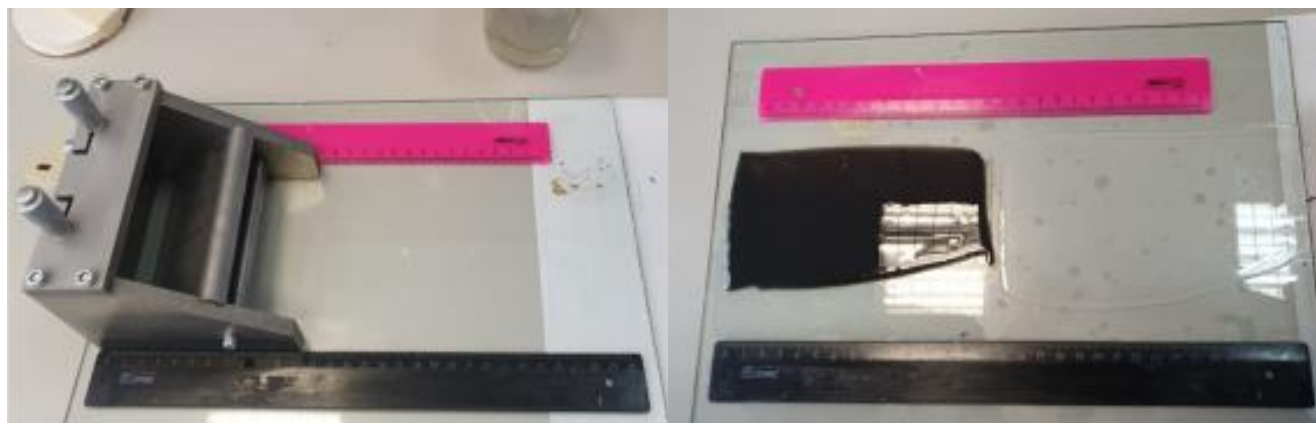


Рисунок 1.6 – Пример ракельного ножа (слева) и композита ПВДФ/СФО готового к высушиванию (справа).

Метод ракельного нанесения представляет собой простую конструкцию, обеспечивающую равномерное нанесение суспензии ПВДФ с наночастицами СФО заданной толщины. Последующая обработка нанесенного слоя, включая сушку, чувствительна к условиям окружающей среды, таким как температура, влажность и скорость испарения растворителя, которые влияют на кристаллизацию полимера и фазовый состав [86].



Быстрое и простое формирование тонких пленок ПВДФ/СФО обеспечивает метод ракельного нанесения обеспечивает, но затрудняет создание изделий сложной формы и может приводить к неравномерному распределению частиц при высокой концентрации наполнителя [83]. Также, для масштабирования производства, например, при внедрении пленок в одежду, требуется дополнительный этап резки, который увеличивает риск ухудшения свойств материала.

В отличие от вышеописанного метода, DIW-печать позволяет сразу формировать изделия заданной формы, минимизируя отходы и повышая экологичность производства, что делает ее перспективной для инновационных приложений [83].

### 1.3.2 Метод DIW-печати

Метод DIW-печати представляет собой современную технологию аддитивного производства, основанную на экструзии полимерной суспензии или пасты через тонкую насадку для формирования композитов и структур с заданной геометрией [87–89].

В отличие от ракельного нанесения, DIW-печать позволяет создавать пленки и трехмерные объекты с высокой точностью, что делает его перспективным для композитов ПВДФ/СФО (рисунок 1.7), где требуется управление не только толщиной, но и формой материала [90;91]. Процесс включает приготовление суспензии на основе ПВДФ и СФО, их загрузку в печатающее устройство и контролируемое нанесение [90;92].

Основное преимущество DIW-печати заключается в возможности формирования изделия сложной геометрии, гибкости дизайна, а также в возможности точного контроля распределения наночастиц в матрице [91]. Метод обеспечивает высокую воспроизводимость, позволяя создавать множество одинаковых изделий ПВДФ/СФО с минимальной вариацией свойств между ними.

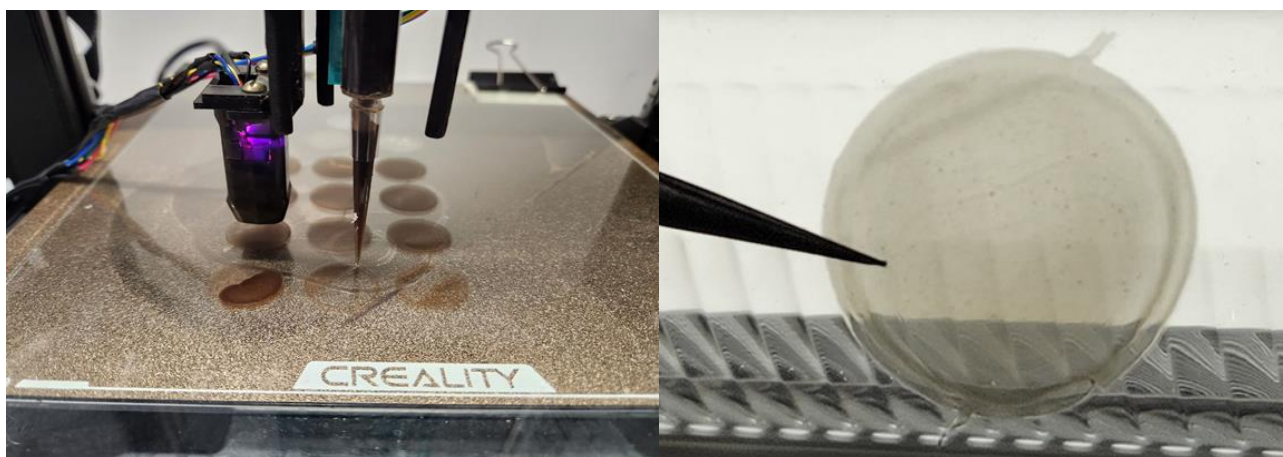


Рисунок 1.7 – Пример работы DIW-печати (слева) и готового композита ПВДФ/СФО с заданной геометрией формы (справа).

Параметры экструзии, такие как диаметр насадки и скорость печати, определяют морфологию и однородность композита [84;93]. Кроме того, DIW-печать минимизирует отходы материала, повышая экономичность процесса по сравнению с традиционными методами литья [94].

Успешная реализация DIW-печати требует тщательной подготовки суспензии-чернил ПВДФ/СФО для обеспечения ламинарной экструзии и предотвращения засорения сопла и дефектов печати [95;96]. Критически важно контролировать режим сушки: неравномерное испарение растворителя приводит к трещинам и локальной агломерации частиц [95]. Несмотря на эти сложности, DIW-печать активно развивается для производства многофункциональных композитов с улучшенными электроактивными и магнитными свойствами в сенсорных системах и носимой электронике [91;97].

#### **1.4 Факторы, определяющие магнитоэлектрический отклик композитов**

Магнитоэлектрический отклик композитов ПВДФ/СФО проявляется как прямой и обратный эффекты: при воздействии переменного магнитного поля в материале возникает электрическая поляризация (прямой МЭ-эффект), а при приложении электрического поля изменяются его магнитные свойства (обратный МЭ-эффект) [98;99]. Это явление возникает благодаря синергетическому взаимодействию электроактивных свойств полимерной матрицы и магнитных характеристик наполнителя (рисунок 1.8) [28;34].

Эффективность магнитоэлектрического отклика композитов ПВДФ/СФО определяется факторами, связанными со структурой, составом и технологией получения материала, включая электроактивность полимерной матрицы, механические свойства и магнитные характеристики наполнителя [98].

Эти параметры взаимосвязаны и требуют систематического изучения и оптимизации для достижения высокого МЭ коэффициента, который количественно описывает преобразование магнитного поля в электрическое. Ниже приведены формулы, иллюстрирующие зависимость МЭ отклика от электроактивности, механики и магнитных свойств композита.

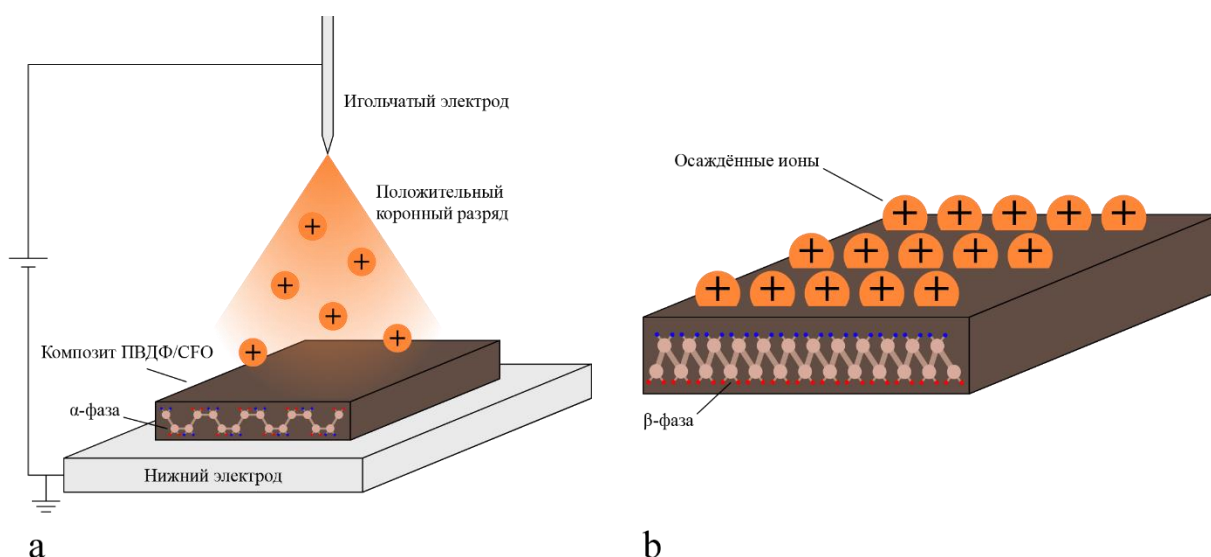


Рисунок 1.8 – Схематичное изображение работы устройства электрической поляризации (a) и ориентации полимерных нитей в процессе (b).

Магнитоэлектрический эффект в композитах, таких как ПВДФ/СФО, возникает за счет взаимодействия магнестрикционных (от СФО) и пьезоэлектрических (от ПВДФ) свойств через механическую деформацию. МЭ продольный коэффициент ( $\alpha_{ME}$ ) является важной характеристикой, описывающей эффективность этого взаимодействия и определяется как отношение индуцированного электрического поля ( $E$ ) к приложенному переменному магнитному полю ( $H$ ):

$$\alpha_{ME} = \frac{\Delta E}{\Delta H} \quad (4)$$

Магнитоэлектрический эффект в композитах обусловлен двухэтапным процессом, где магнитное поле вызывает деформацию магнестрикционного CFO ( $\lambda$ ), и эта деформация передается пьезоэлектрической матрице ПВДФ, генерируя электрическое поле.

$$\alpha_{ME} = \frac{d_{33} \times q_{ij} \times k}{s_{ij}}, \quad (5)$$

где  $d_{33}$  — пьезоэлектрический коэффициент ПВДФ (Кл/Н), зависящий от доли  $\beta$ -фазы;

$q_{ij} = \partial\lambda/\partial H$  — магнестрикционный коэффициент CFO, описывающий деформацию под магнитным полем;

$k$  — коэффициент механической связи ( $0 \leq k \leq 1$ ), отражающий эффективность передачи деформации от CFO к ПВДФ;

$s_{ij}$  — механическая податливость композита ( $\text{м}^2/\text{Н}$ ), связанная с его жесткостью.

Электроактивность ПВДФ определяется пьезоэлектрическим коэффициентом:

$$d_{33} = \frac{\Delta P}{\Delta \sigma}, \quad (6)$$

где  $P$  поляризация ( $\text{Кл}/\text{м}^2$ ), зависящая от доли  $\beta$ -фазы;

$\sigma$  — механическое напряжение (Па);

Для ПВДФ высокая доля  $\beta$ -фазы (с дипольным моментом  $\sim 2.1\text{--}2.3$  D/мономер) увеличивает  $d_{33}$ , что напрямую усиливает  $\alpha_{ME}$ . Например, значения  $d_{33}$  для ПВДФ могут достигать 20–30 пКл/Н при оптимальной поляризации.

Магнестрикция CFO описывается зависимостью деформации ( $\lambda$ ) от переменного магнитного поля (H):

$$\lambda = q_{ij} \times \Delta H, \quad (7)$$

Для CFO магнестрикция ( $\lambda$ ) достигает 100–200 ppm ( $10^{-4}\text{--}10^{-3}$ ), что значительно выше, чем у  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , обеспечивая сильный вклад в МЭ эффект.  $q_{ij}$  зависит от кристаллической структуры и размера частиц CFO.

Для композитов с объемной долей магнитной фазы ( $V_m$ ) и полимерной фазы ( $V_p = 1 - V_m$ ) МЭ коэффициент можно записать как:

$$\alpha_{ME} = V_m V_p \frac{d_{33} \times q_{ij} \times k}{s_{ij}}, \quad (8)$$

Приведенные формулы демонстрируют, что магнитоэлектрический отклик композитов ПВДФ/СФО определяется взаимодействием электроактивности ПВДФ  $d_{33}$ , магнестрикции СФО  $q_{ij}$ , а также механических характеристик, таких как жесткость  $s_{ij}$  и коэффициент связи  $k$ . Оптимизация этих параметров включая увеличение доли  $\beta$ -фазы, равномерное распределение СФО, минимизацию дефектов и подбор оптимальной концентрации наполнителя позволяет максимизировать магнитоэлектрический коэффициент. Технологии формирования, такие как ракельное нанесение и DIW-печать, играют ключевую роль в достижении однородной структуры, обеспечивая высокую эффективность композита в магнитоэлектрических приложениях [98].

Одним из факторов увеличения значений МЭ эффекта является фазовый состав ПВДФ, в первую очередь доля электроактивной  $\beta$ -фазы [12;100]. Высокая полярность  $\beta$ -фазы обеспечивает сильный прирост электроактивных свойств, который служит основой для передачи механических деформаций, вызванных магнитным полем через СФО, в электрический сигнал [80]. Содержание неполярной  $\alpha$ -фазы или промежуточной  $\gamma$ -фазы может снижать этот эффект, подчеркивая важность технологий, способствующих стабилизации  $\beta$ -фазы, таких как введение наночастиц или механическая обработка [100]. Взаимодействие между полярными группами ПВДФ и поверхностью СФО усиливает этот процесс, улучшая межфазный контакт [101].

Магнитные свойства СФО также играют определяющую роль (рисунок 1.9). Их коэрцитивность, насыщенная намагниченность и размер частиц влияют на способность композита реагировать на внешнее магнитное поле [19;102].

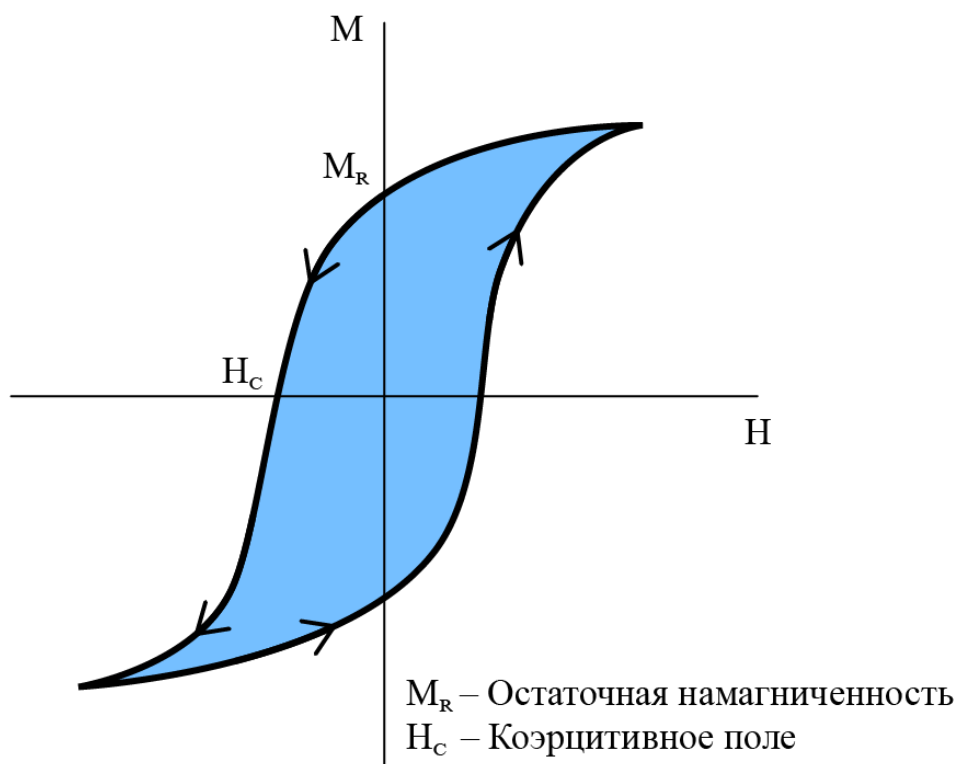


Рисунок 1.9 – Схематичное изображение петли гистерезиса для CFO.

Магнито жесткость CFO обеспечивает сильный магнестрикционный эффект, при котором частицы деформируются под воздействием поля, передавая напряжение на ПВДФ-матрицу [103]. Однако слишком крупные частицы или их агломерация могут ослаблять этот эффект за счет снижения равномерности распределения и ухудшения межфазного взаимодействия [102]. Таким образом, контроль размеров и дисперсии CFO в матрице становится критически важным [103].

Равномерность распределения наночастиц в полимерной матрице существенно влияет на магнитоэлектрический отклик [102]. Неоднородность может приводить к локальным зонам с ослабленным взаимодействием между фазами, снижая общую эффективность композита [47]. Технологии формирования пленок, такие как рапельное нанесение или DIW-печать, могут как повысить, так и понизить однородность распределения наночастиц, через правильный подбор растворителя, концентрации наполнителя и условий сушки [83,84]. Пористость и другие дефекты структуры, возникающие при испарении растворителя, также

ухудшают целостность композита и передачу механических напряжений и как следствие формирование электрического отклика [19;28].

Концентрация наночастиц CFO в композите является еще одним важным фактором. Низкое содержание наполнителя может быть недостаточным для создания значительного магнитного отклика, тогда как избыточная концентрация приводит к агломерации, снижению гибкости материала и ослаблению электроактивных свойств ПВДФ [79]. Оптимальный баланс между магнитной и электроактивными составляющими достигается при тщательном подборе массовой доли наночастиц, что подчеркивает необходимость систематического подхода к подбору состава композита [2;89].

Формирование композитов ПВДФ/CFO определяется параметрами, влияющими на структуру и свойства материала. Во время нанесения пленки (например, ракельным методом или DIW-печатью) равномерное распределение наночастиц CFO и выбор растворителя, такого как диметилформамид (ДМФА), обеспечивают совместимость матрицы и наполнителя, способствуя ориентации диполей в  $\beta$ -фазе и минимизации агломерации [59;104]. Неоптимальные условия, такие как высокая концентрация CFO или неоднородное нанесение, могут вызывать пористость и неравномерное распределение частиц, снижая электроактивность и магнитоэлектрический (МЭ) отклик [103].

Постобработка, включая сушку, отжиг и механическое воздействие, существенно влияет на кристаллизацию ПВДФ и межфазное взаимодействие с CFO. Равномерный отжиг при контролируемой температуре повышает кристалличность, усиливая  $\beta$ -фазу, тогда как одноосное растяжение более чем в 2 раза увеличивает долю  $\beta$ -фазы, значительно повышая пьезоэлектрические свойства [59;104]. Однако неоптимальные режимы сушки, такие как слишком быстрая или неравномерная скорость испарения растворителя, могут вызывать дефекты, включая микротрещины или пористость, ослабляющие МЭ эффект [103;104].

МЭ отклик композитов ПВДФ/CFO определяется совокупностью факторов: фазовым составом матрицы (доля  $\beta$ -фазы), магнитными свойствами и распределением наночастиц CFO, их концентрацией и условиями

технологического процесса [105]. При разработке технологии формирования композита важны не только максимизация МЭ эффекта, но и высокая воспроизводимость и минимизация технологических шагов, что снижает количество дефектов и определяет конечную стоимость изделий, таких как датчики или расходные материалы для биомедицинских экспериментов [104;106].



## ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ СИНТЕЗА И КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ

### 2.1 Подготовка суспензии поливинилиденфторида и $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Процесс синтеза включает последовательные стадии: растворение полимера в полярном растворителе, введение и гомогенизация наночастиц, (рисунок 2.1). Этот раствор служит основой для последующего формирования композитов методами ракового нанесения и DIW-печати, что требует высокой степени контроля над физико-химическими характеристиками системы.

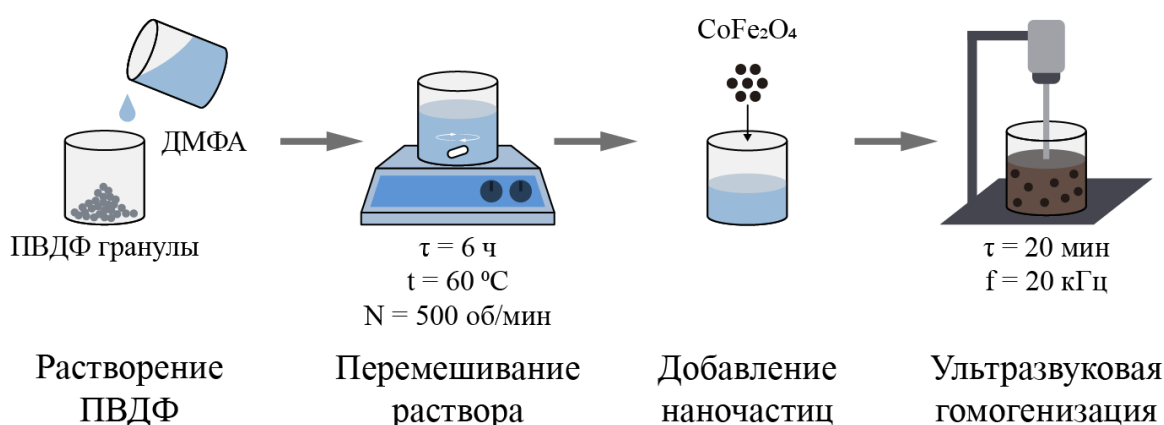


Рисунок 2.1 – Схематичное изображение создание суспензии ПВДФ/СФО.

Температура растворения существенно влияет на фазовый состав ПВДФ. При 20–25 °C процесс занимает 8–10 ч, а доля  $\beta$ -фазы не превышает 50% из-за низкой подвижности цепей [22]. Нагрев до 50–70 °C сокращает время растворения до 6 ч и повышает долю  $\beta$ -фазы до 70–75%, так как снижение вязкости позволяет цепям распутываться, а диполь-дипольные взаимодействия между C=O группами ДМФА и  $\text{CF}_2$  группами ПВДФ (энергия  $\sim 10$ –20 кДж/моль) ориентируют диполи, усиливая электроактивную фазу [5;22;27]. Температуры выше 80 °C вызывают разложение ДМФА или деградацию ПВДФ, снижая стабильность суспензии [22].

Создание стабильной суспензии ПВДФ/СФО требует точного контроля параметров синтеза. ПВДФ растворяют в ДМФА до концентрации 12 мас.% (соотношение ПВДФ:ДМФА  $\approx 1:8$  по массе), обеспечивая полную диссоциацию

цепей [107]. Массовая доля наночастиц CFO составляет до 15 мас.%, что оптимально для магнитоэлектрической активности без агломерации [59;103].

Гомогенизация проводится путем механического перемешивания (500–1000 об/мин, 2–6 ч.) при 50–60°C с последующей ультразвуковой обработкой (22 кГц, 100 Вт, 15–30 мин), что обеспечивает равномерное распределение CFO и стабильность суспензии [59;107]. В данном разделе описаны этапы синтеза от растворения ПВДФ до диспергирования CFO с акцентом на оптимизацию для максимальной функциональности композита.

### **2.1.1 Оптимизация условий растворения поливинилиденфторида в N,N-диметилформамиде**

Растворение ПВДФ в растворителе является первым и определяющим этапом создания суспензии композита, так как от условий этого процесса зависит структура полимерной матрицы и ее способность интегрировать наночастицы CFO. Однако количественное соотношение ПВДФ и ДМФА, а также температура и время процесса оказывают прямое влияние на фазообразование, что требует их оптимизации [22].

Концентрация ПВДФ в растворе важно в формировании кристаллических фаз. При низких концентрациях CFO, например, менее 5 мас.% раствор остается жидким, что затрудняет последующее нанесение и способствует преобладанию аморфной фазы из-за быстрого испарения растворителя. Увеличение концентрации CFO до 10–15 мас.% благоприятствует формированию  $\beta$ -фазы за счет замедления кристаллизации и усиления диполь-дипольных взаимодействий между цепями ПВДФ и молекулами ДМФА.

Температура растворения существенно влияет на фазовый состав ПВДФ. При 20–25°C процесс занимает 6–8 ч, а доля  $\beta$ -фазы не превышает 50% из-за низкой подвижности цепей [22]. Нагрев до 50–70°C сокращает время растворения до 2–4 ч и повышает долю  $\beta$ -фазы до 70–75%, так как снижение вязкости позволяет цепям распутываться, а диполь-дипольные взаимодействия между C=O группами ДМФА

и  $\text{CF}_2$  группами ПВДФ (энергия  $\sim 10\text{--}20$  кДж/моль) ориентируют диполи, усиливая электроактивную фазу [5;22;27]. Температуры выше  $80^\circ\text{C}$  вызывают разложение ДМФА или деградацию ПВДФ, снижая стабильность суспензии [22].

Время перемешивания и скорость испарения ДМФА дополнительно корректируют структуру. Длительное перемешивание в течение 4–6 часов при умеренной скорости 300–500 об/мин обеспечивает однородность суспензии, что положительно влияет на кристаллизацию композита. Быстрое испарение растворителя при недостаточной сушке приводит к образованию пор и снижению доли  $\beta$ -фазы, тогда как контролируемая высушивание при  $65^\circ\text{C}$  в вакууме стабилизирует электроактивные свойства [108]. Таким образом, оптимальные условия концентрация ПВДФ 10–15 мас.%, температура в диапазоне  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  и длительное перемешивание, которые позволяют максимизировать долю Fea фазы, что критично для магнитоэлектрических свойств композита.

### **2.1.2 Стратегии введения и гомогенизации магнитных наночастиц CFO**

Введение магнитных наночастиц CFO в раствор ПВДФ и их гомогенизация являются ключевыми этапами синтеза композита, определяющими равномерность распределения наполнителя и функциональные свойства материала. Существует два основных подхода к введению CFO: смешивание с сухим порошком ПВДФ до растворения в ДМФА и добавление в уже растворенный ПВДФ, каждый из которых влияет на структуру композита.

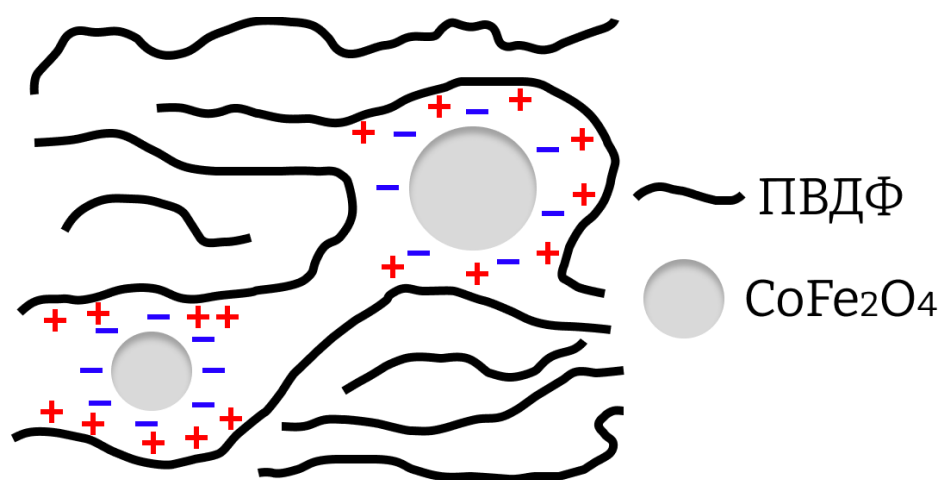
Первый способ предполагает механическое перемешивание наночастиц CFO с порошком ПВДФ с последующим растворением смеси в ДМФА [59]. Этот метод прост и не требует сложного оборудования, но менее эффективен из-за склонности сухих наночастиц к агломерации, обусловленной высокой поверхностной энергией [103].

В результате неравномерное распределение CFO ухудшает межфазное взаимодействие, снижая долю  $\beta$ -фазы и магнитоэлектрический отклик [59;103]. Кроме того, длительное перемешивание сухой смеси усиливает агломерацию из-за

локального нагрева и трения, что затрудняет достижение однородной суспензии [103].

Второй способ заключается в добавлении наночастиц CFO в предварительно растворенный ПВДФ в ДМФА с последующей гомогенизацией. Этот подход обеспечивает значительно лучшие результаты благодаря жидкой среде, которая снижает агломерацию за счет стерического эффекта полимерных цепей и полярности растворителя [19]. Наночастицы вводятся в раствор постепенно, а гомогенизация проводится с использованием ультразвуковой обработки или магнитного перемешивания, что позволяет достичь равномерного распределения. Ультразвук эффективно разрушает агломераты, тогда как перемешивание поддерживает стабильность суспензии [109].

Преимущество второго способа заключается в улучшенном межфазном контакте между CFO и ПВДФ. Растворенный полимер обволакивает МНЧ, предотвращая их повторное слипание, а взаимодействие с полярными группами усиливает формирование Fea фазы. На рисунке 2.2 представлена схема распределения наночастиц CFO в матрице ПВДФ, где полимер условно обозначен как положительно заряженный за счет частичного положительного заряда ( $\delta^+$ ) групп  $\text{CH}_2$ , а наночастицы CFO, как отрицательно заряженные из-за адсорбции молекул ДМФА на их поверхности [59;103].



### ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ КОМПОЗИТЫ

Рисунок 2.2 – Схема распределения наночастиц CFO в матрице ПВДФ и их электростатического взаимодействия.

Такое электростатическое взаимодействие усиливает межфазное сцепление, способствуя формированию  $\beta$ -фазы и улучшению магнитоэлектрического отклика композита [59].

Это особенно важно для магнитоэлектрических свойств, так как равномерное распределение CFO обеспечивает эффективную передачу магнитоэлектрических деформаций в пьезоэлектрический отклик [46]. Первый способ, напротив, часто приводит к кластеризации частиц, что снижает однородность структуры и функциональность композита [19].

При оптимальных условиях, сочетающих ультразвук и перемешивание достигается высокая дисперсия, что минимизирует дефекты, такие как пористость, и повышает воспроизводимость результатов. Таким образом, второй способ предпочтителен, так как обеспечивает лучшую гомогенность, усиливает электроактивные свойства ПВДФ и повышает эффективность композита в сравнении с первым подходом.

## **2.2 Сравнение технологии формирования композитных пленок**

Выбор технологии формирования влияет на толщину, однородность, фазовый состав и распределение наночастиц в пленке, что важно для достижения оптимального магнитоэлектрического отклика от композита [54]. Рапельное нанесение представляет собой традиционный метод литья из раствора, обеспечивающий простоту и высокую воспроизводимость при создании композитов с контролируемой толщиной [83]. В свою очередь, DIW-печать, как технология аддитивного производства, позволяет формировать пленки и структуры с заданной геометрией, что расширяет возможности применения композитов [88;89]. Оба метода используют раствор композита на основе ПВДФ в ДМФА с добавлением CFO, однако различаются по принципам нанесения, условиям температурной обработки и степени контроля над параметрами пленки.

Данный раздел посвящен описанию методик ракельного нанесения и DIW-печати, с акцентом на их технологические особенности и влияние на структуру композита.

### 2.2.1 Метод ракельного нанесения

Ракельное нанесение представляет собой метод формирования композитных пленок путем равномерного распределения суспензии ПВДФ/СФО по подложке с использованием лезвия, регулирующего толщину слоя (рисунок 2.3) [83;84]. Эта технология широко применяется благодаря своей простоте, доступности и способности обеспечивать однородные пленки с контролируемыми параметрами, что делает ее подходящей для лабораторных и опытно-промышленных исследований [110].

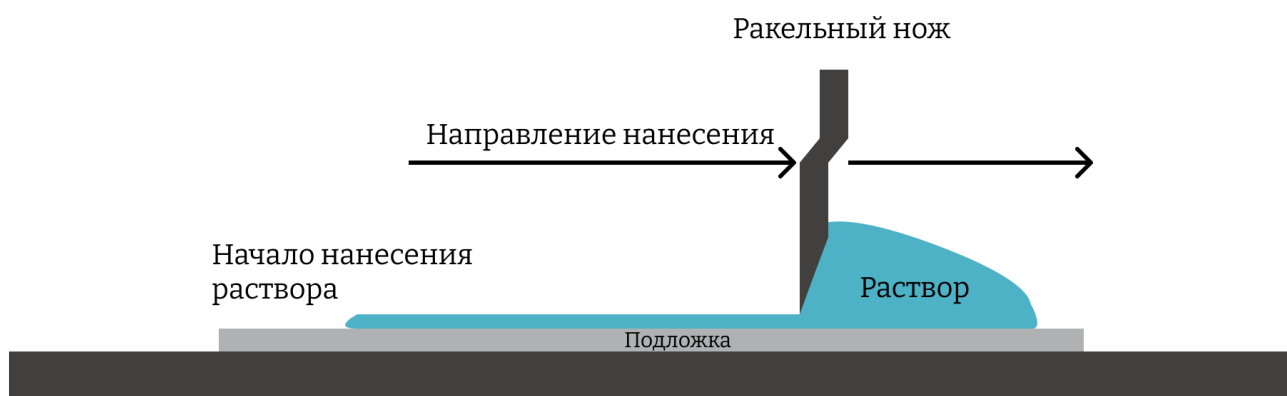


Рисунок 2.3 – Схематическая демонстрация применения метода ракельного нанесения композита ПВДФ/СФО с заданной толщиной.

Методика включает несколько этапов. Раствор полимера в ДМФА и диспергированных наночастиц СФО (5–15 мас.%), подготавливаются в соответствии с описанными ранее условиями (см. 2.1). Растворы композитов наносятся на подложку, например, стекло, после чего лезвие, установленное на заданной высоте, протягивается вдоль поверхности с постоянной скоростью (обычно 10–50 мм/с) [84]. Затем пленка подвергается сушке при контролируемой температуре 60°C в сушильном шкафу или на воздухе для удаления ДМФА и формирования твердой пленки структуры [108;111].

Контроль толщины осуществляется регулировкой зазора между лезвием и подложкой, который варьируется в диапазоне от 50 до 500 мкм в зависимости от требуемых характеристик пленки. Толщина композитной пленки определяется зазором, а конечная толщина после сушки уменьшается на 60–80% из-за испарения растворителя. Например, зазор в 100 мкм может дать сухую пленку толщиной 15–58 мкм [83]. Точность контроля зависит от стабильности скорости движения лезвия и однородности подложки, что требует калибровки оборудования.

Преимущества метода включают высокую воспроизводимость и возможность формирования композитов с гладкой поверхностью, что минимизирует дефекты, такие как поры или неровности. Ракельное нанесение эффективно обеспечивает равномерное распределение CFO, однако при высоких концентрациях наночастиц выше 15 мас.% возможно локальное скопление частиц. Также при использовании этого метода важными являются условия сушки; быстрое испарение ДМФА может привести к пористости, тогда как медленная высушивание способствует формированию  $\beta$ -фазы [12]. Таким образом, методика требует баланса между скоростью нанесения и режимом сушки для достижения однородной структуры и заданных свойств.

### 2.2.2 Метод DIW-печати

Печать из раствора (Direct Ink Writing, DIW) представляет собой технологию аддитивного производства, при которой композитный раствор ПВДФ/CFO подаётся через экструдер с одновременным управлением положением печатающей головки и силой выдавливания материала [88]. Этот метод отличается высокой гибкостью и точностью, что делает его перспективным для создания сложных композитных материалов с улучшенными магнитоэлектрическими свойствами [89].

Особенности процесса DIW-печати включают несколько параметров (рисунок 2.4). Растворы композита ПВДФ/CFO, подготовленные с концентрацией CFO 5–15 мас.% в ДМФА, должны обеспечить стабильную экструзию и

сохранение формы после нанесения. Процесс начинается с загрузки суспензии композита в шприц, соединенный с насадкой диаметром 0.2–1.0 мм, через которую они подаются под давлением (0.1–1.0 бар) на подложку.

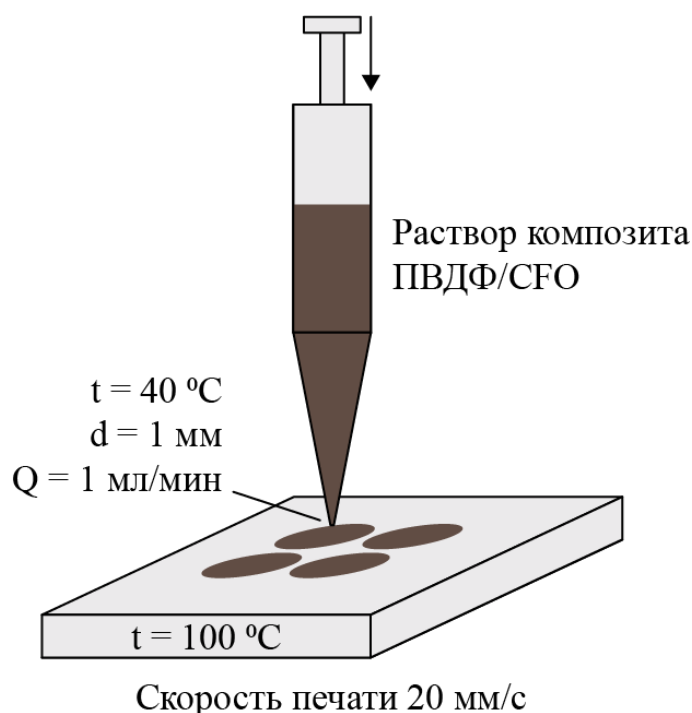


Рисунок 2.4 – Схематическая демонстрация применения метода DIW-печати с заданной геометрией композита ПВДФ/СФО.

Температура столика принтера доводится устанавливается на 100 °C для частичного испарения растворителя во время нанесения линии печати, что помогает быстрее затвердевать напечатанному объему и стабилизировать структуру и предотвратить растекание суспензии [112].

Скорость потока регулируется также требует регулировки и варьируется в диапазоне 0.1–1.0 мл/мин, что влияет на размер, толщину и ширину экструдированного слоя. С учетом вязкости суспензии, скорость потока регулируется на пробных пленках, чтобы обеспечить заполнение форм без пропусков и без наплывов. Скорость печати также подбирается экспериментально, но влияет на качество в меньшей степени нежели скорость потока и обычно составляет 10–25 мм/с и подбирается в зависимости от диаметра насадки. Оптимальная скорость обеспечивает равномерное нанесение без дефектов.



После печати пленка подвергается сушке при 50–70°C на воздухе и затем отжигается в сушильном шкафу для полного удаления ДМФА и формирования твердой структуры [108;113]. DIW позволяет контролировать толщину слоя (от 100 мкм) путем изменения диаметра насадки и числа проходов. Преимущества метода включают возможность создания структур с высокой воспроизводимостью и минимальными отходами [114].

## **2.3 Методы структурного анализа композитов**

Комплексный анализ структуры композитов ПВДФ/СФО необходим для оценки кристаллических фаз, морфологии, распределения компонентов и магнитоэлектрических свойств. Используемые методы выявляют влияние условий синтеза и формирования пленок на характеристики материала [57].

Рассмотрены основные методы: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) для определения кристалличности, рентгеноструктурный анализ (РСА) для идентификации фазового состава ПВДФ и СФО и оценки размеров наночастиц, инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) для анализа доли  $\beta$ -фазы, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) для изучения морфологии и распределения наночастиц СФО.

Их взаимодополняемость позволяет подтвердить взаимодействие компонентов, выявить дефекты, такие как пористость или агломерация наночастиц, и оптимизировать свойства композита.

### **2.3.1 Рентгеноструктурный анализ для идентификации кристаллических фаз**

РСА анализ является основным методом для идентификации и качественной оценки кристаллических фаз в композитах ПВДФ/СФО [12;57]. Этот метод основан на дифракции рентгеновских лучей на кристаллических решетках, что позволяет определить структуру и фазовый состав как полимерной матрицы, так и МНЧ [19;83]. РСА широко применяется для анализа полукристаллических полимеров и

их композитов благодаря высокой чувствительности к изменениям в кристаллической структуре [115;116].

Для проведения анализа образцы пленок ПВДФ/СФО, полученных методами ракельного нанесения или DIW-печати, подготавливаются в виде композитных пленок размером 20\*20 мм и помещаются в дифрактометр. Измерения проводятся с использованием  $\text{Co K}\alpha$ -излучения ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $80^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и скоростью сканирования  $1-2^\circ/\text{мин}$  [83]. Полученные дифрактограммы анализируются для выявления пиков, соответствующих кристаллическим фазам ПВДФ ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ ) и кристаллической структуре наночастиц СФО.

Альфа-фазе ПВДФ соответствуют пики на углах  $2\theta \approx 17.7^\circ$ ,  $18.4^\circ$  и  $19.9^\circ$ , которые соответствуют моноклиной решетке, тогда как  $\beta$ -фаза характеризуется пиками при  $2\theta \approx 20.6^\circ$ , связанным с орторомбической структурой [117;118].  $\gamma$ -фаза ПВДФ является промежуточной фазой между альфа и бета и ей соответствуют пики  $2\theta \approx 20.1^\circ$  и  $20.3^\circ$ , что позволяет отличить ее от других фаз. Наночастицам СФО соответствуют пики  $2\theta \approx 30.1^\circ(220)$ ,  $35.5^\circ(311)$ ,  $43.1^\circ(400)$ ,  $57.0^\circ(511)$  и  $62.6^\circ(440)$ , относящиеся к соответствующие плоскостям (220), (311), (400), (511) и (440) кубической шпинели [119;120]. Интенсивность и ширина пиков зависят от степени кристалличности и размера кристаллитов, что дает возможность оценить влияние наночастиц на структуру ПВДФ.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) позволяет идентифицировать фазы ПВДФ путем расчета отношения интенсивностей пиков, что важно для оценки электроактивности композита [121;122]. Метод также определяет степень дисперсии СФО: ширина пиков отражает размер кристаллитов наночастиц, где уширение указывает на меньший размер или дефекты [123]. РСА предоставляет данные о кристаллической структуре, необходимые для связи технологических условий синтеза с свойствами композита.

### 2.3.2 Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием для подсчета соотношения фаз

ИК-спектроскопия применяется для анализа химических связей, фазовых переходов и электроактивных свойств композитов ПВДФ/CFO [19]. Метод основан на поглощении инфракрасного излучения молекулярными колебаниями, что позволяет идентифицировать кристаллические фазы ПВДФ по характерным частотам поглощения и оценить влияние наночастиц CFO на их формирование. Для  $\beta$ -фазы, обеспечивающей электроактивность за счет высокой полярности, ИК-спектроскопия количественно определяет долю фазы по интенсивности пика при  $840\text{ см}^{-1}$  [5;43]. Также метод оценивает однородность композита по вариации интенсивности полос  $\beta$ -фазы в разных участках образца, выявляя неравномерность распределения CFO [5].

Измерения проводятся на ИК-спектрометре в диапазоне волновых чисел  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $2\text{--}4\text{ см}^{-1}$ , используя метод пропускания или отражения (НПВО) для тонких пленок ПВДФ/CFO [19]. Образцы подготавливаются после полного удаления растворителя для исключения влияния остаточного ДМФА, который проявляется пиками полосами при  $1650\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ .

Спектры анализируются для идентификации характерных полос, соответствующих различным фазам ПВДФ, с акцентом на колебания связей C–F и  $\text{CH}_2$ . Изменения интенсивности (таблица 2.1) этих полос могут указывать на влияние наночастиц CFO на процессы кристаллизации ПВДФ, но не свидетельствуют о прямом химическом взаимодействии между компонентами композита.

Для  $\alpha$ -фазы типичны полосы при  $532, 614, 763, 795$  и  $975\text{ см}^{-1}$ , соответствующие неполярной TG $\overline{\text{T}}\text{G}'$ -конформации [124;125].  $\beta$ -фаза характеризуется пиками при  $840, 1275$  и  $1431\text{ см}^{-1}$ , отражающими полярную TTTT-конформацию, где полоса при  $840\text{ см}^{-1}$  служит основным маркером электроактивности [107;126].  $\gamma$ -фаза проявляется промежуточными полосами при  $811$  и  $1234\text{ см}^{-1}$ , отличающимися ее от других модификаций.

Таблица 2.1 – Характерные полосы поглощения для различных фаз ПВДФ в ИК-спектрах

Фаза ПВДФ	Конформация	Характерные пики (см <sup>-1</sup> )	Примечание
α-фаза	TGTG'	531, 614, 766, 795, 975	Неполярная
β-фаза	TTTT'	840, 1279, 1431	Электроактивная
γ-фаза	TTTG'	812, 1234	Промежуточная

Введение CFO может усиливать интенсивность полос β-фазы за счет межфазного взаимодействия с полярными группами полимера, а также добавлять слабые полосы при 400–600 см<sup>-1</sup>, связанные с колебаниями Me-O в шпинельной структуре [5].

Количественная оценка доли электроактивной β-фазы проводится с использованием отношения интенсивностей полос поглощения при 840 см<sup>-1</sup> (β-фаза) и 763 см<sup>-1</sup> (α-фаза) по уравнению 9[127]:

$$F_{EA} = \frac{I_{EA}}{\left(\frac{K_{840}}{K_{763}}\right)I_{763} + I_{EA}} \cdot 100\%, \quad (9)$$

где  $F_{EA}$  – доля β-фазы в процентах;

$I_{\alpha}$  и  $I_{EA}$  – интенсивности полос при 840 см<sup>-1</sup> и 763 см<sup>-1</sup> соответственно;

$K_{840}/K_{763}$  – отношение коэффициентов поглощения, принимаемое равным 1.26 на основании литературных данных [127].

Эта формула позволяет определить вклад β-фазы в электроактивные свойства и оценить влияние технологических параметров, таких как концентрация CFO или условия сушки, на фазовый состав. Однако для определения соотношения электроактивных фаз к альфа фазе требуется ещё несколько уравнений:

$$F_{\beta} = \frac{\Delta H_{\beta}}{\Delta H_{\beta} + \Delta H_{\gamma}} \cdot 100\%, \quad (10)$$

$$F_{\gamma} = \frac{\Delta H_{\gamma}}{\Delta H_{\beta} + \Delta H_{\gamma}} \cdot 100\%, \quad (11)$$

где  $\Delta H_{\beta}$  и  $\Delta H_{\gamma}$  – разность высот между 1275 см<sup>-1</sup> и 1260 см<sup>-1</sup>; 1234 см<sup>-1</sup> и 1225 см<sup>-1</sup>, соответственно.

ИК-спектроскопия также выявляет возможные фазовые переходы во время синтеза композита, такие как трансформация  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу под воздействием механической обработки или взаимодействия с CFO, что подтверждает роль наночастиц в усилении электроактивности [127]. Таким образом, метод предоставляет детальную информацию о химической и фазовой структуре композита, дополняя данные РСА и обеспечивая количественную основу для анализа его функциональных свойств.

### **2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия для визуализации морфологии и распределения наночастиц**

СЭМ применяется для визуализации морфологии поверхности и поперечного сечения композитных пленок ПВДФ/CFO, а также для оценки распределения наночастиц в матрице [19]. Метод основан на сканировании образца электронным пучком, что обеспечивает высокое разрешение (до 1–10 нм) и позволяет изучить структуру на микро- и нано-уровнях. СЭМ является незаменимым инструментом для анализа однородности композита и выявления дефектов, таких как пористость или агломерация [19].

Измерения проводятся при ускоряющем напряжении 5–20 кВ и увеличении от  $100\times$  до  $50\,000\times$  в зависимости от целей анализа. Для получения топографической информации используют режим вторичных электронов (SE), при котором формируется изображение за счёт низкоэнергетичных электронов, выбиваемых с поверхности образца. Для улучшения контраста между ПВДФ и CFO применяется режим обратно рассеянных электронов (BSE), чувствительный к атомному номеру: наночастицы с большей атомной массой отображаются как более яркие участки изображения [128;129].

СЭМ позволяет оценить морфологию поверхности композитных пленок, выявляя надмолекулярные структуры, такие как сферолиты, а также дефекты — трещины, поры и зоны агрегации. Сферолитная морфология характерна для полукристаллического ПВДФ и образуется в процессе кристаллизации из расплава

или суспензии. Формирование сферолитов связано с высокой склонностью ПВДФ к упорядочиванию, обусловленной его молекулярной структурой: линейной цепью, отсутствием громоздких боковых групп, а также высокой симметрией повторяющегося звена. Изотактичная конфигурация и жёсткость цепи способствуют плотной упаковке макромолекул и формированию кристаллитов.

Размер CFO, полученных методом золь-гель или соосаждения, обычно составляет 10–50 нм, при этом СЭМ позволяет визуализировать как отдельные частицы, так и их кластеры. Таким образом, метод обеспечивает качественную визуализацию морфологии и степени дисперсии, дополняя результаты РСА и ИК-спектроскопии при комплексной характеристике композита [19].

Как ранее было описано, СЭМ-анализ обеспечивает высокое пространственное разрешение, позволяя визуализировать топографию поверхности и выявлять особенности распределения наночастиц, включая их размер, форму и степень агломерации. Использование СЭМ в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС) предоставляет возможность не только наблюдать морфологию, но и подтверждать химический состав наблюдаемых структур, что критически важно для идентификации наночастиц CFO в композите.

При анализе образцов с помощью СЭМ в режиме детекции вторичных электронов (SE) электронный луч сканирует поверхность, возбуждая атомы материала и вызывая эмиссию вторичных электронов. Эти электроны, обладающие низкой энергией <50 эВ, чувствительны к поверхностным характеристикам, включая топографию и свойства материала, такие как проводимость и диэлектрическая проницаемость

В композитах ПВДФ/CFO контраст изображения (рисунок 2.5) формируется за счёт различий в генерации вторичных электронов между полимерной матрицей и наночастицами CFO. ПВДФ, как диэлектрический материал, обладает высокой диэлектрической проницаемостью, что приводит к снижению эффективности генерации вторичных электронов из-за ограниченной проводимости. В результате матрица на СЭМ-изображениях выглядит тёмной.

CFO, напротив, проявляют отличное поведение при взаимодействии с электронным лучом. При попадании луча на частицу CFO происходит накопление заряда на её поверхности из-за ограниченной способности материала эффективно отводить электроны, что связано с его высокой диэлектрической проницаемостью и полупроводящими свойствами.

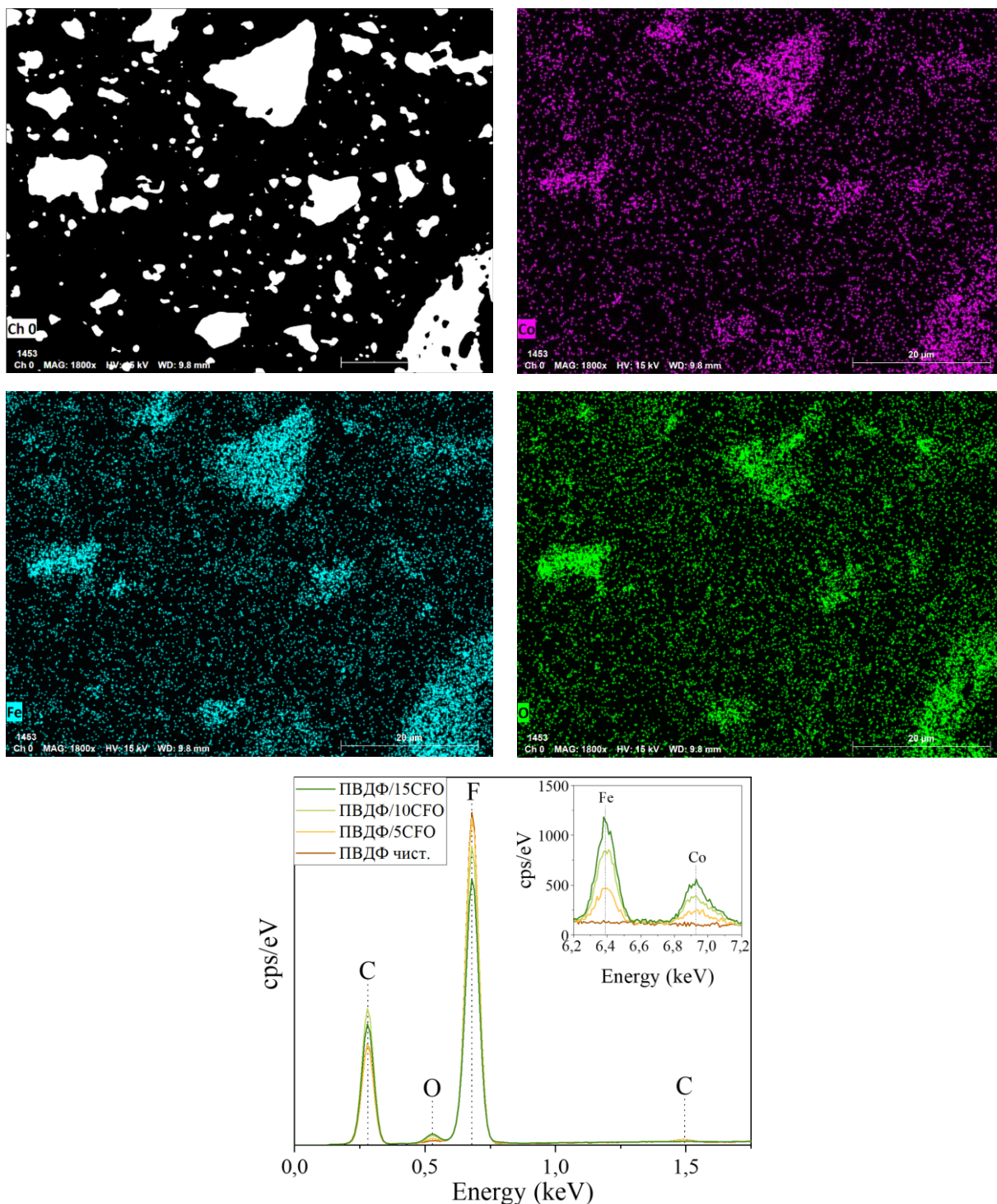


Рисунок 2.5 – Контрастное СЭМ-изображение поверхности композита с элементным картированием и распределением атомов металлов CFO.

Этот эффект заряжения приводит к усиленной эмиссии вторичных электронов с поверхности наночастиц, так как накопленный заряд способствует выбросу большего числа электронов на детектор. В результате на СЭМ-изображениях наночастицы CFO отображаются как светлые объекты, создавая яркий контраст на фоне тёмной ПВДФ матрицы. Переход от тёмного к светлому контрасту, таким образом, обусловлен различиями в проводимости и диэлектрических свойствах материалов, а также эффектом локального заряжения наночастиц CFO.

Данная интерпретация подтверждается результатами ЭДС, проведённой в сочетании с СЭМ. ЭДС-анализ позволяет картировать элементный состав поверхности, идентифицируя присутствие элементов, характерных для CFO (Co, Fe, O), в областях, соответствующих светлым объектам на СЭМ-изображениях.

На рисунке 2.5 представлено СЭМ-изображение композита ПВДФ/CFO с настройкой контраста, где светлые области чётко коррелируют с локализацией наночастиц CFO, что подтверждено ЭДС-картами распределения элементов. Такая корреляция между визуальным контрастом и химическим составом однозначно свидетельствует о том, что светлые объекты на СЭМ-изображениях соответствуют наночастицам CFO.

Полученные данные подчёркивают эффективность СЭМ для визуализации распределения наночастиц в композитах ПВДФ/CFO. Контраст, обусловленный различиями в генерации вторичных электронов, позволяет не только оценить морфологию и степень дисперсии наночастиц, но и выявить потенциальные агломераты, влияющие на функциональные свойства композита. Совместное использование СЭМ и ЭДС обеспечивает надёжный подход к изучению структуры композитов, что является основой для оптимизации их состава и технологических параметров.



### 2.3.4 Экспериментальная установка для измерения магнитоэлектрического отклика

Измерение магнитоэлектрического отклика композитов ПВДФ/СФО проводится для оценки их способности генерировать электрический сигнал под воздействием магнитного поля, что является показателем их функциональности в сенсорах и преобразователях энергии. Измерение магнитоэлектрического (МЭ) отклика композитов ПВДФ/СФО необходимо для оценки их способности генерировать электрический сигнал в ответ на внешнее магнитное поле, что определяет их применимость в сенсорных и энергоактивных устройствах [34;39]. Одним из наиболее точных и прямых методов оценки МЭ-связи является динамический метод (рисунок 2.6).

Принцип работы метода заключается в следующем: на образец подаётся постоянное магнитное поле, которое модулируется переменным полем определённой частоты, создаваемым с помощью катушек возбуждения. На электродах, нанесённых на поверхность полимерной пленки, регистрируется индуцированное напряжение, пропорциональное изменению электрической поляризации. Метод позволяет синхронизировать измерения с частотой переменного поля, фильтровать шумы и точно извлекать сигнал, соответствующий первой гармонике возбуждения.

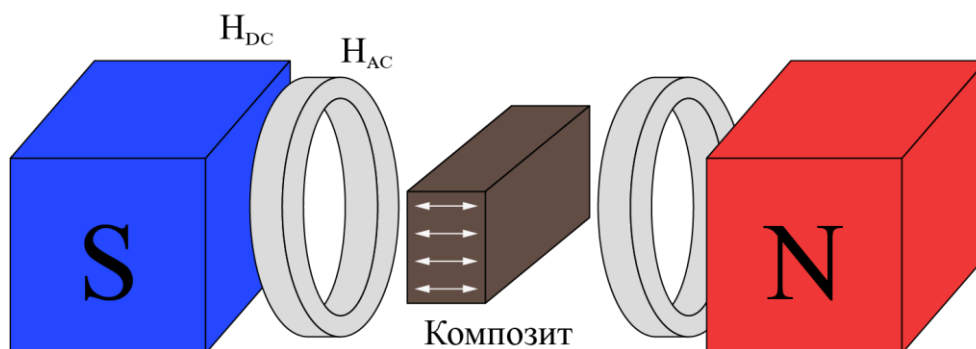


Рисунок 2.6 – Схематичное изображение измерения магнитоэлектрического коэффициента в композите ПВДФ/СФО.

Такой подход позволяет напрямую определить магнитоэлектрический коэффициент как отношение приращения электрического поля к приращению магнитной индукции ( $\Delta E/\Delta H$ ), что делает его более чувствительным и надёжным по сравнению с косвенными методами. В результате получаются две основные зависимости: частотная зависимость МЭ-коэффициента для анализа резонансных свойств системы и зависимость от амплитуды магнитного поля, позволяющая определить оптимальные условия для максимального МЭ-отклика.

Максимальное значение МЭ-коэффициента, как правило, определяется на частоте первой гармоники, после чего проводят измерения под действием внешнего магнитного поля постоянного характера, усиливающего эффект [19;48].

Электрическая поляризация необходим для выстраивания диполей в электроактивной  $\beta$ -фазе ПВДФ, что усиливает пьезоэлектрический эффект, критически важный для магнитоэлектрического взаимодействия [48]. Образцы пленок толщиной 100 мкм (рисунок 2.6) помещаются в сильное электрическое поле 50–100 кВ/см при температуре 100°C в течение 2 часов с использованием высоковольтного источника питания [54]. Процесс проводится в масляной или воздушной среде для предотвращения пробоя, после чего образцы охлаждаются до комнатной температуры в поле для фиксации поляризации.

Измерение магнитных свойств осуществляется с помощью ВСМ, который определяет гистерезисные характеристики CFO в композите, такие как коэрцитивность и насыщенная намагниченность. Образцы размером 5×5 мм закрепляются в держателе ВСМ, где подвергаются воздействию магнитного поля в диапазоне  $\pm 1$ –2 Т при комнатной температуре. Частота вибрации составляет 40–80 Гц, а чувствительность измерений достигает  $10^{-6}$  эму, что позволяет точно охарактеризовать магнитные свойства наночастиц в полимерной матрице [54].

Магнитоэлектрический отклик композитов ПВДФ/CFO измеряется с использованием комбинированной установки, включающей источник переменного магнитного поля, систему регистрации электрического сигнала и электромагнит для наложения постоянного поля. Переменное магнитное поле (амплитуда 0.1–1000 Ое, частота 1–1000 Гц) создаётся с помощью катушек Гельмгольца.

Поляризованные образцы размещаются между электродами, подключёнными к чувствительному вольтметру с чувствительностью порядка 1 мкВ, что позволяет фиксировать индуцированное напряжение, возникающее в результате магнитоэлектрической связи.

Для усиления эффекта и ориентации магнитных доменов CFO применяется постоянное магнитное поле до 1 Т, создаваемое электромагнитом. Его наличие обеспечивает согласованную работу наночастиц и способствует увеличению МЭ-коэффициента. При этом МЭ-эффект может наблюдаться и без наложения внешнего поля смещения, но его регистрация в этом случае требует более высокой чувствительности системы.

Измерения МЭ-отклика проводятся не только с целью количественной оценки эффективности композита, но и для понимания механизмов, лежащих в основе эффекта. В зависимости от микроструктуры и распределения фаз он может реализовываться через магнотриксию, диполь-дипольное взаимодействие магнитных частиц или передачу деформации через полимерную матрицу. Анализ полученных зависимостей позволяет оценить вклад каждого механизма и оптимизировать состав и условия синтеза материала.

Такая установка позволяет измерить магнитоэлектрический коэффициент  $\alpha_{ME}$ , который, как ранее было показано, выражается как отношение индуцированного электрического поля к величине приложенного переменного магнитного поля:

$$\alpha_{ME} = \frac{\Delta E}{\Delta H}, \quad (4)$$

где  $\Delta E$  – приращение электрического поля, В/м;

$\Delta H$  – амплитуда переменного магнитного поля, А/м.

Метод обеспечивает воспроизводимые результаты при условии стабильной поляризации и однородности структуры образцов, что позволяет использовать его для оценки функциональных свойств магнитоэлектрических композитов.

## ГЛАВА 3. ПОДБОР И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ

### 3.1 Выбор метода высушивания и удаления N,N-диметилформамида в матрице полимера

Процесс высушивания ПВДФ после растворения в полярном растворителе, таком как ДМФА, существенно влияет на формирование его кристаллической структуры, морфологии и электроактивных свойств, что важно при создании композитов с магнитными наночастицами CFO [19]. Однако роль в этом процессе играет концентрация растворителя, определяющая скорость кристаллизации полимера, размеры сферолитов, пористость и долю Fea фазы материала [2]. Условия высушивания, хотя и в меньшей степени, также вносят вклад в эти характеристики, влияя на качество полимерной матрицы и ее способность эффективно интегрировать наполнитель. Неоптимальный выбор режима сушки может увеличить количество дефектов, такие как поры или неоднородности распределения наночастиц в композите.

В контексте разработки композитов ПВДФ/CFO основное внимание уделяется концентрации ДМФА как определяющему фактору структуры и свойств материала, однако выбор технологии получения композитов: метода рапельного нанесения или DIW-печати требует учета особенностей удаления растворителя. Оценка влияния режимов высушивания на конечные свойства ПВДФ-пленок, сформированных методом рапельного нанесения, позволят установить базовые условия подготовки полимерной матрицы перед введением CFO и выявить их применимость для адаптации к DIW-печати и рапельного нанесения.

Для уточнения степени влияния режима сушки на структуру и электроактивность, независимо от доминирующей роли концентрации ДМФА, было проведено систематическое изучение различных подходов к удалению растворителя из пленок чистого ПВДФ. Данный раздел посвящен анализу трех методов сушки с целью выбора режима, обеспечивающего стабильность и

однородность матрицы, что станет основой для дальнейшей оптимизации композитов ПВДФ/СГО с учетом приоритетного воздействия концентрации растворителя.

### 3.1.1 Обзор методов удаления растворителя

Удаление растворителя из пленок ПВДФ является этапом, существенно влияющим на физико-химические свойства материала, включая степень кристалличности развитие надмолекулярных структур и межфазные взаимодействия в композитах. От температуры, давления и продолжительности процесса сушки зависит управление скоростью испарения ДМФА, что в конечном итоге определяет морфологию и функциональные характеристики пленок.

На основе исследований [108] рассмотрены три метода высушивания: вакуумная сушка, быстрое высушивание потоком горячего воздуха и высушивание в сушильном шкафу (рисунок 3.1). Эти способы были отобраны как широко применяемые в лабораторной практике и универсальные для подготовки ПВДФ-матрицы.

Вакуумная высушивание проводится при пониженном давлении (20 мбар) и комнатной температуре (20–25 °С) в течение 20 часов. Уменьшение давления снижает точку кипения ДМФА (156 °С при атмосферном давлении), ускоряя его испарение без нагрева [130]. Такой подход обеспечивает медленную и равномерную кристаллизацию при комнатной температуре, что способствует формированию сферолитов размером  $2.0 \pm 0.6$  мкм и удерживает размеры пор на уровне  $1.7 \pm 0.5$  мкм. Однако низкая температура ограничивает подвижность полимерных цепей, что препятствует ориентации диполей и, как следствие, увеличению доли электроактивной фазы, ответственной за пьезоэлектрические свойства.

Высушивание потоком горячего воздуха осуществляется при температуре 100°С у поверхности образца в течение 5 минут. Быстрое испарение растворителя под воздействием горячего потока ускоряет процесс кристаллизации, что приводит

к укрупнению сферолитов по сравнению с вакуумной сушкой. Однако высокая скорость удаления ДМФА может вызывать неравномерное распределение растворителя в пленке, формирование пор и локальные дефекты, такие как трещины или неоднородности. Кратковременность процесса также ограничивает время для выстраивания полярных конформаций, что снижает долю электроактивной фазы и ухудшает электроактивность материала.

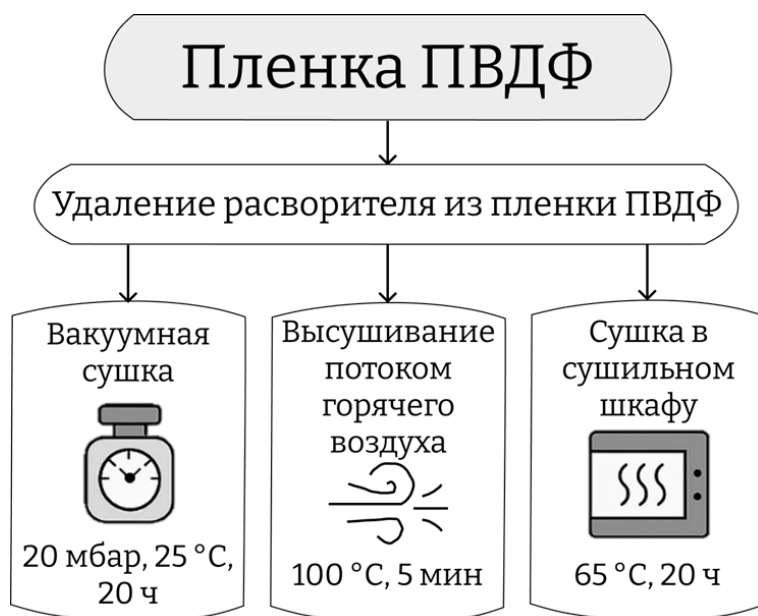


Рисунок 3.1 – Режимы удаления растворителя из матрицы полимера ПВДФ.

Высушивание в сушильном шкафу проводится при температуре 65°C в течение 20 часов в воздушной среде при нормальном давлении. Этот метод обеспечивает постепенное и контролируемое испарение ДМФА, что позволяет полимеру кристаллизоваться равномерно и стабильно. Умеренная температура повышает подвижность цепей ПВДФ, способствуя ориентации диполей и формированию фазы, в то время как длительность процесса минимизирует остаточное содержание растворителя, снижая риск дефектов. Однако более интенсивное испарение ДМФА по сравнению с вакуумной сушкой может привести к увеличению размеров пор, что требует учета при подборе оптимального метода высушивания при оптимизации.

Каждый метод характеризуется сочетанием скорости сушки, термического воздействия и влияния на структуру ПВДФ. Данные методы высушивания могут быть использованы для получения композитов, ПВДФ/СФО.

### 3.1.2 Сравнительный анализ и выбор оптимального метода сушки

Сравнительный анализ методов высушивания ПВДФ, основанный на экспериментальных результатах, опубликованных в [108], позволяет оценить их влияние как этапа технологии получения композита ПВДФ/СФО на свойства полимерной матрицы, значимые для приложений в композитах с наночастицами СФО.

В первую очередь рассматриваются доля электроактивной фазы и диэлектрическая проницаемость, определяющие пьезоэлектрические характеристики материала, а также размеры сферолитов и пористость, влияющие на структурную стабильность. Образцы были получены из суспензии 0.9 г ПВДФ (молекулярная масса 63 000) в 6.2 мл ДМФА при 45 °С в течение 20 часов, наносились методом ракельного ножа и подвергались трем режимам сушки.

Полученные данные, включающие морфоструктурные и диэлектрические характеристики, представлены в таблице 3.1 и проанализированы для выбора оптимального метода подготовки ПВДФ перед введением магнитных наночастиц.

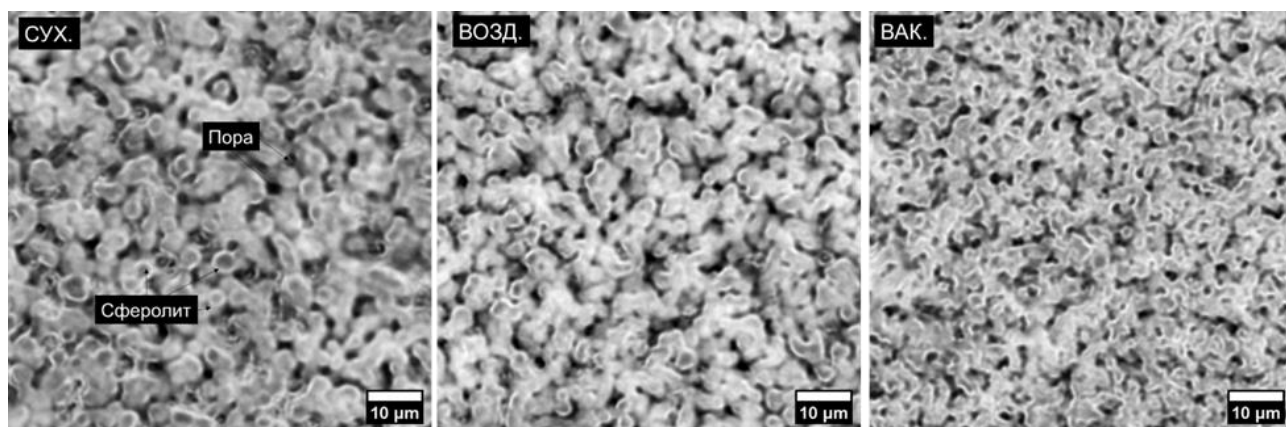


Рисунок 3.2 – Изображения ПВДФ пленок, синтезированных при разных режимах высушивания растворителя, полученные с помощью фазоконтрастной микроскопии.

Режим вакуумной сушки привел к формированию наименьших сферолитов ( $2.0 \pm 0.6$  мкм) и пор умеренного размера ( $1.7 \pm 0.5$  мкм), что обусловлено медленным испарением ДМФА при низкой температуре и давлении (рисунок 3.2). Доля электроактивной фазы, определенная с помощью ИК-спектроскопии, составила  $83 \pm 1\%$ , а диэлектрическая проницаемость на частоте 100 кГц достигла 4.7 (рисунок 3.3).

Высокая однородность структуры и низкая пористость свидетельствуют о контролируемой кристаллизации, однако отсутствие нагрева ограничивает рост электроактивной фазы, что снижает ее долю по сравнению с другими методами высушивания.

Быстрое воздействие высокой температуры при использовании метода высушивания горячим воздухом, обеспечило образование сферолитов со средними размерами  $2.9 \pm 0.6$  мкм и пор  $1.6 \pm 0.4$  мкм, что связано с ускоренным испарением растворителя. Однако доля электроактивной фазы оказалась наименьшей ( $79 \pm 5\%$ ), а  $\epsilon$  составила 4.5, что объясняется недостаточным временем для ориентации полярных цепей и неравномерностью сушки.

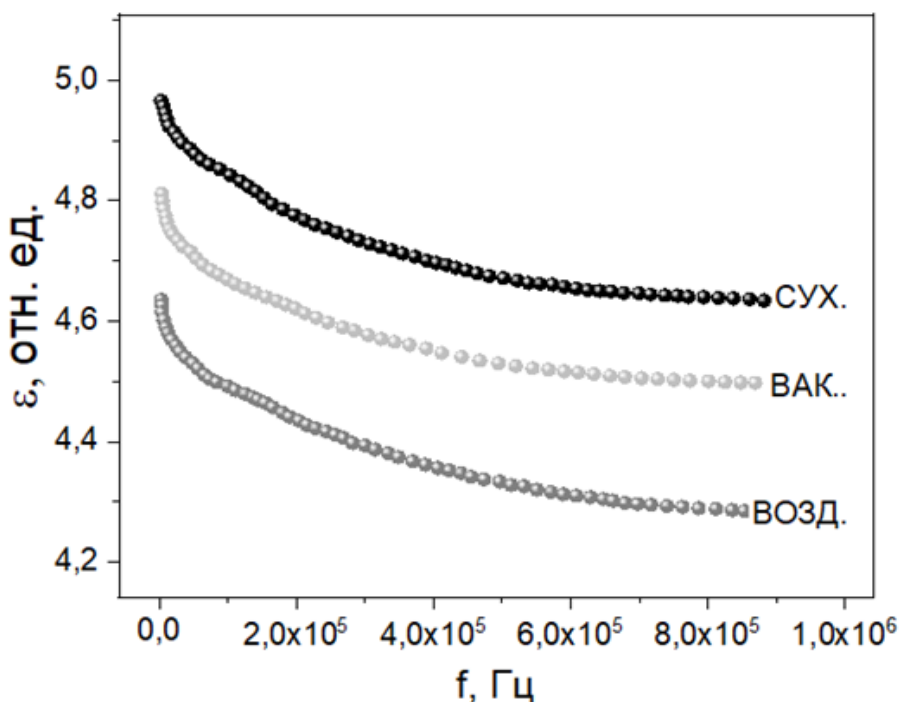


Рисунок 3.3 – Частотные зависимости диэлектрической проницаемости пленок ПВДФ.



Значительный разброс в значениях электроактивной фазы (таблица 3.1) по объему образца указывает на однородность свойств, что делает этот метод менее предпочтительным для формирования полимерной матрицы. Быстрота процесса высушивания является преимуществом для технологии 3D-печати, но при этом происходит ухудшение структурных и как следствие функциональных свойств ПВДФ.

Умеренный нагрев в сушильном шкафу и длительное время сушки привели к формированию наиболее крупных сферолитов  $3.5 \pm 0.8$  мкм и пор  $2.5 \pm 0.6$  мкм среди всех методов, что связано с постепенным испарением ДМФА и увеличением степени размеров кристаллитов. Доля электроактивной фазы достигла максимальных значений  $84 \pm 1\%$ , а коэффициент диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  составил 4.9, что коррелирует с наличием большей электроактивной фазы и меньшей дефектностью структуры.

Увеличение пористости не повлияло на диэлектрические свойства. Высокая воспроизводимость при разбросе количества электроактивной фазы  $\pm 1\%$  позволяют сделать вывод об этом режиме высушивания, как о наиболее благоприятном для кристаллизации полимерной матрицы.

Таблица 3.1 – Значения количества электроактивной фазы, размеров сферолитов и пор, диэлектрической проницаемости для образцов, полученных разными методами высушивания.

Тип высушивания	Fea, %	Размер сферолитов, мкм	Размер пор, мкм	$\epsilon$ , безр. (100 кГц)
ВОЗД. <i>высушивание потоком горячего воздуха</i>	79±5	2.9±0.6	1.6±0.4	4.5
ВАК. <i>высушивание в вакуумном эксикаторе</i>	83±1	2.0±0.6	1.7±0.5	4.7
СУХ. <i>высушивание в сушильном шкафу</i>	84±1	3.5±0.8	2.5±0.6	4.9

Высушивание в сушильном шкафу в течение 20 часов при 65°C обеспечивает оптимальное сочетание высокой доли электроактивной фазы 84% и диэлектрической проницаемости со значением 4.9, несмотря на увеличение размеров пор. Вакуумная сушка дает меньшую пористость и хорошую однородность, но проигрывает по степени электроактивности, а быстрое высушивание горячим воздухом уступает из-за неоднородности и величины электроактивной фазы, снижая функциональные характеристики.

Таким образом, среди разных режимов высушивания для получения композитов ПВДФ/CFO наиболее предпочтительным является режим высушивания в сушильном шкафу в течение 20 часов при температуре 65°C, так как он максимизирует долю и однородность электроактивной фазы.

### **3.2 Роль концентрации N,N-диметилформамида в формировании структуры композитов и распределении наночастиц**

Концентрация ДМФА в растворе ПВДФ при приготовлении суспензии с наночастицами CFO определяет достижение целевых свойств композита, таких как высокая электроактивность, высокое значение магнитоэлектрического коэффициента, который необходим для применения в носимой электронике [9;90]. Эти характеристики зависят от распределения магнитных частиц, однородности полимерной матрицы и количества дефектов, включая пористость и степень агломерации. После выбора оптимального метода высушивания в сушильном шкафу при 65 °C (см. 3.1.2), регулирование массового соотношения ПВДФ/ДМФА становится следующим этапом оптимизации технологии получения композитов.

В статье [111] исследованы соотношения ПВДФ/ДМФА 1:4, 1:6 и 1:8, которые демонстрируют, как концентрация растворителя влияет на, пористость и дисперсию наночастиц CFO, приближая композит к требуемым эксплуатационным свойствам.

Основной акцент в данном разделе сделан на анализе структуры и распределения наночастиц CFO с использованием СЭМ, что позволяет выявить

оптимальные соотношения растворитель-полимер и наночастицы-полимер для получения однородных композитов с минимальными дефектами и большими значениями магнитоэлектрического коэффициента

### 3.2.1 Механизм влияния концентрации растворителя на структуру композитов

Концентрация ДМФА в растворе ПВДФ/СФО определяет вязкость, степень распутывания и набухания полимерных цепей, влияя на распределение наночастиц СФО, их агломерацию и фазообразование, где высокое содержание ДМФА способствует формированию  $\beta$ -фазы [5;131].

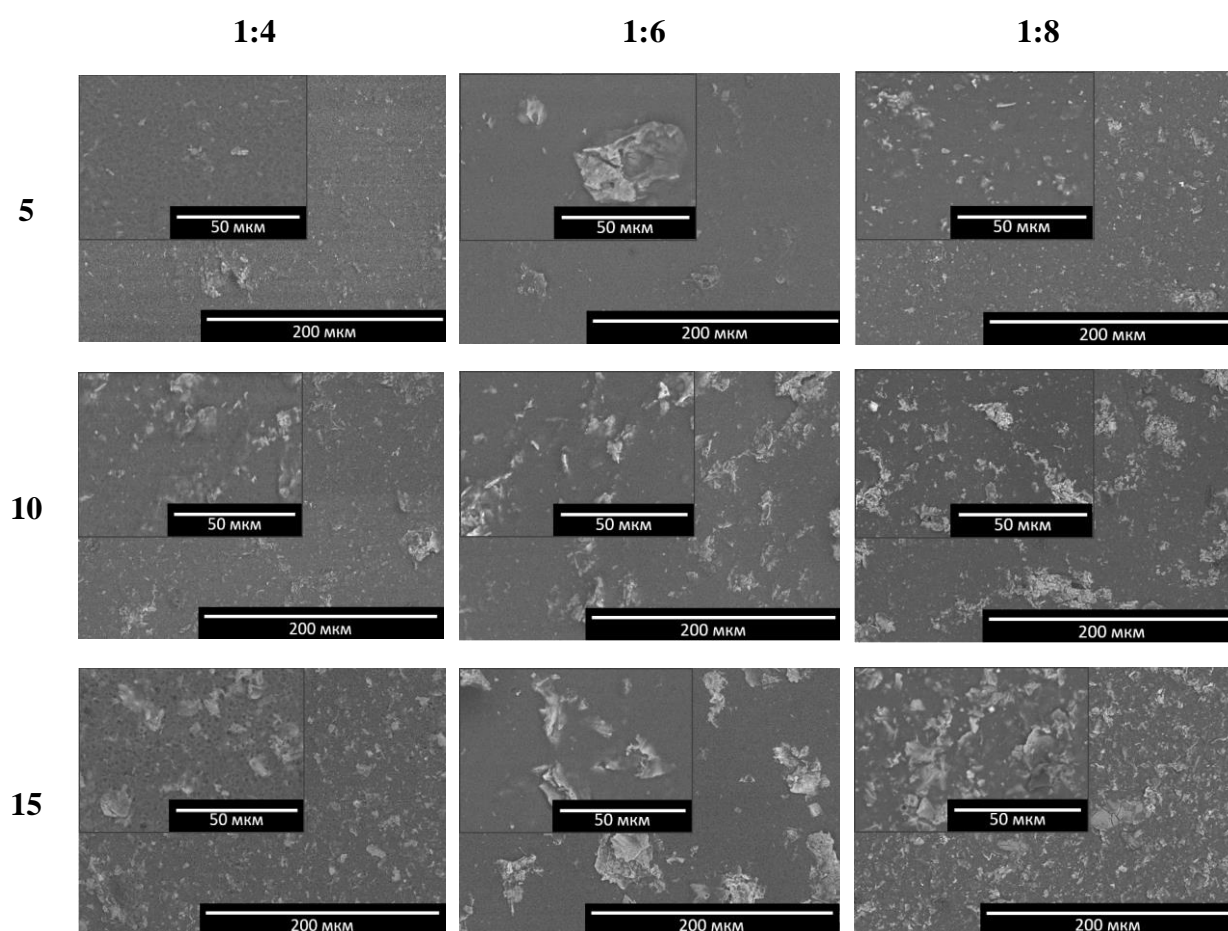


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображения композитов ПВДФ/СФО с различной концентрацией ДМФА и содержанием СФО, полученных методом рапельного нанесения.

Соотношение ПВДФ/ДМФА 1:8 замедляет испарение растворителя из-за высокого содержания ДМФА. Это приводит к более длительной кристаллизации ПВДФ, формированию крупных сферолитов и увеличению пористости, что может

негативно сказаться на однородности полимерной матрицы ПВДФ [131]. ПВДФ/ДМФА 1:4 затрудняет равномерное распределение суспензии и ускоряет сушку, ограничивая подвижность полимерных цепей. В результате структура приобретает высокую степень заполнения, но с риском локальной неоднородности из-за недостатка растворителя для полной гомогенизации.

Под гомогенным состоянием композита в данном исследовании понимается равномерное распределение наночастиц CFO в матрице ПВДФ с минимальной агломерацией и однородной пористостью, тогда как неоднородное состояние характеризуется локальными скоплениями частиц. Соотношение 1:6 занимает промежуточное положение, обеспечивая баланс между скоростью испарения и равномерной кристаллизацией матрицы.

Механизм влияния ДМФА также обусловлен его функцией диспергирующей среды для наночастиц CFO. При соотношении ПВДФ/ДМФА 1:8 низкая концентрация полимера повышает вероятность агломерации МНЧ. При соотношении 1:4 высокая доля ПВДФ относительно растворителя ограничивая подвижность наночастиц и препятствуя их равномерному распределению в матрице. Соотношение 1:6 обеспечивает условия для эффективного обволакивания наночастиц CFO полимером, что снижает степень агломерации и способствует однородности структуры, как показано на СЭМ-изображениях (рисунок 3.4).

### **3.2.2 Распределение наночастиц в композитах в зависимости от концентрации растворителя**

Распределение наночастиц CFO в матрице ПВДФ, проанализированное с помощью, СЭМ (рисунок 3.4), существенно зависит от соотношения ПВДФ/ДМФА. При высоком содержании ДМФА (соотношение 1:8) СЭМ-изображения позволили выявить высокую концентрацию агломератов CFO (таблица 3.2), достигающих размеров  $94 \pm 9.1$  мкм, вместо индивидуальных частиц размером 10–50 мкм. Это обусловлено избытком растворителя, что снижает способность полимера стабилизировать суспензию, способствуя слипанию частиц

в процессе сушки. Поперечные сечения демонстрируют увеличенную концентрацию пор с размерами  $2.5 \pm 0.5$  мкм, что указывает на неравномерное удаление ДМФА и формирование дефектной структуры.

При низком содержании ДМФА (соотношение ПВДФ/ДМФА 1:4) результат СЭМ-анализа показал матрицу с высокой концентрацией пор размером  $17 \pm 3.3$  мкм, при этом распределение CFO остается неоднородным. Наночастицы формируют локальные агломераты с размерами  $31 \pm 3.8$  мкм, что ограничивает их диспергирование при интенсивном перемешивании. Такая неравномерность распределения частиц уменьшает площадь межфазного контакта между ПВДФ и CFO, снижая эффективность взаимодействия в композите.

Таблица 3.2 – Значения размеров сферолитов, пор и агломератов наночастиц для композитов с разными концентрациями наночастиц и растворителя для композитов ПВДФ/CFO, полученных методом рапельного нанесения.

Образец	ПВДФ: ДМФА	Размер сферолитов, мкм	Размер пор, мкм	Размер агломерат ов, мкм	Концентрация агломератов, шт./100 мкм <sup>2</sup>
ПВДФ/5CFO	1:4	$7 \pm 0.4$	$11 \pm 1.7$	$23 \pm 3.4$	3.91
ПВДФ/10CFO		$8 \pm 1.1$	$14 \pm 2.1$	$25 \pm 2.6$	7.18
ПВДФ/15CFO		$8 \pm 0.7$	$17 \pm 3.3$	$31 \pm 3.8$	7.44
ПВДФ/5CFO	1:6	$8 \pm 0.8$	$1.8 \pm 0.5$	$48 \pm 5.2$	3.11
ПВДФ/10CFO		$9 \pm 1.3$	$2.1 \pm 0.3$	$27 \pm 1.7$	3.86
ПВДФ/15CFO		$8 \pm 2.0$	$2.3 \pm 0.6$	$75 \pm 8.2$	4.43
ПВДФ/5CFO	1:8	$8 \pm 0.3$	$1.7 \pm 0.7$	$34 \pm 8.3$	3.76
ПВДФ/10CFO		$8 \pm 1.2$	$2.2 \pm 0.3$	$39 \pm 5.4$	7.31
ПВДФ/15CFO		$7 \pm 1.7$	$2.5 \pm 0.5$	$94 \pm 9.1$	11.25

Соотношение ПВДФ/ДМФА 1:6 обеспечивает равномерное распределение наночастиц CFO, что подтверждается СЭМ-изображениями (рисунок 3.4), показывающими низкую концентрацию агломератов размером до  $75 \pm 8.2$  мкм (для

15% CFO) и однородную структуру матрицы. Концентрация пор снижена по сравнению с соотношением 1:8, их размеры составляют  $2.3 \pm 0.6$  мкм, что сохраняет целостность пленок. Это соотношение растворителя и полимера стабилизирует суспензию ПВДФ/CFO, способствуя обволакиванию частиц полимером и минимизации их агломерации при нанесении и сушке.

Оптимизация соотношения ПВДФ/ДМФА направлена на формирование однородной структуры композитов ПВДФ/CFO с равномерным распределением наночастиц и минимальным количеством дефектов (рисунок 3.5), что существенно определяет их функциональные характеристики, такие как электроактивность и магнитоэлектрическая эффективность. Анализ СЭМ показывает, что соотношение более 1:8 неприемлемо из-за высокой концентрации агломератов CFO, достигающих размеров  $94 \pm 9.1$  мкм (таблица 3.2), и пор с размерами  $2.5 \pm 0.5$  мкм, что ухудшает однородность композитов.



Рисунок 3.5 – Распределение наночастиц в композите ПВДФ/CFO в зависимости от количества растворителя: избыток ДМФА – 1:10 (слева), оптимальное содержание ДМФА – 1:8 (справа).

Соотношение 1:4 также не оптимально, так как приводит к неравномерному распределению наночастиц и к образованию агломератами с размерами 50–200

мкм. и усложняет создание композитов методом ракельного ножа, увеличивая риск дефектов.

Соотношение ПВДФ/ДМФА 1:6 демонстрирует наилучшие результаты в формировании структуры композита. Изображения СЭМ подтверждают низкую концентрацию агломератов CFO при содержании 10% с размерами  $27 \pm 1.7$  мкм и ограниченную концентрацию пор размером  $2.1 \pm 0.3$  мкм, что обеспечивает однородность матрицы.

Стабильное нанесение достигается благодаря совместимости с режимом высушивания в сушильном шкафу при  $65$  °С в течение 20 часов, где скорость испарения ДМФА поддерживает обеспечивается равномерную кристаллизацию ПВДФ вокруг наночастиц (рисунок 3.5). Выбранный технологический режим позволяет достичь сбалансированного соотношения растворителя и полимера, снижая как размер и концентрацию агломератов CFO, так и избыточное количество пор.

Таким образом, для формирования однородных композитов ПВДФ/CFO методом ракельного нанесения оптимальным является соотношение ПВДФ/ДМФА 1:6, который обеспечивающее равномерное распределение наночастиц в матрице полимера. Этот параметр соотношение будет использовано как базовый для дальнейшей оптимизации технологических условий синтеза и формирования получения композитов ПВДФ/CFO в том числе методом прямой печати из раствора.

### **3.3 Зависимость морфологии композитов от геометрических параметров, формируемых методом DIW-печати**

Параметры напечатанных объектов, в частности, форма и толщина линий, площадь и объем структур существенно влияют на качество полученного композита – степень агломерации наночастиц CFO, однородность распределения, целостность структуры, а также соответствие формы напечатанных элементов

заданной модели. Эти характеристики критичны для обеспечения стабильных функциональных свойств в готовых устройствах.

Геометрические параметры напечатанных структур, такие как форма и площадь пленок, оказывают значительное влияние на морфологические и, как следствие, функциональные свойства композита. В отличие от ракельного нанесения, где создаются сплошные пленки с относительно равномерной толщиной по всей площади, технология DIW-печати позволяет формировать локализованные структуры произвольной формы и малой площади. Это критично при создании миниатюрных или интегрированных элементов, например, в сенсорных системах.

Особенности геометрии объектов при DIW-печати влияют на поведение суспензии при сушке: уменьшение размеров напечатанной области усиливает влияние краевых эффектов, поверхностного натяжения и скорости испарения растворителя, что может приводить к неравномерной усадке, дефектам структуры и агрегации наночастиц CFO (рисунок 3.6). Таким образом, управление формой и масштабом наносимых структур становится важным параметром для обеспечения однородности и качества композита в условиях печати.

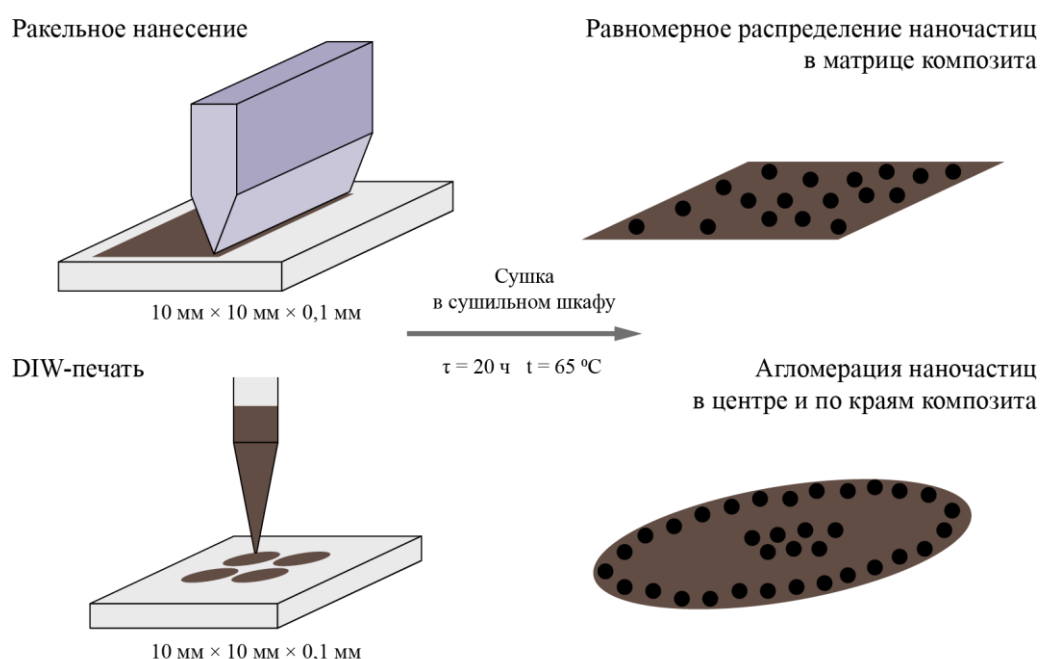


Рисунок 3.6 – Влияние метода нанесения и площади пленки на агломерацию частиц в магнитоэлектрических композитах.



Исследование влияния геометрических параметров пленок, напечатанных методом DIW-печати, позволяет выявить технологические ограничения этого подхода при формировании структур на основе ПВДФ/СФО. В частности, параметры площади и формы отпечатков существенно влияют на морфологию поверхности, распределение наночастиц и дефектность структуры.

В отличие от традиционного ракельного нанесения, при котором формируются пленки с равномерной толщиной и площадью покрытия, DIW-печать обеспечивает локализованное нанесение материала и позволяет создавать миниатюрные объекты произвольной формы. Однако уменьшение площади и изменение формы напечатанной структуры усиливает краевые эффекты и локальные вариации скорости испарения растворителя. Это, в свою очередь, приводит к образованию наплывов, усадочных трещин, градиентов концентрации наночастиц, особенно заметных на краях структур, и может влиять на агрегацию СФО и однородность полученного композита (см. рисунок 3.6).

Анализ проводился с использованием СЭМ для оценки распределения наночастиц и выявления дефектов в зависимости от геометрии отпечатков. Несмотря на последующее термическое высушивание в сушильном шкафу (см. раздел 3.1.2), первичные дефекты, возникающие во время самой печати и предварительного высушивания горячим воздухом, сохраняются и могут усугубляться. Это связано с тем, что условия полной сушки в сушильном шкафу не компенсируют неравномерности, возникшие на этапе испарения растворителя непосредственно после печати.

### **3.3.1 Методология подбора геометрических размеров**

Методология подбора геометрических размеров при DIW-печати композитов ПВДФ/СФО основана на варьировании площади напечатанных пленок: 10×10×0.1 мм, 20×20×0.1 мм и 40×40×0.1 мм (рисунок 3.7). Раствор для печати получен из готовились из раствора 1 г ПВДФ (м.м. 63 000) в 6.4 мл ДМФА, смешанного с

наночастицами CFO (5–15 мас.%), синтезированными золь-гель методом. Технология его получения подробно описана в главах.

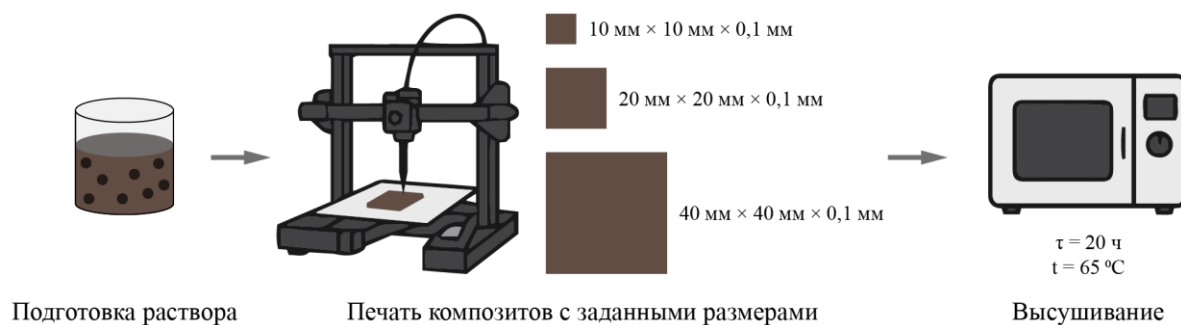


Рисунок 3.7 – Схема методологии подбора геометрических размеров при DIW- печати композитов ПВДФ/CFO

Суспензия загружалась в шприцы с наконечником обеспечивающим выходной диаметром 0.67 мм и печаталась на модифицированном под DIW-печать FDM-принтере Creality Ender S1 PRO со скоростью до 10 мм/с при температуре столика 100°C. После печати образцы сушили в шкафу при 65°C в течение 20 часов. Технология удаления растворителя выбрана на основе 3.1.2 и совпадает с комбинированным подходом, описанным в работе [108].

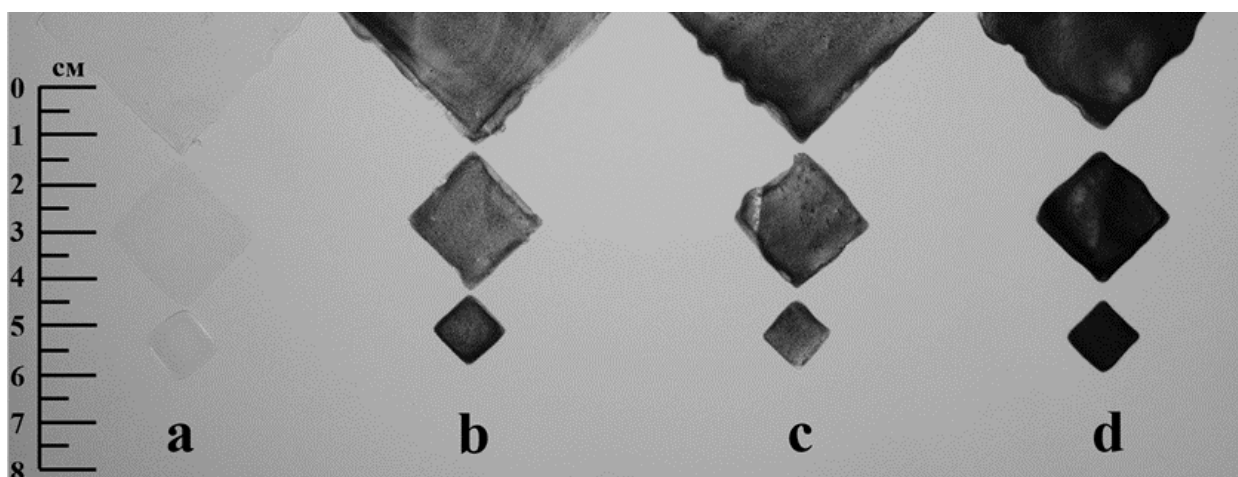


Рисунок 3.8 – Изображения напечатанных пленок ПВДФ и композитов с различным содержанием CFO, полученных методом DIW-печати: ПВДФ чистый (a), ПВДФ/5%СFO (b), ПВДФ/10СFO (c), ПВДФ/15СFO (d).

Геометрические размеры пленок подбирались для исследования влияния поверхностного натяжения суспензии во время DIW-печати на распределение наночастиц CFO и итоговые морфологические свойства композита, включая

степень агломерации и пористость (рисунок 3.8). Размер  $10 \times 10$  мм представлял малую площадь, где высокий угол мениска, вызванный значительным поверхностным натяжением суспензии, усиливал краевые эффекты экструзии, приводя к неоднородному распределению наночастиц и повышенной дефектности структуры.

Размеры  $20 \times 20$  мм и  $40 \times 40$  мм были использованы для оценки стабильности печати на больших площадях, где уменьшение угла мениска снижало влияние поверхностного натяжения, приближая условия к равномерному распределению, характерному для ракельного нанесения. Начиная с размера  $20 \times 20$  мм, угол мениска становился сопоставимым с углом при ракельном методе, что уменьшало краевые эффекты и способствовало формированию более однородной структуры с меньшей степенью агломерации и контролируемой пористостью.

Морфология и распределение наночастиц анализировались с помощью электронного микроскопа (Hitachi TM4000 Plus, 15 кВ): образцы размером  $5 \times 5$  мм фиксировались углеродной лентой, а размеры агломератов и пор измерялись в программе ImageJ на основе выборки из нескольких участков. Такой подход позволил систематически изучить, как изменение площади печати через поверхностное натяжение и угол мениска (рисунок 3.9) влияет на структурные характеристики и функциональные свойства композита [132].

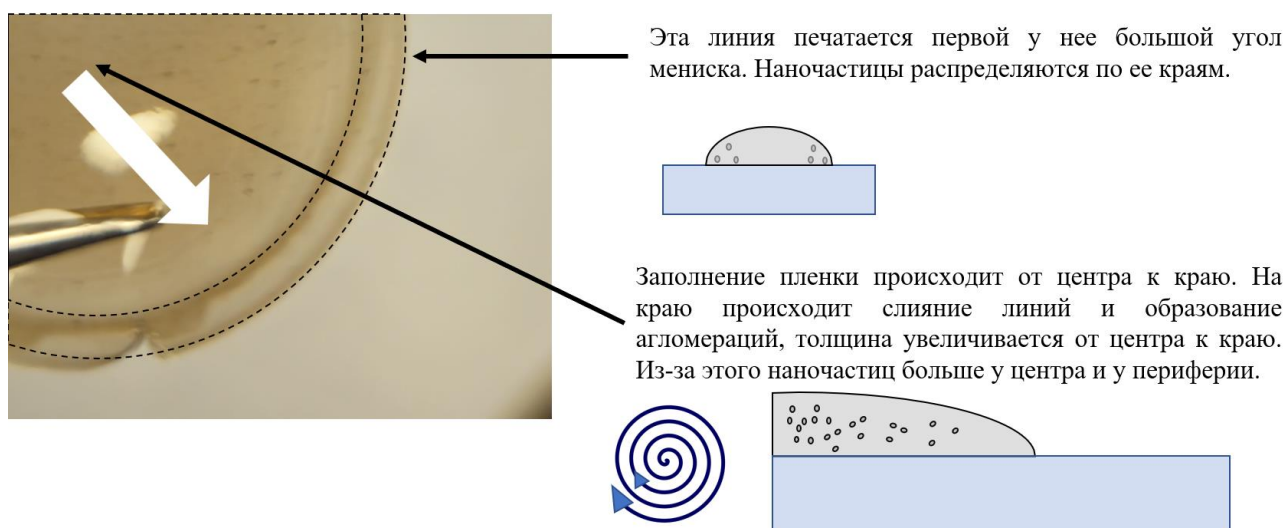


Рисунок 3.9 – Влияние угла мениска и поверхностного натяжения на взаимодействие суспензии композита с подложкой.

### 3.3.2 Влияние геометрических размеров композитов на морфологию и параметры DIW-печати

Геометрические размеры напечатанных пленок оказывают заметное влияние на морфологию и однородность распределения CFO в матрице ПВДФ, что подтверждается изображениями СЭМ (рисунок 3.10). При площади 10×10 мм наблюдается неравномерное распределение наночастиц CFO независимо от концентрации (5–15 мас.%), с выраженной кластеризацией частиц по краям пленок (таблица 3.3).

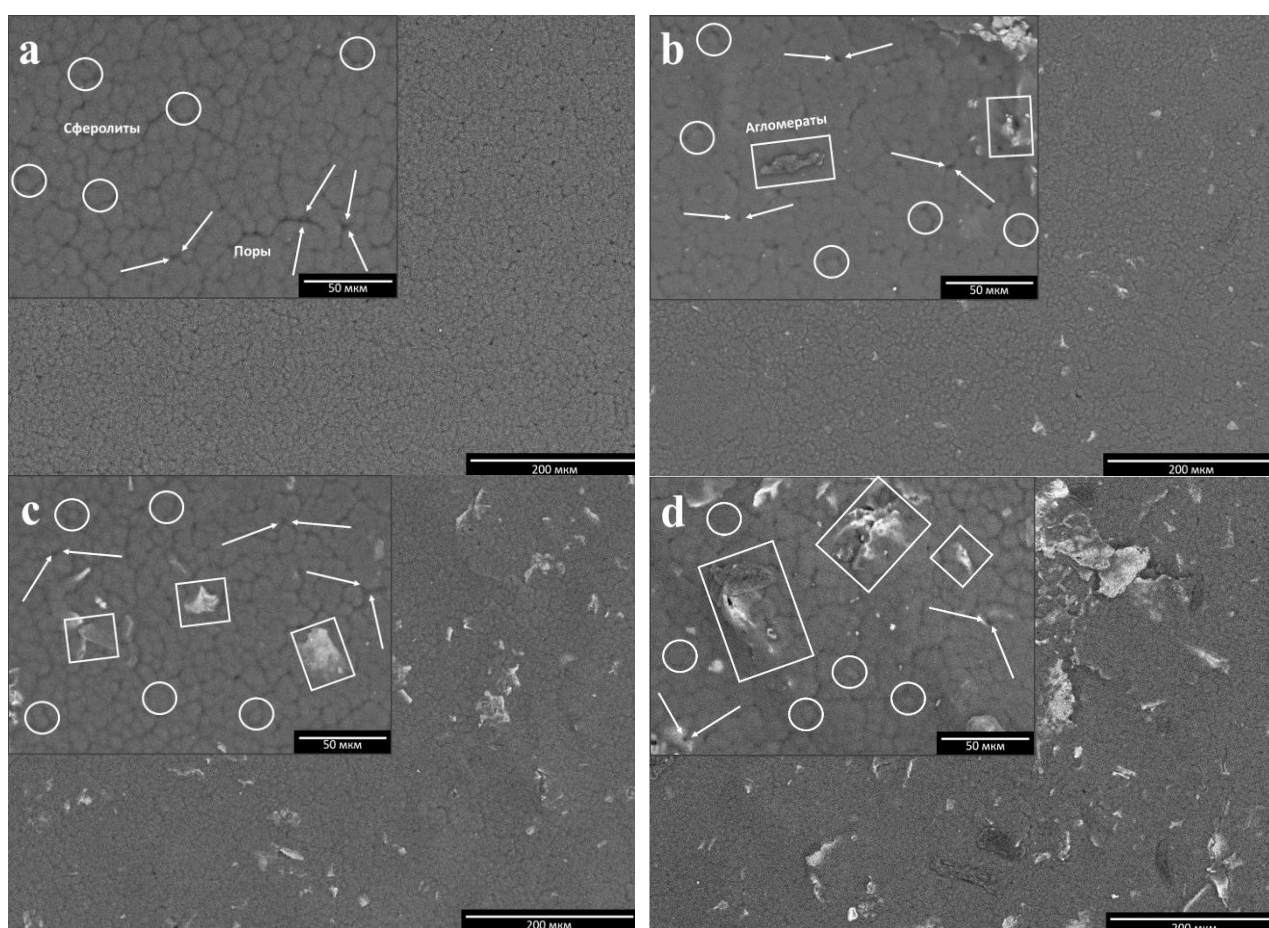


Рисунок 3.10 – СЭМ-изображения пленок ПВДФ и композитов с различным содержанием CFO, полученных методом DIW-печати: ПВДФ чистый (а), ПВДФ/5%СFO (b), ПВДФ/10СFO (c), ПВДФ/15СFO (d).

Это связано с краевыми эффектами, где поверхностное натяжение на периферии приводит к локальной концентрации наночастиц, формируя агломераты размером от  $20 \pm 3.4$  мкм (при 5% CFO) до  $95 \pm 9.2$  мкм (при 15% CFO). Размеры пор

в таких образцах находятся в пределах 3.3–4.2 мкм, но неоднородность ограничивает рабочую площадь материала.

Увеличение размеров пленок до 20×20 мм и 40×40 мм улучшает однородность распределения CFO, особенно при концентрации 10 мас.%. Анализ СЭМ-изображений, выполненный от центра к периферии образцов, показывает, что при этих размерах агломераты CFO имеют меньший размер  $25 \pm 2.6$  мкм при 10% и распределяются более равномерно по всей площади пленки. Это связано со снижением влияния краевых эффектов на больших площадях, что позволяет матрице ПВДФ эффективно удерживать наночастицы и минимизировать их скопление.

Стабильность потока суспензии, хотя и может быть улучшена печатью дополнительных линий перед формированием объекта, не является определяющим фактором; такой подход, напротив, приводит к накоплению CFO на краях, ухудшая однородность.

Концентрация пор в структуре остается на уровне  $3.3 \pm 0.3$  мкм, что не нарушает её целостность. При содержании 5% CFO наночастицы распределяются неравномерно, формируя агломераты размером около  $20 \pm 3.4$  мкм. Это связано с начальным заполнением объема плёнки и ограниченной стабильностью распределения в условиях печати. При увеличении концентрации CFO до 15% размер агломератов достигает  $95 \pm 9.2$  мкм, что указывает на превышение критического уровня наполнения, при котором полимерная матрица ПВДФ теряет способность эффективно стабилизировать наночастицы.

Основным фактором агломерации в данном случае является уменьшение среднего расстояния между частицами при росте их концентрации, что способствует их сближению и слипанию. Дополнительно, агрегация усиливается за счёт броуновской подвижности частиц в ещё не затвердевшей матрице: при низкой вязкости системы наночастицы сохраняют высокую мобильность, что также способствует образованию кластеров ещё до завершения сушки.

Сравнение показывает, что размеры 20×20 мм и 40×40 мм обеспечивают лучшую морфологию и однородность CFO по сравнению с 10×10 мм, особенно при

10% наполнителя. Малый размер провоцирует образование дефектов, тогда как большие размеры способствуют стабильной структуре с минимальными агломератами, что важно для функциональных свойств композита.

Таблица 3.3 – Значения фазового состава, размеров сферолитов, пор и агломератов наночастиц для пленок ПВДФ и композитов с различным содержанием CFO, полученных методом DIW-печати.

<b>Образец</b>	<b>Размер сферолитов, мкм</b>	<b>Размер пор, мкм</b>	<b>Размер агломератов, мкм</b>	<b>Концентрация агломератов, шт./100 мкм<sup>2</sup></b>
ПВДФ чист.	12±1.9	2.8±0.7	—	—
ПВДФ/5CFO	10±1.2	3.5±0.5	20±3.4	3.95
ПВДФ/10CFO	12±1.7	3.3±0.3	25±2.6	6.43
ПВДФ/15CFO	10±2.1	4.2±1.1	95±9.2	12.67

Оптимизация геометрических размеров DIW-печати направлена на создание композитов ПВДФ/CFO с однородной структурой и минимальным количеством дефектов. Анализ СЭМ-изображений показал, что размеры печатаемых объектов менее 10×10 мм приводит к образованию дефектов из-за выраженной агломерации наночастиц CFO, которая ограничивает ухудшает морфологические характеристики независимо от концентрации наполнителя.

Размеры 20×20 мм и 40×40 мм демонстрируют существенно лучшую однородность. СЭМ-изображения подтверждают, что агломераты в этих образцах минимальны и достигают 25±2.6 мкм, а распределение наночастиц равномерно по всей площади, что связано со сниженным влиянием граничных условий. Размеры пор составляют 3.3±0.3 мкм. При 15% наночастиц CFO даже большие размеры печатаемых объектов не предотвращают агломерацию и приводящему к появлению агломератов с размерами до 95 мкм, что указывает на ограничения диспергирования наночастиц при концентрациях более 10%.

Таким образом, оптимальными геометрическими размерами для DIW-печати композитов ПВДФ/СФО являются 20×20 мм или 40×40 мм при концентрации наночастиц СФО 10 мас.%, что обеспечивает равномерное распределение наночастиц и однородную морфологию. Эти параметры совместимы с выбранным режимом сушки в сушильном шкафу и соотношением ПВДФ/ДМФА 1:6 (см. 3.2.3), что делает их базовыми для дальнейшей оптимизации технологии. Выбор между 20×20 мм и 40×40 мм может зависеть от конкретных требований к масштабу готового изделия, но оба формата обеспечивают лучшую однородность.

## **ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Целью данной главы является изучение влияния структурных параметров композитов ПВДФ/СФО, таких как кристаллическая организация и морфологическая однородность, на их магнитоэлектрические свойства, что определяет их пригодность для применения. Анализ основан на данных рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии для композитов, полученных методами DIW-печати и ракельного нанесения. Особое внимание уделяется роли концентрации наночастиц СФО и технологии изготовления в достижении целевых функциональных характеристик, включая электроактивность и эффективность магнитоэлектрического преобразования.

### **4.1 Влияние концентрации $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ на кристаллическую организацию поливинилиденфторида**

Концентрация наночастиц СФО в матрице ПВДФ существенно влияет на кристаллическую организацию полимера, определяя долю электроактивной  $\beta$ -фазы, которая обуславливает электроактивные и магнитоэлектрические свойства композита. Включение наночастиц СФО изменяет процесс кристаллизации ПВДФ, переходя от гомогенного механизма к гетерогенному за счет действия наночастиц как центров нуклеации, что как следствие также воздействует на конформацию полимерных цепей и конечный фазовый состав. Этот эффект подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии [111;112]. В данном разделе анализируется роль наночастиц как центров кристаллизации и экспериментально определяется оптимальная концентрация наночастиц СФО для максимизации доли электроактивной фазы.



### 4.1.1 Роль наночастиц как центров кристаллизации

Наночастицы CFO выступают в качестве центров кристаллизации в матрице ПВДФ, стимулируя ориентацию полимерных цепей и способствуя формированию электроактивной  $\beta$ -фазы. Механизмы межфазного взаимодействия включают электростатическое притяжение между заряженной поверхностью CFO и диполями ПВДФ, создание локальных дефектов, облегчающих трансформацию  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу, а также возможное образование водородных связей при наличии поверхностных групп на наночастицах [35;54].

Рентгеноструктурный анализ композитов, полученных методом DIW-печати (рисунок 4.1), показывает, что с увеличением концентрации CFO от 5 до 15 мас.% наблюдается снижение интенсивности пика при  $2\theta = 18.4^\circ$ , соответствующего  $\alpha$ -фазе (плоскость 020), и рост интенсивности пика при  $2\theta = 20.0^\circ$ , характерного для  $\beta$ -фазы (плоскости 110 и 200). Это указывает на перераспределение полиморфных фаз ПВДФ под действием наночастиц CFO и возможную стимуляцию формирования  $\beta$ -фазы за счёт ориентационного воздействия в процессе печати.

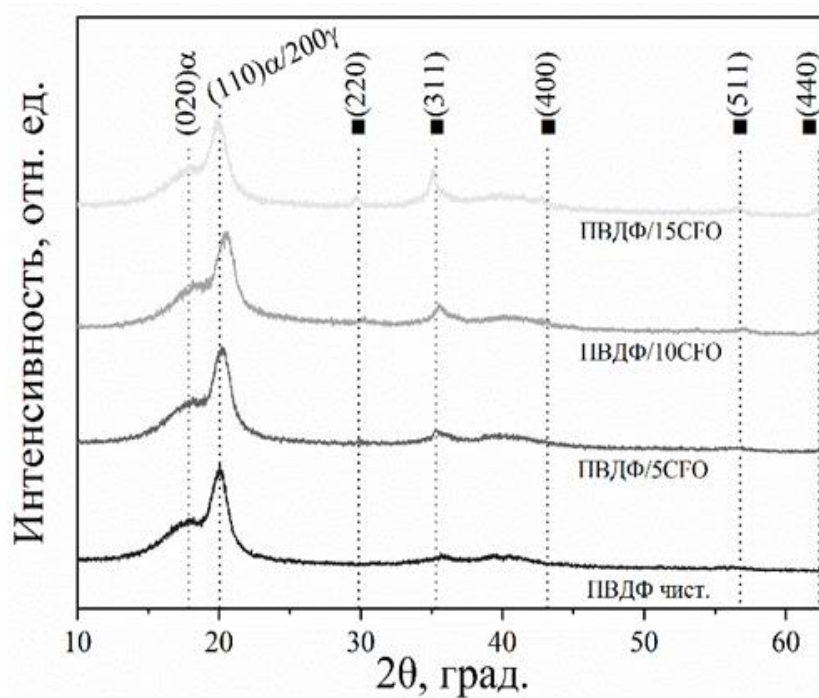


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы композитов ПВДФ с различным содержанием наночастиц CFO, полученных методом DIW-печати.

При низких концентрациях CFO наночастицы функционируют как эффективные центры кристаллизации, способствуя увеличению степени кристалличности и однородному распределению сферолитов. Однако при превышении пороговой концентрации (~5 мас.%), происходит агрегация наночастиц, что приводит к формированию более крупных доменов и снижению доступной поверхности CFO для взаимодействия с полимерными цепями.

Аналогичная тенденция наблюдается для рапельного нанесения (рисунок 4.2), где при соотношении ПВДФ:ДМФА 1:6 пики CFO ( $2\theta = 30.1^\circ, 34.9^\circ, 43.3^\circ, 56.7^\circ, 62.4^\circ$ ) подтверждают их роль в выстраивании полимерных нитей [15].

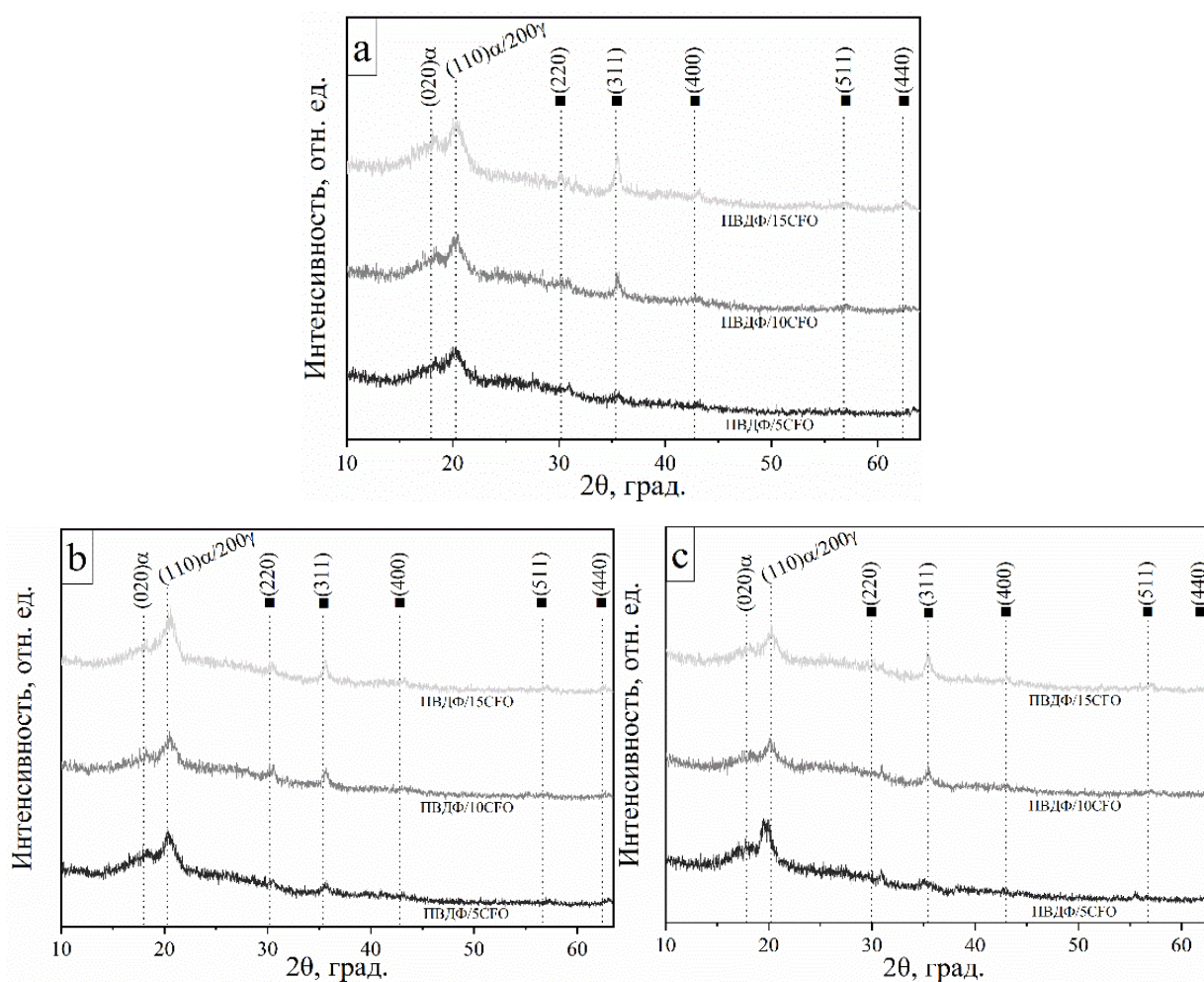


Рисунок 4.2 – Рентгенограммы композитов ПВДФ/CFO с различной концентрацией ДМФА и содержанием CFO, полученных методом рапельного нанесения: 1:4 (a), 1:6 (b), 1:8 (c).

Данные ИК-спектроскопии уточняют этот эффект; для композита ПВДФ/10%СФО, полученного методом DIW-печати (рисунок 4.3), интенсивность полос при 1275, 1232 и 812  $\text{см}^{-1}$ , связанных с  $\beta$ -фазой, увеличивается по сравнению с чистым ПВДФ, где доминируют полосы  $\alpha$ -фазы при 763  $\text{см}^{-1}$ . Для ракельного нанесения (рисунок 4.4.) при 1:6 и 10% СФО наблюдается выраженное усиление полосы при 840  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующей о наличии  $\beta$ -фазы, что связано с взаимодействием полярных групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2$  ПВДФ с поверхностью СФО [19].

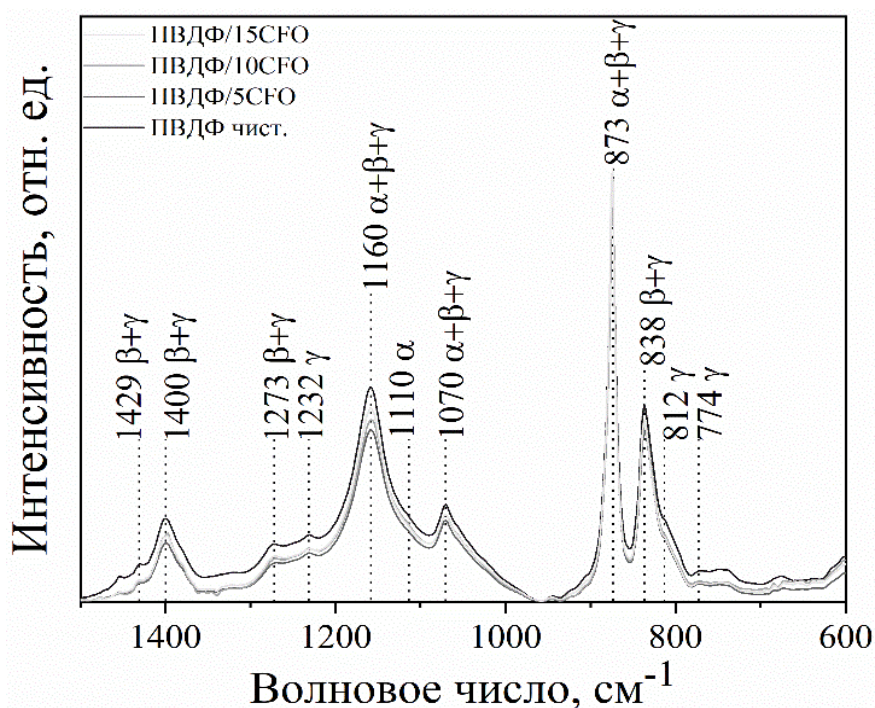


Рисунок 4.3 – ИК-спектры пленок ПВДФ и композитов с различным содержанием СФО, полученных методом DIW-печати.

Наночастицы СФО создают локальные напряжения в матрице ПВДФ, вызванные различиями в модуле упругости и поверхностной энергии между ферромагнитными частицами и полимером. Эти напряжения деформируют полимерные цепи вблизи наночастиц, способствуя переходу от неполярной  $\alpha$ -фазы с TGTG'-конформацией к полярной  $\beta$ -фазе с TTTT-конформацией. Эффект особенно выражен при умеренных концентрациях СФО (5–10 мас.%), где наночастицы равномерно распределены и эффективно действуют как центры кристаллизации. Однако при концентрации 15 мас.% наблюдается агломерация частиц, что снижает площадь межфазного контакта и ослабляет локальные

напряжения. В результате эффективность CFO как нуклеаторов  $\beta$ -фазы уменьшается, что подтверждается снижением интенсивности пика  $\beta$ -фазы в рентгеноструктурном анализе.

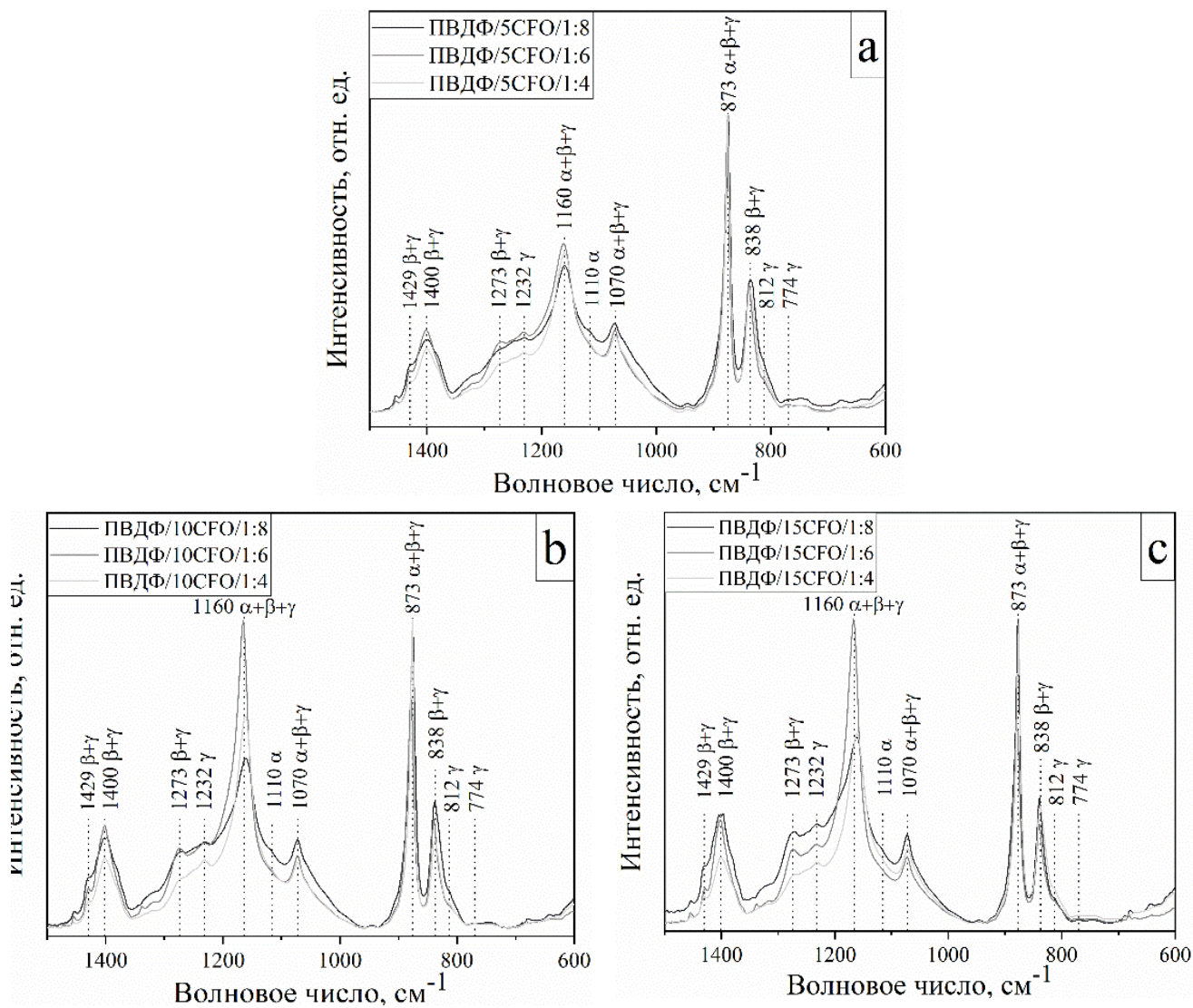


Рисунок 4.4 – ИК-спектры композитов ПВДФ/СФО с различной концентрацией ДМФА и содержанием СФО, полученных методом рапельного нанесения: 5% (а), 10% (б), 15% (с).

#### 4.1.2 Оптимальная концентрация наночастиц для максимизации электроактивной фазы

Определение концентрации наночастиц СФО для максимизации доли электроактивной  $\beta$ -фазы в матрице ПВДФ основано на количественном анализе

ИК-спектроскопии, где доля  $\beta$ -фазы рассчитывается по интенсивности характеристических пиков. Для композитов, изготовленных методом DIW-печати, максимальная доля  $\beta$ -фазы достигает  $47\pm 3\%$  при концентрации CFO 10 мас.%, при этом суммарная электроактивная фаза, включающая  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы, составляет  $88\pm 2\%$  (таблица 4.1). При 5 мас.% CFO доля  $\beta$ -фазы значительно ниже — всего  $12\pm 2\%$ , а при 15 мас.% она уменьшается до  $39\pm 2\%$ .

Таблица 4.1 – Значения электроактивной фазы, фазового состава, количества растворителя для композитов ПВДФ/CFO, полученных методами DIW-печати и ракельного нанесения.

Метод	Образец	ПВДФ:ДМФА	Fea, %	$\beta$ , %	$\gamma$ , %	$\alpha$ , %
Ракельное нанесение	ПВДФ/5CFO	1:4	93±1	6±1	88±2	6±2
	ПВДФ/10CFO		95±2	5±1	90±3	5±1
	ПВДФ/15CFO		94±2	10±3	82±2	8±2
	ПВДФ/5CFO	1:6	94±2	17±2	78±1	5±1
	ПВДФ/10CFO		96±3	75±1	21±2	4±2
	ПВДФ/15CFO		95±1	67±2	28±1	5±3
	ПВДФ/5CFO	1:8	94±2	11±2	78±3	11±1
	ПВДФ/10CFO		95±1	36±1	60±1	5±2
	ПВДФ/15CFO		95±1	61±1	36±3	3±2
DIW-печать	ПВДФ чист.	1:6	85±2	30±1	55±1	15±3
	ПВДФ/5CFO		86±1	12±2	74±1	14±2
	ПВДФ/10CFO		88±2	47±3	42±2	11±1
	ПВДФ/15CFO		87±1	39±2	49±3	12±1

Такая зависимость обусловлена гетерогенной кристаллизацией, где наночастицы CFO при 10 мас.% наиболее эффективно создают локальные напряжения и дефекты в полимерной матрице, стимулируя формирование ТТ-конформации  $\beta$ -фазы. При более высокой концентрации (15 мас.%) агломерация частиц снижает их способность выступать в качестве центров кристаллизации, что уменьшает долю  $\beta$ -фазы. Рентгеноструктурный анализ подтверждает эти результаты: интенсивность пика при  $2\theta = 20.0^\circ$ , соответствующего плоскостям 110 и 200  $\beta$ -фазы, достигает максимума при 10 мас.% CFO, тогда как при 15 мас.% она заметно снижается.

Это свидетельствует о том, что концентрация наночастиц 10 мас.% является оптимальной для механизма гетерогенной кристаллизации, реализуемого через локальные напряжения и дефекты, тогда как другие механизмы взаимодействия наночастиц с ПВДФ могут требовать иных концентраций. Для ракельного нанесения при соотношении ПВДФ:ДМФА 1:6 критическая концентрация также приходится на 10% наночастиц CFO, где доля  $\beta$ -фазы достигает  $75\pm 1\%$ , а электроактивная фаза —  $96\pm 3\%$  (таблица 4.1). При 5% наночастиц CFO  $\beta$ -фаза составляет  $17\pm 2\%$ , а при 15% —  $67\pm 2\%$ , что указывает на снижение эффективности при избытке наполнителя [19].

Разница в значениях  $\beta$ -фазы между методами связана с влиянием растворителя и технологии: ракельное нанесение при 1:6 обеспечивает более равномерную кристаллизацию, тогда как DIW-печать чувствительна к геометрическим параметрам и условиям экструзии [93].

Сравнение DIW-печати и ракельного нанесения показывает, что 10 мас.% CFO — оптимальная концентрация для максимума  $\beta$ -фазы ( $47\pm 3\%$  для DIW-печати, таблица 4.1), балансируя стимуляцию кристаллизации и избегание агломерации наночастиц. При 15 мас.% избыток наночастиц уменьшает аморфный объем ПВДФ, заставляя их группироваться, что снижает  $\beta$ -фазу до  $39\pm 2\%$  и увеличивает  $\gamma$ -фазу до  $49\pm 3\%$  (DIW-печать) и  $28\pm 1\%$  (ракельное нанесение). При 5 мас.% CFO мало центров кристаллизации,  $\beta$ -фаза падает до  $12\pm 2\%$ , а  $\gamma$ -фаза растет до  $74\pm 1\%$  (DIW-печать) и  $78\pm 1\%$  (ракельное нанесение). Концентрация 10 мас.%

лучше всего максимизирует  $\beta$ -фазу, особенно при DIW-печати за счет равномерного распределения частиц.

## **4.2 Образование агломератов $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ и их влияние на морфологическую однородность**

Морфология композитов ПВДФ/CFO во многом определяет их функциональные свойства, включая структурную целостность и эффективность магнитоэлектрического отклика, что делает ее важным фактором для применения в носимой электронике и биомедицинских приложениях [25;34;97]. Неравномерное распределение наночастиц CFO, их агломерация или дефекты, такие как поры, снижают электроактивность материала [28]. Далее рассматривается влияние агломерации на структуру композита и проводится сравнительный анализ дефектов в пленках, полученных методами DIW-печати и ракельного нанесения.

### **4.2.1 Агломерация наночастиц и ее влияние на микрофазное расслоение**

Анализ композитов, полученных методом DIW-печати, показывает, что при концентрации 5% CFO наблюдаются агломераты наночастиц средним размером  $20 \pm 3.4$  мкм (рисунок 4.5). Размер агломератов коррелирует с содержанием наполнителя: при повышении концентрации до 15% их средний размер возрастает до  $95 \pm 9.2$  мкм.

Увеличение размеров агломератов свидетельствует о снижении эффективности диспергирования и ограничениях со стороны полимерной матрицы ПВДФ, не способной удерживать равномерное распределение частиц на высоких нагрузках. При этом, даже при наличии агломератов, пространственное распределение CFO может сохранять относительную однородность, если агломераты равномерно распределены по объему. Однако чрезмерный рост их размеров и локальная концентрация могут приводить к микрофазному расслоению

и нарушению морфологии, снижая площадь межфазного взаимодействия и, как следствие, функциональные характеристики материала.

При 10% CFO агломераты увеличиваются до  $25 \pm 2.6$  мкм, но остаются , что минимизирует локальное расслоение матрицы. Однако при 15% CFO размер агломератов достигает  $95 \pm 9.2$  мкм, что приводит к значительным зонам неоднородности, фрагментирующим полимерную структуру и увеличивающим пористость до  $4.2 \pm 1.1$  мкм.

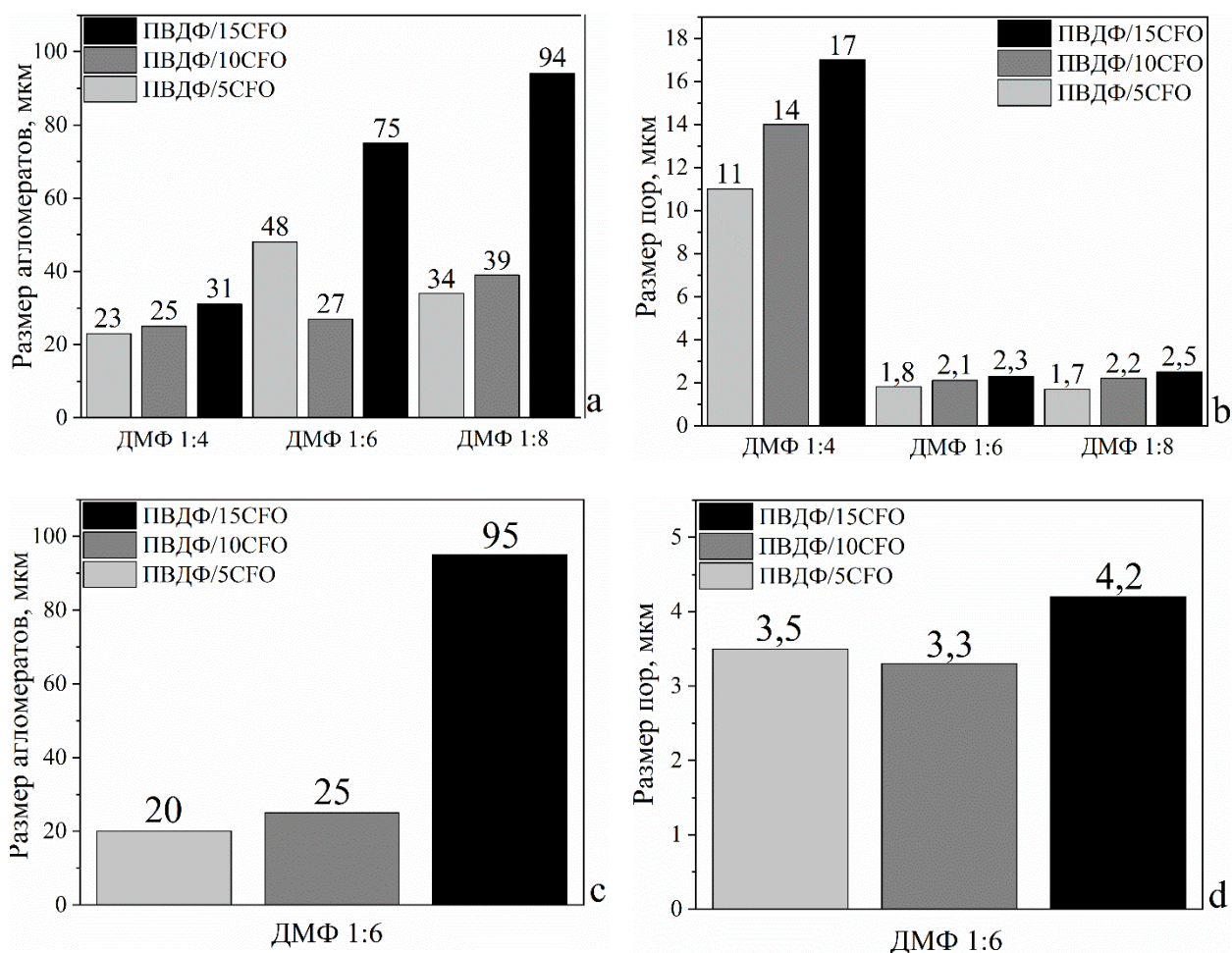


Рисунок 4.5 – Диаграммы размеров агломератов CFO и пор для композитов, полученных методами рапельного нанесения (a,b); и DIW-печати (c,d).

Для рапельного нанесения при соотношении ПВДФ:ДМФА 1:6 агломерация также зависит от концентрации CFO: при 5% агломераты составляют  $48 \pm 5.2$  мкм, при 10%  $27 \pm 1.7$  мкм, а при 15%  $75 \pm 8.2$  мкм, соответственно (таблица 4.2). Минимальный размер агломератов при 10% CFO указывает на оптимальное распределение частиц, что снижает микрофазное расслоение. При 1:4 агломераты



увеличиваются до  $31\pm 3.8$  мкм при 15% CFO, а при 1:8 достигают  $94\pm 9.1$  мкм с концентрацией 15% CFO.

Микрофазное расслоение проявляется на краях композитов при формировании зон с различной толщиной; агломераты создают области с высокой концентрацией CFO, что подтверждается изображениями СЭМ (рисунок 4.6).

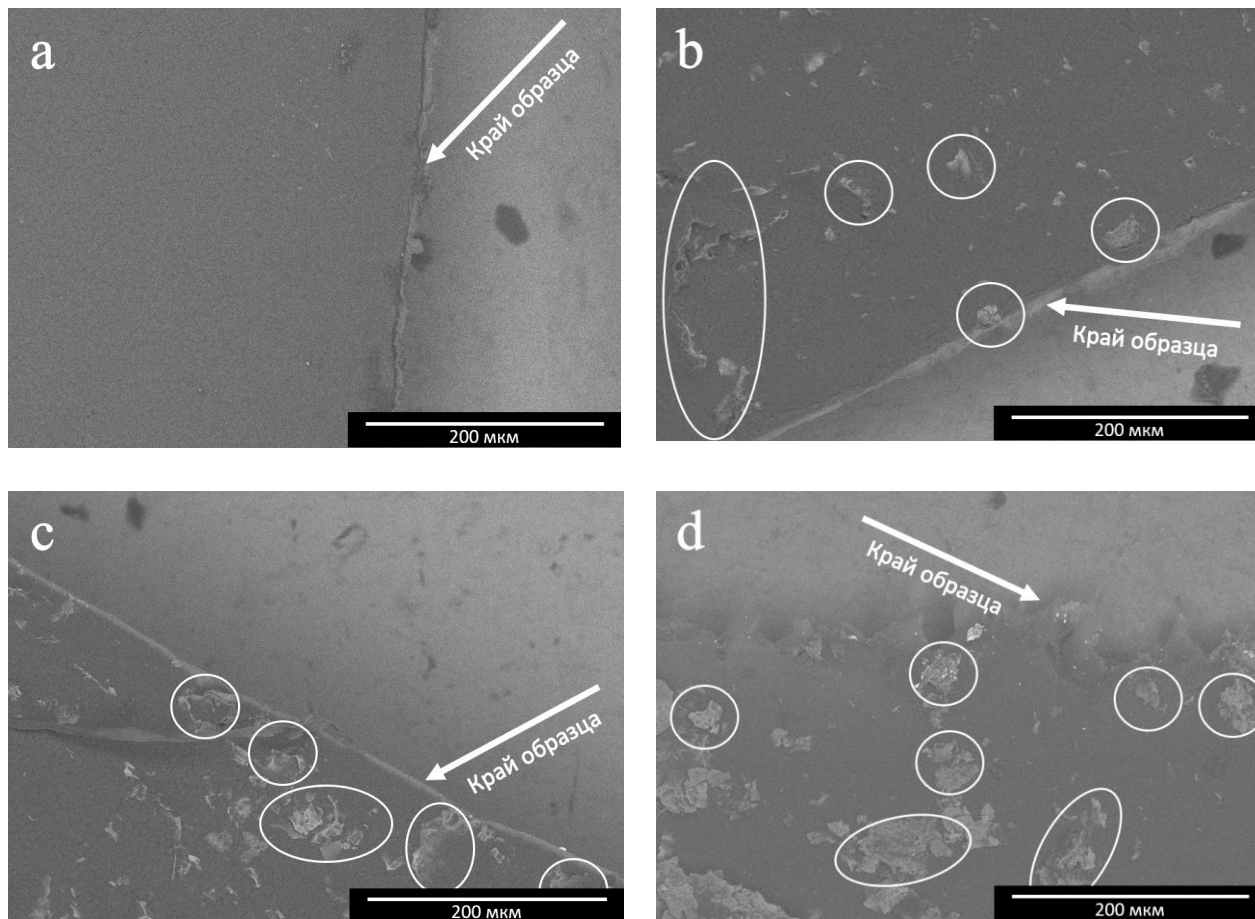


Рисунок 4.6 – СЭМ-изображения микрофазного расслоения на периферии композитов ПВДФ/СФО, полученных методами DIW-печати.

В DIW-печати это особенно заметно при 15% CFO, где крупные кластеры до 95 мкм, фрагментируют матрицу, тогда как в ракельном нанесении при 1:6 и 10% CFO расслоение минимально благодаря равномерной кристаллизации. Таким образом, агломерация наночастиц при избыточной концентрации в 15% CFO усиливает неоднородность и снижает функциональность композита, тогда как 10% CFO обеспечивает баланс между распределением и стабильностью структуры.

Для композитов, полученных методами DIW-печати при размерах пленок  $20\times 20$  мм и  $40\times 40$  мм с 10% CFO поры составляют  $3.3\pm 0.3$  мкм, а агломераты —

25±2.6 мкм, что указывает на умеренную дефектность и хорошую однородность (таблица 4.2). Однако при 15% CFO поры увеличиваются до 4.2±1.1 мкм, а агломераты до 95±9.2 мкм, что связано с избыточной концентрацией частиц [19]. Формат 10×10 мм усиливает дефекты из-за краевых эффектов: агломераты концентрируются по периферии, увеличивая локальную пористость и расслоение матрицы. Это ограничивает однородность структуры, особенно при высоких концентрациях CFO.

Композиты полученные методом ракельного нанесения при соотношении ПВДФ:ДМФА 1:6 и 10% CFO обладают размером пор 2.1±0.3 мкм, а агломераты составляют 27±1.7 мкм, что отражает высокую однородность и низкую дефектность (таблица 4.2). При 1:4 размер пор увеличиваются до 17±3.3 мкм при 15% CFO из-за ускоренной кристаллизации и недостатка растворителя, что усиливает микрофазное расслоение и формирует  $\gamma$ -фазу. При 1:8 и 15% CFO агломераты достигают 94±9.1 мкм, а поры остаются умеренными 2.5±0.5 мкм, но избыток ДМФА нарушает стабильность распределения частиц.

Сравнивая методы, можно сделать вывод, что ракельное нанесение при 1:6 обеспечивает меньшую концентрацию пор 2.1 мкм чем DIW-печать 3.3 мкм и сопоставимые агломераты 27 мкм и 25 мкм, соответственно, при 10% CFO, что указывает на более высокую однородность благодаря контролируемому испарению растворителя. DIW-печать, напротив, чувствительна к геометрическим параметрам: малый формат (10×10 мм) усиливает краевые дефекты, а большие размеры (20×20, 40×40 мм) снижают их влияние, но не устраняют полностью при 15% CFO.

Микрофазное расслоение в композитах ПВДФ/CFO при DIW-печати усиливается при высоких концентрациях наночастиц (15 мас.%) из-за влияния угла мениска, поверхностного натяжения и напряжения между высохшей и наносимой линиями, что нарушает равномерность структуры [132]. В ракельном нанесении расслоение определяется поверхностным натяжением и особенностями образования поверхности пленки, особенно при неоптимальном распределении

НЧ. Эти факторы способствуют агломерации и дефектам, снижая электроактивность материала.

Таким образом, ракельное нанесение при 1:6 и 10% CFO демонстрирует меньшую дефектность и расслоение по сравнению с DIW-печатью, хотя оба метода достигают оптимальной морфологии при этой концентрации. Выбор технологии зависит от требований к масштабу и однородности: DIW-печать подходит для формирования сложной геометрии образца при меньшем количестве технологических шагов, но имеет ограничения в минимальных размерах печатаемого объекта с сохранением низкого уровня дефектов, а метод ракельного нанесения оптимален для создания пленок с минимальным уровнем дефектности.

#### **4.3 Зависимость магнитоэлектрического отклика от структурных свойств композитов**

Магнитоэлектрический отклик композитов ПВДФ/CFO возникает из сочетания пьезоэлектрических свойств полимера и магнитных характеристик наночастиц CFO, зависящих от кристалличности ПВДФ, распределения наполнителя и метода формирования. Хотя прямые измерения магнитоэлектрического эффекта отсутствуют, концентрации 5 и 10 мас.% CFO обеспечивают схожий отклик благодаря балансу между количеством частиц и дефектностью структуры. Низкое содержание CFO в 5 мас.% дает меньший магнитный вклад из-за ограниченной плотности наночастиц, но минимизирует дефекты, сохраняя однородность материала. Напротив, при 10 мас.% CFO магнитный отклик усиливается за счет большего числа частиц, однако возрастающая дефектность, связанная с агломерацией, ограничивает дальнейший рост эффективности [1].

Анализ рентгеноструктурных данных, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии показывает, что эти концентрации отражают компромисс: меньшая дефектность при 5 мас.% компенсирует слабую кристалличность, тогда как при 10 мас.% высокая полярность полимера уравнивает умеренные структурные

неоднородности. Рапельное нанесение усиливает этот эффект за счет более равномерного распределения частиц по сравнению с DIW-печатью, но обе технологии подтверждают оптимальность указанных концентраций [111;112]. Для точной оценки требуется измерение магнитоэлектрического коэффициента, что станет задачей дальнейших исследований.

#### **4.3.1 Связь доли $\beta$ -фазы полимера и эффективности магнитоэлектрического отклика**

Доля электроактивной  $\beta$ -фазы ПВДФ, выступает одним из определяющих факторов пьезоэлектрического компонента магнитоэлектрической связи в композитах ПВДФ/CFO, тогда как наночастицы CFO обеспечивают магнитный момент, необходимый для этой связи (уравнение 10). ИК-спектроскопия показывает, что для DIW-печати  $\beta$ -фаза возрастает с  $12\pm 2\%$  при 5 мас.% CFO до  $47\pm 3\%$  при 10 мас.% CFO, а суммарная электроактивная фаза (Fea) увеличивается с  $86\pm 1\%$  до  $88\pm 2\%$ . Для рапельного нанесения при ПВДФ:ДМФА 1:6 рост еще заметнее:  $\beta$ -фаза составляет  $17\pm 2\%$  при 5 мас.% и  $75\pm 1\%$  при 10 мас.%, а Fea достигает  $94\pm 2\%$  и  $96\pm 3\%$  соответственно.

Рентгеноструктурный анализ подтверждает зависимость: интенсивность пика  $\beta$ -фазы при  $2\theta = 20.0^\circ$  увеличивается с ростом содержания CFO до 10 мас.% в обоих методах, отражая усиление пьезоэлектрического потенциала. Более высокая кристалличность при 10 мас.% CFO способствует эффективности МЭ-связи за счет роста полярности ПВДФ, в то время как магнитоэлектрический отклик определяется равномерностью распределения наночастиц.

Однако сходство магнитоэлектрического эффекта при 5 и 10 мас.% CFO определяется балансом между степенью кристалличности ПВДФ и магнитным вкладом наночастиц, зависящим как от их концентрации, так и от морфологии композита (уравнение 4). Согласно результатам, полученным методом ДСК (рисунок 4.7), введение наночастиц CFO способствует увеличению степени

кристалличности (таблица 4.2) за счёт появления дополнительных центров кристаллизации.

Это ускоряет упорядочение полимерных цепей, формируя большее количество мелких кристаллитов, что в совокупности приводит к росту общей кристалличности материала. Наряду с этим, более широкая кривая плавления указывает на изменение распределения размеров кристаллитов и возможное влияние CFO на кинетику кристаллизации.

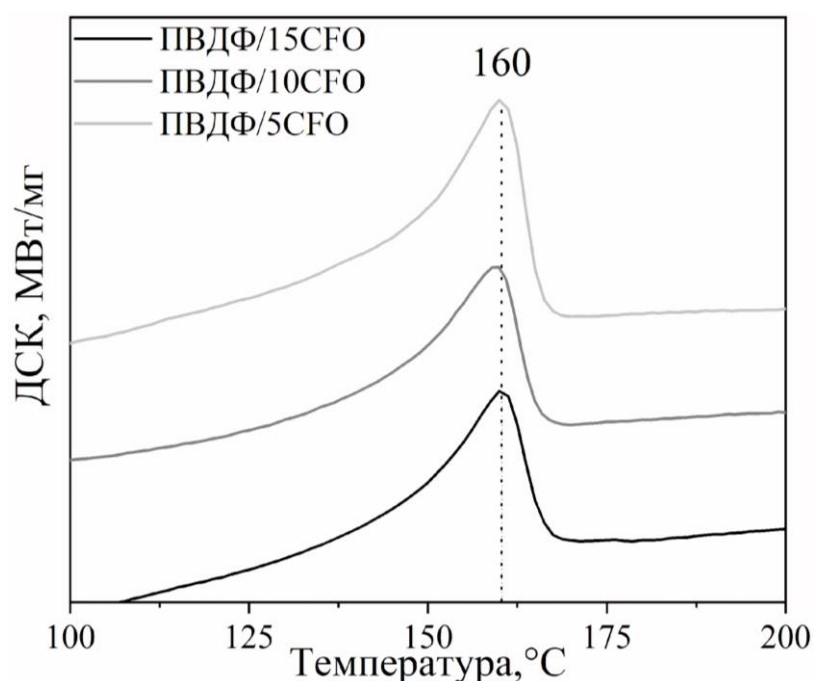


Рисунок 4.7 – Кривые ДСК на участке нагрева для композитов и ПВДФ/CFO.

Степень кристалличности определена сравнением энтальпии плавления образцов с эталонной для полностью кристаллического ПВДФ (104.6 Дж/г) [20;133]. Температуры плавления при разных содержаниях НЧ и методах формирования остаются близкими (~160°C).

Таблица 4.2 – Значения кристалличности композитов ПВДФ в зависимости от содержания CFO.

Образец	Содержание CFO, %	Кристалличность, %
ПВДФ/5CFO	5	48±1
ПВДФ/10CFO	10	52±3
ПВДФ/15CFO	15	41±3

При 5 мас.% CFO меньшее количество наночастиц ограничивает магнитный отклик, но минимизирует структурные дефекты, способствуя равномерному распределению магнитных доменов. Напротив, при 10 мас.% CFO более высокая кристалличность улучшает организацию матрицы, но умеренные неоднородности, вызванные наночастицами, сдерживают магнитный вклад. Этот компромисс объясняет близость магнитоэлектрического эффекта для обеих концентраций в композитах, полученных методами DIW-печати и ракельного нанесения.

#### **4.3.2 Зависимость магнитоэлектрического отклика от концентрации наночастиц и метода формирования композита**

Зависимость магнитоэлектрического отклика от концентрации наночастиц CFO и метода формирования определяется распределением наночастиц и дефектами структуры полимерной матрицы, влияющими на межфазное взаимодействие. Согласно данным электронной микроскопии при 5% CFO оба метода обеспечивают относительно низкую агломерацию для DIW-печати  $20 \pm 3.4$  мкм, для ракельного нанесения  $48 \pm 5.2$  мкм, а размеры пор остаются умеренными  $3.5 \pm 0.5$  мкм и  $1.8 \pm 0.5$  мкм для метода прямой печати и ракельного нанесения, соответственно, что способствует целостности полимерной матрицы для передачи деформаций и генерации пьезоэлектрического отклика.

При 10% CFO агломераты незначительно увеличиваются до  $25 \pm 2.6$  мкм (DIW-печать) и  $27 \pm 1.7$  мкм (ракельное нанесение), а размеры пор минимальны  $3.3 \pm 0.3$  мкм, и  $2.1 \pm 0.3$  мкм, и обеспечивает магнитоэлектрический отклик на уровне  $5 \text{ мВ/см} \times \text{Э}$  (рисунок 4.8)

Максимальное значение магнитоэлектрического коэффициента наблюдается при постоянном магнитном поле 7 кЭ, где композит с 5 мас.% CFO демонстрирует  $\alpha_{\text{МЕ}} \approx 11 \text{ мВ}/(\text{см} \cdot \text{Э})$ . При увеличении содержания наночастиц до 10 и 15 мас.% наблюдается снижение магнитоэлектрического отклика, что связано с агломерацией CFO и формированием структурных неоднородностей. Этот эффект

особенно выражен при использовании относительно жидкой системы на основе ПВДФ/ДМФА с массовым соотношением 1:6, которая способствует высокой подвижности наночастиц и их последующему слипанию в процессе формирования структуры.

При оценке магнитоэлектрического отклика композитов, полученных методом DIW-печати, ключевыми структурными параметрами являются: массовая доля наночастиц, степень агломерации, равномерность распределения CFO в ПВДФ-матрице, а также соотношение ПВДФ/растворитель, которое определяет вязкость системы и кинетику формирования структуры.

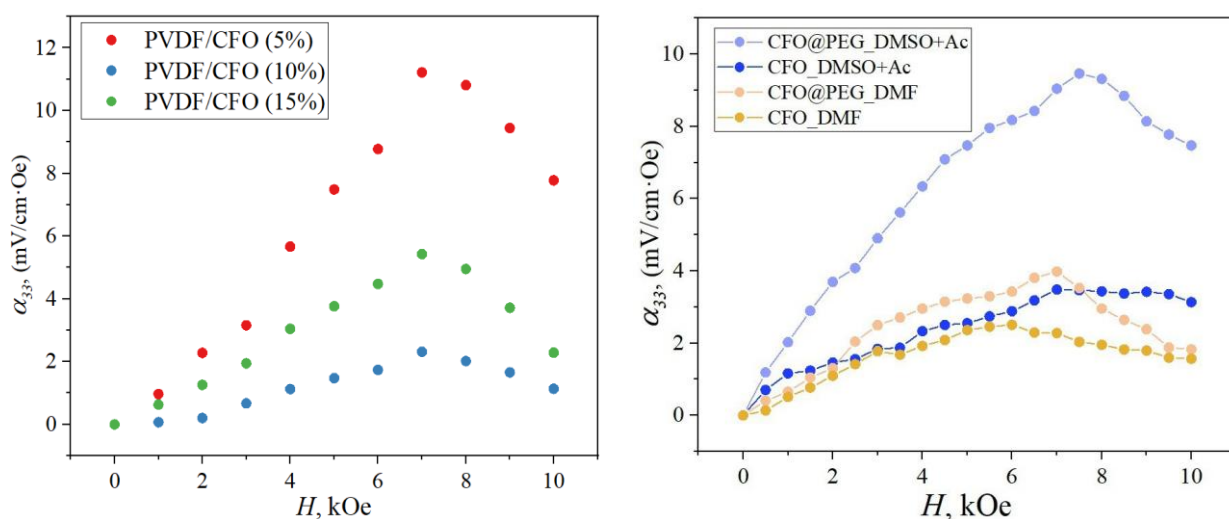


Рисунок 4.8 – Полевая зависимость МЭ коэффициента от внешнего постоянного магнитного поля при измерении в продольной геометрии композитов. ПВДФ/СФО и сравнении с покрытыми и не обработанными наночастицами.

Кристалличность ПВДФ, рассмотренная ранее, влияет на организацию полимерной структуры, тогда как агломерация при 10–15 мас.% ограничивает равномерность распределения магнитных доменов, снижая магнитный вклад. При 5 мас.% меньшая концентрация НЧ минимизирует дефекты, обеспечивая стабильный отклик.

Результаты позволили установить, что наночастицы феррита кобальта в композите ПВДФ/СФО и в ДМФА вне композита демонстрируют идентичные магнитные свойства, указывая на отсутствие влияния ПВДФ на характеристики СФО. Концентрация 10 мас.% СФО признана оптимальной, обеспечивая

максимальную долю  $\beta$ -фазы ( $75 \pm 1\%$  для ракельного нанесения,  $47 \pm 3\%$  для DIW-печати), кристалличность ( $52 \pm 3\%$ ), минимальные агломераты (25–27 мкм) и пористость (2.1–3.3 мкм), несмотря на более высокий  $\alpha$ МЕ (11 мВ/(см·Э)) при 5 мас.% CFO. Ракельное нанесение обеспечивает лучшую однородность, а DIW-печать – контроль геометрии. Агломерация CFO при 5 и 15 мас.% снижает функциональные свойства, подчёркивая важность оптимизации содержания наполнителя.

Согласно полученным экспериментальным измерениям МЭ коэффициента для композитов с разным содержанием наночастиц CFO, можно сделать вывод, что увеличение МЭ коэффициента за счет увеличения доли магнитных частиц не происходит за счет негативного влияния дефектности структуры через механизм агломерирования НЧ: как за счет уменьшения магнитного момента внутри слипшихся частиц, так и за счет уменьшения степени пьезоэлектрического преобразования из-за дефектности полимерной матрицы. Поэтому для наночастиц CFO оптимальной концентрацией в композите является 5%.



## ГЛАВА 5. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ РАКЕЛЬНОГО НАНЕСЕНИЯ И ПЕЧАТИ ИЗ РАСТВОРА

### 5.1 Преимущества и ограничения методов формирования пленок

Разработка композитов ПВДФ/СФО требует выбора технологии формирования, обеспечивающей оптимальные структурные характеристики и функциональность для применения в носимой электронике и биомедицинских приложениях. В данной работе сравниваются методы ракельного нанесения и DIW-печати, исследованные с целью создания пленок с контролируемыми свойствами. Сравнение проводится по преимуществам, ограничениям, оптимизации параметров и применимости, с обобщением данных, полученных в главах 3 и 4 на основе РСА, ИК-спектроскопии и СЭМ, для итоговой оценки (таблица 5.1) эффективности технологий.

#### 5.1.1 Толщина пленок и однородность структуры

Толщина пленок является количественным параметром, который легко контролируется в процессе формирования. Ракельное нанесение позволяет точно регулировать толщину за счёт настройки зазора между лезвием и подложкой, обеспечивая высокую воспроизводимость и гладкость поверхности. DIW-печать формирует пленки с толщиной, зависящей от параметров экструзии и числа слоёв, но точность регулирования ниже из-за вариаций вязкости смеси и возможных неровностей.

Под структурной однородностью понимается равномерное распределение МНЧ СФО в матрице ПВДФ и минимизация дефектов, таких как пористость и агломерация. Этот параметр оценивается с использованием СЭМ для анализа пор и агломератов, а также РСА и ИК-спектроскопии для изучения кристаллической структуры и фазового состава. Ракельное нанесение обеспечивает более высокую однородность благодаря равномерному распределению смеси на подложке, тогда

как DIW-печать уступает из-за сложностей с контролем экструзии, что может приводить к большей пористости и неравномерности.

Ракельное нанесение предпочтительнее для плоских пленок с высокой точностью и однородностью, а DIW-печать выигрывает в создании сложных структур, где геометрическая гибкость важнее строгого контроля параметров.

Для ракельного нанесения характерна высокая производительность при создании композитов большой площади, а также точный контроль толщины пленок. Воспроизводимость толщины определяется в первую очередь составом смеси, включая соотношение растворителя и магнитных наночастиц (МНЧ). В разделе 2.2 установлено, что при содержании CFO 5–15 мас.% и постоянной скорости ракеля толщина формируемых пленок находится в диапазоне до 100 мкм. Повышение концентрации частиц приводит к увеличению толщины слоя, однако сопровождается ухудшением равномерности покрытия. Как видно на изображениях СЭМ (рисунок 3.10), структура композита изменяется, образуются зоны неоднородного распределения CFO, особенно заметные на краях композитов (рисунок 4.6).

Одним из факторов, усугубляющих неравномерность структуры, является естественное испарение ДМФА при комнатной температуре, которое сопровождается градиентами концентрации в смеси и деформациями поверхности. При высокой влажности или низкой скорости сушки возможно образование локальных дефектов, таких как повышенная пористость или неоднородность распределения наночастиц CFO, что негативно влияет на структурные и морфологические характеристики композита.

DIW-печать, в свою очередь, позволяет получать композиты с заданной геометрической формой и размерами. Это достигается за счёт дозированной подачи суспензии и точным контролем положения и подачи, обеспечиваемой механикой принтера. Как показано в разделе 3.3, при использовании сопла диаметром 0.67 мм удавалось добиться равномерной толщины около 100 мкм. Повторяемость геометрических параметров была выше, чем у ракельного метода, благодаря стабильности экструзии и частичному испарению растворителя на

подогреваемом столике при 100 °С в течение всего процесса получения композитов.

Анализ изображений, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4.6), подтвердил, что композиты ПВДФ/СФО, изготовленные методом ракельного нанесения, характеризуются четкими границами, неоднородной толщиной и присутствием выраженных дефектов на границах образцов. Оптимизированные параметры экструзии, такие как скорость движения сопла и диаметр насадки, способствуют равномерному распределению наночастиц СФО в полимерной матрице, повышая структурную однородность композита. Однако при увеличении содержания СФО (например, до 15 мас.%) наблюдается усиление агломерации наночастиц, особенно по краям структур, что может снижать однородность материала.

Сравнительный анализ показал, что параметры сушки оказывают различное влияние на структуру композитов, полученных методами ракельного нанесения и DIW-печати. При DIW-печати оптимальная температура сушки 65 °С способствуют равномерному испарению ДМФА, минимизируя пористость и обеспечивая стабильность структуры. В случае ракельного нанесения высушивание при аналогичной температуре также снижает пористость, однако требует тщательного контроля влажности, чтобы избежать локальных дефектов, таких как неоднородность распределения наночастиц СФО.

Таким образом, при одинаковых условиях ракельное нанесение обеспечивает более высокую стабильность и воспроизводимость толщины, а также лучшую структурную однородность композитов ПВДФ/СФО, что делает его предпочтительным для создания плоских сенсорных элементов для медицины и носимой электроники. DIW-печать, несмотря на меньшую точность и однородность, предоставляет преимущества в формировании сложных структур, что перспективно для задач, требующих индивидуальной геометрии. Оба метода требуют оптимизации условий сушки для минимизации дефектов, но ракельное нанесение менее чувствительно к вариациям параметров.

## 5.1.2 Контроль распределения наночастиц ракельного нанесения и DIW- печати

Контроль распределения МНЧ CFO в структуре композитов на основе ПВДФ в том числе оказывает существенное влияние на электроактивные свойства. Сравнительный анализ технологий ракельного нанесения и DIW-печати демонстрирует значительные различия в механизмах формирования структуры при итоговом распределении CFO.

В образцах, полученных методом ракельного нанесения, распределение МНЧ определяется стабильностью суспензии и скоростью испарения растворителя ДМФА. При оптимальных параметрах (ПВДФ:ДМФА 1:6, высушивание при 65°C) и концентрации CFO 5–10 мас.% агломераты имеют размер  $48 \pm 5.2$  мкм и  $27 \pm 1.7$  мкм соответственно, что обеспечивает наилучшую однородность (раздел 4.2, рисунок 4.5). Согласно данным ИК-спектроскопии, формируется  $\beta$ -фаза с количеством до  $75 \pm 1\%$  при 10 мас.% CFO, что усиливает электроактивные свойства полимерной матрицы (раздел 4.1, рисунки 4.3, 4.4; таблица 4.1).

Однако при концентрации CFO выше 10 мас.% усиливается агломерация наночастиц, что приводит к неоднородностям, наблюдаемым на СЭМ-изображениях (рисунки 3.4, 3.5; таблица 3.2). Равномерность распределения наночастиц, оцениваемая через размеры агломератов и пор с помощью СЭМ, а также долю  $\beta$ -фазы по данным ИК-спектроскопии, снижается из-за неравномерного испарения ДМФА при высоких концентрациях. Это ограничивает применение метода для высоконаполненных композитов, но делает ракельное нанесение оптимальным для формирования плоских пленок в сенсорах и гибкой электронике, где высокая доля  $\beta$ -фазы обеспечивает повышенную электроактивность.

В свою очередь, технология DIW-печати обеспечивает формирование композитов ПВДФ/CFO с контролируемым распределением МНЧ в объеме матрицы за счёт параметров экструзии. Поток суспензии через сопло диаметром сопла диаметром 0.67 мм со скоростью до 10 мм/с способствует диспергированию

наночастиц, однако при увеличении концентрации CFO агломерация усиливается: при 5 мас.% CFO размеры агломератов составляют  $20 \pm 3.4$  мкм, при 10 мас.%  $25 \pm 2.6$  мкм (рисунок 3.10; таблица 3.3).

Нагрев столика до  $100^\circ\text{C}$  в процессе DIW-печати ускоряет испарение ДМФА, что усиливает градиенты концентрации и пористость, снижая равномерность распределения наночастиц (МНЧ) по сравнению с ракельным нанесением (рисунки 3.8, 3.9). Ракельное нанесение обеспечивает более равномерное распределение МНЧ, меньшую пористость и высокую долю  $\beta$ -фазы (таблицы 3.2), что делает его предпочтительным для получения плоских пленок. В DIW-печати доля  $\beta$ -фазы при 10 мас.% CFO составляет  $47 \pm 3$  %, а параметры экструзии, такие как поток суспензии через сопло, не позволяют достичь сравнимой однородности. DIW-печать ухудшает структурные и электроактивные характеристики композита, но остаётся предпочтительной для создания персонализированных композитов, например, биомедицинских сенсоров, где важна геометрическая гибкость.

Таким образом, ракельное нанесение оптимально для плоских пленок с высокой  $\beta$ -фазой, востребованных в сенсорах и электронике, тогда как DIW-печать позволяет формировать структуры с равномерным распределением наночастиц, что идеально для воссоздания сложных геометрических форм.

## **5.2 Оптимизация технологических параметров для минимизации дефектов.**

Качество формируемых композитных структур на основе ПВДФ/CFO в значительной степени зависит от корректной настройки технологических параметров, предшествующих процессу формирования. Основной целью оптимизации является достижение однородной структуры композита с максимальными электроактивными и магнитоэлектрическими характеристиками.

Наиболее критичными параметрами являются: концентрация наночастиц в полимерной матрице; качество самих наночастиц (размер, морфология, степень агломерации); а также условия сушки и отверждения покрытия. Несоблюдение оптимальных значений этих параметров приводит к образованию пор,

микрофазным расслоениям, неравномерной толщине плёнки и агломерации частиц, что снижает функциональные свойства композита. Для технологий ракельного нанесения и DIW-печати были определены параметры, при которых удаётся формировать композиты ПВДФ/CFO с минимальным числом дефектов и высокой воспроизводимостью свойств.

Для метода ракельного нанесения определяющим фактором является состав суспензии, в частности, соотношение растворителя ДМФА к полимеру ПВДФ. Как показано в таблице 3.2, уменьшение или повышение концентрации CFO относительно 10 мас.% ведёт к ухудшению структурной однородности, росту размеров агломератов и увеличению размеров пор. На изображениях электронной микроскопии (рисунок 3.4) заметны скопления МНЧ и неоднородности распределения на поверхности композита. Стоит отметить, что снижение содержания НЧ 5 мас.% или увеличение до 15 мас.% приводит к ухудшению электроактивных свойств композита.

В таблице 3.3 представлены результаты подбора условий, при которых достигается наилучшее сочетание морфологической однородности и функциональных свойств композитов, полученных методом DIW-печати. Согласно экспериментальным данным, оптимальным оказалось соотношение ПВДФ:CFO 10 мас.% при соотношении ПВДФ к растворителю ДМФА 1:6. При таких условиях достигается минимальный средний размер агломератов, снижается пористость структуры и обеспечивается максимальное содержание электроактивной  $\beta$ -фазы ПВДФ.

Для технологии DIW-печати ключевыми параметрами, определяющими качество формируемых структур, являются температура подложки и сопла в процессе печати. Эти параметры напрямую влияют на стабильность потока материала при экструзии, геометрию наносимых слоёв и адгезию между ними. Температура подложки, в частности, играет критическую роль при её недостаточном значении возможно расплывание наносимого материала, а при чрезмерной происходит ускоренное испарение растворителя и нарушение равномерности отверждения, что может привести к появлению дефектов. Подбор

оптимальных условий печати обеспечивает воспроизводимую укладку слоёв и однородность структуры композиционного материала.

При соблюдении указанных выше технологических параметров печати формируются композитные плёнки с минимальными средними размерами пор и агломератов, а также с равномерным распределением CFO-наночастиц в полимерной матрице. Эти структурные особенности подтверждаются анализом изображений поверхности, полученных методом сканирующей электронной микроскопии. Дополнительно, данные ИК-спектроскопии (раздел 4.3.1) демонстрируют увеличение доли  $\beta$ -фазы ПВДФ в образцах, изготовленных при оптимальных условиях, что свидетельствует о более высокой степени ориентации макромолекул и эффективном взаимодействии с магнитными наночастицами.

### **5.3 Рекомендации по выбору метода получения композита**

На основе результатов, полученных методами РСА, ИК-спектроскопии, СЭМ и ДСК, проведён сравнительный анализ технологий ракельного нанесения и DIW-печати для формирования композитов ПВДФ/CFO. Сопоставление данных позволило определить особенности каждой технологии с учётом структурных характеристик композитов доли электроактивной фазы, размеров пор, степени агрегации и распределения МНЧ, а также технологических факторов, таких как гибкость настройки параметров и потенциал масштабирования. В результате сформулированы практические рекомендации по выбору метода в зависимости от требований к конечному применению, включая указание преимуществ и ограничений каждого подхода.

#### **5.3.1 Технология ракельного нанесения**

Для получения композита ПВДФ/CFO с высокой однородностью структуры и минимальной дефектностью предпочтительно использовать технологию ракельного нанесения. В этом случае оптимальными параметрами являются:

соотношение ПВДФ:ДМФА — 1:6, обеспечивающее равномерное распределение наночастиц и формирование до  $75\pm 1\%$   $\beta$ -фазы при концентрации CFO 10 мас.% (раздел 4.1); температура сушки —  $65^\circ\text{C}$ , позволяющая снизить средний размер пор до  $1.8\pm 0.5$  мкм при 5 мас.% и до  $2.1\pm 0.3$  мкм при 10 мас.% наполнителя (раздел 4.3). Концентрация МНЧ в диапазоне 5–10 мас.% обеспечивает стабильный магнитоэлектрический отклик, достигающий 11 мВ/(см·Э) при 5 мас.% в магнитном поле 7 кЭ. При этом средние размеры агломератов наночастиц составляют  $48\pm 5.2$  мкм (для 5 мас.% CFO) и  $27\pm 1.7$  мкм (для 10 мас.%), что подтверждает эффективность выбранных параметров.

Толщина плёнок, регулируемая зазором лезвия ракеля (до 100 мкм), может быть адаптирована под конкретные требования целевого применения [83; 88]. Простота метода, высокая воспроизводимость результатов и низкая вероятность образования дефектов делают технологию особенно подходящей для задач, где критичны равномерность поверхности и повторяемость функциональных свойств, таких как пьезоэлектрический отклик и диэлектрическая проницаемость. При этом достигается высокая степень электроактивной  $\beta$ -фазы до  $96\pm 3\%$ , а также равномерность распределения магнитных доменов, что в совокупности обеспечивает стабильную функциональность материала при эксплуатации (раздел 4.3).

Композиты, полученные методом ракельного нанесения, подходят для пьезоэлектрических сенсоров, где высокая доля  $\beta$ -фазы усиливает отклик на давление и деформацию, а также для магнитоэлектрических устройств, таких как магнитные сенсоры, благодаря достаточной МЭ-связи. В гибкой электронике, включая смарт-текстиль и электронные патчи, гладкая поверхность и минимальная пористость повышают эксплуатационные характеристики [83].

Кроме того, материал перспективен для производства систем, преобразующих механическую энергию в электрическую. Однако метод ограничен созданием плоских структур, что затрудняет его использование для создания сложных объектов. При концентрации CFO 15 мас.% агломерация наночастиц



возрастает, снижая однородность и функциональные свойства, что делает такие составы менее предпочтительными (раздел 4.2).

### 5.3.2 Технология DIW-печати

Технология DIW-печати подходит для создания композитов ПВДФ/СФО в виде сложных структур и индивидуализированных устройств, где критична геометрическая гибкость. Для обеспечения стабильной укладки материала и формирования линий с заданной толщиной использовались сопла диаметром 0.67 мм и скорость экструзии 10 мм/с, что позволяло печатать объекты с высокой точностью и минимальными геометрическими дефектами. Соотношение ПВДФ:ДМФА 1:6 обеспечивало достаточную текучесть композиции для равномерной экструзии, хотя степень формирования  $\beta$ -фазы при этом ограничивалась значением  $47\pm 3\%$  при концентрации СФО 10 мас.% (раздел 4.1).

Высушивание при температуре 65 °С и давлении 100 мбар снижала пористость до  $3.5\pm 0.5$  мкм (5 мас.% СФО),  $3.3\pm 0.3$  мкм (10 мас.%) и  $4.2\pm 1.1$  (15 мас.%) (раздел 3.3). Оптимальная концентрация магнитного наполнителя находилась в диапазоне 5–10 мас.%, при этом средние размеры агломератов составляли  $20\pm 3.4$  мкм и  $25\pm 2.6$  мкм, что обеспечивало воспроизводимый магнитоэлектрический отклик.

Возможность печати по заданным траекториям позволяет формировать структуры с произвольной и индивидуально заданной геометрией, что особенно важно для прототипирования и персонализированных приложений [90; 91]. Аддитивный характер DIW-печати снижает расход материала, что особенно актуально при работе с дорогостоящими наноконпонентами [94], а также сокращает число технологических этапов от получения композиции до готового изделия. Такие свойства делают метод перспективным для применения в биомедицинских сенсорах, включая индивидуализированные диагностические устройства и имплантаты для мониторинга физиологических показателей [82], а

также в носимой электронике для гибких сенсоров и элементов сбора энергии в портативных устройствах [80;81].

Следует учитывать, что по сравнению с методом рапельного нанесения DIW-печать даёт более высокую пористость и степень агрегации наночастиц, что может снижать однородность материала и магнитоэлектрический отклик (раздел 4.3.2). Кроме того, хотя DIW-печать традиционно рассматривается как лабораторная технология, она может быть масштабирована за счёт применения ферм 3D-принтеров, что делает её потенциально пригодной и для малого серийного производства.

### **5.3.3 Общие рекомендации к методам получения композитов**

Можно подвести итог, что для обоих методов получения композитов ПВДФ/СФО оптимальной является концентрация МНЧ в диапазоне 5–10 мас.%. Это обеспечивает баланс между структурно-морфологическими свойствами и уровнем дефектности. В то же время концентрации 5 и 15 мас.% приводят к значительной агломерации частиц, что снижает эффективность композитов.

Дальнейшие исследования следует направить на модификацию поверхности наночастиц СФО, например, с использованием поверхностно-активных веществ, что позволит снизить агломерацию при высоких концентрациях. Ультразвуковая обработка смеси перед нанесением или печатью также может улучшить дисперсию наночастиц, однако это требует дополнительной экспериментальной проверки [109].

Дополнительные измерения магнитоэлектрического коэффициента в широком диапазоне внешних полей позволят более точно определить оптимальные условия для получения полимерного композита ПВДФ/СФО, а также выявить ранее не изученные механизмы магнитоэлектрического преобразования в сложных композитных системах.

Соотношение ПВДФ:ДМФА 1:6 и высушивание при 60 °С являются универсальными параметрами для обеих технологий, позволяя минимизировать

пористость и поддерживать высокую степень кристалличности (до  $52 \pm 3\%$ ) при ракельном нанесении.

Таблица 5.1 – Сравнительные характеристики композитов ПВДФ/СФО, полученных методами ракельного нанесения и DIW-печати при концентрациях 5-15масс.%.

Критерий	Ракельное нанесение	DIW-печать
Кристалличность (по ДСК)	до $52 \pm 3$	
Доля $\beta$ -фазы (ИК-спектроскопия)	до $75 \pm 1\%$	до $47 \pm 3\%$
Средний размер пор (СЭМ)	1,8–2,1 мкм	3,3–3,5 мкм
Размер агломератов (СЭМ)	$27 \pm 1,7$ мкм при 10 мас.% СФО	$25 \pm 2,6$ мкм при 10 мас.% СФО
Оптимальное содержание СФО	10 масс.%	
Распределение частиц	равномерное, меньшая склонность к агломерации	равномерное, больше склонность к агломерации на краях
Параметры сушки	60 °С при соотношении ПВДФ:ДМФ = 1:6	
Преимущества	высокие значения электроактивных свойств, равномерное покрытие	возможность создания 3D-структур
Ограничения	меньшая гибкость в форм-факторах	более выраженная пористость и агрегация частиц

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В диссертационной работе проведено исследование физических механизмов формирования кристаллической структуры, электроактивных и магнитоэлектрических свойств композитов ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , изготовленных методами рапельного нанесения и DIW-печати, с варьированием технологических параметров. На основе данных РСА, ИК-спектроскопия, СЭМ, ДСК получены следующие выводы:  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

1. Проведён анализ физических механизмов взаимодействия магнитных наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  с полимерной матрицей ПВДФ, определяющих кристаллическую структуру, фазовый состав и электроактивные свойства. Установлено, что наночастицы выступают центрами гетерогенной нуклеации, способствуя формированию электроактивной  $\beta$ -фазы, что подтверждено литературными данными.

2. Исследовано влияние концентрации наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (0–15 мас.%) на кристаллическую структуру ПВДФ. Установлено, что концентрация 5–10 мас.% обеспечивает высокую долю  $\beta$ -фазы (до  $75 \pm 1\%$  при рапельном нанесении,  $47 \pm 3\%$  при DIW-печати) и степень кристалличности до  $52 \pm 3\%$  при 10 мас.%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , усиливая электроактивность и магнитоэлектрический отклик композитов.

3. Изготовлены композитные плёнки ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  методами рапельного нанесения (толщина 100 мкм) и DIW-печати (структуры размером от  $20 \times 20 \times 0.1$  мм). Рапельное нанесение обеспечивает высокую однородность поверхности, а DIW-печать позволяет формировать структуры с контролируемой геометрией, влияя на кристаллическую организацию, морфологию и электроактивные свойства.

4. Установлена зависимость кристаллической структуры, доли  $\beta$ -фазы и морфологических характеристик от параметров сушки ( $60$ – $80^\circ\text{C}$ ), соотношения ПВДФ:ДМФА (1:6) и содержания наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Оптимальные условия минимизируют пористость (1.8–2.1 мкм для рапельного нанесения, 3.3–3.5 мкм для

DIW-печати при 5–10 мас.%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) и обеспечивают равномерное распределение наночастиц, тогда как концентрация 15 мас.% увеличивает агломерацию (размеры агломератов  $27 \pm 1.7$  мкм и  $25 \pm 2.6$  мкм).

5. Разработана методология комплексного анализа кристаллической структуры, фазового состава и морфологии композитов ПВДФ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  с использованием РСА, ИК-Фурье спектроскопии и СЭМ. Методология позволяет количественно оценивать степень кристалличности (до  $52 \pm 3\%$ ), долю  $\beta$ -фазы (до  $75 \pm 1\%$ ) и морфологическую дефектность, обеспечивая воспроизводимость физических характеристик.

6. Выявлена взаимосвязь между технологическими параметрами (соотношение ПВДФ:ДМФА 1:6, сушка при  $65^\circ\text{C}$ , концентрация  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  5–10 мас.%), кристаллической структурой, долей  $\beta$ -фазы, морфологическими характеристиками и магнитоэлектрическим откликом. Рапельное нанесение превосходит DIW-печать по однородности (пористость 1.8 мкм против 3.3 мкм при 10 мас.%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), а агломерация при 15 мас.% снижает функциональные свойства, что требует оптимизации.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:**

1. Antipova V., Omelyanchik A., Sobolev K., Pshenichnikov S., Vorontsov S., Korepanova E., Schitz D., Peddis D., Panina L., Levada K., Rodionova V. Enhancing wettability and adhesive properties of PVDF-based substrates through non-thermal helium plasma surface modification // *Polymer*. – 2024. – Vol. 290. – Art. 126567.
2. Antipova V.N., Omelyanchik A.S., Sobolev K.V., Vorontsov S.A., Rabadanova A.A., Gyulakhmedov R.R., Schitz D.V., Orudzhev F.F., Levada E.V., Rodionova V.V. Helium-plasma surface modification of PVDF-based substrates for biomedical applications // *Nanotechnol Russia*. – 2023. – Vol. 18, Suppl. 1. – pp. S186–S193.
3. Vorontsov P., Salnikov V., Savin V., Vorontsov S., Omelyanchik A., Shvets P., Panina L., Ershov P., Rodionova V. Phase evolution of poly(vinylidene fluoride) doped with cobalt ferrite depending on thickness // *Crystals*. – 2025. – Vol. 15, № 1. – Art. 47.
4. Воронцов П.А., Сальников В.Д., Савин В.В., Воронцов С.А., Ершов П.А., Родионова В.В. О фазовых переходах в композите на основе поливинилиденфторида под воздействием механических напряжений /П.А. Воронцов, В.Д. Сальников, В.В. Савин, С.А. Воронцов, П.А. Ершов, В.В. Родионова// *Кристаллография*. – 2025. – Т. 70, № 1. – С. 28-34
5. Ершов П.А., Сальников В.Д., Савин В.В., Воронцов С.А., Воронцов П.А., Родионова В.В. Влияние Условий Высушивания ПВДФ на Морфоструктурные и Диэлектрические Свойства /П.А. Ершов, В.Д. Сальников, В.В. Савин, С.А. Воронцов, П.А. Воронцов, В.В. Родионова// *Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности*. –2024. – Т. 69, № 5. – С. 23-27

**Тезисы докладов на конференциях:**

1. Воронцов С.А., Андреев Н.В, Колесникова В.Г., Родионова В.В., Левада Е.В. Особенности изготовления и исследование структурных свойств двухмерных умных композитов с магнитным наполнителем // 16-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием, Санкт-Петербург, 24-27 октября 2022 г. С. 174.
2. V. Antipova, K. Sobolev, E. Korepanova, S. Vorontsov, V. Malashchenko, V.V. Shupletsova, L. Litvinova, K. Levada, V. Rodionova, Effect of plasma treatment on the morpho-mechanical and adhesive properties of magnetoelectric nanocomposites for biomedical applications // VIII Euro- Asian Symposium "Trends in Magnetism" (EASTMAG-2022), Казань, 22-26 августа 2022г., pp.427.
3. Vorontsov S.A., Sobolev K.V., Kolesnikova V.G., Omelyanchik A., Rodionova V.V., Levada K., Fabrication and analyzis of 2D composite materials based on piezoelectric polymers and ferromagnetic nanoparticles // VIII Euro- Asian Symposium "Trends in Magnetism" (EASTMAG-2022), Казань, 22-26 августа 2022г., pp.349.
4. Vorontsov S.A., Creation and study of physical properties of composite films based on PVDF polymer with CFO nanopowder inclusions // Smart Composite International School 2023 (SCIS2023), Калининград, 13-19 августа 2023г., pp.349.
5. Antipova V., Sobolev K., Vorontsov S., Pshenichnikov S., Korepanova E., Levada K., Rodionova V., Biophysical regulation of cell behavior by PVDF-based magnetoelectric composites // Smart Composite International School 2023 (SCIS2023), Калининград, 13-19 августа 2023г., pp.16.
6. Ershov P., Omelyanchik A., Vorontsov S., Amirov K., Zhansitov A., Musov Kh., Khashirova S., Vindokurov I., Tashkinov M., Rodionova V., Composite polyvinylidene fluoride-(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Zn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) filament for 3D printing // Smart Composite International School 2023 (SCIS2023), Калининград, 13-19 августа 2023г., pp.19.
7. Vorontsov S., Vorontsov P., Ershov P., Rodionova V., Studying of polyvinylidene fluoride polymer-based composite films with cobalt ferrite magnetic

particle inclusions // Smart Composite International School 2023 (SCIS2023), Калининград, 13-19 августа 2023г., pp.59.

8. Vorontsov S.A., Salnikov V.D., Vorontsov P.A., Ershov P.A., Rodionova V.V., Effect of the amount of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cobalt ferrite nanofiller on the formation of electroactive phase in the matrix of PVDF polymer-based composites // Smart Composite International School 2024 (SCIS2024), Калининград, 29 сентября-2 октября 2024г., pp.9.

9. Sergeev E., Ershov P., Omelyanchik A., Voroncov P., Salnikov V., Voroncov S., Amirov A., Murzin D., Rodionova V., Direct Ink Writing 3D printing of Polyvinylidene fluoride with magnetic particles // Smart Composite International School 2024 (SCIS2024), Калининград, 29 сентября-2 октября 2024г., pp.15.

10. Korepanova E.P., Antipova V.N., Vorontsov P.A., Vorontsov S.A., Levada E.V., Rodionova V.V., Influence of magnetoelectric stimulation PVDF-based nanocomposites on mesenchymal stem cells activity // Smart Composite International School 2024 (SCIS2024), Калининград, 29 сентября-2 октября 2024г., pp.17.

11. Vorontsov P., Salnikov V., Vorontsov S., Omelyanchik A., Shvets P., Panina L., Ershov P., Rodionova V., Development of magnetoelectric composite with increased content of beta phase and homogeneous distribution of nanoparticles in PVDF matrix // Smart Composite International School 2024 (SCIS2024), Калининград, 29 сентября-2 октября 2024г., pp.19.

12. Frolova V.V., Vlasyuk E.P., Korepanova E.P., Vorontsov S.A., Antipova V.N., Levada K.V., Rodionova V.V., Effect of dynamic magnetic stimulation of PVDF-based nanocomposites on stem cell mineralization activity // Smart Composite International School 2024 (SCIS2024), Калининград, 29 сентября-2 октября 2024г., pp.22.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lovinger A.J. Ferroelectric Polymers // *Science*. – 1983. – Vol. 220, № 4602. – pp. 1115–1121.
2. Martins P., Lopes A.C., Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications // *Progress in Polymer Science*. – 2014. – Vol. 39, № 4. – pp. 683–706.
3. Furukawa T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers // *Phase Transitions*. – 1989. – Vol. 18, № 3-4. – pp. 143–211.
4. Gregorio Jr R., Cestari M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride) // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1994. – Vol. 32, № 5. – pp. 859–870.
5. Cai X., Lei T., Sun D., Lin L. A critical analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7, № 3. – pp. 1539–1545.
6. Lovinger A.J. Poly(vinylidene fluoride) // *Developments in Crystalline Polymers* / ed. D.C. Bassett. – London: Applied Science Publishers, 1982. – Vol. 1. – pp. 195–273.
7. Durgaprasad P., Hemalatha J. Magnetolectric investigations on poly(vinylidene fluoride)/  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  flexible electrospun membranes // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 448. – pp. 94–100.
8. Lewis J.A., et al. Direct Ink Writing of 3D Functional Materials // *Advanced Functional Materials*. – 2006. – Vol. 16, № 17. – pp. 2193–2204.
9. Kokkinis D., Schaffner M., Studart A.R. Multimaterial magnetically assisted 3D printing of composite materials // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6, № 8643.
10. Ebnesajjad S., Morgan R.A. Fluoropolymer Additives: Stability and Processing // *Plastics Design Library* / ed. S. Ebnesajjad. – Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2019. – Chapter 3. – pp. 45–68.

11. Ameduri B. Fluoropolymers: The Right Material for the Right Applications // *Chemistry – A European Journal*. – 2018. – Vol. 24, № 71. – pp. 18813–18827.
12. Choi M.H., Kim Y.J., et al. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofiller effect on  $\beta$ -phase formation of PVDF matrix for polymer-based magnetoelectric composites // *Materials Letters*. – 2018. – Vol. 233. – pp. 73–77.
13. Omelyanchik A., Antipova V., et al. Boosting Magnetoelectric Effect in Polymer-Based Nanocomposites // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, № 5. – p. 1154.
14. Hasegawa R., Takahashi Y., et al. Crystal structure of poly(vinylidene fluoride) form I // *Polymer Journal*. – 1972. – Vol. 3, № 5. – pp. 600–610.
15. Ebnesajjad S. Fluoroplastics. Volume 2: Melt Processible Fluoropolymers. – Amsterdam: Elsevier, 2015. – 425 p.
16. Zhang Q.M., Bharti V., Zhao X. Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer // *Science*. – 1998. – Vol. 280, № 5372. – pp. 2101–2104.
17. Pooja S., Prashant S. A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. – 2021. – Vol. 4, № 3. – pp. 8–26.
18. Ouyang Z.-W., Chen E.-C., Wu T.-M. Thermal Stability and Magnetic Properties of Polyvinylidene Fluoride/Magnetite Nanocomposites // *Materials*. – 2015. – Vol. 8, № 7. – pp. 4553–4564.
19. Supriya S., Kumar L., Kar M. Optimization of dielectric properties of PVDF–CFO nanocomposites // *Polymer Composites*. – 2019. – Vol. 40, № 4. – pp. 1239–1248.
20. Nakagawa K., Ishida Y. Annealing effects in poly(vinylidene fluoride) films // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. – 1973. – Vol. 11, № 11. – pp. 2153–2171.
21. Gregorio Jr R., Ueno E.M. Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of PVDF // *Journal of Materials Science*. – 1999. – Vol. 34, № 18. – pp. 4489–4500.

22. Bottino A., Camera-Roda G., et al. Solubility parameters of poly(vinylidene fluoride) // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1988. – Vol. 35, № 6. – pp. 1461–1470.
23. Sencadas V., Gregorio Jr R., Lanceros-Méndez S.  $\alpha$  to  $\beta$  phase transformation and microstructural changes of PVDF films // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 2009. – Vol. 48, № 3. – pp. 514–525.
24. Lutkenhaus J.L., McEnnis K., et al. Crystal structure and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride) // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40, № 21. – pp. 7522–7527.
25. Peng C., et al. Recent Advances of Soft Actuators in Smart Wearable Electronic-Textile // *Advanced Materials Technologies*. – 2024. – Vol. 9, № 15. – pp. 130–141.
26. Guo-dong Kang, Yi-ming Cao, et al. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Vol. 463, № 1. – pp. 145–165.
27. Marwa M. Hussein, Samia A. Saafan, et al. Preparation, structural, magnetic, and AC electrical properties of synthesized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles and its PVDF composites // *Materials Chemistry and Physics*. – 2024. – Vol. 317, № 15. – pp. 129–141.
28. Yin J.-Y., Boaretti C., Lorenzetti, et al. Effects of Solvent and Electrospinning Parameters on the Morphology and Piezoelectric Properties of PVDF Nanofibrous Membrane // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12, № 3. – pp. 962–974.
29. Gerhard-Multhaupt R. Poly(vinylidene fluoride): A piezo-, pyro- and ferroelectric polymer and its poling behaviour // *Ferroelectrics*. – 1987. – Vol. 75, № 1. – pp. 385–396.
30. Cheng L.-P. Effect of Temperature on the Formation of Microporous PVDF Membranes by Precipitation from 1-Octanol/DMF/PVDF and Water/DMF/PVDF Systems // *Macromolecules*. – 1999. – Vol. 32, № 20. – pp. 6668–6674.
31. Sun F.-C., Dongare A.M. Temperature dependent structural, elastic, and polar properties of ferroelectric polyvinylidene fluoride (PVDF) and trifluoroethylene

(TrFE) copolymers // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – Vol. 32, № 3. – pp. 8389–8396.

32. Barrau S., Ferri A., et al. Nanoscale Investigations of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Crystal Phases in PVDF-Based Nanocomposites // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Vol. 10, № 15. – pp. 1944–8244.

33. Ribeiro C., et al. Electroactive poly(vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications // *Nature Protocols*. – 2018. – Vol. 13, № 4. – pp. 681–704.

34. Salaorni F., Bonardi G., et al. Wearable devices for gait and posture monitoring via telemedicine in people with movement disorders and multiple sclerosis: a systematic review // *Expert Review of Medical Devices*. – 2023. – Vol. 21, № 2. – pp. 121–140.

35. Wu L., et al. Recent advances in the preparation of PVDF-based piezoelectric materials // *Nanotechnology Reviews*. – 2022. – Vol. 11, № 1. – pp. 1386–1407.

36. Bune A.V., Fridkin V.M., et al. Two-dimensional ferroelectric films // *Nature*. – 1998. – Vol. 391, № 6668. – pp. 874–877.

37. Chatterjee A., et al. Nanofiller-induced enhancement of PVDF electroactivity for improved sensing performance // *Advanced Sensor Research*. – 2023. – Vol. 2, № 6. – pp. 1101–1108.

38. Sharma M., Madras G., Bose S. Process induced electroactive  $\beta$ -polymorph in PVDF: effect on dielectric and ferroelectric properties // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16, № 28. – pp. 14792–14799.

39. Truong T.T.N., Kim J. A Wearable Strain Sensor Utilizing Shape Memory Polymer/Carbon Nanotube Composites Measuring Respiration Movements // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16, № 3. – pp. 236–248.

40. Nawawi M.M.M., Sidek K.A., Azman A.W. ECG in Real World Scenario: Time Variability in Biometric Using Wearable Smart Textile Shirts // *Journal of Advanced Research in Applied Sciences and Engineering Technology*. – 2024. – Vol. 40, № 2. – pp. 36–49.

41. Stoltenberg B.E., Miller E.M., Dolbeer J.A., Pickens B.B., Goss D.L. Validity of an instrumented sock and on-shoe sensor to provide biometric feedback to runners // *Footwear Science*. – 2019. – Vol. 11, № 3. – pp. 147–152.
42. Gade H., et al. Effect of electrospinning conditions on  $\beta$ -phase and surface charge potential of PVDF fibers // *Polymer*. – 2021. – Vol. 228. – pp. 123–902.
43. Singh R.K., Lye S.W., Miao J. Holistic investigation of the electrospinning parameters for high percentage of  $\beta$ -phase in PVDF nanofibers // *Polymer*. – 2021. – Vol. 214. – pp. 123366.
44. Gregorio Jr R., Borges D.S. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of PVDF // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49, № 18. – pp. 4009–4016.
45. Sinelnikov A.N., et al. Temperature Dependence of the Sensitivity of PVDF Pyroelectric Sensors to THz Radiation: Towards Cryogenic Applications // *Sensors*. – 2024. – Vol. 24, № 17. – pp. 58–74.
46. Bhiogade A., et al. Improved pyroelectric effect in PVDF/BaTiO<sub>3</sub> composite flexible films mediated by enhanced  $\beta$ -PVDF phase formation // *Journal of Polymer Research*. – 2023. – Vol. 30, № 8. – pp. 288–296.
47. Bhiogade A., et al. Flexible multiferroic PVDF/ CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite films for pyroelectric energy conversion // *Journal of Materials Science*. – 2023. – Vol. 58, № 47. – pp. 17805–17815.
48. He H.L., et al. Modulated magnetostriction and multiferroic properties in the PVDF-based cobalt ferrite particulate composites // *Materials Chemistry and Physics*. – 2024. – Vol. 325. – pp. 129–141.
49. He Z., et al. High-aligned PVDF nanofibers with a high electroactive phase prepared by systematically optimizing the solution property and process parameters of electrospinning // *Coatings*. – 2022. – Vol. 12, № 9. – pp. 1310.
50. Zhang K., Shi X., et al. Design and fabrication of wearable electronic textiles using twisted fiber-based threads // *Nature Protocols*. – 2024. – Vol. 19, № 5. – pp. 1557–1589.
51. Dulal M., Afroj S., et al. Toward Sustainable Wearable Electronic Textiles // *ACS Nano*. – 2022. – Vol. 16, № 12. – pp. 19755–19788.

52. Lv X., et al. Microstructure, magnetodielectric and multiferroic properties in PVDF-based sandwich-structured composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 918. – pp. 165–772.
53. Ramana E. V. et al. Enhanced magnetoelectric and energy storage performance of strain-modified PVDF-Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>-Co<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites // *Journal of Energy Storage*. – 2024. – Vol. 87. – pp. 111–454.
54. Gonçalves R., et al. Development of magnetoelectric CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/poly(vinylidene fluoride) microspheres // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5, № 45. – pp. 35852–35857.
55. Amiri S., Shokrollahi H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical and technical applications // *Materials Science and Engineering: C*. – 2013. – Vol. 33, № 1. – pp. 1–8.
56. Maaz K., Mumtaz A., et al. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 308, № 2. – pp. 289–295.
57. Behera C., Choudhary R.N.P., Das P.R. Development of multiferroism in PVDF with CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // *Journal of Polymer Research*. – 2017. – Vol. 24. – pp. 1–13.
58. Mondal A., Faraz M., Khare N. Magnetically tunable enhanced performance of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PVDF nanocomposite film-based piezoelectric nanogenerator // *Applied Physics Letters*. – 2022. – Vol. 121, № 10.
59. Ansari S.M., et al. Particle size, morphology, and chemical composition controlled CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with tunable magnetic properties via oleic acid based solvothermal synthesis for application in electronic devices // *ACS Applied Nano Materials*. – 2019. – Vol. 2, № 4. – pp. 1828–1843.
60. Ansari S.M., et al. Eco-friendly synthesis, crystal chemistry, and magnetic properties of manganese-substituted CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5, № 31. – pp. 19315–19330.

61. Liao S.C., et al. Misorientation control and functionality design of nanopillars in self-assembled Perovskite–Spinel heteroepitaxial nanostructures // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5, № 5. – pp. 4118–4122.
62. Reverberi A.P., et al. Systematical analysis of chemical methods in metal nanoparticles synthesis // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 50. – pp. 59–66.
63. Dhand C., et al. Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, № 127. – pp. 105003–105037.
64. Hyeon T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles // Chemical Communications. – 2003. – № 8. – pp. 927–934.
65. Siva K.V., Kumar A., Arockiarajan A. Structural, magnetic and magnetoelectric investigations on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prepared via various wet chemical synthesis route: A Comparative Study // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Vol. 535. – pp. 158–165.
66. Chen J., Wang Y., Deng Y. Highly ordered  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanowires array prepared via a modified sol–gel templated approach and its optical and magnetic properties // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 552. – pp. 65–69.
67. Xu Y.D., et al. Magnetoelectric  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  composite thin films of 2–2 type structure derived by a sol–gel process // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509, № 9. – pp. 3811–3816.
68. Amiri M., Salavati-Niasari M., Akbari A. Magnetic nanocarriers: evolution of spinel ferrites for medical applications // Advances in Colloid and Interface Science. – 2019. – Vol. 265. – pp. 29–44.
69. Abou Hammad A.B., et al. A novel electromagnetic biodegradable nanocomposite based on cellulose, polyaniline, and cobalt ferrite nanoparticles // Carbohydrate Polymers. – 2019. – Vol. 216. – pp. 54–62.
70. Liu M., et al. A modified sol-gel process for multiferroic nanocomposite films // Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 102, № 8.

71. Shi M., et al. Preparation and characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powders and films via the sol-gel method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 512, № 1. – pp. 165–170.
72. Ravindra A.V., et al. Simple synthesis, structural and optical properties of cobalt ferrite nanoparticles // *The European Physical Journal Plus*. – 2019. – Vol. 134, № 6. – pp. 296.
73. Surendra M.K., Kannan D., Rao M.S.R. Magnetic and dielectric properties study of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. – 2011. – Vol. 1368. – pp. 1136–8140.
74. Thakur P., et al. Structural, morphological, and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nano-ferrites synthesized via Co-precipitation route // *Materials Today: Proceedings*. – 2023.
75. Ahmad S.I. Nano cobalt ferrites: Doping, Structural, Low-temperature, and room temperature magnetic and dielectric properties – A comprehensive review // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2022. – Vol. 562. – pp. 169–840.
76. Jovanović S., et al. pH control of magnetic properties in precipitation-hydrothermal-derived  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 589. – pp. 271–277.
77. Al-Hawary S.I.S., et al. Optimization of ultrasound-assisted removal of crystal violet dye, Cu (II), and Cd (II) ions by magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles using central composite design // *Alexandria Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 74. – pp. 737–749.
78. Ribeiro S., et al. Electroactive functional microenvironments from bioactive polymers: A new strategy to address cancer // *Biomaterials Advances*. – 2022. – Vol. 137. – pp. 212–849.
79. Tong H., et al. Dual functionalized Janus structural PVDF nanocomposite with surface-modified dielectric and magnetic nanoparticles // *Applied Physics Letters*. – 2020. – Vol. 117, № 11.



80. Koç M., et al. Piezoelectric and magnetoelectric evaluations on PVDF/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> based flexible nanogenerators for energy harvesting applications // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2022. – Vol. 33, № 10. – pp. 8048–8064.
81. Sasmal A., Arockiarajan A. Recent progress in flexible magnetoelectric composites and devices for next generation wearable electronics // *Nano Energy*. – 2023. – Vol. 115. – pp. 108733.
82. Mooti A., et al. Magnetic and high-dielectric-constant nanoparticle polymer tri-composites for sensor applications // *Journal of Materials Science*. – 2020. – Vol. 55. – pp. 16234–16246.
83. Vorontsov P.A., et al. Phase Composition, Surface Morphology, and Dielectric Properties of Poly(Vinylidene Fluoride)–Cobalt Ferrite Composite Films Depending on Thickness // *Crystals*. – 2025. – Vol. 15, № 1. – pp. 2073–4352.
84. Antipova V.N., et al. Effect of Surface Properties of PVDF-Based Nanocomposites on the Viability of Mesenchymal Stem Cells // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2024. – Vol. 18, № 1. – pp. 166–173.
85. Antipova V., et al. Enhancing wettability and adhesive properties of PVDF-based substrates through non-thermal helium plasma surface modification // *Polymer*. – 2024. – Vol. 290. – pp. 126–567.
86. Guillot-Ferriols M., et al. Piezoelectric Stimulation Induces Osteogenesis in Mesenchymal Stem Cells Cultured on Electroactive Two-Dimensional Substrates // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2024. – Vol. 6, № 22. – pp. 13710–13722.
87. Saadi M., et al. Direct ink writing: a 3D printing technology for diverse materials // *Advanced Materials*. – 2022. – Vol. 34, № 28. – pp. 210–885.
88. Yuk H., Zhao X. A new 3D printing strategy by harnessing deformation, instability, and fracture of viscoelastic inks // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30, № 6. – pp. 1704028.
89. Pinto R.S., et al. Direct-Ink-Writing of Electroactive Polymers for Sensing and Energy Storage Applications // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2021. – Vol. 306, № 11. – pp. 2100372.

90. Yuan X., et al. A 3D-printing approach toward flexible piezoelectronics with function diversity // *Materials Today*. – 2023. – Vol. 69. – pp. 160–192.
91. Wang L., et al. AC magnetic field-driven wireless charging dual-oriented fibrous magnetoelectric scaffold CFO/PVDF promotes peripheral nerve repair // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2024. – Vol. 701. – pp. 134822.
92. Young B.D., et al. Current status of functional and multifunctional materials for 3D microfabrication: An overview // *Ferroelectrics*. – 2020. – Vol. 555, № 1. – pp. 15–56.
93. Macedo V.L.M. Materials and processes for 3D printed electronics: дис. ... PhD. – Universidade do Minho, Portugal, 2021. – 150 p.
94. Hoth C.N., et al. Printing highly efficient organic solar cells // *Nano Letters*. – 2008. – Vol. 8, № 9. – pp. 2806–2813.
95. Zhou D., Yang Y., Rao W.F. 3D printed magnetoelectric composites for personalized wearable multifunctional sensors // *3D Printing and Additive Manufacturing*. – 2024. – Vol. 11, № 3. – pp. 1016–1024.
96. Aliqu'e M., et al. Fully-printed piezoelectric devices for flexible electronics applications // *Advanced Materials Technologies*. – 2021. – Vol. 6, № 3. – pp. 2001020.
97. Li S., et al. 3D printing and biomedical applications of piezoelectric composites: A critical review // *Advanced Materials Technologies*. – 2025. – Vol. 10, № 5. – pp. 2401160.
98. Stolbov O.V., Raikher Y.L. Magnetoelectric PVDF–Cobalt Ferrite Films: Magnetostrictive and Magnetorotational Effects, Synergy, and Counteraction // *Nanomaterials*. – 2025. – Vol. 15, № 7. – p. 487.
99. Lima A.C., et al. All-printed multilayer materials with improved magnetoelectric response // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – Vol. 7, № 18. – pp. 5394–5400.
100. Prabhakaran T., Hemalatha J. Poly(vinylidene fluoride)-Based Magnetoelectric Polymer Nanocomposite Films // *Magnetoelectric Polymer-Based*

Composites: Fundamentals and Applications / ed. S. Lanceros-Méndez, P. Martins. – Weinheim: Wiley-VCH, 2017. – pp. 87–113.

101. Liang W., et al. Flexible Magnetoelectric Nanomaterials for Healthcare Devices: A Minireview // *ACS Applied Nano Materials*. – 2024. – Vol. 7, № 18. – pp. 21231–21240.

102. Zhang J.X., et al. The effect of magnetic nanoparticles on the morphology, ferroelectric, and magnetoelectric behaviors of CFO/P(VDF-TrFE) 0–3 nanocomposites // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 105, № 5.

103. Fernández C.S.L., et al. Evaluation and optimization of the magnetoelectric response of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/poly(vinylidene fluoride) composite spheres by computer simulation // *Composites Science and Technology*. – 2017. – Vol. 146. – pp. 119–130.

104. Martins P., et al. Tailored magnetic and magnetoelectric responses of polymer-based composites // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – Vol. 7, № 27. – pp. 15017–15022.

105. Costa P., et al. Recent progress on piezoelectric, pyroelectric, and magnetoelectric polymer-based energy-harvesting devices // *Energy Technology*. – 2019. – Vol. 7, № 7. – pp. 1800852.

106. Gheorghiu F., et al. PVDF–ferrite composites with dual magneto-piezoelectric response for flexible electronics applications: synthesis and functional properties // *Journal of Materials Science*. – 2020. – Vol. 55, № 9. – pp. 3926–3939.

107. Salimi A., Yousefi A. A. Conformational changes and phase transformation mechanisms in PVDF solution-cast films // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2004. – T. 42. – № 18. – pp. 3487–3495.

108. Ершов П.А., Сальников В.Д., Савин В.В., Воронцов С.А., Воронцов П.А., Родионова В.В. Влияние условий высушивания ПВДФ на морфоструктурные и диэлектрические свойства // *Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности*. – 2024. – Т. 69, № 5. – С. 23–27.

109. Priyadarshi A. et al. Mechanisms of ultrasonic de-agglomeration of oxides through in-situ high-speed observations and acoustic measurements // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – Т. 79. – pp. 105792.

110. Rabadanova A. et al. Morphological and structural aspects in PVDF/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> membranes and their influence on piezocatalytic activity // *Polymer Engineering & Science*.
111. Spanou A., Persson C., Johansson S. Fully 3D-printed PVDF-TrFE based piezoelectric devices with PVDF-TrFE-rGO composites as electrodes // *Micro and Nano Engineering*. – 2023. – T. 19. – pp. 100190.
112. Merazzo K.J. et al. Magnetic materials: A journey from finding north to an exciting printed future // *Materials Horizons*. – 2021. – T. 8. – № 10. – pp. 2654–2684.
113. Matsuo M. General analysis of the measurement of the crystal lattice modulus of semicrystalline polymers by x-ray diffraction // *Macromolecules*. – 1990. – T. 23. – № 13. – pp. 3261–3266.
114. Haubruge H.G. et al. Image analysis of transmission electron micrographs of semicrystalline polymers: a comparison with X-ray scattering results // *Applied Crystallography*. – 2003. – T. 36. – № 4. – pp. 1019–1025.
115. Park Y.J., Kang Y.S., Park C. Micropatterning of semicrystalline poly(vinylidene fluoride) (PVDF) solutions // *European Polymer Journal*. – 2005. – T. 41. – № 5. – pp. 1002–1012.
116. Du C., Zhu B.K., Xu Y.Y. Effects of stretching on crystalline phase structure and morphology of hard elastic PVDF fibers // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – T. 104. – № 4. – pp. 2254–2259.
117. Basak M. et al. The use of X-ray diffraction peak profile analysis to determine the structural parameters of cobalt ferrite nanoparticles using Debye–Scherrer, Williamson–Hall, Halder–Wagner and Size–strain plot: Different precipitating agent approach // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – T. 895. – pp. 162694.
118. Kumar L. et al. Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite // *International Nano Letters*. – 2013. – T. 3. – pp. 1–12.
119. Gregorio R., Ueno E.M. Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) // *Journal of Materials Science*. – 1999. – T. 34. – pp. 4489–4500.

120. Hartono A. et al. Effect of mechanical treatment temperature on electrical properties and crystallite size of PVDF film // *Advances in Materials Physics and Chemistry*. – 2013. – T. 3. – № 1. – pp. 71–76.
121. Waje S.B. et al. X-ray diffraction studies on crystallite size evolution of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared using mechanical alloying and sintering // *Applied Surface Science*. – 2010. – T. 256. – № 10. – pp. 3122–3127.
122. Bohlén M., Bolton K. Conformational studies of poly(vinylidene fluoride), poly(trifluoroethylene) and poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) using density functional theory // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – T. 16. – № 25. – pp. 12929–12939.
123. Pan H. et al. Polar phase formation in poly(vinylidene fluoride) induced by melt annealing // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2012. – T. 50. – № 20. – pp. 1433–1437.
124. Li Y. et al. Multiple stage crystallization of gamma phase poly(vinylidene fluoride) induced by ion-dipole interaction as revealed by time-resolved FTIR and two-dimensional correlation analysis // *Polymer*. – 2014. – T. 55. – № 18. – pp. 4765–4775.
125. Alibakhshi H. et al. In-situ formation of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  within electrospun PVDF scaffolds to achieve a high  $\beta$  content and high magnetic hyperthermia ability // *Ceramics International*. – 2024. – T. 50. – № 1. – pp. 8017–8029.
126. Singh P. et al. Electro-mechanical properties of free-standing micro- and nano-scale polymer-ceramic composites for energy density capacitors // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – T. 648. – pp. 698–705.
127. Sobolev K. et al. Effect of piezoelectric  $\text{BaTiO}_3$  filler on mechanical and magnetoelectric properties of  $\text{Zn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{PVDF-TrFE}$  composites // *Polymers*. – 2022. – T. 14. – № 22. – pp. 4807.
128. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán L.M. Synthesis of silver nanoprisms in DMF // *Nano Letters*. – 2002. – T. 2. – № 8. – pp. 903–905.
129. Wan R. et al. Self-seeded crystallization and optical changes of polymorphism poly(vinylidene fluoride) films // *Polymer*. – 2022. – T. 241. – pp. 124556.

130. Hasegawa Y. et al. Influence of organic solvent species on dehydration behaviors of NaA-type zeolite membrane // *Membranes*. – 2021. – T. 11. – № 5. – pp. 347.

131. Hinksman P., Isaac D.H., Morrissey P. Environmental stress cracking of poly(vinylidene fluoride) and welds in alkaline solutions // *Polymer Degradation and Stability*. – 2000. – Vol. 68. – pp. 299–305.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность **Родионовой В.В.** за научное руководство, постановку задач и помощь в описании результатов экспериментов. Автор также выражает благодарность коллегам из НОЦ «УМиБП», БФУ им. И. Канта, а именно: **Ершову П.А., Воронцову П.А., Сальникову В.Д.** за помощь в освоении методов синтеза и предоставление необходимых для этого материалов и **Сергееву Е.Д.** за модификацию FDM-принтера для последующей DIW-печати и создания композитов. Автор благодарит **Родионову В.В.** и ее научную группу за представление научно-технического инструментария для структурных и морфологических исследований композитов ПВДФ/СФО и тесное сотрудничество при написании научных работ по предоставленным материалам. Автор также благодарит **Савина В.В.** за проведение измерений значений магнитоэлектрического коэффициента материалов, необходимых для исследования и плодотворное научное сотрудничество.