Внедрение металлоорганического соединения серебра в сегнетоэлектрические пленки поливинилиденфторида и его сополимера с тетрафторэтиленом

© *Д.К. Деримедведь*[1–3], *О.Е. Сампара*[2], *Е.Л. Бурьянская*[2], *А.О. Рыбалтовский*[3,4], *Е.И. Мареев*[3], *П.А. Михалев*[2,3], *Н.В. Минаев*[3]

[1] Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия
[2] Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия
[3] Институт фотонных технологий Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия
[4] Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: drmdvdd@gmail.com

Поступило в Редакцию 5 мая 2026 г.
В окончательной редакции 18 июля 2026 г.
Принято к публикации 23 октября 2026 г.

Представлен метод модификации сегнетоэлектрических пленок поливинилиденфторида и его сополимера с тетрафторэтиленом путем обработки в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2), а также путем импрегнации металлоорганического прекурсора серебра. Показано, что СК-CO_2-технологии обеспечивают эффективное насыщение полимерной матрицы металлоорганическим соединением серебра. Высокая стабильность образцов после указанных модификаций делает метод перспективным для сенсорных и биомедицинских устройств.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические полимеры, поливинилиденфторид, сверхкритический диоксид углерода, спектроскопия поглощения, спектроскопия комбинационного рассеяния.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.24.64033.9664k

Развитие современной медицинской техники направлено на создание компактных, удобных и высокоточных устройств. Процесс миниатюризации датчиков и стимуляторов обусловил появление новых требований к материалам и методам их обработки. При проектировании новых сенсорных или активных пьезочувствительных элементов медицинских устройств традиционные пьезокерамические материалы по ряду параметров уступают сегнетоэлектрическим полимерам. Последние более гибкие, биосовместимые и имеют акустический импеданс, близкий к биологическим жидкостям [1]. Это обеспечивает согласование акустических импедансов в жидких средах и биологических тканях, что повышает чувствительность сенсоров и эффективность акустического воздействия активных элементов [2,3].

Поливинилиденфторид (ПВДФ) — сегнетоэлектрический полимер, который активно исследуется и используется в медицинских датчиках в качестве функционального материала. Вместе с тем особый интерес для микроэлектронных приложений представляет сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом П(ВДФ–ТФЭ), который в отличие от гомополимера является более технологичным, имеет более низкие температуры обработки и растворяется в большем числе растворителей. Одним из перспективных направлений исследований, связанных с сегнетоэлектрическими полимерами, является разработка новых подходов к их очистке, функционализации и модификации для улучшения их характеристик, например, с помощью внедренных наночастиц.

Известно применение пленок ПВДФ, допированных наночастицами серебра (Ag-NP), для заживления ран [4]. Введение Ag-NP в полимерную пленку способствует улучшению антибактериальных свойств материала [4]. Также немаловажно отметить, что Ag-NP обладают интенсивным поглощением в ближнем УФ-диапазоне спектра из-за наличия у них плазмонного резонанса [5], что может быть перспективным для оптических приложений. Одним из подходов к формированию Ag-NP в объеме полимера является фоторазложение предварительно введенного серебросодержащего прекурсора под действием лазерного излучения, что обеспечивает образование областей в полимерной пленке с контролируемой концентрацией наночастиц [6]. Это может приводить к изменению структуры и, как следствие, электроактивных свойств самого материала. Локальное лазерное воздействие позволяет формировать области с наночастицами в объеме пленки с высоким (микронным) пространственным разрешением, что открывает возможности для топологической миниатюризации датчиков без ухудшения свойств.

В качестве метода обработки в работе используется среда сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2) с целью очистки полимерной матрицы от растворителей и внедрения прекурсора наночастиц (металлоорганического соединения серебра — Ag(hfac)COD) методом

сверхкритической флюидной импрегнации. Традиционные жидкостные методы очистки и введения прекурсоров требуют применения токсичных растворителей, полное удаление которых затруднительно; кроме того, они могут вызывать деградацию пленочного полимерного материала. Внедрение прекурсора в среде СК-CO_2 является экологически чистым методом, обеспечивающим высокую проникающую способность. Благодаря крайне низкому поверхностному натяжению в среде сверхкритического диоксида углерода обеспечивается эффективная транспортировка растворенного прекурсора серебра в свободный межмолекулярный объем полимерного материала. Тем самым создаются необходимые условия для последующего контролируемого формирования наночастиц серебра под действием лазерного излучения [7] путем фоторазложения прекурсора. Известно, что сверхкритический диоксид углерода не является инертным разбавителем по отношению к фторполимерам. Согласно данным [8], молекулы CO_2 образуют слабый электростатический комплекс с диполями C–F в цепи поливинилиденфторида. Такое взаимодействие также приводит к значительной пластификации полимерной матрицы, увеличению сегментальной подвижности цепей и, как следствие, к резкому росту диффузионной проницаемости и сорбционной емкости ПВДФ по отношению к CO_2 [9], что обеспечивает более эффективное протекание процессов очистки и импрегнации.

Воздействие СК-CO_2 на кристаллическую структуру ПВДФ носит комплексный характер: высокотемпературная выдержка в среде CO_2 может способствовать релаксации напряжений и переходу полярной β-фазы в термодинамически более стабильную α-фазу [10]. В то же время специфическое взаимодействие CO_2 с диполями C–F оказывает ориентационное влияние на макромолекулы в процессах релаксации и осаждения. В отличие от жидких растворителей СК-CO_2 сочетает в себе высокую проникающую способность газа и сольватирующую силу жидкости, что делает его подходящей средой для направленного модифицирования свободного объема и локальной полярности в аморфных областях ПВДФ и создает предпосылки для стабилизации электроактивных конформаций.

Лазерная самоорганизация структур из наночастиц в полимерных, пористых и коллоидных системах методом [11] включает три этапа: I — импрегнация прекурсоров металлов в среде сверхкритической жидкости; II — лазерное разложение прекурсоров с образованием наночастиц; III — экстракция непрореагировавшего прекурсора и продуктов фотолиза в сверхкритической жидкости. В настоящей работе были проведены экспериментальные исследования стадии I для ПВДФ и его сополимера с ТФЭ, получены образцы с импрегнированными металлоорганическими соединениями наночастиц серебра и проведены исследования пленок до и после нахождения в среде СК-CO_2.

Целью настоящей работы является экспериментальная апробация возможности внедрения прекурсора серебра в пленочные материалы на основе ПВДФ и П(ВДФ–ТФЭ), а также исследование влияния процесса очистки пленочных полимерных материалов в среде СК-CO_2 с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния.

При внедрении использовались образцы пленки гомополимера ПВДФ (PolyK Technologies LLC, США) толщиной $a = 50$ и $25\,\mu$m со значением пьезокоэффициента $d_{33} = 23$ pC/N, а также пленки сополимера П(ВДФ–ТФЭ) с соотношением мономеров 96/4 (АО РНЦ „Прикладная химия (ГИПХ)“, Россия) толщиной $a = 50\,\mu$m со значением пьезокоэффициента $d_{33} = 0$ (образец F2M). Пленки исследуемых сополимеров были получены методом экструзии из расплава. Пленки ПВДФ были поляризованы коронным разрядом. Для исследования эффективности метода очистки полимерных пленочных материалов на основе сополимера П(ВДФ–ТФЭ) от растворителей путем обработки в сверхкритическом диоксиде углерода было изготовлено четыре образца полимерных пленок. Пленки получали методом полива с использованием растворителей: диметилформамид (ДМФА), очищенный ДМФА, смесь ДМФА–ацетон в соотношении 70:30 и этилацетат.

В качестве прекурсора использовалось металлоорганическое соединение серебра — β-дикетонат серебра [Ag(hfac)COD], где (hfac)COD — 1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетонат-1,5-циклооктадиен, $m = 11$ mg [12] (Sigma-Aldrich, США), который ранее многократно использовался для импрегнации других полимерных материалов в среде СК-CO_2.

Эксперименты по очистке образцов и импрегнации прекурсора в них проводились на установке для исследования физико-химических процессов в среде сверхкритических флюидов „СКФ-Минилаб“ [13]. Спектры поглощения образцов регистрировались на спектрофотометре (Cary-50, Agilent Technologies, США) в диапазоне $\lambda = 200–800$ nm. Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов были получены с помощью спектрометра Thermo Nicolet Almega XR Raman (Thermo Fisher Scientific, США) с использованием лазерного источника ($\lambda = 532$ nm, $P_{пот} = 15$ mW) путем усреднения данных 30 измерений длительностью 10 s в диапазоне $200–3200\,\text{cm}^{-1}$.

На первом этапе исследований была выполнена одностадийная обработка пленок исходного полимера. Образцы помещали на сутки в СК-CO_2 при параметрах $\langle P \rangle = 200$ bar, $\langle T \rangle = 45\,^\circ$C. Выбор обусловлен предельными параметрами установки, которые находятся значительно ниже границ растворимости ПВДФ в СК-CO_2: $P_p = 1580$ bar, $T_p = 130\,^\circ$C [8].

Влияние обработки СК-CO_2 на величину пьезоэлектрических коэффициентов d_{33} оценивалось квазистатическим методом Берлинкура с использованием d_{33}-метра YE2730A (Sinocera Piezotronics, INC, Китай).

Внедрение прекурсора подтверждали спектрофотометрически — сравнением спектров поглощения исходных и обработанных пленок. Обнаружено возникновение

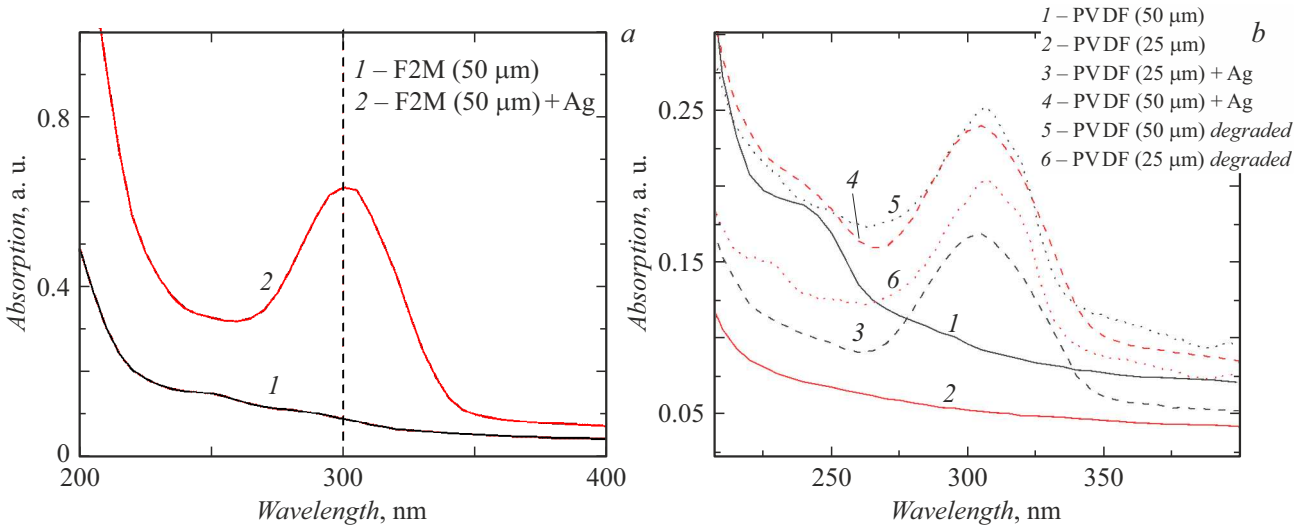


Рис. 1. *a* — спектры поглощения образца П(ВДФ–ТФЭ) до и после внедрения прекурсора. *b* — спектры поглощения пленок ПВДФ различной толщины (25 и 50 μm) до и после импрегнации прекурсора серебра, а также после длительного хранения.

пика поглощения с различной величиной интенсивности для всех модифицированных пленок в области 300 nm. На рис. 1, *a* представлен результат для П(ВДФ–ТФЭ). Этот пик соответствует полосе лигандного поглощения молекулы прекурсора в ультрафиолетовой области: 280–320 nm (π–π^*) [5]. Интенсивность полос поглощения (I) коррелирует с толщиной образцов (l) в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера: $I(l) = I_0 \exp(-\varepsilon l c)$ (I_0 — интенсивность падающего света, ε — молярный коэффициент поглощения, c — молярная концентрация поглощающего вещества). Полоса поглощения с общим максимумом в районе 300 nm может быть частично связана с лигандной полосой от молекул прекурсора (в ее коротковолновом крыле) и иметь вклад плазмонного поглощения от образующихся наночастиц серебра, которое может быть замаскировано в длинноволновом крыле этой полосы.

Помимо описанного выше пика был обнаружен слабоинтенсивный пик поглощения в области 200–250 nm, преимущественно у сополимера П(ВДФ–ТФЭ) (рис. 2, *a*). Исходя из данных [14,15] появление этого пика в спектре поглощения не может быть связано с реактивами, использованными для очищения образцов и реактора (этанола и изопропанола соответственно), и другими потенциальными „загрязнителями“. Более вероятным представляется механизм, связанный с частичным дегидрофторированием полимерной цепи. Как показано в работах [9,10], СК-CO_2 активно взаимодействует с диполями C–F, пластифицируя аморфную фазу ПВДФ. Это взаимодействие может ослаблять связь C–F, способствуя элиминированию HF и образованию изолированных двойных связей (C=C) или коротких полиеновых последовательностей в основной цепи (–CH=CH–). Поглощение в области 250 nm является характерным признаком таких структур. Дальнейшие исследования методом КР-спектроскопии, запланированные в работе, позволяют верифицировать эту гипотезу по появлению полос валентных колебаний связей C=C в области 1600–1650 cm^{-1}.

В рамках исследования также была рассмотрена временная деградация импрегнированных металлоорганическим прекурсором образцов пленок ПВДФ. Показано (рис. 1, *b*), что спустя длительное время (1.5 года) спектры поглощения и спектры КР стабильны во времени, что указывает на химическую стабильность внедренного комплекса и отсутствие деградации функциональной полимерной матрицы при хранении. Это дает возможность использовать такие образцы в долгосрочной перспективе, в том числе в медицинском направлении. Пьезоэлектрический отклик поляризованных пленок был измерен через три месяца (22 ± 5 pC/N) и 1.5 года хранения (22 ± 4 pC/N). Показано, что обработка СК-CO_2 не приводит к деградации пьезоэлектрического коэффициента.

На втором этапе исследований проводилась обработка образцов с предварительным этапом очистки (помещением образцов в СК-CO_2). Исходные образцы выдерживали в предварительно очищенном реакторе в течение 48 h в среде СК-CO_2 ($\langle P \rangle = 200$ bar, $\langle T \rangle = 45\,^\circ$C), после чего проводилась их обработка в СК-CO_2 в условиях, аналогичных первому этапу. На каждом этапе измерялись спектры поглощения пленок (рис. 2, *a*).

После двух суток выдержки в СК-CO_2 спектры поглощения образцов характерно не изменились. Однако спектры КР претерпели значительные изменения, включая снижение люминесцентного фона и исчезновение аморфного гало [16,17] (рис. 2, *b*). В будущем планируется детальное исследование изменений характерных полос конформаций [18]. Следует отметить, что уменьшение люминесценции пленок ПВДФ и его сополиме-

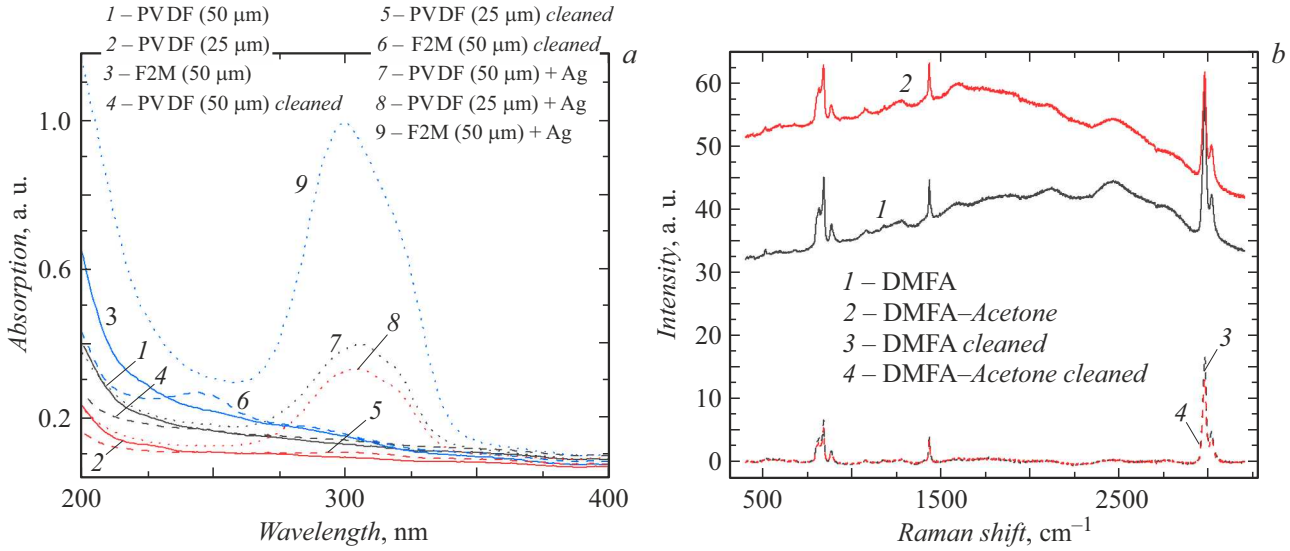


Рис. 2. *a* — спектры поглощения образцов на различных стадиях. Сплошные линии — исходные образцы, штриховые линии — после очистки, пунктир — после введения прекурсора. *b* — спектры КР лабораторных образцов П(ВДФ–ТФЭ) с остаточными примесями до и после нахождения в СК-CO_2.

ров повышает точность количественной оценки макромолекул конформаций. Это в свою очередь позволяет получить более четкое представление о структурных изменениях в полимере, влияющих на его сегнетоэлектрические свойства.

Таким образом, рамках работы были проведены исследования модификации образцов пленок ПВДФ и П(ВДФ–ТФЭ) в среде СК-CO_2 для очистки и внедрения металлоорганического прекурсора серебра, обеспечивающего эффективную импрегнацию полимерной матрицы. Продемонстрирован эффект уменьшения люминесценции в связи с удалением остаточных примесей растворителей в пленках П(ВДФ–ТФЭ) при обработке в СК-CO_2. Полученные результаты могут быть востребованы для создания стабильных металлополимерных предшественников на основе плазмонных наноструктур, применимых в производстве гибких пьезоэлектрических датчиков, сенсоров и биомедицинских устройств.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке государственного задания МГТУ им. Н.Э. Баумана (тема № FSFN-2024-0014) в части разработки новых сегнетоэлектрических полимерных материалов и сенсорных устройств на их основе и государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“ в части работ по модификации образцов полимерных фторированных материалов в сверхкритическом диоксиде углерода с последующей оптической спектроскопической характеризацией с помощью оборудования ЦКП „Структурная диагностика материалов“ КККиФ НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] В.В. Кочервинский, О.В. Градов, М.А. Градова, Успехи химии, **91** (11), RCR5037 (2022). [V.V. Kochervinskii, O.V. Gradov, M.A. Gradova, Russ. Chem. Rev., **91** (11), RCR5037 (2022). DOI: 10.57634/rcr5037].

[2] J.-H. Bae, S.-H. Chang, Funct. Compos. Struct., **1** (1), 012003 (2019). DOI: 10.1088/2631-6331/ab0f48

[3] P.V. Subochev, X.L. Deán-Ben, Z. Chen, M.B. Prudnikov, V.A. Vorobev, A.A. Kurnikov, A.G. Orlova, A.S. Postnikova, A.V. Kharitonov, M.D. Proyavin, R.I. Ovsyannikov, A.G. Sanin, M.Y. Kirillin, F. Montero de Espinosa, I.V.Turchin, D. Razansky, Light Sci. Appl., **14** (1), 239 (2025). DOI: 10.1038/s41377-025-01894-y

[4] S.S. El-Bahnasy, M. Khalaf, D.M. Ayad, A.A. Menazea, Sci. Rep., **14** (1), 27926 (2024). DOI: 10.1038/s41598-024-78841-1

[5] V.N. Bagratashvili, N.V. Minaev, A.A. Rybaltovsky, A.O. Rybaltovsky, S.I. Tsypina, V.Ya. Panchenko, Yu.S. Zavorotny, Laser Phys., **20** (1), 139 (2010). DOI: 10.1134/S1054660X09180017

[6] A.G. Mercader, P.R. Duchowicz, F.M. Fernández, E.A. Castro, E. Wolcan, Chem. Phys. Lett., **462** (4–6), 352 (2008). DOI: 10.1016/j.cplett.2008.08.003

[7] A.O. Rybaltovskii, L.D. Bogomolova, V.A. Jachkin, N.V. Minaev, M.I. Samoilovich, M.Yu. Tsvetkov, V.V. Tarasova, V.N. Bagratashvili, Opt. Mater., **34** (1), 169 (2011). DOI: 10.1016/j.optmat.2011.08.009

[8] T.P. Dinoia, S.E. Conway, J.S. Lim, M.A. McHugh, J. Polym. Sci. B, **38** (21), 2832 (2000). DOI: 10.1002/1099-0488(20001101)38:21 <2832::AID-POLB120>3.0.CO;2-2

[9] A. Dargahi, M. Duncan, J. Runka, A. Hammami, H.E. Naguib, Mater. Des., **227**, 111715 (2023). DOI: 10.1016/j.matdes.2023.111715
[10] A. Ingrassia, M.R. Tagliari, E. Pilla, F.P. Santos, W.C. Guaglianoni, M.F. Borges, J. Mater. Res. Technol., **38**, 975 (2025). DOI: 10.1016/j.jmrt.2025.07.278
[11] В.Н. Баграташвили, А.О. Рыбалтовский, Н.В. Минаев, В.И. Юсупов, С.И. Цыпин, Вестн. РФФИ, **83** (3), 44 (2014).
[12] M. Palomba, G. Carotenuto, L. Cristino, M.A. Di Grazia, F. Nicolais, S. De Nicola, J. Nanomater., **2012**, 185029 (2012). DOI: 10.1155/2012/185029
[13] Н.В. Минаев, С.А. Минаева, В.И. Юсупов, Приборы и техника эксперимента, № 1, 147 (2019). DOI: 10.1134/S0032816219010208
[14] A.C. Zaman, C. Kaya, J. Electrochem. Soc., **162** (11), D3109 (2015). DOI: 10.1149/2.0121511jes
[15] H. Saad, M.K.A. Rahman, I. Yassin, A.M. Muad, J. Fundam. Appl. Sci., **9** (4S), 384 (2018). DOI: 10.4314/jfas.v9i4s.22
[16] S. Mireja, D.V. Khakhar, Polym. Eng. Sci., **63** (9), 2857 (2023). DOI: 10.1002/pen.26410
[17] S.M. Purushothaman, M.F. Tronco, M. Ponçot, C.S. Chitralekha, N. Guigo, M. Malfois, N. Kalarikkal, S. Thomas, I. Royaud, D. Rouxel, ACS Appl. Polym. Mater., **6** (14), 8291 (2024). DOI: 10.1021/acsapm.4c01157
[18] Д.К. Деримедведь, Е.Л. Бурьянская, А.А. Мальцев, И.Б. Коновалова, Е.И. Мареев, П.А. Михалев, Н.В. Минаев, Оптика и спектроскопия, **133** (11), 1132 (2025). DOI: 10.61011/OS.2025.11.62157.7942-25 [D.K. Derimedved, E.L. Burianskaya, A.A. Maltsev, I.B. Konovalova, E.I. Mareev, P.A. Mikhalev, N.V. Minaev, Opt. Spectrosc., **133** (11), 1071 (2025). DOI: 10.61011/EOS.2025.11.62910.7942-25].