

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский государственный педагогический университет
им. А. И. Герцена»

На правах рукописи

ВОЛГИНА ЕЛЕНА АЛЕКСЕЕВНА

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК И
ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

(физико-математические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Кандидат физико-математических наук,
доцент Темнов Д. Э.

Санкт-Петербург

2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Электрофизические свойства поливинилиденфторида (ПВДФ)	12
1.1. Строение и физические свойства поливинилиденфторида.....	12
1.2. Пьезоэлектрические свойства поливинилиденфторида	16
1.3. Методы изготовления пористых пленок и трековых мембран ПВДФ	21
1.3.1. Четырехстадийный процесс экструзия-отжиг-одноосное растяжение-термофиксация	22
1.3.1.1. Процесс формирования пленок ПВДФ с различным типом надмолекулярной структуры.....	22
1.3.1.2. Процесс формирования β -фазы и пористой структуры в пленках.....	28
1.3.2. Получение трековых мембран	32
1.3.2.1. Процесс облучения пленок ПВДФ	33
1.3.2.2. Процесс травления ионного трека в пленках ПВДФ.....	37
1.4. Применение пористых пленок трековых мембран на основе поливинилиденфторида.....	39
Глава 2. Методы исследования	42
2.1. Токовые методы спектроскопии.....	42
2.1.1. Метод термостимулированной деполяризации.....	43
2.1.2. Метод термостимулированных токов в режиме фракционной поляризации (ТСТ ФП).....	49
2.2. Способы обработки элементарного пика термостимулированного тока	51
2.3. Экспериментальное оборудование для проведения исследований методами термостимулированной спектроскопии	61

2.4. Методы определения пьезоэлектрических характеристик	62
Глава 3. Электрофизические свойства структурно модифицированных плёнок ПВДФ	65
3.1. Пористые пленки, изготовленные четырехстадийным методом экструзия- отжиг-одноосное растяжение-термофиксация	65
3.1.1. Образцы исследования	65
3.1.2. Влияние экструзии и последующего отжига на электрофизические свойства пленок ПВДФ изготовленных четырехстадийным методом	66
3.1.3. Исследование релаксационных процессов методом термостимулированной деполяризации в вытянутых плёнках ПВДФ с различной надмолекулярной структурой	74
3.1.4. Пьезоэлектрические свойства пористых пленок ПВДФ	81
3.2. Трековые мембраны на основе ПВДФ	84
3.2.1. Образцы исследования	84
3.2.2. Влияние типа иона и величины флюенса на токи термостимулированной деполяризации	85
3.2.3. Влияние травления на токи термостимулированной деполяризации	99
3.2.4. Пьезоэлектрические свойства трековых мембран на основе ПВДФ	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	116

ВВЕДЕНИЕ

Функциональные полимерные материалы играют важную роль в современном мире благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и возможностям адаптации к воздействию внешних факторов. Они находят применение в широком спектре отраслей — от электроники и медицины до строительства, энергетики и авиации. Особое внимание среди таких материалов привлекают полимерные системы, обладающие пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрическими свойствами, способные изменять свои характеристики под воздействием внешних полей. Одним из наиболее перспективных полимеров такого рода является поливинилиденфторид (ПВДФ).

Поливинилиденфторид представляет собой термостойкий, химически инертный полимер, обладающий выраженными пьезоэлектрическими свойствами. Благодаря своей гибкости, малому весу и биосовместимости, ПВДФ широко используется при производстве медицинских инструментов, сенсоров, имплантатов, а также пьезоэлектрических актуаторов и ультразвуковых преобразователей. Особенно актуальным становится применение ПВДФ в виде пористых пленок и трековых мембран, что существенно расширяет области его использования — от фильтрации жидкостей и газов до создания чувствительных элементов, и мембран в аккумуляторах.

Пористые ПВДФ-пленки благодаря развитой внутренней структуре демонстрируют высокую эффективность в удержании частиц и разделении смесей, что делает их незаменимыми в химической, фармацевтической и электротехнической промышленности. Их структура, в сочетании с пьезоэлектрическим откликом, позволит разрабатывать сепараторы с функцией самоочистки, что может существенно продлить срок службы литий-ионных аккумуляторов и других устройств.

Современные технологии позволяют получать пористые ПВДФ-пленки различными способами. В настоящей работе уделено внимание двум методам:

1. Четырехстадийный термомеханический метод (экструзия – отжиг – одноосное растяжение – термофиксация);
2. Облучение тяжелыми ионами с последующим химическим травлением.

Первый метод обеспечивает контроль над структурой полимера на молекулярном уровне, а также позволяет регулировать содержание полярной β -фазы, критически важной для реализации пьезоэлектрического эффекта. Второй метод дает возможность точно варьировать степень пористости и размер пор за счёт изменения параметров ионного облучения и условий травления.

Целью работы является выявление закономерностей изменения электрофизических и пьезоэлектрических свойств пористых полимерных пленок на основе поливинилиденфторида при изменении метода и технологических параметров процесса их изготовления.

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

1. Провести комплексное исследование электрофизических и пьезоэлектрических характеристик, полученных образцов ПВДФ, включая определение пьезоэлектрического модуля d_{33} и параметров релаксационных процессов (энергии активации и частотного фактора).
2. Определить влияние метода и технологических параметров изготовления (режимов растяжения, термофиксации) на электрофизические и пьезоэлектрические свойства пористых плёнок ПВДФ и их структурные особенности.
3. Провести сравнительный анализ образцов ПВДФ, полученных различными методами, и выявить наиболее эффективные с точки зрения формирования высоких пьезоэлектрических характеристик технологические подходы.
4. Установить основные закономерности изменения электрофизических и пьезоэлектрических свойств облученных ионами плёнок ПВДФ и трековых мембран на их основе в зависимости от условий облучения и технологических параметров изготовления.

Актуальность диссертационного исследования обусловлена широкими перспективами использования ПВДФ-мембран в различных наукоемких отраслях,

включая микро- и наноэлектронику, сенсоры, биомедицину и фильтрационные технологии. Несмотря на активные исследования, множество вопросов, касающихся влияния пористости и дефектов, а также ионизирующего облучения на релаксационные процессы в этом материале и его пьезоэлектрические свойства, остаются открытыми. Понимание природы и механизмов релаксационных процессов критично для прогнозирования стабильности и надёжности мембран при эксплуатации в различных условиях.

Степень разработанности темы исследования.

Несмотря на активные исследования, ряд фундаментальных вопросов, связанных с влиянием пористой структуры, дефектов и ионизирующего облучения на фазовый состав, релаксационные процессы и пьезоэлектрические свойства ПВДФ, остаётся нерешённым. Недостаточная изученность этих аспектов ограничивает возможности предсказательного моделирования и инженерного проектирования мембран с заданными эксплуатационными параметрами. Углублённое понимание механизмов релаксационных явлений и их связи со структурными изменениями под воздействием внешних факторов является необходимым условием для разработки стабильных и надёжных функциональных полимерных материалов нового поколения, предназначенных для применения в наукоемких отраслях — от биомедицины и сенсоры до энергетики и микроэлектроники.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые проведён комплексный анализ релаксации зарядового состояния плёнок ПВДФ на всех стадиях четырёхстадийного технологического процесса (экструзия — отжиг — одноосное растяжение — термофиксация) с использованием метода термостимулированной деполяризации и выявлены различия в локализации релаксационных процессов на стадии термической обработки в зависимости от типа морфологии. На основании проведенных исследований установлены количественные зависимости между степенью холодной вытяжки, фазовым составом и величиной пьезоэлектрического отклика.

2. Впервые определено влияние массы и заряда ионов при облучении ПВДФ на релаксационные процессы в данном материале, а также обнаружен и идентифицирован новый релаксационный процесс в облучённых и химически протравленных плёнках ПВДФ.

3. Впервые выявлено пьезоактивное состояние в облученных тяжелыми ионами пленках ПВДФ и обнаружен синергетический эффект усиления пьезоактивности между ионным облучением и поляризацией в поле отрицательного коронного разряда.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о механизмах релаксационных и пьезоэлектрических процессов в модифицированных полимерных плёнках на основе поливинилиденфторида. На основе комплексного анализа экспериментальных данных установлены новые закономерности, связывающие морфологию, фазовый состав и дефектное состояние материала с его электрофизическими и пьезоэлектрическими характеристиками.

Практическая значимость исследования определяется возможностью использования полученных результатов для разработки и оптимизации новых функциональных материалов и устройств на основе пористых ПВДФ-структур. Установленные взаимосвязи между технологическими параметрами изготовления, структурными особенностями и функциональными характеристиками позволяют целенаправленно подбирать условия получения мембран с заданными электрофизическими и пьезоэлектрическими свойствами. Полученные результаты могут быть использованы при создании:

-адаптивных сенсорных и управляющих систем с высокой чувствительностью и стабильностью отклика;

-интеллектуальных фильтрационных систем, использующих эффект активной самоочистки мембран при воздействии переменного электрического поля.

Таким образом, диссертационная работа направлена на решение фундаментальной задачи определения природы и механизмов релаксационных и пьезоэлектрических процессов в модифицированных полимерных мембранах и

создание научной базы для разработки новых функциональных материалов с управляемыми свойствами.

Методология и методы исследования. Исследования выполнены с привлечением современных научно-исследовательских методик, в частности, термоактивационных методов анализа и квазистатического метода исследования пьезоэлектрического модуля, и высокочувствительного экспериментального оборудования.

Исследования пьезоэлектрического отклика пленок поливинилиденфторида проводилось квазистатическим методом с помощью прибора D33 Meter (фирма SinoCera).

Электрофизические параметры релаксационных процессов определялись при помощи метода термостимулированной деполяризации. Исследования проводились с применением высокоточного оборудования TSC II (Setaram).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В экструдированных плёнках поливинилиденфторида в области температур 0 – 60 °С реализуются два релаксационных процесса, природа которых определяется надмолекулярной структурой полимера. Для плёнок со сферолитовой морфологией релаксационные процессы локализуются в аморфной прослойке между ламелями, в то время как в плёнках с высокоориентированной ламеллярной структурой релаксация происходит в кристаллической фазе полимера.

2. В пленках ПВДФ, подвергнутых облучению тяжелыми ионами, в области температур 0 – 60 °С реализуется три релаксационных процесса, один из которых (около 25 °С) обусловлен процессами дефектообразования и/или сшивания молекулярных цепей. Его интенсивность и температурное положение зависит от дозы облучения.

3. Образование итоговой пористой структуры в пленках ПВДФ независимо от способа ее формирования – путем облучения тяжелыми ионами или посредством четырехстадийного процесса – приводит к появлению нового низкотемпературного релаксационного процесса, обусловленного образованием подвижных молекулярных сегментов на поверхности пор.

4. В пленках ПВДФ, подвергнутых облучению тяжелыми ионами, обнаружен синергетический эффект между облучением и поляризацией в отрицательном коронном разряде, проявляющийся во взаимном усилении пьезоэлектрической активности данного полимера под воздействием указанных факторов.

Степень достоверности результатов и выводов обеспечивалась использованием комплекса современных методов исследования (термостимулированная деполяризация, квазистатический метод измерения пьезоэлектрических констант), воспроизводимостью полученных результатов, их непротиворечивостью имеющимся литературным данным по теме исследований, развитием на их базе представлений, лежащих в русле современных представлений физики конденсированного состояния, апробацией результатов исследования в опубликованных научных статьях.

Апробация работы: основные результаты диссертационного исследования были доложены на следующих семинарах и конференциях:

1. Волгина Е. А. Термоактивационная спектроскопия пористого поливинилиденфторида (ПВДФ) // XI Конгресс молодых ученых: материалы конф. – СПб.: Университет ИТМО, 4–8 апр. 2022 г.
2. Волгина Е. А. Влияние структуры на термостимулированные токи короткого замыкания в пленках поливинилиденфторида // Всерос. конф. с междунар. участием «Современные проблемы науки о полимерах»: материалы конф. – СПб.: ИВС РАН, 13–17 нояб. 2023 г.
3. Волгина Е. А. Термостимулированная деполяризация в ориентированных пленках поливинилиденфторида // XVI Санкт-Петербургская конф. молодых ученых с междунар. участием «Современные проблемы науки о полимерах»: материалы конф. – СПб.: ИВС РАН, 24–27 окт. 2022 г.
4. Волгина Е. А. Влияние ионизирующего облучения на термостимулированные токи в поливинилиденфториде // XVI Междунар. конф. по физике диэлектриков «Диэлектрики – 2024»: материалы конф. – СПб.: РГПУ им. А. И. Герцена, 2–4 окт. 2024 г.

5. Волгина Е. А. Пьезоэлектрические свойства трековых мембран на основе поливинилиденфторида // Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2025): материалы конф. – Гомель.: ИММС НАН Беларуси, 24–27 июня 2025 г.

Публикации по результатам исследования:

1. Volgina E. A. Structure Formation and Depolarization Relaxation in Porous Polyvinylidene Fluoride Piezofilms / D. I. Gerasimov, I. S. Kuryndin, V. K. Lavrentyev, E. A. Volgina, D. E. Temnov, G. K. Elyashevich // *Physics of the Solid State*. – 2022. – № 64. – С. 300-306. – DOI: 10.1134/S1063783422070022.
2. Volgina E. A. Complex dielectric permittivity of films in the infra-low frequency range as studied by relaxation maps of thermally stimulated currents // *Physics of Complex Systems*. – 2023. – Т. 4. – №. 2. – С. 53–58. — DOI: 10.33910/2687-153X-2023-4-2-53-58.
3. Volgina E. A. Depolarization Relaxation Processes in Polyvinylidene Fluoride Films with Non-polar α -Crystalline Phase/ E. A. Volgina, D. E. Temnov, D. I. Gerasimov, I. S. Kuryndin, V. K. Lavrentyev, S. V. Bronnikov // *Polymer Science, Series A*. – 2024. – С. 1-7. — DOI: 10.1134/s0965545x24600704.
4. Volgina E. A. Relaxation processes in swift heavy ion irradiated poly (vinylidene fluoride) films / E. Volgina, U. Pinaeva, D. Temnov, O. Ivanov, S. Mitrofanov, A. Nechaev // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2025. – №. 230. – С. 112593. —DOI: 10.1016/j.radphyschem.2025.112593.
5. Volgina E. A. The effect of ionizing radiation and etching time on low-temperature relaxation in polyvinylidene fluoride / E. A. Volgina, D. E. Temnov, U. V. Pinaeva // *Physics of Complex Systems*. – 2024. – Т. 5. – №. 3. – С. 124-128. —DOI: 10.33910/2687-153X-2024-5-3-124-128.
6. Volgina E. A. Piezoelectric Properties of the PVDF Track Membranes / E. A. Volgina, D. E. Temnov, A. A. Kononov, A. N. Nechaev // *Polymer Science, Series A*. – 2025. – Т. 67. – №. 2. – С. 11. —DOI: 10.1134/S0965545X25600644.

7. Volgina E. A. et al. Effect of Irradiation on Cooperative Relaxation in Poly (vinylidene fluoride)/ E. A. Volgina, D. E. Temnov, A. N. Nechaev, A. Rossouw // Radiation Physics and Chemistry. – 2025. – С. 113413. —DOI: 10.1016/j.radphyschem.2025.113413.

8. Волгина Е. А. Электрофизические свойства облученных тяжелыми ионами пленок поливинилиденфторида и трековых мембран на их основе / Е. А. Волгина, Н. С. Кирилкин, А. Н. Нечаев, Ю. И. Сотова, Д. Э. Темнов // Физика твердого тела. — 2025. — Том 67, № 12. – С. 2264-2275. —DOI: 10.61011/ФТТ.2025.12.62415.314-25.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 127 страницах, содержит 65 рисунков, 6 таблиц и список литературы из 94 источников.

Глава 1. Электрофизические свойства поливинилиденфторида (ПВДФ)

1.1. Структура и физические свойства поливинилиденфторида

Поливинилиденфторид представляет собой полукристаллический полимер, который обычно содержит 59,4 мас.% фтора и 3 мас.% водорода [1]. Коммерческий ПВДФ производится путем полимеризации с использованием свободнорадикальных инициаторов, образующих повторяющееся звено – $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-}$ (рисунок 1). Пространственное расположение групп CH_2 и CF_2 вдоль полимерных цепей может способствовать уникальным свойствам ПВДФ, обусловленным его кристаллической структурой [2]. Степень кристалличности ПВДФ колеблется от 35 до 70% в зависимости от метода полимеризации и процесса изготовления полимера [3].

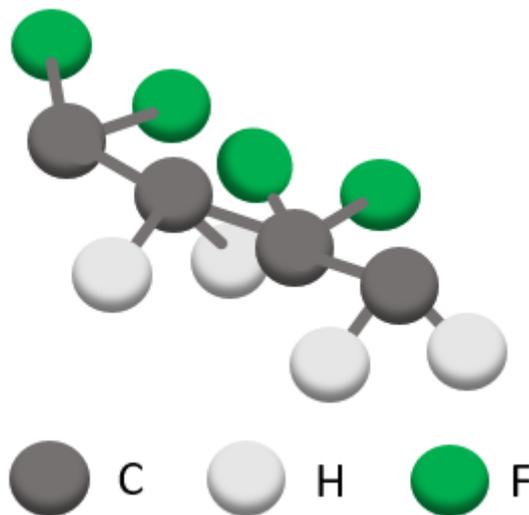


Рисунок 1 – Молекулярная структура ПВДФ

Свернутые макромолекулярные цепи, формирующие ламеллярные структуры, преимущественно соответствуют кристаллической фазе, тогда как неупорядоченные участки цепей составляют аморфную фазу. В полукристаллических полимерах такие ламеллярные образования организуются в

более крупные надмолекулярные структуры — сферолиты, которые являются характерной морфологической формой кристаллизации во многих полимерах. Сферолит включает как кристаллические, так и аморфные компоненты: кристаллические ламели, образованные складчатыми цепями, ориентированы радиально от центра сферолита, а аморфная фаза заполняет межламеллярное пространство, обеспечивая связность и определяя механические свойства материала (рисунок 2).

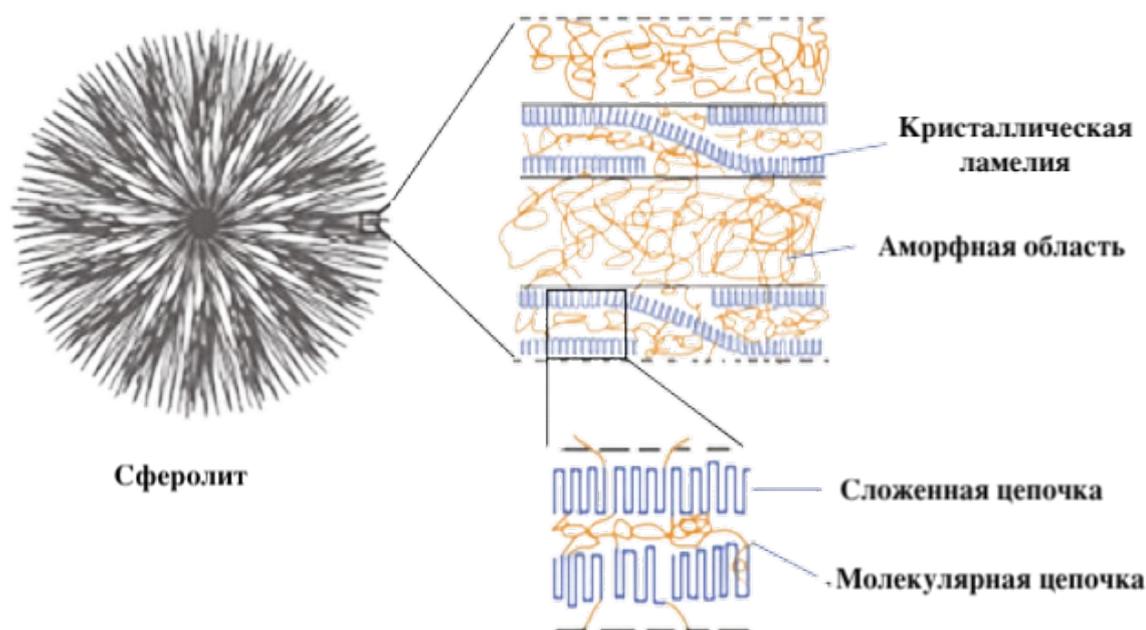


Рисунок 2 – Схематическое изображение структуры полимерного сферолита

Эйзенменгер и др. [4], Сайкевич и др. [5] сообщили, что ПВДФ обладает четырьмя кристаллическими формами α , β , γ и δ [6], три из которых имеют постоянные дипольные моменты (фазы β , γ и δ), причем фаза β является сильно полярной по сравнению с другими двумя фазами. Часто встречающимися в ПВДФ являются α - и β -фазы.

α – фаза – наиболее стабильная фаза при комнатной температуре и является основной в ПВДФ [7-8]. Находясь в этой фазе ПВДФ имеет конформацию TGTG', представленную на рисунке 3. α - фаза является неполярной из-за особенностей ориентации дипольных моментов молекул в ее элементарной ячейке: дипольные

моменты двух молекул ориентированы антипараллельно, что приводит к тому, что суммарный дипольный момент ячейки оказывается равен нулю.

В β -фазе молекулярная цепь находится в плоской зигзагообразной (all-trans) конформации (ТТТ) [9-10], группы $-\text{CF}_2-$ и $-\text{CH}_2-$ в молекулярной цепи полимера перпендикулярны вектору общего дипольного момента, а дипольные моменты расположены параллельно друг другу и перпендикулярно оси, эта конформация является наиболее полярной и, как следствие, обладает выдающимися пьезо- и пироэлектрическими свойствами в сравнении с другими полимерными материалами. Дипольный момент элементарной ячейки β -фазы составляет порядка 2.1-2.2 Дебая.

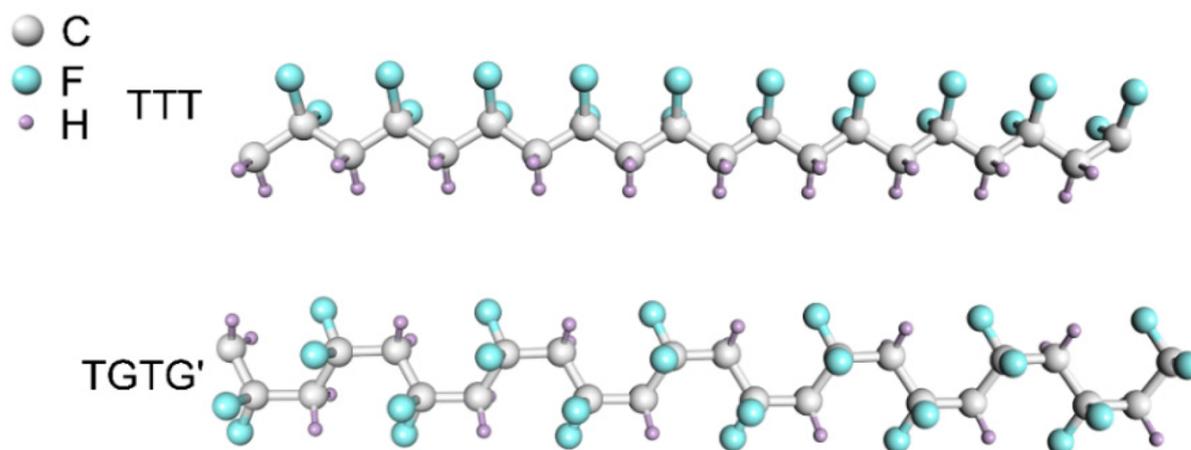


Рисунок 3 – Молекулярные структуры в ПВДФ

Поливинилиденфторид является уникальным полимером с выраженными диэлектрическими, электретными и пьезоэлектрическими свойствами, которые существенно зависят от его морфологической структуры [11]. Изучение диэлектрических релаксационных явлений в ПВДФ представляет особый интерес, поскольку между релаксационными процессами и функциональными характеристиками, в том числе пьезоэлектрическим откликом, наблюдается тесная корреляция [12].

Согласно данным, представленным в работе Кочервинского [13], в ПВДФ можно выделить по меньшей мере три области дипольной релаксации:

- **α_c -релаксация** (или α -кристаллическая) наблюдается вблизи комнатной температуры и, как предполагается, связана с движением молекулярных сегментов в межфазной области — между аморфной и кристаллической фазами. Этот процесс может быть обусловлен ограниченной подвижностью макромолекул внутри кристаллической ячейки, включая вращательные колебания вокруг осей С–С или локальные колебания сегментов вблизи структурных дефектов и неоднородностей упаковки. Поскольку такие движения происходят в условиях частичной упорядоченности, они оказывают влияние на перераспределение дипольных моментов и, следовательно, на диэлектрическую и пьезоэлектрическую активность [11].
- **α_a -релаксация** происходит при температуре около $-40\dots-45$ °С и связана с кооперативными движениями сегментов макромолекул в аморфной фазе. Этот процесс соответствует переходу полимера из стеклообразного состояния в высокоэластичное (стеклование), и сопровождается резким изменением механических и диэлектрических характеристик.
- **β -релаксация** проявляется в диапазоне температур около -60 °С и обусловлена локальной подвижностью цепей в аморфной фазе. Данный процесс, как правило, носит некооперативный характер и отражает движение коротких звеньев цепи или боковых групп.

Особое внимание в литературе уделяется общей α -релаксации как ключевому релаксационному процессу в ПВДФ. В книге М. С. Сесслера "*Electrets*" [87] отмечается, что α -релаксация обусловлена кооперативными движениями сегментов основной цепи, происходящими при температурах, близких к температуре стеклования (T_g), и играет важную роль в формировании электретных свойств материала. Перераспределение дипольных моментов в результате этих движений оказывает существенное влияние на поляризацию материала и его способность к удержанию заряда.

Экспериментальные исследования с использованием термостимулированной деполяризационной спектроскопии подтверждают наличие нескольких элементарных пиков в диапазоне температур α -релаксации, что указывает на

множественность механизмов, задействованных в этом процессе [88- 89]. Анализ этих пиков с применением модели Аррениуса и уравнения Фогеля–Тамманна–Фульчера (VTF) позволяет оценить параметры релаксации, включая энергию активации и предэкспоненциальный множитель, что служит дополнительным подтверждением кооперативной природы релаксации.

Дополнительно, α_c -релаксация может быть связана с дипольными переориентациями в кристаллической фазе ПВДФ. Эти движения возможны благодаря структурным несовершенствам и дефектам упаковки, а также границам между ламеллярными участками. Наличие таких локальных динамических процессов в пределах кристаллитов или на их границах оказывает влияние на стабильность поляризации, а также на эффективность поляризации при внешнем воздействии (например, при коронной обработке).

При изучении сегментальной подвижности в полимерных материалах вводят понятие сегмента Куна — минимальной единицы длины макромолекулы, которая соответствует участку, где повороты между сегментами происходят независимо друг от друга. В поливинилиденфториде сегмент Куна включает несколько мономерных звеньев $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ и имеет длину порядка 1,3–1,5 нм. Концепция сегмента Куна позволяет количественно описывать сегментную подвижность и кооперативные движения цепей, определяющие релаксационные процессы и формирование полярной β -фазы.

1.2. Пьезоэлектрические свойства поливинилиденфторида

Пьезоэффект обусловлен особенностями кристаллической структуры пьезоэлектрических материалов, таких как кварц, керамика на основе титаната бария или фторполимеры, например, поливинилиденфторид. В таких материалах отсутствует центр симметрии, что приводит к возникновению дипольных моментов при механическом воздействии.

Пьезоэлектрические свойства материалов характеризуются набором констант, которые определяют соотношение между механическим воздействием и

возникающим электрическим ответом. Пьезоэлектрическая константа d , также известная как пьезоэлектрический модуль, является одним из ключевых параметров, характеризующих пьезоэлектрические материалы. Пьезоэлектрическая константа d характеризует плотность электрического заряда, генерируемого в материале при приложении механического напряжения. Формально она определяется как отношение плотности поверхностного заряда к механическому напряжению, вызывающему деформацию:

$$d_{ij} = \frac{\partial D_i}{\partial T_j}, \quad (1)$$

где, D – электрическая индукция, T —механическое напряжение, d_{ij} — пьезоэлектрическая константа для направления i и j .

Пьезоэлектрическая константа d является тензором второго ранга, что отражает ее зависимость от направления и характера приложенного механического напряжения [90]. В общем случае для пьезоэлектрического материала d имеет форму матрицы:

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Изучение пьезоэлектрических свойств в ПВДФ началось с изучения кристаллической структуры поливинилиденфторида методами ЯМР и рентгеноструктурного анализа. Было обнаружено, что при вытяжке пленки из ПВДФ при различных температурах формируются две фазы кристаллов, причем их относительное содержание зависит от температуры вытяжки. При вытяжке при 50°C образуется одна фаза (фаза α), а при вытяжке при температурах между 120 и 160 °C образуется смесь фазы α и второй фазы (фазы β) [10].

В 1969 г. Каваи [14] открыл пьезоэлектричество в пленках ПВДФ. В начале исследований пьезомодули в ПВДФ были относительно невелики и составляли порядка $d_{31} = 7$ пКл/Н, что являлось неплохим результатом (для сравнения, d_{31}

составил около 1 пКл/Н и 0,5 пКл/Н для поливинилфторида и поливинилхлорида соответственно). Однако после ориентационной вытяжки пленок ПВДФ при температурах близких к 100°C с приложенным полем 820 кВ/см Тамура и его коллеги в работе [15] наблюдали петлю гистерезиса. С учетом того, что петля гистерезиса наблюдалась в предварительно вытянутых пленках при повышенных температурах, то авторы предположили, что именно β -фаза является сегнетоэлектрической. Также авторы исследования установили, что коэрцитивное поле поливинилиденфторида значительно превышает значения, характерные для сегнетоэлектрических кристаллов, более чем в 100 раз и принимает значение порядка 10^8 В/м.

В статье [16] были выдвинуты идеи о причине возникновения пьезоэлектричества в ПВДФ: пьезоэлектричество в поляризованных пленках обусловлено внутренним пьезоэлектричеством кристалла и остаточной поляризацией в кристалле, связанной с электрострикцией и изменением размеров в не кристаллической фазе.

В работе [17], в отличие от ранее проведенных исследований, пленки ПВДФ подвергались вытяжке совместно с приложенным полем коронного разряда. В работе была исследована зависимость d_{31} от величины поляризующего поля (рисунок 4 (а)), коэффициента вытяжки (рисунок 4 (б)) и температуры поляризации (рисунок 4 (в)).

Из проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

- 1) с увеличением приложенного поля возрастает пьезомодуль d_{31} и при значениях около 550 кВ/см выходит в область насыщения (рис 4 (а));
- 2) в диапазоне температур поляризации от 60 до 110 °С пьезомодуль d_{31} имеет заметный максимум в области 80 °С и достигает значений порядка 60 пКл/Н (рис 4 (б));
- 3) при значениях коэффициента вытяжки 4,5 пьезоэлектрическая константа d_{31} имеет заметный максимум и достигает значений порядка 60 пКл/Н (рис 4 (в)).

Такое поведение пьезоэлектрической константы позволяет составить набор оптимальных параметров для получения пленок ПВДФ, обладающих высокими

значениями пьезомодуля. Авторы, путем подбора смогли достичь невиданных до этих значений $d_{31} = 60$ пКл/Н, что в 10 раз больше полученных значений Каваи.

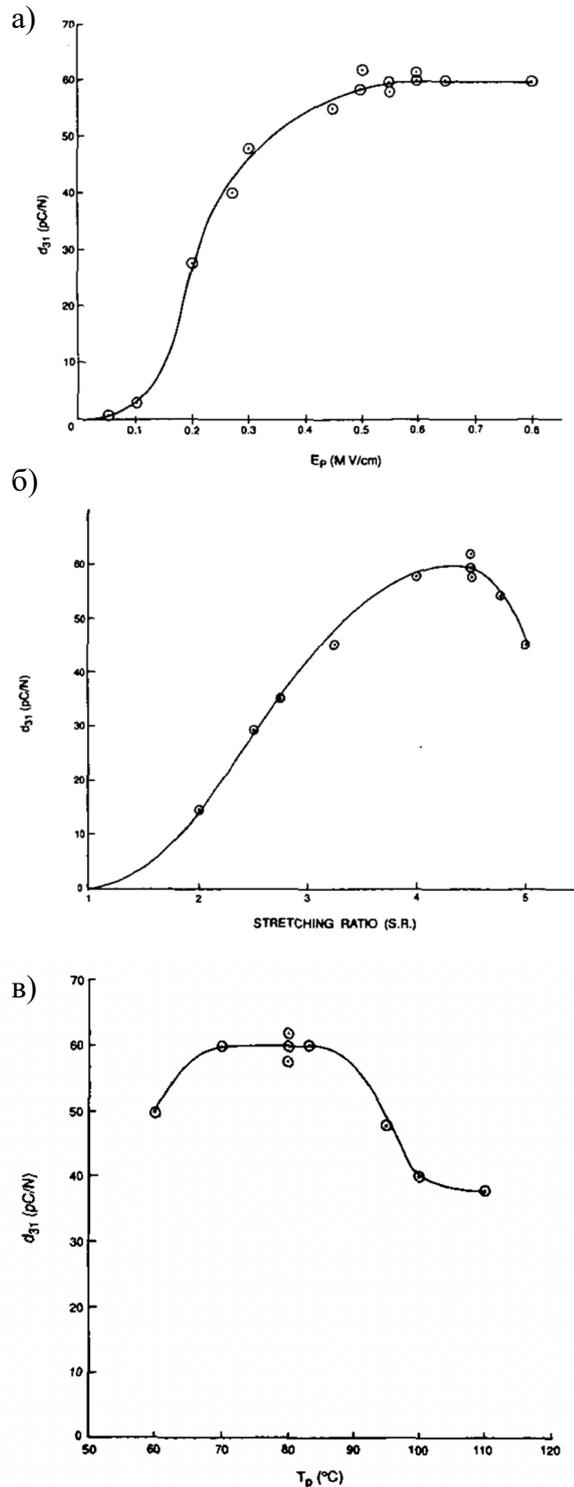


Рисунок 4 – а) зависимость d_{31} от величины поляризующего поля (E_p , В/см); б) зависимость d_{31} от степени вытяжки; в) зависимость d_{31} от температуры поляризации (T_p , °C) [17]

Из-за наличия высокого значения коэрцитивного поля в ПВДФ (10^8 В/м) были разработаны полимеры на основе ПВДФ, обладающие меньшими значениями коэрцитивного поля – П(ВДФ-ТрФЭ) (винилиденфторид с трифторэтиленом) и П(ВДФ-ТФЭ) (винилиденфторид с тетрафторэтиленом). Другим преимуществом использования сополимеров на основе ПВДФ является кристаллизация сополимера П(ВДФ-ТрФЭ) из раствора напрямую в β – фазу (при условии содержания молекулярной доли ВДФ в диапазоне от 50 до 80%) [18].

Интерес исследователей [19-20] к изучению сополимеров П(ВДФ-ТрФЭ) и П(ВДФ-ТФЭ) обусловлен тем, что температура Кюри в пленках ПВДФ превышает температуру плавления. В сополимерах эта точка может располагаться ниже температуры плавления, что позволяет более детально изучить данный фазовый переход.

В работе японских ученых [21] было подтверждено существование фазового перехода из ферроэлектрического в параэлектрическое состояние в сополимере винилиденфторида и трифторэтилена, который сопровождается расширением кристаллической решетки. В неориентируемых пленках, полученных методом кристаллизации из расплава, проявлялись ферроэлектрические и пьезоэлектрические свойства. Температура фазового перехода составила 70 °С, а постоянная Кюри была равна 2200 К. Полученная петля гистерезиса дала значение коэрцитивного поля порядка 10^7 В/м, что на порядок меньше, чем у ПВДФ.

В исследованиях [22] впервые были изучены электрофизические свойства сополимера поливинилиденфторида и тетрафторэтилена (П(ВДФ-ТФЭ)). Было показано, что этот сополимер обладает ферроэлектрическими свойствами, подтвержденными наблюдаемой обратимой остаточной поляризацией и измеренными значениями поляризации, которые совпадают с теоретическими расчётами по модели диполей. Это подтверждает, что сегнетоэлектрические свойства в данном сополимере связаны с дипольным моментом мономеров ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) и их кристаллизацией в полярной фазе β . Данные результаты подтверждают полученные данные о том, что именно β -фаза в ПВДФ и сополимерах на его основе обладает ферроэлектрическими свойствами.

В статье [23], было изучено влияние температуры вытяжки на кристаллическую структуру П(ВДФ-ТФЭ). Показано, что растяжение пленки существенно влияет на формирование кристаллических фаз сополимера. При увеличении степени растяжения наблюдалось увеличение доли β -фазы, которая обладает лучшими пьезоэлектрическими и ферроэлектрическими свойствами по сравнению с α -фазой [24]. Показано, что повышение температуры вытяжки не существенно влияет на количество сегнетоэлектрической β -фазы, но улучшает стабильность этой фазы.

Во всех ранее описанных работах исследовались «гладкие» пленки ПВДФ и сополимеров на его основе. В последнее время, пористость стала фактором, представляющим большой интерес в отношении пьезоэлектрических характеристик ПВДФ. Увеличение количества и размера пор внутри материала может увеличить локализованную микромеханическую деформацию при одинаковых условиях нагрузки. Эта повышенная деформация приводит к большему разделению зарядов на молекулярном уровне, что приводит к большей электрической поляризации и улучшению общих пьезоэлектрических характеристик [25].

1.3. Методы изготовления пористых пленок и трековых мембран ПВДФ

Существующие подходы и методы производства полимерных пьезопленок в основном направлены на формирование «гладких» непористых пленок из ПВДФ с использованием методов экструзии расплава или отливания из растворов, за которыми следует ориентация, металлизация и поляризация в электрическом поле высокого напряжения. Однако при создании композиционных систем на основе пьезопленок ПВДФ возникает проблема: «гладкие» пленки обладают низкой адгезией к электродным или функциональным материалам (включая большинство полимерных и низкомолекулярных покрытий). Кроме того, формирование пористой структуры в ПВДФ, обладающим пьезоэлектрическими свойствами,

открывает новые возможности применения данного материала. В работе рассматриваются два способа формирования пористой структуры.

1.3.1. Четырехстадийный процесс экструзия-отжиг-одноосное растяжение-термофиксация

Одним из способов формирования микропористой структуры в ПВДФ является четырехстадийный процесс экструзия-отжиг-одноосное растяжение-термофиксация (рисунок 5) [26].

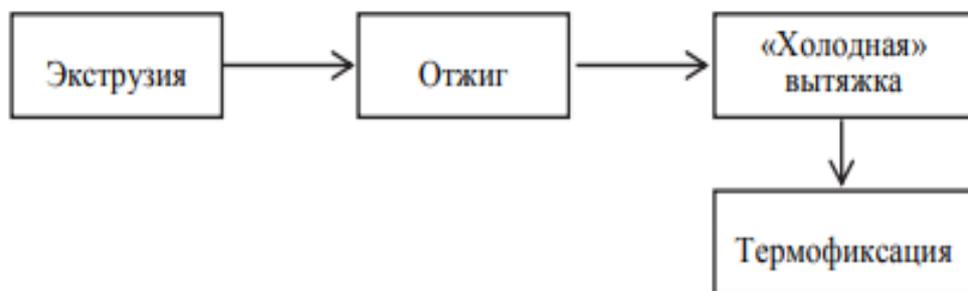


Рисунок 5 – Стадии формирования микропористой структуры в ПВДФ

1.3.1.1. Процесс формирования пленок ПВДФ с различным типом надмолекулярной структуры

Первоначальным этапом является процесс экструзии, в ходе которого происходит формирование пленки путем пропускания расплавленного полимера через специальное отверстие [27] (фильеру) с желаемым профилем (рисунок 6).

На этапе экструзии ключевым параметром является кратность фильерной вытяжки, обозначаемая λ . Кратность фильерной вытяжки определяется как отношение скорости приема пленки к скорости ее выхода из формирующей головки [28].

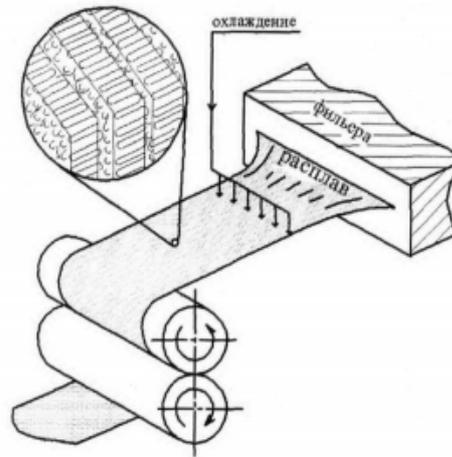


Рисунок 6 – Процесс формирования пленки посредством экструзии расплава с системой параллельно расположенных кристаллитов (ламинарной надмолекулярной структуры)

В работах [29] было показано, что надмолекулярная структура экструдированных образцов содержит только неполярную кристаллическую α -модификацию.

В статье [30] было выяснено, что образцы экструдированные при малых значениях $\lambda < 15$ имеют несовершенную сферолитовую структуру и слабо упорядоченную морфологию.

Методом рентгеноструктурного анализа были исследованы пленки ПВДФ, сформированные при различной кратности фильерной вытяжки. Кривые азимутального рефлекса, представленные на рисунке 7, позволяют сделать вывод, что в области значений $\lambda \sim 15$ формируется слабо ориентированная сферолитная надмолекулярная структура. Кристаллизация расплава при более высоких кратностях фильерной вытяжки приводит к изменениям надмолекулярной структуры. При значениях, находящихся в области 76 и выше, формируется ориентированная ламеллярная кристаллическая структура (таблица 1), состоящая из параллельно расположенных слоёв ламелл, ориентированных в направлении течения расплава. Степень кристалличности слабо возрастает при увеличении λ .

Для количественной оценки степени упорядоченности макромолекул в плёнках ПВДФ используется фактор ориентации — количественная мера степени упорядоченности макромолекул (или отдельных структурных элементов цепей) относительно выбранного направления, чаще всего направления вытяжки, поляризации или направления течения расплава.

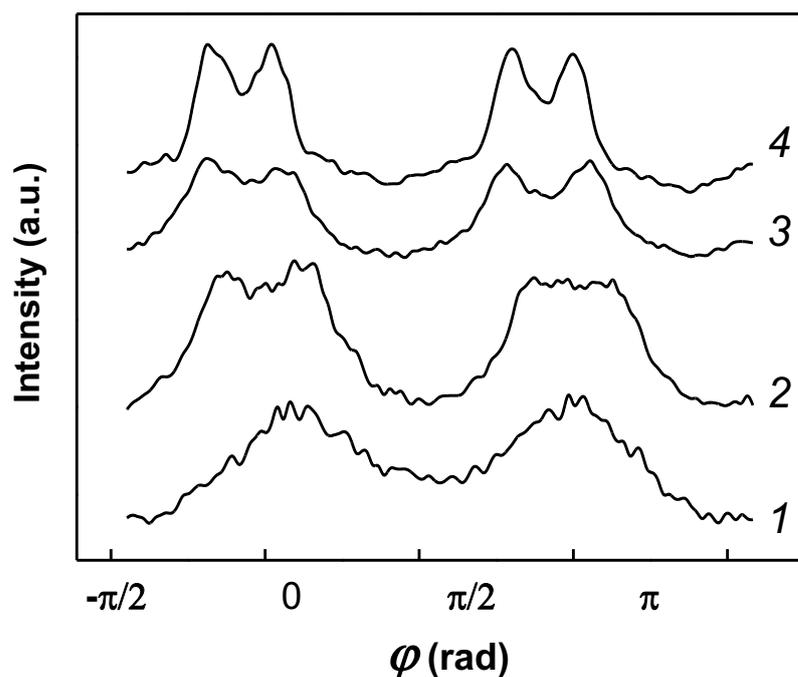


Рисунок 7 – Кривые азимутального распределения рассеяния рентгеновского излучения для пленок, экструдированных при $\lambda = 15$ (1), 29 (2), 44 (3) и 76 (4) [30]

Таблица 1 – Степень кристалличности и фактор ориентации экструдированных пленок ПВДФ

λ	Степень кристалличности, χ , %	Фактор ориентации, f_c
15	41,7	0,46
29	42,5	0,56
44	43,1	0,61
76	44,5	0,69

С увеличением λ возрастает сплюснутость сферолитов и происходит переход к ламеллярной структуре, которая характеризуется большей энергией взаимодействия. В этом случае кристаллиты расположены параллельно, что позволяет эффективно регулировать плотность пленок, и как следствие способствует появлению пор.

Другим интересным фактом является влияние кратности фильерной вытяжки на диэлектрические свойства исследуемого материала. В статьях [31-32] рассматривается зависимость диэлектрической проницаемости от кратности фильерной вытяжки в ПВДФ, которая принимает значения в пределах от 2 до 4 у кристаллической фазы, а для аморфной от 12 до 13.

Данный феномен объясняется тем, что в поливинилиденфториде диполи располагаются поперек цепи, хотя у всех пьезоэлектрических материалов диполи располагаются вдоль направления цепи, при сложении в кристаллиты диполи располагаются близко и при помещении в поле, ориентируясь, они начинают «мешать» друг другу и не могут выстроиться по направлению поля, что приводит к низкой диэлектрической проницаемости.

Следующим этапом формирования микропористой пленки ПВДФ является отжиг в изометрических условиях при температурах, близких к температуре плавления. Результат действия отжига на образец – создание структуры с жесткоэластичными связями, т.е. образец приобретает способность к большим обратимым деформациям.

Для количественной оценки степени упорядоченности макромолекул в пленках ПВДФ используется понятие фактор ориентации. Фактором ориентации называется параметр, характеризующий степень ориентации макромолекул или отдельных структурных элементов цепей относительно заданного направления (направление механической вытяжки, поляризации и т.д.).

Влияние температуры отжига было изучено в статье [32]. Авторы показали, что пленки, изготовленные при различных кратностях фильерной вытяжки с последующим отжигом, имеют значительно более высокий фактор ориентации, чем экструдированные, что хорошо видно, если сравнить рисунок 8 и таблицу 1.

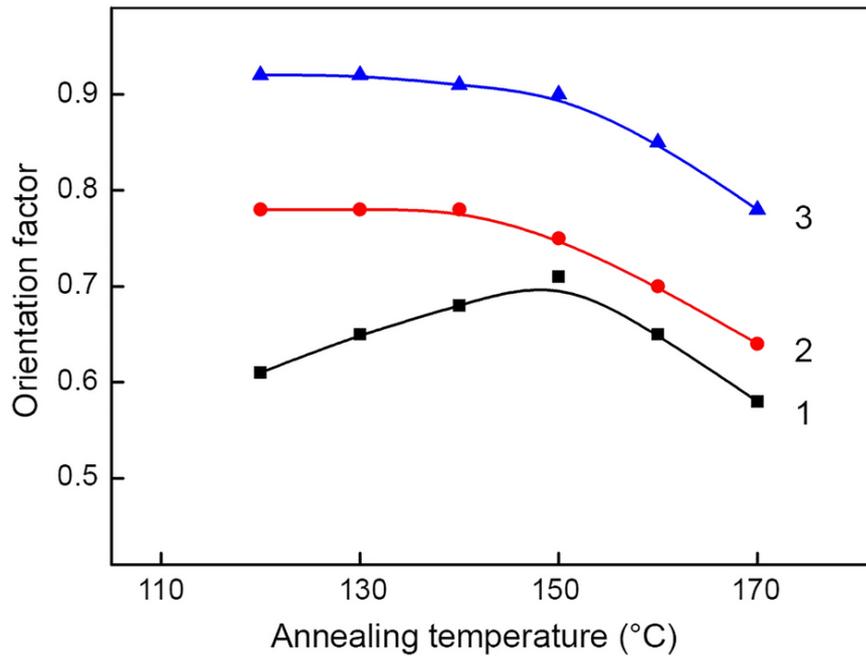


Рисунок 8 – Коэффициент ориентации для отожженных пленок ПВДФ, экструдированных при $\lambda = 15$ (1), 29 (2) и 76 (3) [32]

Этот результат можно объяснить тем, что фиксация экструдированной пленки предотвращает ее усадку при повышенных температурах, создавая на образце дополнительные растягивающие напряжения и как следствие повышая ориентацию.

Фактор ориентации f_c увеличивается с увеличением параметра λ как для экструдированных, так и для отжигаемых пленок. Однако повышение температуры отжига приводит к уменьшению ориентации: при $T_{отж} < 150$ °C значение f_c практически не изменяется, но при $T_{отж} > 150$ °C ориентация заметно уменьшается из-за повышения подвижности полимерных цепей в кристаллитах ПВДФ. Ход кривой при $\lambda = 15$ является следствием изменения морфологии образца: при низких $T_{отж}$ рост подвижности цепей в аморфных и околокристаллических областях при нагревании делает возможной перестройку образующейся низкоупорядоченной сферолитовой морфологии при малых λ в более ориентированную пластинчатую.

Также в этой работе методом ДСК была измерена зависимость степени кристалличности от температуры отжига для образцов, сформированных при различной кратности фильерной вытяжки. Как показано на рисунке 9, эта зависимость степени кристалличности носит нелинейный характер: в области

$T_{\text{отж}} < 150^{\circ}\text{C}$ рост $T_{\text{отж}}$ приводит к уменьшению степени кристалличности, но при более высоких температурах наблюдаемая тенденция сменяется его значительным ростом.

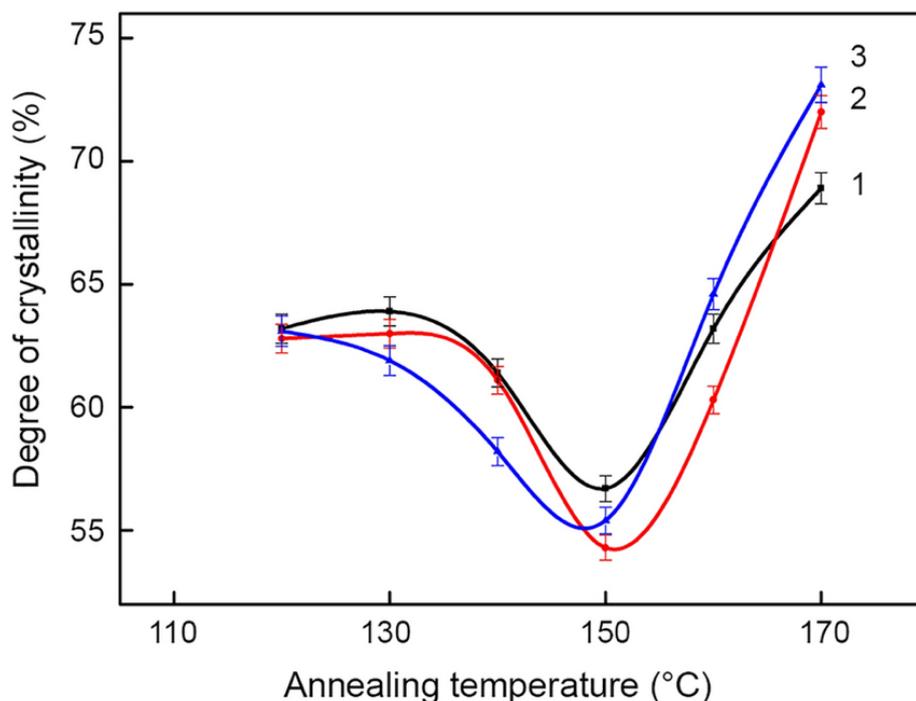


Рисунок 9 – Зависимость степени кристалличности от температуры отжига для пленок, экструдированных при $\lambda = 15$ (1), 29 (2) и 76 (3) [32]

Для полимеров характерно, что отжиг полукристаллических образцов при температурах ниже температуры плавления приводит к увеличению размера кристаллитов и, соответственно, степени кристалличности. Однако в исследуемом процессе зависимость степени кристалличности (χ) от температуры отжига имеет немонотонный характер и демонстрирует минимум при $T_{\text{отж}} = 150^{\circ}\text{C}$. Как показывает ДМА (рисунок 10), подвижность цепей в кристаллах ПВДФ появляется при 140–150 °C. Вследствие этого в диапазоне температур от 120 до 150 °C при изометрическом отжиге происходит уменьшение степени кристалличности полимера. Вызванные при этом усадочные напряжения влияют на ориентацию кристаллитов и ориентационные процессы в проходных цепях аморфной фазы. При недостаточной подвижности макромолекул это приводит к образованию дефектов в структуре материала и некоторому росту неупорядоченности, особенно в

предварительно ориентированных образцах. Однако при увеличении температуры отжига и ее приближении к температуре плавления подвижность макромолекул растет, что позволяет совершенствовать кристаллическую структуру за счёт вовлечения цепей из аморфной части полимера в кристаллиты [33].

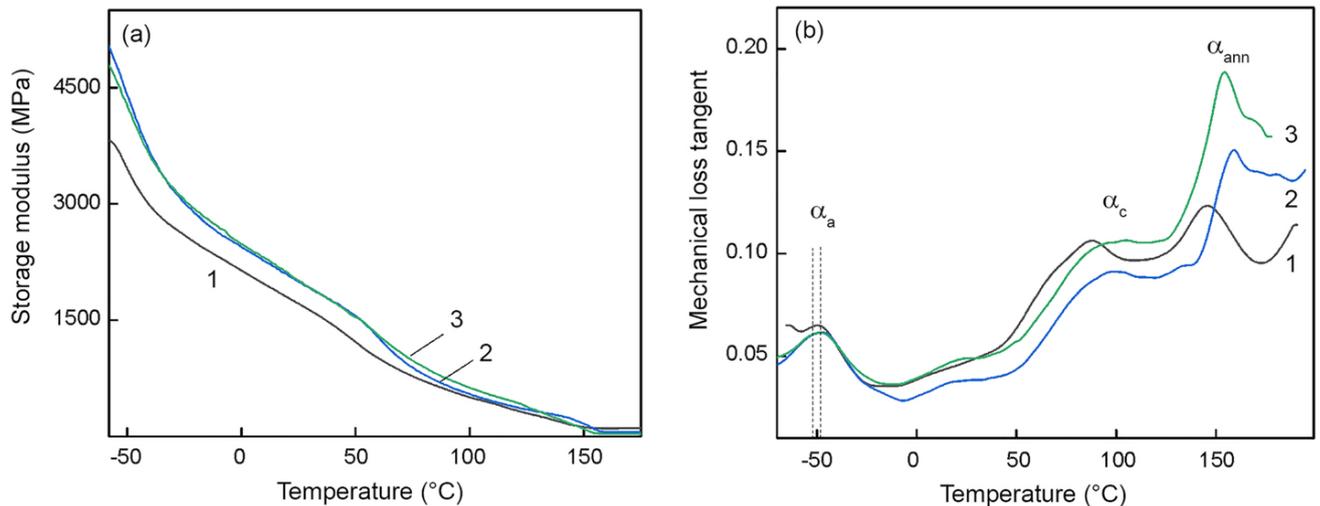


Рисунок 10 – Кривые ДМА: модуля упругости (а) и тангенса механических потерь (б) пленок ПВДФ, сформированных при $\lambda = 15$ и отожженных при температурах 120°C (1), 150°C (2), 170°C (3) [33]

Проведенные в статье исследования позволяют заключить, что фактор ориентации во многом определяется условиями экструзии, а степень кристалличности – температурой отжига. Анализ структуры кристаллической части исследованных пленок после отжига позволяет прогнозировать их поведение при дальнейших механических и/или термических обработках с целью получения готовых к использованию полимерных изделий с заданными функциональными свойствами.

1.3.1.2 Процесс формирования β -фазы и пористой структуры в пленках

Как говорилось выше, за пьезоэлектрические свойства отвечает полярная β -фаза. В работах Mao D., Gnade B [34], описано четыре основных направления получения электроактивной β -фазы:

1. Из расплава, соблюдая определенные условия формирования.
2. Из пленки, в которой преобладает α -фаза можно получить β -модификацию при механическом воздействии.
3. Из раствора ПВДФ. Так как в растворе макромолекулы полимера обладают относительной свободой формирования различных конформаций, то при получении β -фазы из раствора необходимо создать условия фиксирования необходимой ТТТТ конформации. Такими условиями стали электроформование, спин-коутинг и получение пленок Ленгмюра-Блоджетта.
4. При добавлении наполнителей – увеличение содержания электроактивной фазы происходит за счет зародышеобразования равномерно распределенных наночастиц [35].

Для формирования полярной β -фазы был выбран метод одноосного растяжения. В данной работе необходимо учитывать, что при натяжении вдоль ориентации расстояние между соседними ламелями, соединенными проходными цепями, практически не меняется, в то время как несоединенные участки начинают расходиться, вызывая изгиб ламелей, что приводит к формированию микропор в материале (рисунок 11).

Исследования показывают, что с увеличением пор $\alpha \rightarrow \beta$ переход становится затрудненным, т.к. порообразование и трансформация кристаллита становятся двумя противоборствующими процессами, происходящими в материале. Этот процесс характеризуется температурой, при которой происходит растяжение, и степенью растяжения (ϵ).

Отожженные пленки растягивали на воздухе в направлении ориентации: сначала при комнатной («холодная» вытяжка), затем при повышенной температурах («горячая» вытяжка) [36]. Степень «холодной» вытяжки (ϵ_1) варьировали от 1.3 до 1.9 раза, «горячую» вытяжку в 1.4 раза (ϵ_2) проводили при температуре $T = 100$ °С.

При реализации третьего этапа возникают поры, которые бывают трех видов – открытые к поверхности, замкнутые, т.е. находящиеся внутри образца и сквозные каналы [37]. Для описания свойств материала в этом случае используется понятие

общей пористости, рассчитываемой как отношение плотности исследуемого образца к плотности непористой пленки.

$$P = \frac{\rho - \rho_n}{\rho} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где ρ – плотность пленки, не содержащей пор, ρ_n – плотность пористой пленки.

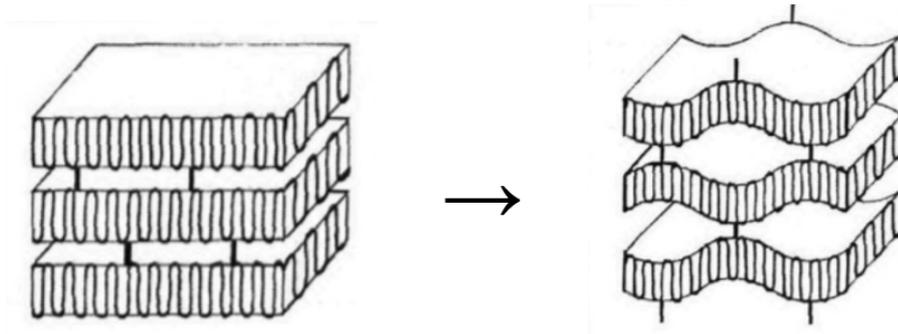


Рисунок 11 – Результат стадии формирования пористой структуры «одноосное растяжение»

Пористость пленок с разной кратностью фильерной вытяжки представлена на рисунке 12.

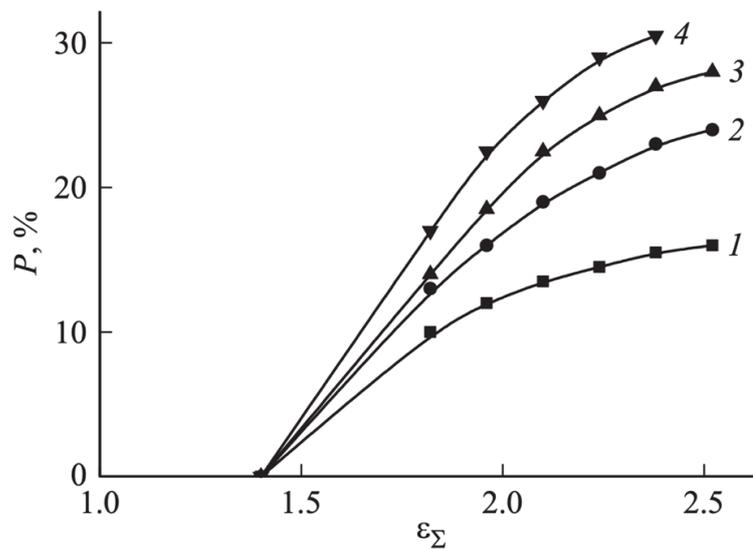


Рисунок 12 – Зависимость общей пористости от суммарной степени вытяжки для пленок ПВДФ, сформованных при $\lambda = 15$ (1), 29 (2), 44 (3) и 76 (4) [36]

Из представленного графика видно, что интенсивнее всего процесс образования пор происходит в пленках с большими значениями кратности фильерной вытяжки. При маленьких значениях λ образуется сферолитная структура, которую энергетически легче перестроить без образования пор. В таком случае значительно превалирует $\alpha \rightarrow \beta$ переход (рисунок 13), а количество пор становится минимальным, что объясняется отсутствием областей с различной плотностью сгущения, что при растяжении приводит к появлению пор в образце.

Содержание β -фазы в различных образцах определялось при помощи рентгеноструктурного анализа. Процент β -фазы в пористых пленках определялся по формуле:

$$N = \frac{\beta}{\alpha + \beta} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где, β – количество β -фазы в образце, $\alpha + \beta$ – суммарное количество α -фазы и β -фазы.

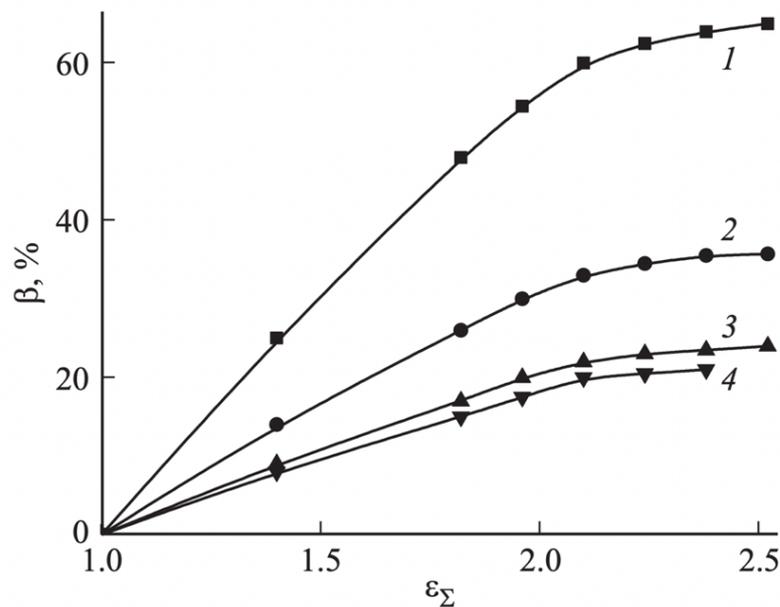


Рисунок 13 – Зависимость содержания β -фазы от суммарной степени вытяжки для пористых пленок, сформированных при кратностях фильерной вытяжки 15 (1), 29 (2), 44 (3) и 76 (4) [36]

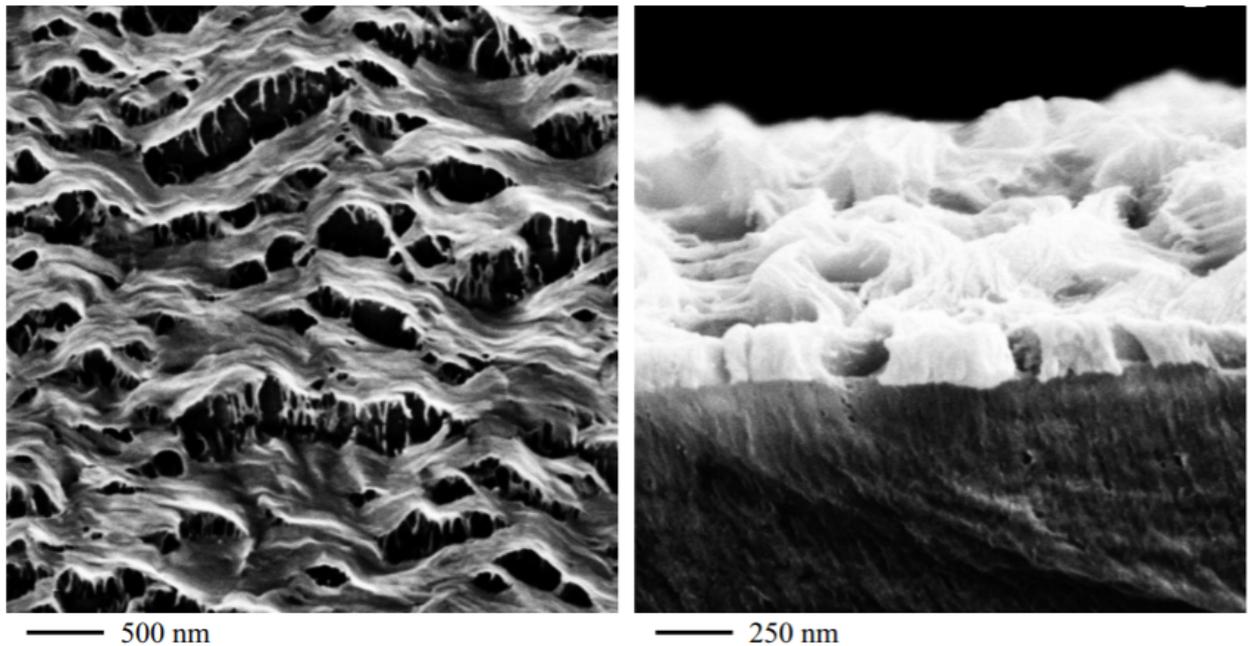


Рисунок 14 – СЭМ картины поверхности и поперечного сечения пористой пленки ПВДФ

В финальной стадии – термофиксации – происходит релаксация внутренних напряжений, накопленных в процессе растяжения материала. В результате образованная структура становится лишена напряжений, и размеры пористой пленки после охлаждения остаются неизменными с течением времени.

1.3.2. Получение трековых мембран

Вторым методом изготовления пористых пленок является облучение тяжелыми ионами. Процесс изготовления таких пленок включает несколько этапов, среди которых наиболее важными являются облучение высокоэнергетическими частицами и последующее химическое травление. Ниже подробно описаны ключевые этапы получения трековых мембран из поливинилиденфторида.

1.3.2.1. Процесс облучения пленок ПВДФ

На первом этапе изготавливается плоская пленка ПВДФ с использованием метода экструзии или других технологий формования. Ключевым моментом является обеспечение равномерной толщины и отсутствия дефектов в пленке, поскольку это может существенно повлиять на качество формируемых треков и пор. Толщина пленки обычно варьируется от нескольких единиц до нескольких десятков микрон, в зависимости от требуемых характеристик конечной мембраны.

Следующим этапом является облучение пленки ПВДФ высокоэнергетическими частицами, такими как тяжелые ионы (например, аргон, ксенон или висмут) на циклотронах ИЦ-100 и У-400 в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (Дубна, Россия). Облучение проводится в условиях вакуума или инертной атмосферы для предотвращения окисления материала.

Количественной характеристикой потерь энергии заряженной частицы является величина (dE/dx), называемая удельными энергетическими потерями [38]. Другой количественной характеристикой является – флюенс – количество ионизирующих частиц на единицу площади [39].

В литературе существуют две модели взаимодействия ионизирующего облучения с веществом – модель «кулоновского взрыва» [40] и модель «теплового клина» [41]. В первом случае, когда ион проходит через твердое тело, он возбуждает электронное облако, создавая зарядовое разделение вдоль своего пути. Временно ионизированные атомы в твердом теле начинают взаимно отталкиваться, что называется «кулоновским взрывом». Это отталкивание может создать трек повреждений в изоляторе, если силы кулоновского отталкивания достаточны для разрыва связей и подвижность электронов и дырок невелика. Во втором случае – модели «теплового клина» (thermal spike model) рассматривается образование треков как процесс, при котором энергия заряженной частицы, проходящей через материал, вызывает локальный нагрев и плавление материала в непосредственной близости от траектории частицы. После прохождения частицы происходит

охлаждение и восстановление структуры материала. Однако в месте прохождения частицы остается след (трек) из-за изменений в кристаллической решетке [41].

При облучении поливинилиденфторида тяжелыми ионами в материале возникают радикалы (рисунок 15) [42-44] которые играют ключевую роль в изменении его свойств. Радикалы — это атомы или молекулы, содержащие один или несколько неспаренных электронов, что делает их чрезвычайно реакционноспособными. В случае ПВДФ образование радикалов связано с разрывом ковалентных связей в молекулах под действием высокоэнергетических ионов. В основном обнаруживаются три вида радикалов: перокси-, алкильные и полиенильные радикалы [45-47].

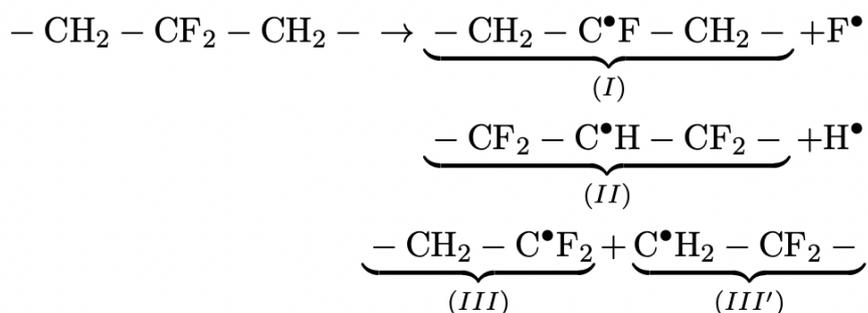
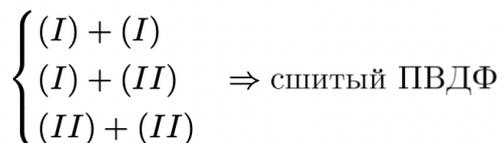


Рисунок 15 – Радикалы, возникающие в ПВДФ при облучении

Когда тяжелые ионы проникают в ПВДФ, они передают свою энергию атомам полимера, что приводит к ионизации и возбуждению молекул. Это может вызвать разрыв С-Н и С-Ф связей в полимерной цепи, что приводит к образованию макрорадикалов на основной цепи полимера, а также вторичных радикалов, таких как Н• и F•. Эти радикалы могут взаимодействовать друг с другом или с окружающими молекулами, что приводит к различным химическим реакциям, включая кросслинкинг (сшивку) и деструкцию цепей полимера:

Кросслинкинг (сшивка): Радикалы могут рекомбинировать с образованием новых ковалентных связей между цепями полимера, что приводит к повышению степени сшивки материала. Это изменяет его механические свойства, делая его более жестким и менее эластичным.



Деструкция цепей: Радикалы могут инициировать разрыв полимерных цепей, что приводит к снижению молекулярной массы полимера и ухудшению его механических и термических свойств.

Когда ПВДФ подвергается облучению, такие процессы, как сшивка и деструкция, конкурируют друг с другом. Сшивка ведет к образованию геля, тогда как деструкция разрушает полимерные цепи. Гель-точка (gel point)– это та доза, при которой начинают преобладать процессы сшивки, и в образце начинает формироваться гелеобразная структура. В статье [48] показано, что степень сшивки как для ПВДФ, так и для сополимера П(ВДФ+ТФЭ) увеличивается с увеличением дозы не линейно (рисунок 16).

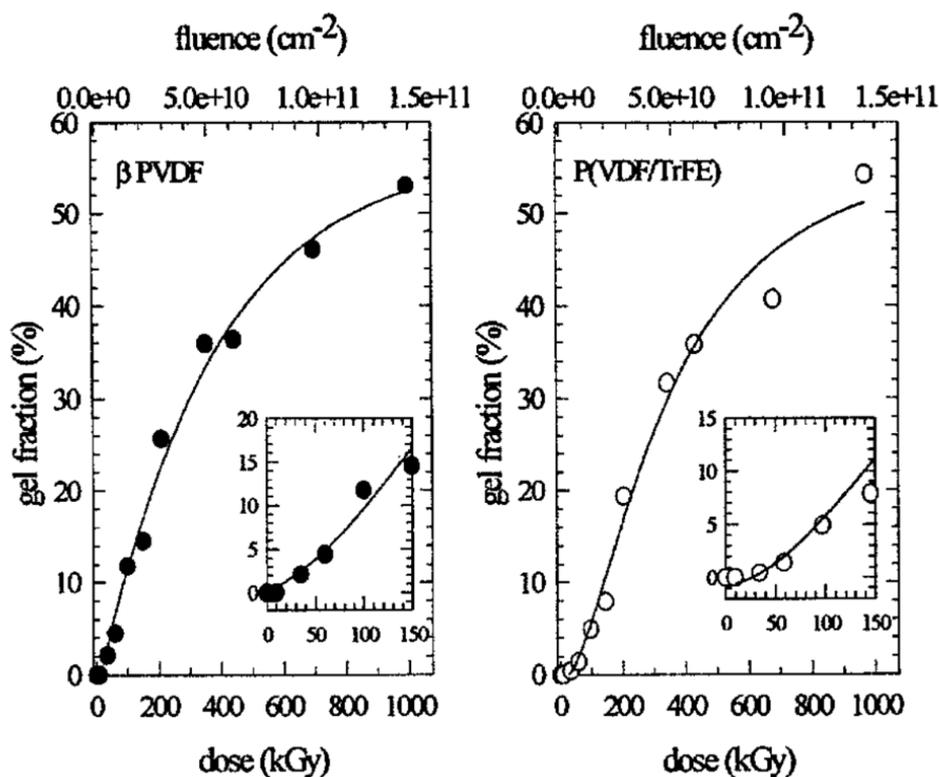


Рисунок 16 – Зависимость гель-фракции в ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) от флюенса [48]

Другим важным процессом, происходящим в ПВДФ при облучении, является аморфизация, т.е. уменьшение степени кристалличности вдоль треков частиц [49-50]. В статье [51] проводятся исследования пленок ПВДФ, облученных никелем (Ni). С увеличением поглощенной дозы наблюдается уменьшение интенсивности и расширение Брэгговских пиков. В зависимости от потери энергии (dE/dx) наблюдаются различные кинетики аморфизации. При низких значениях (dE/dx) аморфизация замедляется при низкой плотности потока. Дефекты, созданные в кристаллической зоне, могут быть встроены в кристалл, что приводит к искажению решетки. При высоких значениях (dE/dx) аморфизация происходит непосредственно из-за очень высокой плотности радикалов в ионном следе, не требуется встраивание дефектов, и поэтому наблюдается лишь незначительное расширение решетки.

В работе [86] показано, что облучение ПВДФ тяжелыми ионами при определенных условиях способствует образованию β -фазы, обладающей выраженными пьезоэлектрическими свойствами. При увеличении флюенса ионного пучка в спектрах рентгеновской дифракции (XRD) и инфракрасной Фурье-спектроскопии (FTIR) были зафиксированы признаки фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$. В частности, появление новых пиков при $20,1^\circ$ в XRD и при $510, 745$ и 840 см^{-1} в FTIR свидетельствует о формировании β -фазы.

Анализ изображений, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), показал уменьшение размеров сферолитов ПВДФ и образование сетчатой структуры, характерной для β -фазы. Вероятный механизм этого фазового перехода включает комбинацию кинетических эффектов и локальных термических всплесков, вызывающих временное размягчение полимерных цепей и их ориентацию в направлении воздействия пучка ионов.

Ранее установленные методы получения β -фазы включают поляризацию под высоким напряжением и введение нанонаполнителей. В отличие от них, предложенный подход на основе ионного облучения открывает перспективы для создания новых функциональных материалов с улучшенными

электромеханическими характеристиками без необходимости применения сложных химических или термомеханических обработок.

1.3.2.2. Процесс травления ионного трека в пленках ПВДФ

Как правило ускоренные тяжелые ионы создают на своем пути треки, которые состоят из сильно деградированного материала повышенной химической активности (рисунок 17). В результате интенсивность повреждений изменяется радиально от оси трека до неповрежденного материала [52]. Область, в которой произошли изменения в свойствах, структуре или в фазовом состоянии вещества вблизи траектории иона, обычно называют *латентным треком* (ЛТ) [53]. Поврежденные полимерные цепи, оставшиеся после прохождения ионов, травятся с использованием подходящих химикатов для удаления частиц небольшого размера за пределы трека путем диффузии [54].

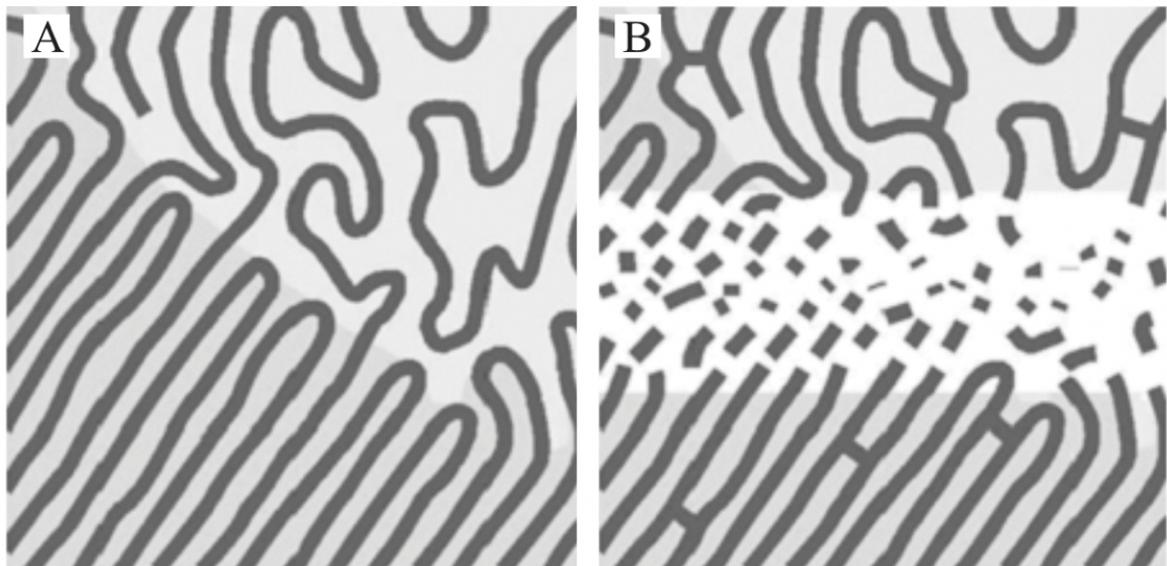


Рисунок 17 – Схема ионных треков в полимере: а) исходный полукристаллический полимер, б) трек тяжелого иона, содержащий разорванные цепи [56]

Процесс травления заключается в проникновении малоразмерных молекул травителя в сердечник трека и в селективном разрыве химических связей внутри

деградированного сердечника путем химических реакций [55-57]. Процесс травления в основном основан на двух факторах. Один из них связан с большими различиями в скоростях травления вдоль трека и в направлении, перпендикулярном оси трека, из-за более легкого транспорта малых молекул травителя. Вторым фактором носит кинетический характер и связан с более низкими химическими барьерами для разрыва химических связей в результате реакции травителя с небольшими низкомолекулярными единицами, присутствующими в материале после облучения. Две величины описывают кинетику процесса травления: скорость травления вдоль трека v_t и скорость травления необлученной объемной матрицы v_b . Соотношение v_t/v_b определяет избирательность травления.

ПВДФ известен как химически стойкий полимер. Первые успешные попытки травления были предприняты Третьяковой и Джолосом [58], а также Комаки и Цудзимурой [59]. Комаки, в своей статье [60], исследовал травление ПВДФ с использованием растворов NaOH, KOH и LiOH различной концентрации при трех различных температурах. При использовании этих растворов для травления скорость радиального травления оказалась очень мала. Комаки и Охтсу [61] исследовали влияние сопутствующих газов при облучении осколками деления на скорость травления ПВДФ с целью увеличения скорости травления. Они заметили, что для некоторых газов скорость травления увеличивается при переходе в вакуум, в то время как для некоторых других газов скорость травления снижается.

Третьякова и ее коллеги [62] изучили скорость травления ПВДФ с использованием различных растворов NaOH, $KmnO_4 + NaOH$ и $KmnO_4$ в зависимости от концентрации и температуры растворов. Они наблюдали самую высокую скорость травления для 13%-ного раствора NaOH + $KmnO_4$ (насыщенного) и самую низкую для 20%-ного раствора NaOH. Авторы утверждают, что отверстия имеют форму песочных часов.

В работе [63] было показано, что можно создавать поры различной формы, например, коническую, сигарообразную или чашеобразную форму при правильном выборе процесса травления (асимметричное, одностороннее травление или

добавление поверхностно-активных веществ на одной стороне протравливаемой мембраны).

1.4. Применение пористых пленок трековых мембран на основе поливинилиденфторида

Микропористые пленки электроактивных полимеров имеют перспективы применения в качестве материалов для создания сенсоров, микроэлектромеханических систем, медицинских имплантов и т. д. [64].

Микропористые пленки из поливинилиденфторида играют важную роль в современной электронике благодаря своим уникальным диэлектрическим свойствам. В частности, они используются в качестве диэлектриков в конденсаторах, что позволяет значительно повысить их емкость и эффективность [65]. Это достигается за счет высоких значений диэлектрических констант ПВДФ, которые обеспечивают накопление большего электрического заряда на единицу объема материала. Микропористая структура пленок увеличивает площадь поверхности и способствует улучшению теплоотвода, что особенно важно в высокоплотных и высокочастотных устройствах.

Кроме того, такие пленки используются в гибких и носимых электронных устройствах благодаря своей гибкости и механической прочности, обеспечивая стабильную работу компонентов при изгибах и механических воздействиях. Высокая химическая стойкость и устойчивость к радиации делают ПВДФ-пленки идеальными для применения в экстремальных условиях, таких как космические аппараты и военная техника. В сочетании с низким уровнем потерь и высокой пробивной прочностью, микропористые пленки ПВДФ обеспечивают надежную и долговечную работу электронных компонентов, способствуя миниатюризации и повышению производительности современных электронных систем.

Трековые мембраны обладают рядом уникальных структурных особенностей, которые отличают их от других полимерных мембран, например, четко выраженная цилиндрическая геометрия пор, точные диаметры пор и узкое

распределение пор по размерам, позволяющее точно установить предел исключения в случае фильтрация частиц. В настоящее время трековые мембраны из полиэфирных, поликарбонатных или полиимидных пленок с различными размерами пор, пористостью и толщиной коммерчески доступны у ряда компаний.

Благодаря точному размеру отсечки они хорошо справляются с тонкой очисткой небольших объемов дорогостоящих жидкостей от твердых частиц. Их можно использовать для эффективного отделения медицинских и биологических жидкостей от бактерий при выборе мембраны с соответствующим диаметром пор. В биосенсорах их можно использовать для контролируемой диффузии биохимических реагентов и для защиты электрохимических детекторов [66]. Благодаря гладкой поверхности их можно использовать в технологиях клеточных культур для культивирования клеток на мембранах [67], питания клеток и сбора клеток путем фильтрации для микроскопического наблюдения. Гладкие поверхности подходят для подготовки проб для SEM (анализ бактерий или твердых частиц в воздухе) и связанных с ними аналитических методов.

Выводы к главе 1

1. Поливинилиденфторид — полукристаллический полимер с выраженными пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрическими свойствами. Эти свойства зависят от морфологии материала: соотношения кристаллической и аморфной фаз, степени ориентации макромолекул и типа кристаллической фазы (α , β , γ , δ). Наибольшая поляризация достигается в β -фазе, где макромолекулы находятся в транс-конформации, образуя плоскую зигзагообразную цепь с высоким дипольным моментом. При нормальных условиях температурно-стабильной является α -фаза, не обладающая пьезоэлектрической активностью, однако она может переходить в β -фазу под действием вытягивания, поляризации в высоких полях, облучения и других факторов.

2. Изготовление пористых систем на основе ПВДФ четырехстадийным процессом: экструзия – отжиг – одноосное растяжение – термофиксация показало, что ключевыми параметрами управления морфологией и свойствами ПВДФ являются кратность фильерной вытяжки, температура отжига и степень

растяжения. С увеличением кратности фильерной вытяжки структура переходит от сферолитной к ламеллярной, что затрудняет $\alpha \rightarrow \beta$ фазовый переход, но способствует формированию пор при растяжении. Отжиг влияет на степень кристалличности, проявляя немонотонную зависимость с минимумом около 150 °С. Результаты позволяют целенаправленно регулировать структуру и свойства пленок для получения материалов с заданными диэлектрическими, механическими и пьезоэлектрическими характеристиками.

3. Облучение пленок ПВДФ приводит к образованию радикалов, аморфизации и фазовым переходам, что влияет на морфологию и функциональные свойства материала, включая формирование пьезоэлектрической β -фазы. Химическое травление, обусловленное высокой реакционной активностью поврежденных треков, позволяет создавать поры с контролируемой формой и размерами, что открывает широкие возможности для целенаправленного управления структурой и свойствами ПВДФ-мембран.

4. Пористые пленки из ПВДФ находят широкое применение в мембранных технологиях для фильтрации и разделения газов и жидкостей, в том числе в водоочистке и медицинских фильтрах. Кроме того, пористые ПВДФ-пленки востребованы в сенсорных устройствах и энергетике, например, в пьезоэлектрических датчиках, приводах и элементах накопления энергии, где пористая структура способствует повышению чувствительности и эффективности работы. Возможность точного управления пористостью и фазовым составом материала расширяет область их применения в микро- и нанотехнологиях.

Глава 2. Методы исследования

2.1. Токовые методы спектроскопии

Методы исследования характеристических параметров диэлектриков разделяют на стационарные (основаны на измерении постоянных по времени характеристик, например, температурная зависимость равновесной проводимости) и релаксационные (основаны на измерении переходных характеристик в процессе релаксации). Под релаксационными процессами понимают процессы установления равновесного состояния в системе, состоящей из большого числа частиц в процессе их теплового движения [68]. К релаксационным методам, в том числе относятся методы термоактивационной спектроскопии, из которых можно выделить токовые методы – термостимулированного тока проводимости (ТСТП), термостимулированной поляризации (ТСП) и термостимулированной деполяризации (ТСД).

Несмотря на большую схожесть в реализации токовых методов термоактивационной спектроскопии они имеют принципиальные отличия. Так, например, ТСТП осуществляется при нагревании однородно поляризованного диэлектрика под действием постоянного электрического поля, а ТСП предварительно неполяризованного [69]. В ТСД нагрев осуществляется предварительно поляризованного образца в режиме короткого замыкания.

Эти различия ведут к тому, что перемещение носителей заряда в случае ТСД происходит во внутреннем поле, в случае ТСТП – в постоянном внешнем поле, а в ТСП – в суммарном поле, что сильно сказывается на чувствительности методов ТСТП и ТСП в области температур существенно выше комнатной [70]. Кроме того, при коротком замыкании однородного диэлектрика ток во внешней цепи не чувствителен к изменениям высокочастотной диэлектрической проницаемости и геометрических размеров при высоких температурах.

2.1.1. Метод термостимулированной деполяризации

Суть физического явления термостимулированной деполяризации и метод его анализа можно изложить следующим образом. Объект исследования, которым является полупроводник либо диэлектрик, предварительно подвергается процессу поляризации, благодаря чему в нем формируется пространственно неоднородное распределение зарядов или направленная ориентация полярных молекул и/или квазидиполей. Поляризация достигается, как правило, приложением внешнего электрического поля и, в ряде случаев, усиливается дополнительными воздействиями, такими как освещение в видимом или ультрафиолетовом диапазоне. Под действием электрического поля полярные молекулы и квазидиполи ориентируются преимущественно в его направлении.

Помимо ориентации молекул, электрическое поле может вызывать перемещение (миграцию) свободных носителей заряда на значительные расстояния с их последующим захватом на ловушках. Закрепление таких зарядов возможно у электродов (приэлектродная поляризация) или на границах раздела различных областей в неоднородных материалах (внутрислоевая поляризация). При этом в отличие от дипольной поляризации весь объект исследования или его отдельные части могут представлять собой макроскопическую потенциальную яму для носителей заряда [68].

При высоком значении поляризующего электрического поля ($\sim 10^8$ В/м) возможно инжектирование зарядов из металлического электрода в диэлектрик или полупроводник. Заряд, совпадающий по знаку с полярностью электрода, может инжектироваться как при непосредственном контакте электрода с объектом, так и за счет газового пробоя в случае отсутствия прямого контакта. Захваченные в ловушках инжектированные заряды ведут себя подобно носителям заряда, зафиксированным при объемно-зарядовой поляризации [70]. В дальнейшем поляризованный объект охлаждается при приложенном поле до низкой температуры (например, температуры жидкого азота), что позволяет «заморозить» поляризованное состояние за счет резкого увеличения времени релаксации. После

снятия электрического поля и закорачивания электродов объект остается в поляризованном состоянии, так как неравновесное состояние становится метастабильным: носители заряда при низкой температуре обладают недостаточной энергией для преодоления потенциальных барьеров [71].

На следующем этапе исследуемый объект в закороченном состоянии нагревается по определенному закону. Именно на этом этапе проявляется явление термостимулированной деполяризации. Тепловая энергия, передаваемая фононами, позволяет носителям заряда преодолевать потенциальные барьеры внутри макроскопической потенциальной ямы. В результате изменения положения носителей заряда в пространстве во внешней цепи течет деполяризационный ток, обусловленный вытеканием освободившихся носителей заряда из диэлектрика или полупроводника в электроды, а также изменением индуцированного заряда на электродах.

Плотность тока деполяризации для одномерного случая в закороченной цепи в дрейфовом приближении имеет вид [72, 79]:

$$j(t) = q\mu n(x, t)E(x, t) + \lambda(t)E(t, x) + qD(t) \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon\varepsilon_0 E(t, x) + P(t)], \quad (5)$$

где $j(t)$ – плотность тока, $\lambda(t), \mu$ – равновесная проводимость и подвижность свободных носителей заряда, q, n – заряд и концентрация свободных носителей заряда, $E(t, x)$ – напряженность электрического поля, ε – диэлектрическая проницаемость диэлектрика без учета дипольной поляризации, ε_0 – электрическая постоянная, $P(t)$ – макроскопически однородная релаксационная поляризация объекта (дипольная, квазидипольная), $D(t)$ – коэффициент диффузии свободных носителей заряда.

Первый член в уравнении 5 описывает неравновесный ток проводимости, второй – напротив, равновесный ток проводимости, третье слагаемое описывает диффузионную компоненту тока проводимости, четвертый член – ток смещения,

появляющийся за счет релаксации макроскопически неоднородной и однородной релаксационной поляризации.

Выражение 5 можно существенно упростить в двух предельных случаях: блокирующих и неблокирующих электродов. В первом случае уравнение 5 преобразуется в –

$$j(t) = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial E(t, x)}{\partial t} + \frac{\partial P(t)}{\partial t}, \quad (6)$$

во втором в –

$$j(t) = \frac{1}{L} \int_0^L q\mu n(x, t) E(t, x) dx + \frac{\partial P(t)}{\partial t}, \quad (7)$$

где L – толщина образца.

Нетрудно заметить, что для обоих случаев выражение для тока содержит одинаковый член, обусловленный релаксацией макроскопически однородной поляризации. Откуда можно сделать вывод, что ток ТСД независимо от условий может быть вызван этим видом релаксации. Следовательно, кривые тока должны нести информацию о макроскопически однородной релаксационной поляризации.

В случае дипольной поляризации дипольный момент единицы объема согласно [73] принимает вид:

$$P(t, U, T) = N_d p^2 \mathcal{L} \left(\frac{pU}{LkT_B} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_d T} \right) \right], \quad (8)$$

где N_d, p – концентрация и дипольный момент диполей, $\tau_d = \omega_d^{-1} \exp \left(\frac{W_d}{kT} \right)$ – время релаксации диполей, \mathcal{L} - функция Ланжевена $\mathcal{L}(a) = \text{cth } a - \frac{1}{a}$, U, t, T – напряжение, время, температура поляризации соответственно.

Согласно [68], спад поляризации объекта при изотермических условиях происходит по закону:

$$P(t) = P(t, U, T) \exp \left(-t/\tau_d \right). \quad (9)$$

Дифференцируя данное выражение, можно получить выражение для деполяризационного тока

$$j(t) = \frac{\partial P(t)}{\partial t} = \frac{\partial \left(N_d p^2 \mathcal{L} \left(\frac{pU}{LkT_B} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_d T} \right) \right] \exp(-t/\tau_d) \right)}{\partial t} =$$

$$= - \frac{\left(N_d p^2 \mathcal{L} \left(\frac{pU}{LkT_B} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_d T} \right) \right] \exp(-t/\tau_d) \right)}{\tau_d}, \quad (10)$$

где минус показывает, что ток деполяризации направлен в противоположную сторону по отношению к току поляризации.

При переходе от временной зависимости к температурной, выражение 10 в приближении слабого поля ($pU/L \ll kT$) приобретёт вид, если $t \ll \tau_d(T)$:

$$j(T) = P_0 \omega_d \exp \left[-\frac{W}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\omega_d}{\beta} \exp \left(-\frac{W}{kT'} \right) dT' \right], \quad (11)$$

где $P_0 = \frac{N_d p^2 U_B}{3kT_B L}$, W – высота потенциального барьера, разделяющего равновесное положения диполя, ω_d – частотный фактор диполей.

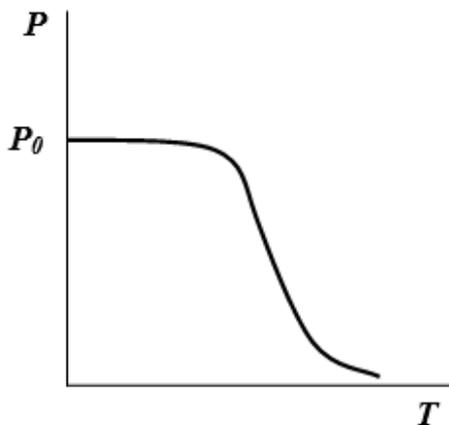


Рисунок 18 – График температурной зависимости дипольной поляризации при линейном нагревании

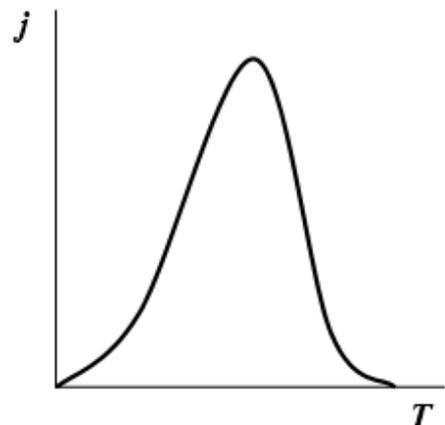


Рисунок 19 – График температурной зависимости тока термостимулированной деполяризации при линейном нагревании

В случае поляризации в коронном разряде, будем считать, что в исследуемом диэлектрике отсутствует равновесная проводимость и все виды релаксационной поляризации, кроме объемно-зарядовой, тогда уравнение 5 преобразуется в:

$$j(t) = q\mu n(x, t)E(t, x) + qD(t) \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} + \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial E(t, x)}{\partial t}, \quad (12)$$

Выражение плотности тока короткого замыкания тогда примет вид:

$$j(t) = \langle j_{dr} \rangle + \langle j_{dif} \rangle, \quad (13)$$

где

$$\langle j_{dr} \rangle = \frac{q\mu}{L} \int_0^L n(x, t)E(x, t) dx \quad (14)$$

- дрейфовая компонента,

$$\langle j_{dif} \rangle = \frac{qD}{L} [n(0, t) - n(L, t)] \quad (15)$$

- диффузионная компонента (при выводе учитывалось соотношение Нернста - Эйнштейна $\frac{\mu}{D} = \frac{q}{kT}$).

Поскольку $E \sim n$, то $\langle j_{dr} \rangle \sim n^2$, тогда как $\langle j_{dif} \rangle \sim n$, откуда следует, что с увеличением концентрации стороннего заряда вклад дрейфовой компоненты в ток деполяризации растет по квадратичной зависимости. Уравнение 14 характеризует дрейфовое приближение, которое заключается в том, что диффузионной компонентой неравновесного тока проводимости можно пренебречь [74].

Вторым приближением является приближение прямоугольного неоднородного пространственного распределения стороннего заряда.

Предположим, что в диэлектрике наряду с зарядом, который захвачен на опустошающихся при нагреве ловушках (концентрация n_t) может присутствовать фиксированный заряд (локализованный на более глубоких ловушках), концентрация которого M_t при нагреве в заданном интервале температур не изменяется.

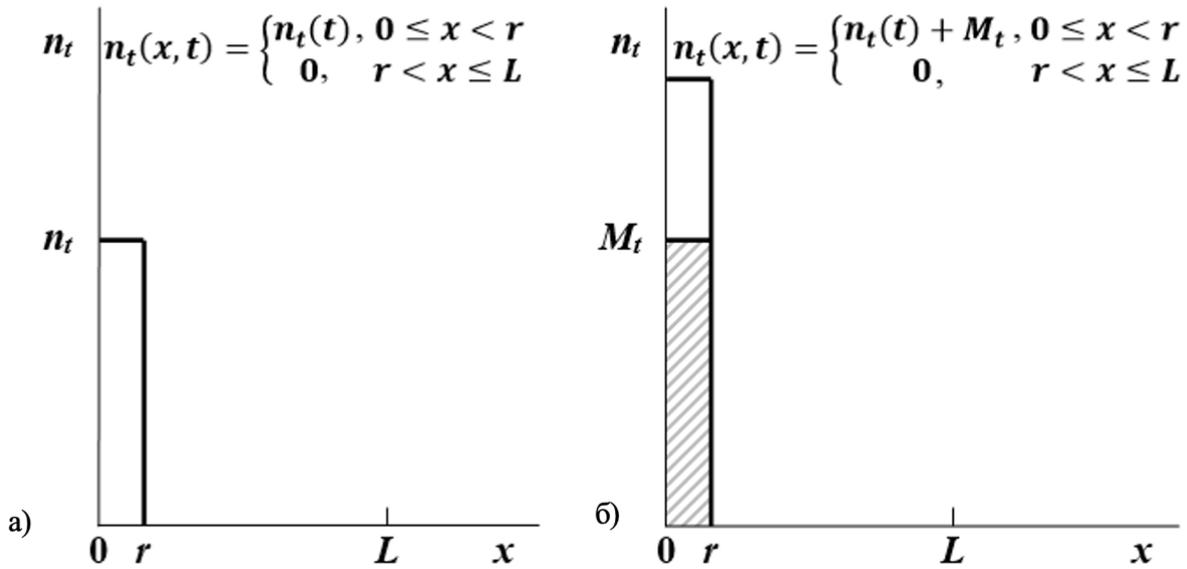


Рисунок 20 – Униформное пространственное распределение стороннего заряда в моноэлектрете с опустошающимися при нагреве ловушками (а); в моноэлектрете, который содержит помимо опустошающихся ловушек и фиксированный заряд (б)

[75]

Решая уравнение Пуассона для униформного распределения заряда

$$n_t(x, t) = \begin{cases} n_t(t) + M_t; & 0 \leq x \leq r \\ 0; & r < x \leq L \end{cases} \quad (16)$$

можно определить напряженность поля внутри диэлектрика

$$\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial E(x, t)}{\partial x} = q[n(x, t) + n_t(x, t) + M_t(x)]. \quad (17)$$

Подставляя полученные выражения в уравнение для дрейфовой компоненты тока (14) получим:

$$j(t) = -\frac{q^2 \mu n(t) n_t(t) r^2(t)}{2\varepsilon\varepsilon_0 L} \left[1 - \frac{r(t)}{L} \right] \quad (18)$$

для распределения при $r \ll L$,

$$j(t) = -\frac{q^2 \mu n(t) M_t(t) r^2(t)}{2 \epsilon \epsilon_0 L} \left[1 - \frac{r(t)}{L} \right] \quad (19)$$

для распределения при $r \ll L, M_t \gg n_t$.

Третьим приближением является квазистационарное приближение, которое заключается в следующем: концентрация свободных носителей заряда много меньше концентрации захваченных на ловушки зарядов.

Рассматривая случай кинетики релаксации первого порядка ($\frac{dn_t}{dt} \sim n_t$) уравнение тока разрядки в предварительно заряженном диэлектрике с учетом всех приближений можно записать в виде:

$$j(T) = -\frac{q^2 r^2 \left(1 - \frac{r}{L}\right) \omega_t n_{t_0}}{2L} \exp \left[-\frac{W_t}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\omega_t}{\beta} \exp \left(-\frac{W_t}{kT'} \right) dT' \right] \quad (20)$$

2.1.2. Метод термостимулированных токов в режиме фракционной поляризации (ТСТ ФП)

В статье [76] был предложен метод термостимулированных токов фракционно поляризованного диэлектрика. Фракционная поляризация достигается путем поляризации образца в течение времени τ_b при некоторой температуре T_b , последующего его охлаждения до температуры T_d (обычно T_d отличается от T_b всего на несколько градусов) и затем деполяризации при T_d в течение некоторого времени τ_d . При деполяризации внешнее поле отключается, а образец закорачивается. В дальнейшем образец охлаждается до начальной температуры T_0 , после чего проводится его линейное нагревание с регистрацией термостимулированного тока короткого замыкания [77]. Для получения энергетического спектра релаксаторов (ловушек для заряда) описанную процедуру измерения необходимо многократно повторить, каждый раз увеличивая с

определенным шагом (обычно 2-5 °С) температуру T_b и T_d (прочие условия поляризации и деполяризации остаются неизменными).

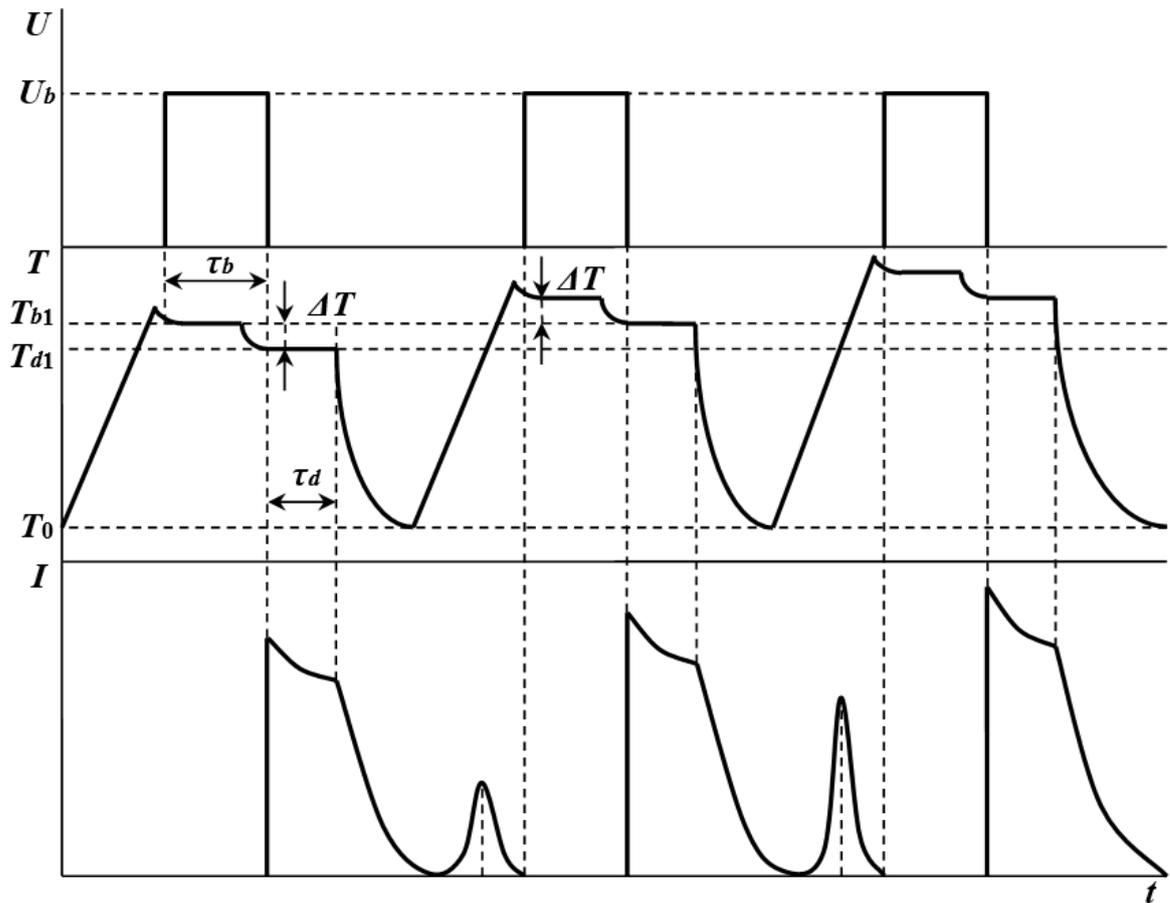


Рисунок 21 – Режим работы метода фракционной поляризации. U_b , T_b , и τ_b – напряжение, температура и время поляризации; T_d , и τ_d – температура и время предварительной деполяризации; ΔT – шаг изменения температур поляризации и деполяризации [75]

Ван Тюрнхаут в своей работе [78] показал количественную взаимосвязь между экспериментально полученными спектрами ТСТ ФП и низкочастотными спектрами диэлектрических потерь. Соотношение, которое иллюстрирует связь между диэлектрическими потерями (ϵ'') и током деполяризации ($j(t)$):

$$\epsilon'' = \frac{j(t)}{A2\pi\epsilon_0 f E}, \quad (21)$$

где A – площадь образца, E – напряженность поляризованного поля, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума и f – эффективная частота эксперимента, определяемая по формуле:

$$f = \frac{W}{2\pi sRT^2}, \quad (22)$$

где s – обратная скорость нагрева, W – энергия активации.

Каждый спектр TSC представляет собой свернутый спектр диэлектрически активных релаксаций между температурой поляризации и температурой «заморозки» образца. Было показано, что площадь пика данного перехода связана с диэлектрическим приращением [78]:

$$\Delta\epsilon = \frac{1}{E\epsilon_0} \int_{t_0}^{\infty} \frac{j}{A} dt, \quad (23)$$

где предел интегрирования – промежуток времени, который охватывает весь переход, измеренный при нагреве с постоянной скоростью, а изменение диэлектрической проницаемости определяется как:

$$\Delta\epsilon = \epsilon'_{\infty} - \epsilon'_0, \quad (24)$$

где первый член – диэлектрическая проницаемость при высокой частоте или низкой температуре, а второй член – диэлектрическая проницаемость при низкой частоте или высокой температуре.

2.2. Способы обработки элементарного пика термостимулированного тока

Когда в диэлектрике наблюдается один тип дефектов применяются следующие методы расчета параметров электрически активных дефектов (ЭАД):

- **Способ температурной зависимости времени релаксации (метод Бучи)**

В случае дипольной поляризации, в статье [80] предложен способ определения энергии активации релаксаторов по температурной зависимости времени релаксации $\tau(T)$. Полагая, что поляризация диполей $P(t)$ описывается формулой

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau(T)}, \quad (25)$$

а также учитывая, что ток деполяризации в таком диэлектрике

$$j = \frac{dP}{dt} \quad (26)$$

получаем

$$j(t) = -\frac{P(t)}{\tau(T)}. \quad (27)$$

Если реализуется режим линейного нагрева ($dT = \beta dt$), то соотношение 27 преобразуется к виду

$$\tau(T) = \frac{1}{j(T)} \int_T^{\infty} \frac{j(T')}{\beta} dT'. \quad (28)$$

Логарифмируя температурную зависимость времени релаксации, можно найти энергию активации диполей

$$\ln \tau(T) = \ln \left[\frac{1}{j(T)} \int_T^{\infty} \frac{j(T')}{\beta} dT' \right] = \frac{W}{kT} - \ln \omega, \quad (29)$$

где ω – частотный фактор диполей.

Рисунок 22 иллюстрирует процедуру описанного способа нахождения параметров диполей. Данный способ нахождения параметров релаксаторов справедлив для релаксаторов любой природы.

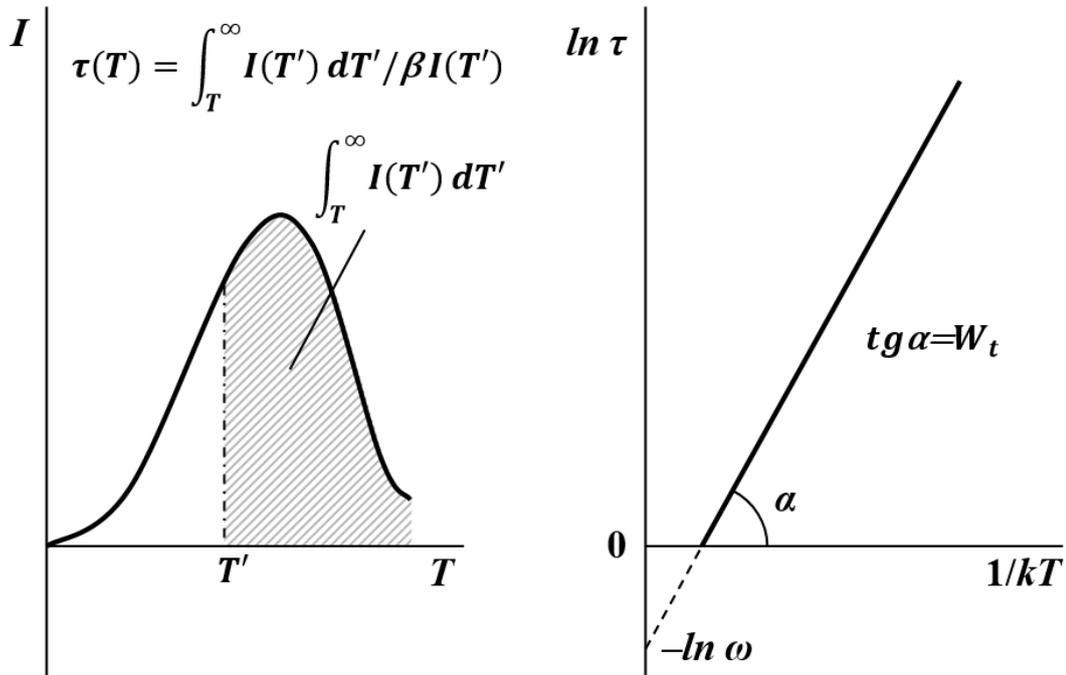


Рисунок 22 – Определение энергии активации релаксаторов по температурной зависимости времени релаксации (способ Буччи) [75]

- **Способ начального подъема (метод Гарлика-Гибсона)**

Способ начального подъема в литературе часто именуется способом Гарлика-Гибсона, в работе [81] он впервые получил свое обоснование.

Выражение для термостимулированного тока описывается общим уравнением:

$$j(T) = j_0 \exp\left(-\frac{W_t}{kT}\right). \quad (30)$$

В координатах Аррениуса $\ln j\left(\frac{1}{kT}\right)$ график термостимулированного тока линеаризуется, а тангенс угла наклона этого линейного участка позволяет рассчитывать энергию активации релаксационного процесса по следующей формуле:

$$\ln j(T) = \ln j_0 - \frac{W_t}{kT}. \quad (31)$$

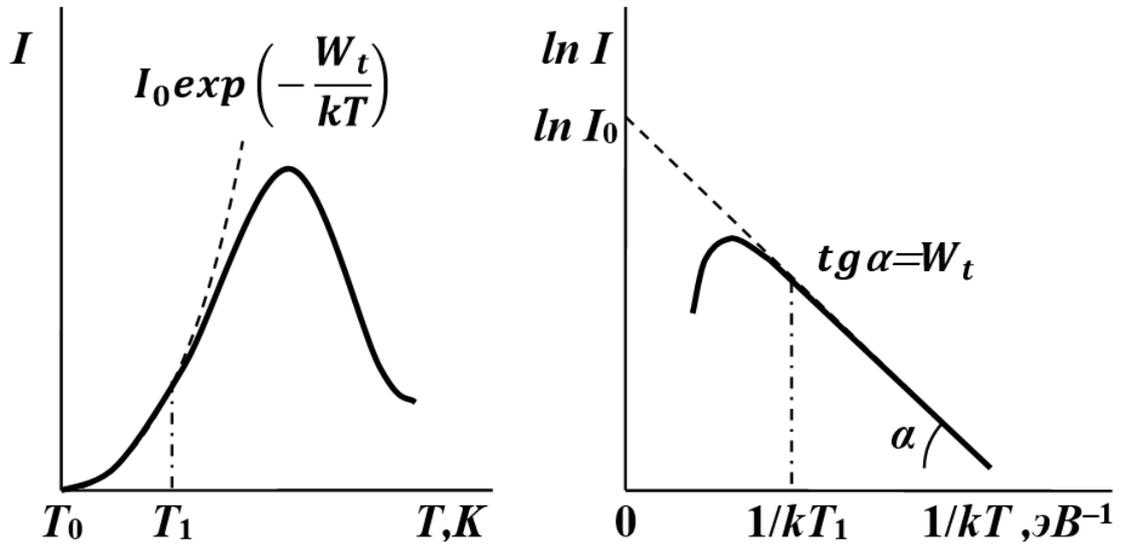


Рисунок 23 – Способ определения энергии активации релаксаторов по начальному подъему пика термостимулированного тока (способ Гарлика-Гибсона) [75]

В [82] оценена область начального участка пика ($j(T) \leq 0,3j_m$), в пределах которой способ начального подъема может быть использован с приемлемой точностью ($\frac{\delta W}{W} \sim 1 - 3\%$).

- **Способ варьирования скорости нагрева (метод Богуна-Буса)**

Впервые этот метод был разработан А. Богуном [83] и А. Бусом [84] независимо друг от друга. Метод варьирования скорости нагрева основан на смещении кривой термостимулированного тока деполяризации при изменении скорости нагрева (рисунок 24).

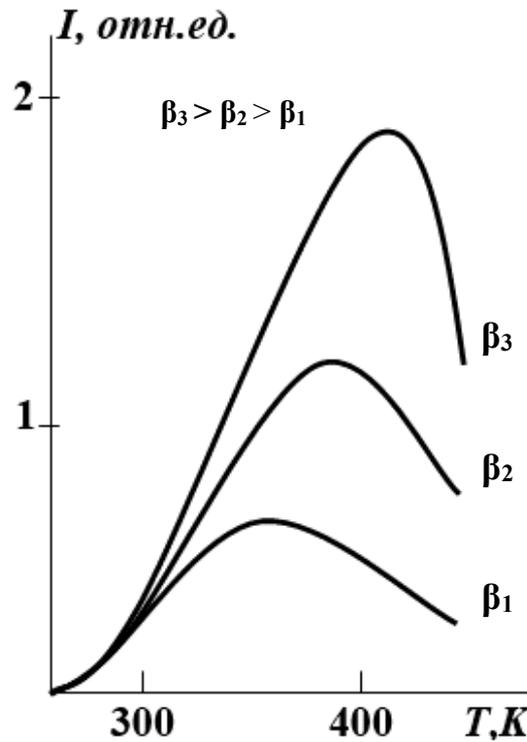


Рисунок 24 – Влияние скорости нагрева на кривые термостимулированного тока [75]

Условие экстремума для тока для двух различных скоростей нагрева

$$\frac{W_t}{kT_{m_1}^2} = \frac{\omega}{\beta_1} \exp\left(-\frac{W_t}{kT_{m_1}}\right), \quad (32)$$

$$\frac{W_t}{kT_{m_2}^2} = \frac{\omega}{\beta_2} \exp\left(-\frac{W_t}{kT_{m_2}}\right). \quad (33)$$

Решая систему уравнений (32) и (33) относительно W_t получим

$$W_t = \frac{kT_{m_1}T_{m_2}}{(T_{m_1} - T_{m_2})} \ln \frac{\beta_1 T_{m_2}^2}{\beta_2 T_{m_1}^2}. \quad (34)$$

Тогда частотный фактор определяется по формуле

$$\omega = \frac{W_t \beta}{kT_{max}^2} \exp\left(-\frac{kT_{max}}{W_t}\right). \quad (35)$$

- **Метод активированных состояний Эйринга**

Вычисление энергии активации релаксационных процессов в области температуры стеклования по формулам 31 и 34, приводит к заведомо завышенным значениям — порядка десятка электронвольт, что является физически нереалистичным. Это обусловлено тем, что данные выражения не учитывают особенности кооперативных молекулярных движений.

В таких случаях используется метод активированных состояний Эйринга, который может дать более физически реалистичные параметры. Уравнение активированных состояний Эйринга выглядит следующим образом:

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right), \quad (36)$$

где h - постоянная Планка, а ΔH и ΔS – энтальпия и энтропия соответственно. Построение графика этого уравнения в координатах $\ln(\tau \cdot T) - 1/T$ позволяет определить как энтропию системы (по пересечению графика с осью координат), так и ее энтальпию (по углу наклона получающейся прямой).

Свободная энергия, т. е. в данном случае энергии активации данного процесса, находится после этого по формуле

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (37)$$

Энтропию системы можно определить и другим способом, если заранее известна энергия H :

$$\Delta S(\tau, T) = R \ln\left(\frac{h}{\tau kT}\right) + \frac{\Delta H}{T}. \quad (38)$$

- **Метод оптимизации**

В полимерных материалах релаксационные процессы, как правило, характеризуются значительным разбросом по параметрам — в частности, по

энергии активации и частотному фактору. Это обусловлено неоднородностью структуры и наличием различных типов ловушек, что приводит к формированию распределений релаксационных параметров. В таких условиях использование стандартных методов анализа термостимулированных токов, оказывается недостаточно точным или даже некорректным. Особенно это проявляется при перекрытии вкладов различных процессов, когда кривые ТСД не демонстрируют отчетливо выраженных максимумов или содержат широкий асимметричный пик, интерпретируемый с ошибками при определении максимума тока.

Температурная зависимость тока задается уравнением [85]:

$$j(T) = P_0 \sum_{i,j} G(\omega_{0i}, W_j) \omega_{0i} \exp\left(-\frac{W_j}{kT} - \frac{\omega_{0i}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W_j}{kT}\right) dT\right), \quad (39)$$

где $G(\omega_{0i}, W_j)$ – функция распределения релаксаторов по частотному фактору и энергии активации. Данное уравнение относится к неоднородным интегральным уравнениям Фредгольма первого рода, для которых, как известно, характерна недостоверность по Адамару, т.е. малым отклонениям $j(T)$ характерно большое отклонение $G(\omega_{0i}, W_j)$ [75].

Вместо решения интегрального уравнения 39, можно решить данное уравнение следующего вида:

$$\hat{L}G^\alpha + \alpha G^\alpha = j, \quad (40)$$

где \hat{L} – линейный интегральный оператор, будем решать уравнение вида, α – параметр регуляризации, G^α – отрегулированное решение.

Искомая функция распределения может быть определена уравнением

$$G_\alpha = (\alpha \hat{e} + \hat{L})^{-1} \cdot j, \quad (41)$$

здесь \hat{e} – единичная матрица.

Для решения поставленной задачи необходимо выполнить следующие действия:

1. Задать тестовую функцию распределения ЭАД G , т.е. решается прямая задача (находится зависимость термостимулированного тока).
2. По полученной функции найти функцию распределения G^α .
3. Подобрать параметр α таким образом, чтобы найденная функция распределения G^α совпадает с первоначально заданной G .
4. По полученной функции G^α рассчитать $j^\alpha(T)$.

Восстановление функции распределения по энергии активации $G(W)$ имеет место только в случае известного значения частотного фактора. Так как в решаемой задаче частотный фактор заранее не известен, выбирают некоторое значение частотного фактора и сопоставляют численно восстановленные энергетические спектры. В результате правильного подобранного значения частотного фактора энергетические спектры для разных скоростей нагревания не должны различаться. Погрешность такого метода определения параметров ЭАД составляет около 5%.

Для более точного определения параметров релаксационных процессов в условиях сложной перекрывающейся структуры пиков применяется метод оптимизации, основанный на прямой подгонке параметров распределения — как по частотному фактору ω_0 , так и по энергии активации W , — а также их весовых коэффициентов. Принципиальное отличие данного метода состоит в том, что он позволяет избежать решения плохо обусловленных интегральных уравнений, оперируя напрямую параметризованными функциями распределения.

На первом этапе с использованием варьирования скорости нагрева или начального температурного подъема определяется положение максимумов ω_{\max} и W_{\max} . На втором этапе производится уточнение параметров: подбираются значения ширины распределения $\Delta\omega$ и ΔW , а также весовые коэффициенты каждого процесса. Это позволяет добиться наилучшего совпадения между экспериментальными и расчетными кривыми ТСД.

На рисунке 25 представлены кривые ТСД при наличии двумерного распределения релаксаторов, демонстрирующие сложности в интерпретации

методом традиционного анализа. На рисунке 26 приведены соответствующие двумерные функции распределения, использованные при расчетах.

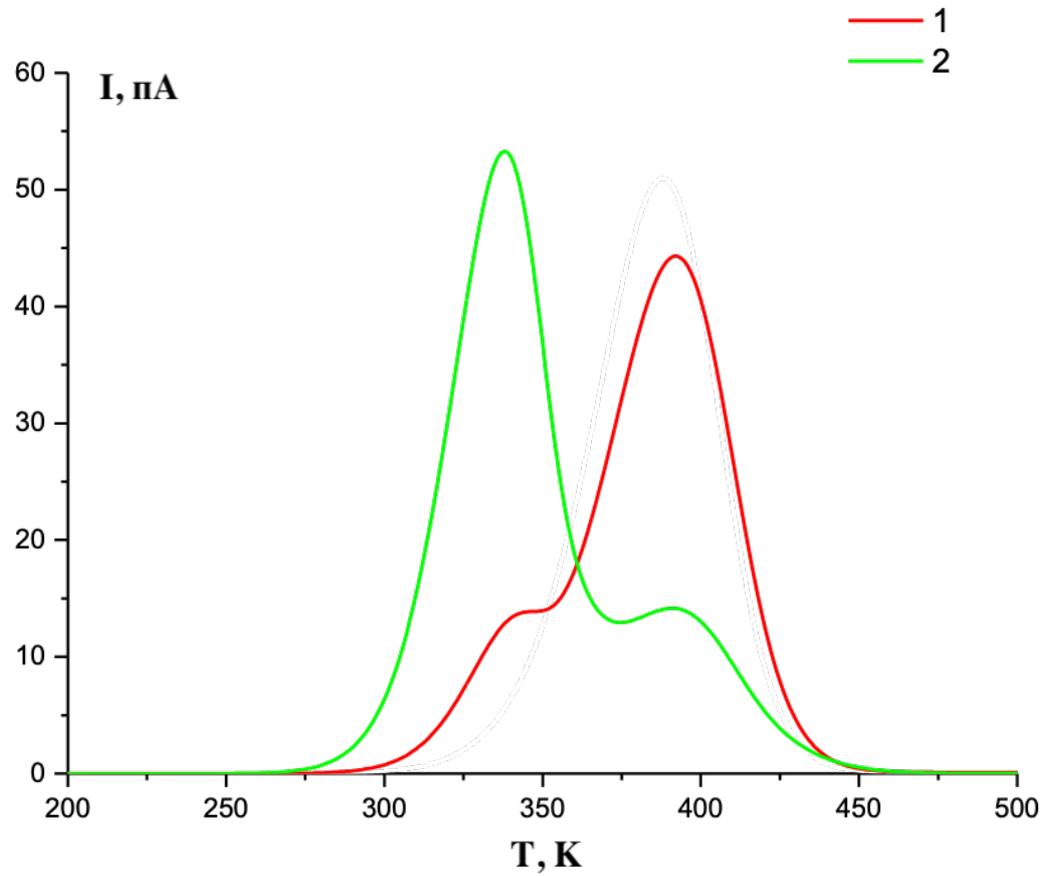
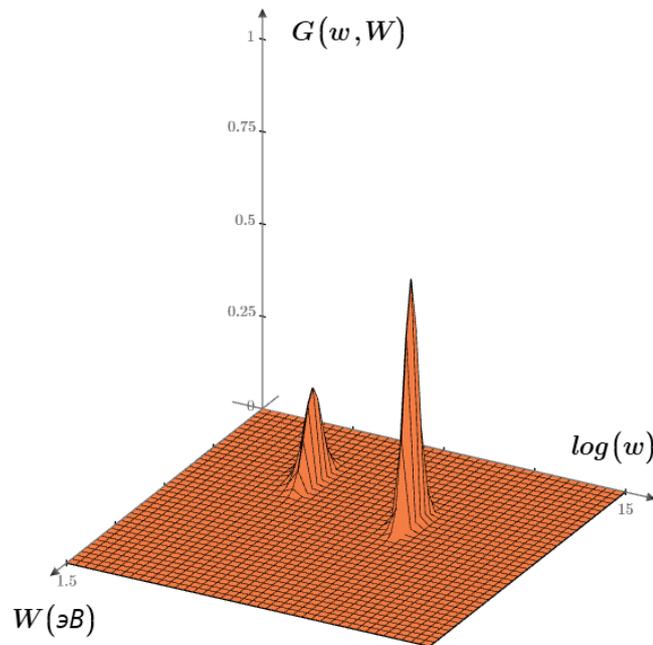


Рисунок 25 – Кривые ТСД при наличии двумерного распределения релаксаторов по частоте и энергии, представленных на: 1 – рис. 26а, 2 – рис. 26б

a)



б)

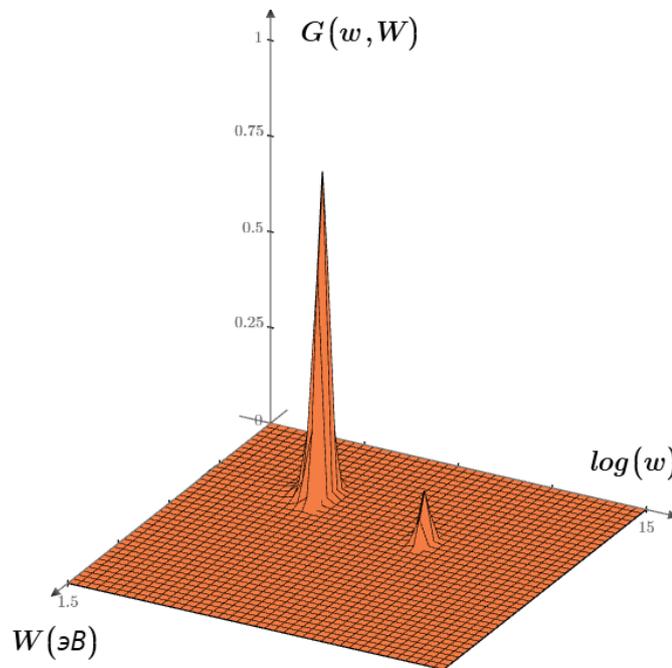


Рисунок 26 – Вид функции распределения, использованный для расчета температурной зависимости деполяризационных токов на рис. 25. Параметры распределения:

- a) $W_{1max} = 0,8$ эВ, $\Delta W_1 = 0,04$ эВ, $\omega_{1max} = 10^8$ с⁻¹, $\Delta\omega_1 = 4 \cdot 10^7$ с⁻¹, $W_{2max} = 0,9$ эВ,
 $\Delta W_2 = 0,03$ эВ, $\omega_{2max} = 2 \cdot 10^{11}$ с⁻¹, $\Delta\omega_2 = 6,2 \cdot 10^{10}$ с⁻¹;
- б) $W_{1max} = 0,8$ эВ, $\Delta W_1 = 0,06$ эВ, $\omega_{1max} = 10^8$ с⁻¹, $\Delta\omega_1 = 4 \cdot 10^7$ с⁻¹, $W_{2max} = 0,9$ эВ,
 $\Delta W_2 = 0,05$ эВ, $\omega_{2max} = 10^{11}$ с⁻¹, $\Delta\omega_2 = 6,2 \cdot 10^{10}$ с⁻¹

2.3. Экспериментальное оборудование для проведения исследований методами термостимулированной спектроскопии

Термостимулированные токи деполяризации

Термостимулированные токи деполяризации измерялись на установке TSC II (Seteram, France).

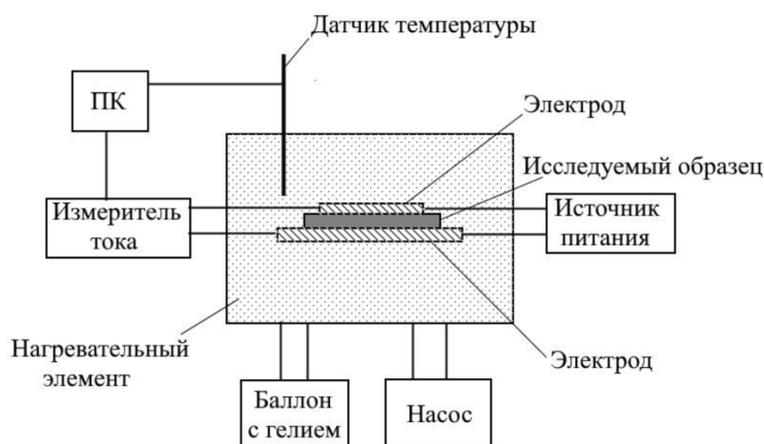


Рисунок 27 – Схема установки TSC II (Seteram, France)

Образец помещался между электродами и поляризовался в течение определенного времени. После чего он подвергался линейному нагреву при помощи нагревательного элемента. Температура контролировалась при помощи датчика температуры (термопары), измерительный диапазон которого $-150 \div 400$ °С. Токи деполяризации измерялись электрометром Keithley 6517E диапазон измерения токов которого варьируется от $\pm 2 \cdot 10^{-2}$ А до $\pm 1 \cdot 10^{-16}$ А. Все измерения проводятся в атмосфере гелия.

Поляризация в поле коронного заряда

Общая схема установки для поляризации образцов представлена на рисунке 28. Образец размещается на столике (1), который обеспечивает его неподвижное и надёжное положение во время эксперимента. Поляризация осуществляется в поле

коронного разряда, создаваемого коротроном в форме иглы (2), подключённым к источнику постоянного напряжения (3). Этот источник регулирует как величину, так и полярность напряжения, позволяя проводить поляризацию как в поле положительного, так и отрицательного коронного разряда. Для стабилизации и изменения свойств материала используется электрическая печь, нагреваемая от отдельного источника питания (5), обеспечивающего точный контроль температуры.

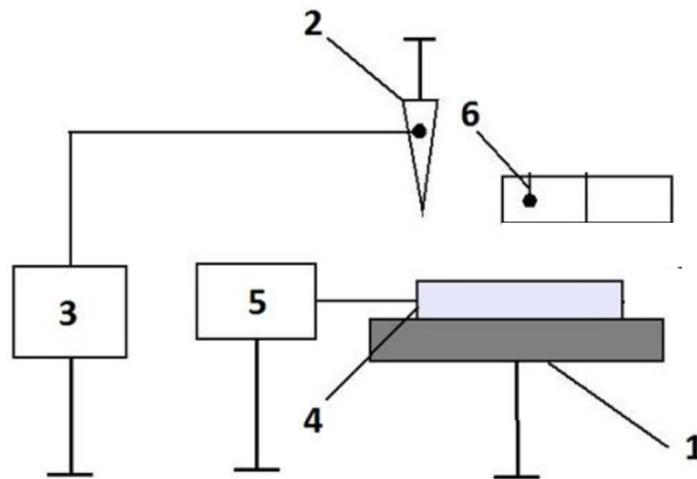


Рисунок 28 – Схема установки для поляризации образцов в поле коронного разряда и измерения ТСРПП: 1 – стол, 2 – коротрон, 3 – источник постоянного напряжения, 4 – электрическая печь, 5 – источник питания для нагревания электрической печи, 6 – бесконтактный измеритель потенциала

2.4. Методы определения пьезоэлектрических характеристик

Измерение пьезоэлектрических характеристик является важной задачей при исследовании материалов с пьезоэлектрическими свойствами. Существует несколько методов измерения, которые можно разделить на статические и динамические.

Статические методы — это методы, основывающиеся на измерении пьезоэлектрического эффекта при приложении постоянного механического напряжения, например, метод прямого пьезоэлектрического эффекта.

Динамические методы основаны на измерении реакции пьезоэлектрического материала на переменные механические или электрические воздействия. Примером динамического метода может служить частотный метод, Частотный метод применяют в тех случаях, когда необходимо знать полную матрицу пьезоэлектрических коэффициентов материала.

Квазистатический метод (или метод Берлинкорта) измерения пьезоэлектрических коэффициентов относится к статистическим методам и основан на приложении медленно изменяющегося механического напряжения к образцу и измерении возникающего электрического отклика. Частота приложенного напряжения обычно находится в диапазоне от 10 Гц до 1 кГц, что позволяет считать процесс квазистатическим. При изменении величины силы, действующей на электроды пьезоэлектрического образца, на поверхности образца генерируется заряд Q .

Измерения пьезомодуля d_{33} проводились квазистатическим методом с помощью прибора D33 Meter (фирма SinoCera). Основные технические характеристики прибора D33 Meter:

1. Диапазон измерения пьезомодуля d_{33} : 1÷200 пКл/Н.
2. Инструментальная погрешность определения пьезомодуля d_{33} : ±5% в диапазоне от 1 до 200 пКл/Н.
3. Частота механического напряжения: 110 Гц.
4. Амплитуда механического напряжения: 0,25 Н.

Выводы к главе 2.

1. Термостимулированная деполяризация представляет собой эффективный метод исследования релаксационных процессов в диэлектриках. Анализ термостимулированного тока позволяет определять параметры (энергию активации и эффективный частотный фактор) ЭАД, в роли которых могут выступать как диполи, так и зарядовые центры, что способствует более глубокому пониманию структуры и свойств исследуемых материалов.

2. Для анализа параметров электрически активных дефектов в диэлектриках при наличии одного сорта дефектов могут применяться несколько методов расчета энергии активации и частотного фактора релаксаторов. Метод Бучи основывается на температурной зависимости времени релаксации, метод Гарлика-Гибсона использует начальный участок пика термостимулированного тока, а метод Богуна-Буса — смещение пика при изменении скорости нагрева. В условиях неоднородности структуры и сложного перекрытия процессов эффективным оказывается метод оптимизации, позволяющий восстановить распределения релаксаторов по энергии активации и частотному фактору, обеспечивая более точное соответствие экспериментальным данным и позволяя учитывать сложность реальных материалов.

3. Квазистационарный метод измерения пьезоэлектрического модуля d_{33} позволяет эффективно оценивать пьезоэлектрические свойства полимерных пленок и исследовать взаимосвязь между структурными изменениями и формированием пьезоэлектрического отклика.

Глава 3. Электрофизические свойства структурно модифицированных плёнок ПВДФ

3.1. Пористые пленки, изготовленные четырехстадийным методом экструзия- отжиг-одноосное растяжение-термофиксация

3.1.1. Образцы исследования

В работе использовались гранулы ПВДФ коммерческой марки Kynar 720 (Atofina Chemicals, USA) с молекулярной массой $M_w = 190000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ и температурой плавления $168 \text{ }^\circ\text{C}$. Формование пленок проводили экструзией расплава полимера через плоскощелевую фильеру на лабораторной линии (Scamia, France). Температура экструзионной головки составляла $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Отжиг экструдированных пленок проводился в течение 4 часов в изометрических условиях. Температура поддерживалась с точностью до $1 \text{ }^\circ\text{C}$ термоконтроллером TP-400 (Varta, Литва). Отожженные пленки растягивали на воздухе в направлении ориентации: сначала при комнатной («холодная» вытяжка), затем при повышенной температурах («горячая» вытяжка). Степень «холодной» вытяжки (ε_1) варьировали от 1,3 до 1,9 раза, «горячую» вытяжку в 1,4 раза (ε_2) проводили при температуре $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. В процессе растяжения происходило образование пористой структуры, визуальное фиксируемое по помутнению образцов. Суммарную степень вытяжки рассчитывали по формуле: $\varepsilon = \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2$. Для придания стабильности сформированной структуры после растяжения проводили термофиксацию пленок в течение 1 часа при температуре $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. В работе исследовалось влияние отдельных этапов изготовления пористых пленок на их электрофизические свойства и структуру.

3.1.2. Влияние экструзии и последующего отжига на электрофизические свойства пленок ПВДФ изготовленных четырехстадийным методом

Методом термостимулированной деполяризации были изучены релаксационные процессы в экструдированных пленках ПВДФ. Как уже упоминалось ранее, на данном этапе происходит формирование кристаллической структуры образцов, которая впоследствии значительно влияет на термомеханические процессы, протекающие на следующих этапах производства.

Экструдированные образцы различной кратности фильерной вытяжки (λ) и, как следствие, с различной надмолекулярной структурой поляризовались при $T_p = 25\text{ }^\circ\text{C}$ в электрическом поле напряженностью $E = 1\text{ кВ/мм}$.

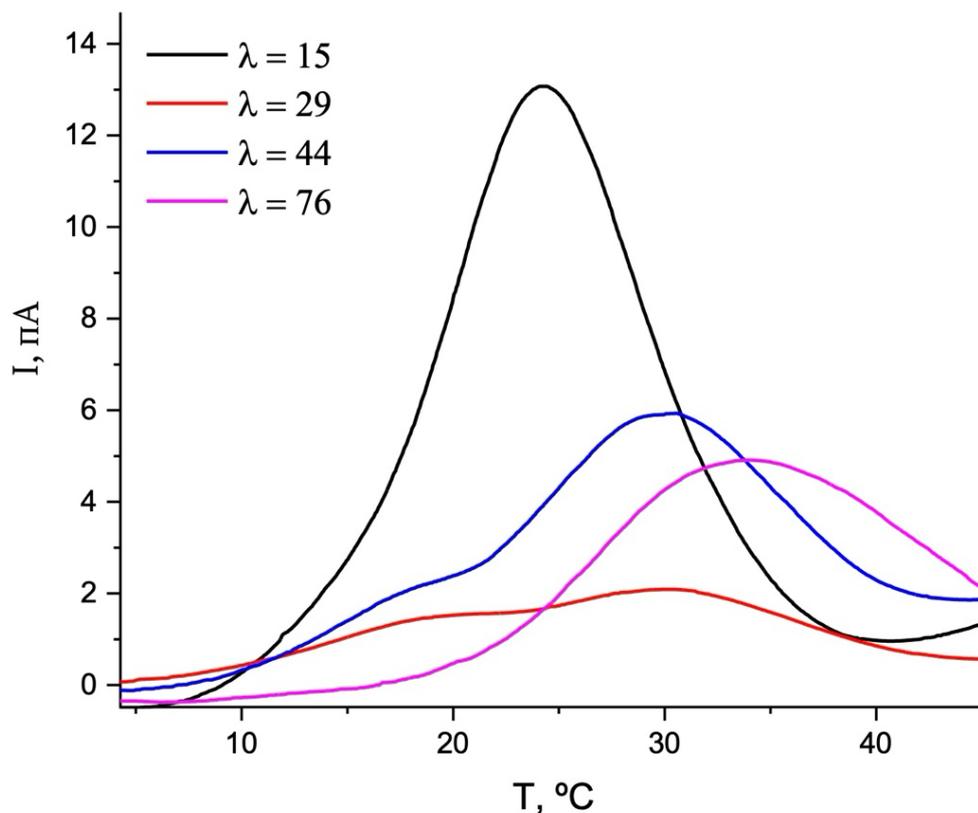


Рисунок 29 – Кривые ТСД деполяризации для экструдированных пленок ПВДФ.

Параметры эксперимента: $E = 1\text{ кВ/мм}$ и $\beta = 9\text{ }^\circ\text{C/мин}$

На рисунке 29 представлены кривые ТСД исследованных образцов. Можно заметить, что в образцах, характеризующихся только одним типом

надмолекулярной структуры, сферолитной при $\lambda = 15$ или ламинарной при $\lambda = 76$, наблюдается лишь один релаксационный процесс.

Следовательно, процесс α_1 , лежащий вблизи 20°C , приписывается релаксации в низко ориентированной структуре (релаксация в сферолитах), а процесс α_2 , лежащий в области 30°C приписывается релаксации в высоко организованной ламинарной структуре.

В двух промежуточных вариантах $\lambda = 29$, $\lambda = 44$ наблюдаются оба релаксационных процесса α_1 и α_2 . При помощи метода активированных состояний Эйринга была рассчитана энергия активации для образцов, обладающих сферолитовой структурой, которая составила $0,84 \pm 0,05$ эВ при частотном факторе $\omega = 3 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$, для образцов обладающих ламеллярной структурой – $0,88 \pm 0,05$ эВ при частотном факторе $\omega = 3,7 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$. Практически равные величины энергии активации могут быть обусловлены тем, что в релаксации как с сферолитах так и в ламелях принимают участие одни и те же релаксаторы, находящиеся в различном окружении.

Для более детального изучения двух релаксационных процессов в образцах, сформованных при $\lambda = 29$ и $\lambda = 44$ был использован метод фракционной поляризации.

На рисунке 30 представлены кривые ТСД, полученные методом фракционной поляризации с шагом 3°C .

Для обоих образцов наблюдались пики, относящиеся к наличию как сферолитовой, так и ламеллярной структуры. При уменьшении температуры поляризации отчетливо виден процесс, имеющий место в образцах сферолитовой надмолекулярной структуры.

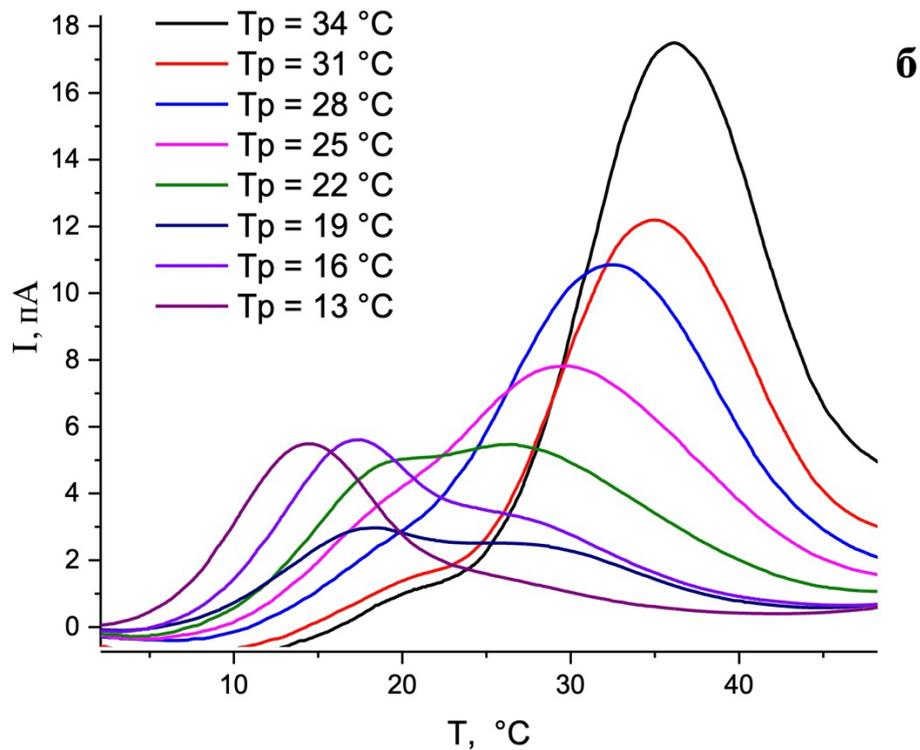
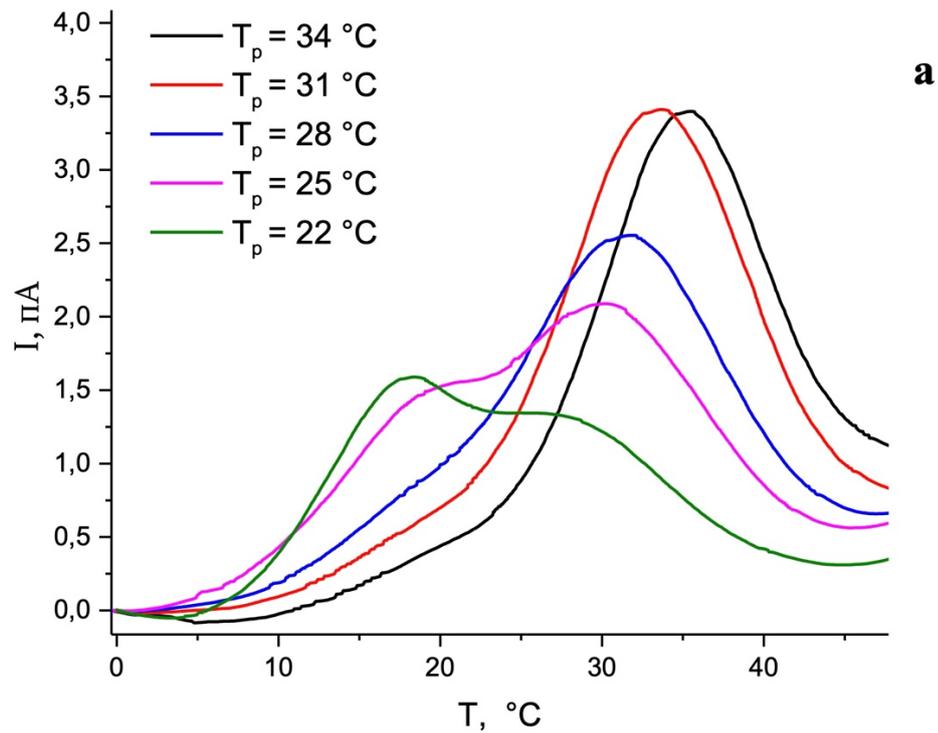


Рисунок 30 – Кривые фракционной поляризации для экструдированных пленок, полученных при $\lambda = 29$ (а) и 44 (б). Параметры эксперимента: $E = 1$ кВ/мм и $\beta = 9$ °C/мин

Таким образом, показано, что с увеличением степени ориентации пленок ПВДФ, наблюдается два основных релаксационных процесса, связанных с наличием либо сферолитовой, либо ламеллярной надмолекулярной структуры. Выявлено, что энергия активации остается неизменной в пределах погрешности и не зависит от типа надмолекулярной структуры образца.

С целью увеличения степени кристалличности образцов, экструдированные пленки подвергались изометрическому отжигу в интервале температур от 120 °С до 170 °С.

На рисунке 31 показано влияние температуры отжига на степень кристалличности исследуемых образцов.

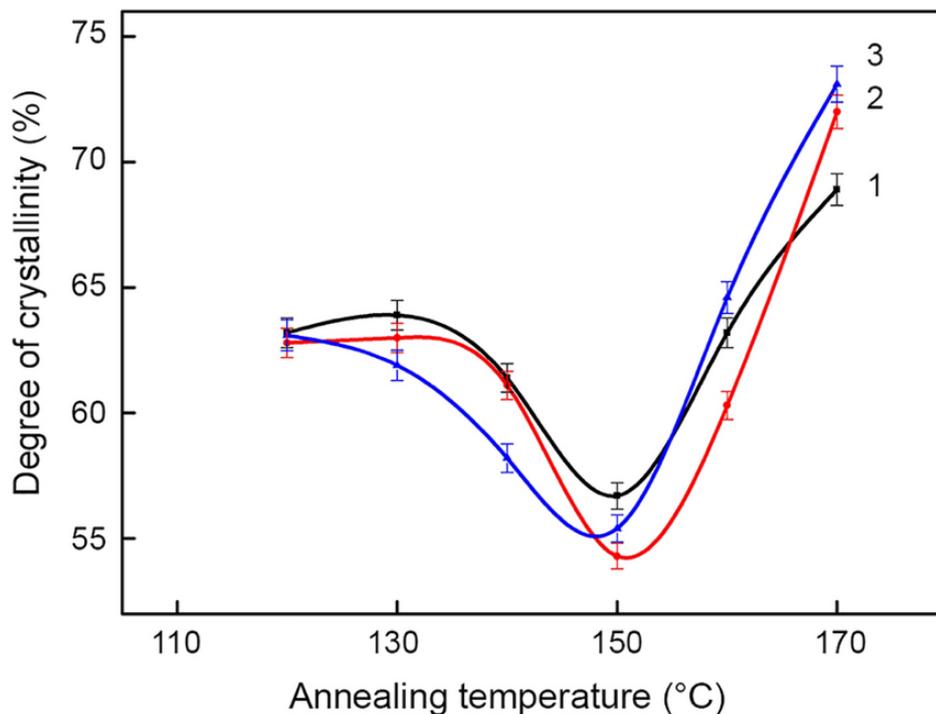


Рисунок 31 – Зависимость степени кристалличности от температуры отжига для пленок, экструдированных при $\lambda = 15$ (1), 29 (2) и 76 (3) [32]

В главе 1 обсуждалось, что кристаллическая часть всех экструдированных и отожженных образцов содержит только складчато-цепочечные кристаллы в α -модификации. Отожженные при 170 °С, т. е. имеющие максимальную степень кристалличности пленки поливинилиденфторида были подвергнуты поляризации при 25 °С и в электрическом поле напряженностью 1 кВ/мм. На рисунке 32

представлены зависимости токов термостимулированной деполяризации от температуры.

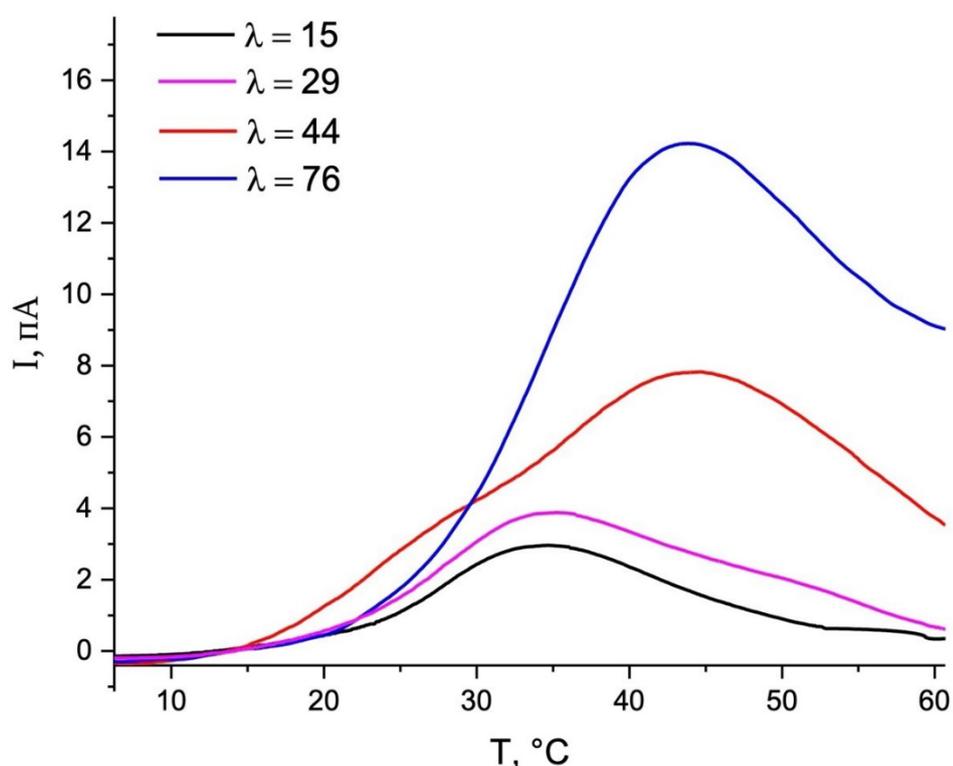


Рисунок 32 – Кривые деполяризации для отожжённых при 170 °C пленок ПВДФ.

Параметры эксперимента: $E = 1$ кВ/мм, $T_p = 25^\circ\text{C}$ и $\beta = 9$ °C/мин

На основании анализа данных, представленных на рисунках 29 и 32, можно заключить, что термическая обработка (отжиг) оказывает существенное влияние на релаксационные характеристики исследуемых образцов. В первую очередь, это проявляется в заметном изменении интенсивности токов термостимулированной деполяризации. С целью более глубокого понимания влияния температуры отжига — а, следовательно, и степени кристалличности — на поведение деполяризационных токов, были проведены исследования пленок поливинилиденфторида, обладающих различной надмолекулярной структурой. В качестве объектов исследования были выбраны образцы с кратностью фильерной вытяжки 15 и 76, обладающие преимущественно сферолитной и ламеллярной структурой соответственно.

Полученные зависимости токов ТСД представлены на рисунке 33.

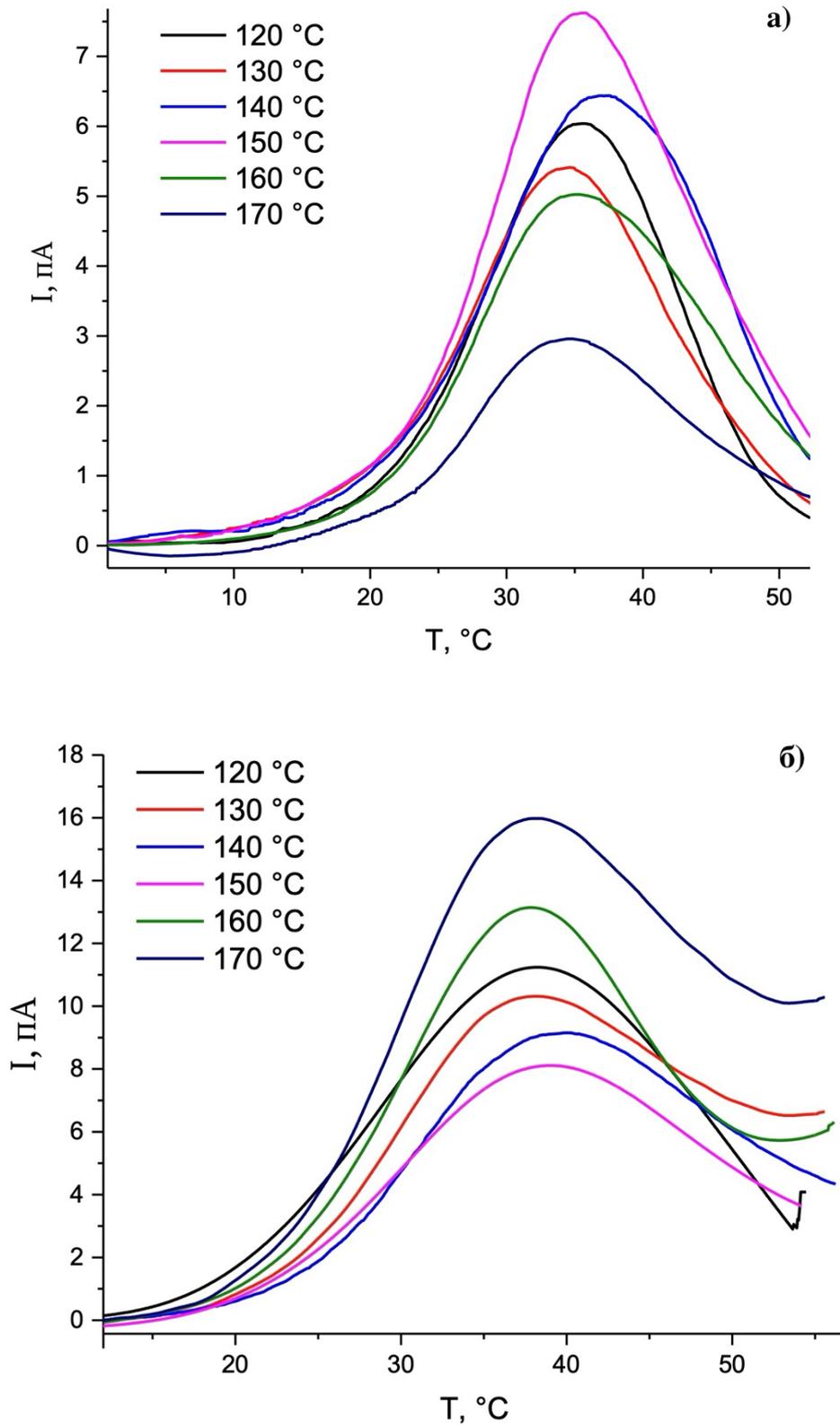


Рисунок 33 – а) Кривые деполяризации для отожженных пленок ПВДФ с кратностью фильерной вытяжки (λ) равной 15; б) Кривые деполяризации для отожженных пленок ПВДФ с кратностью фильерной вытяжки (λ) равной 76; Параметры эксперимента: $E = 1$ кВ/мм, $T_p = 25^\circ\text{C}$ и $\beta = 9^\circ\text{C}/\text{мин}$

Энергия активации релаксационных процессов оставалась практически неизменной при варьировании температуры отжига и составляла $0,93 \pm 0,05$ эВ ($\omega = 4,6 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$) для образцов с преимущественно сферолитной надмолекулярной структурой ($\lambda = 15$) и $0,92 \pm 0,05$ эВ ($\omega = 1,2 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$) для образцов с ламеллярной морфологией ($\lambda = 76$). Сопоставление полученных значений энергии активации для экструдированных и отожженных образцов позволяет сделать вывод, что повышение степени кристалличности, обусловленное изотермическим отжигом, приводит к затруднению протекания релаксационных процессов, что может свидетельствовать об уменьшении подвижности дипольных образований в кристаллической фазе полимера.

Сравнение графиков зависимостей степени кристалличности и интенсивности пиков тока деполяризации от температуры отжига (рисунок 34 (а, б)) позволяет сделать вывод о характере релаксационных процессов в пленках с различной надмолекулярной структурой.

Для образцов, изготовленных при $\lambda = 76$, интенсивность токов деполяризации синхронно изменяется с изменением степени кристалличности и имеет минимум значения при температуре отжига $150 \text{ }^\circ\text{C}$, т.е. при минимальной степени кристалличности. Для образцов, изготовленных при $\lambda = 15$, наблюдается противоположный ход зависимости положения максимумов токов термостимулированной деполяризации от температуры отжига образцов (а значит и степени кристалличности): минимальной степени кристалличности соответствует максимальная интенсивность деполяризационного пика.

Данные результаты позволяют говорить о том, что в образцах с преимущественно сферолитной структурой релаксационный процесс локализован в аморфной прослойке между ламелями сферолита, а в образцах с пластинчатой ламеллярной структурой – непосредственно в кристаллической области полимера.

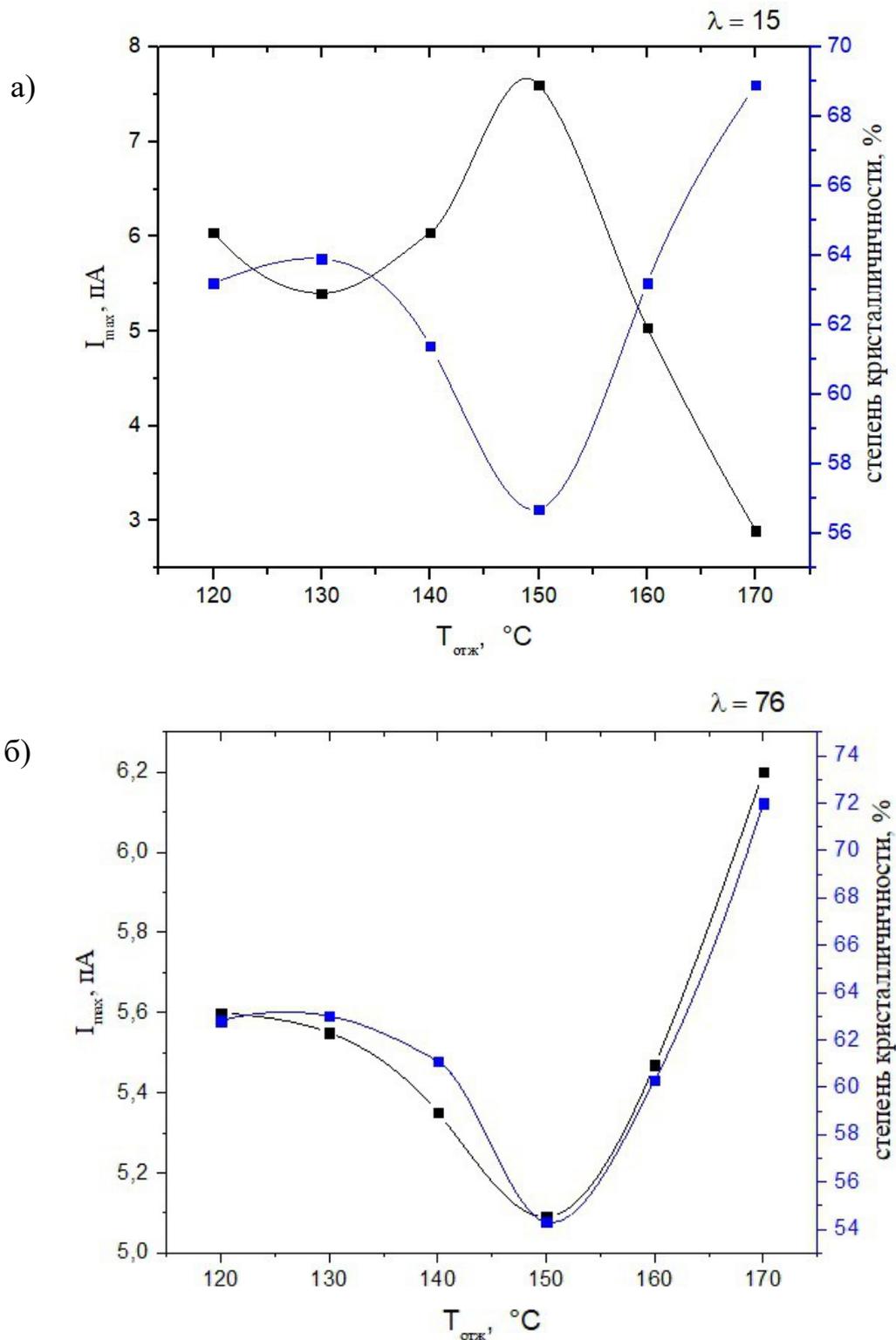


Рисунок 34 – а) Температурная зависимость степени кристалличности и интенсивности максимумов для пленок ПВДФ с кратностью фильерной вытяжки (λ) равной 15; б) Температурная зависимость степени кристалличности и интенсивности максимумов для пленок ПВДФ с кратностью фильерной вытяжки (λ) равной 76

3.1.3. Исследование релаксационных процессов методом термостимулированной деполяризации в вытянутых плёнках ПВДФ с различной надмолекулярной структурой

Методом термостимулированной деполяризации были исследованы релаксационные процессы в вытянутых плёнках поливинилиденфторида. Как отмечалось во второй главе, на стадии одноосного растяжения происходит формирование пористой структуры, а также фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$. Интенсивность порообразования и степень фазового перехода зависят от надмолекулярной организации материала. В плёнках со сферолитной структурой процесс образования пор выражен в меньшей степени по сравнению с плёнками, обладающими ламинарной структурой. Однако для $\alpha \rightarrow \beta$ перехода наблюдается обратная тенденция: в плёнках с ламинарной структурой его выраженность ниже, чем в случае сферолитной структуры (рисунок 12 и 13).

Спектры ТСД для пленок ПВДФ с кратностью фильерной вытяжки 15 (сферолитная надмолекулярная структура) при температуре поляризации 25 °С и напряженности поля 1 кВ/мм, с суммарной степенью вытяжки $\varepsilon_{\Sigma} = 1,82$ (30% холодной), 2,1 (50% холодной), 2,38 (70% холодной) представлены на рисунке 35.

На всех спектрах наблюдаются два релаксационных процесса: первый – в области 5 °С, второй – около 25 °С. Появление низкотемпературного пика может быть связано с возникновением пор и дефектов, образующихся при растяжении, как на поверхности, так и в объёме полимера. Второй релаксационный процесс соответствует внутренним сегментальным перестройкам, который наблюдается и в нерастянутых плёнках.

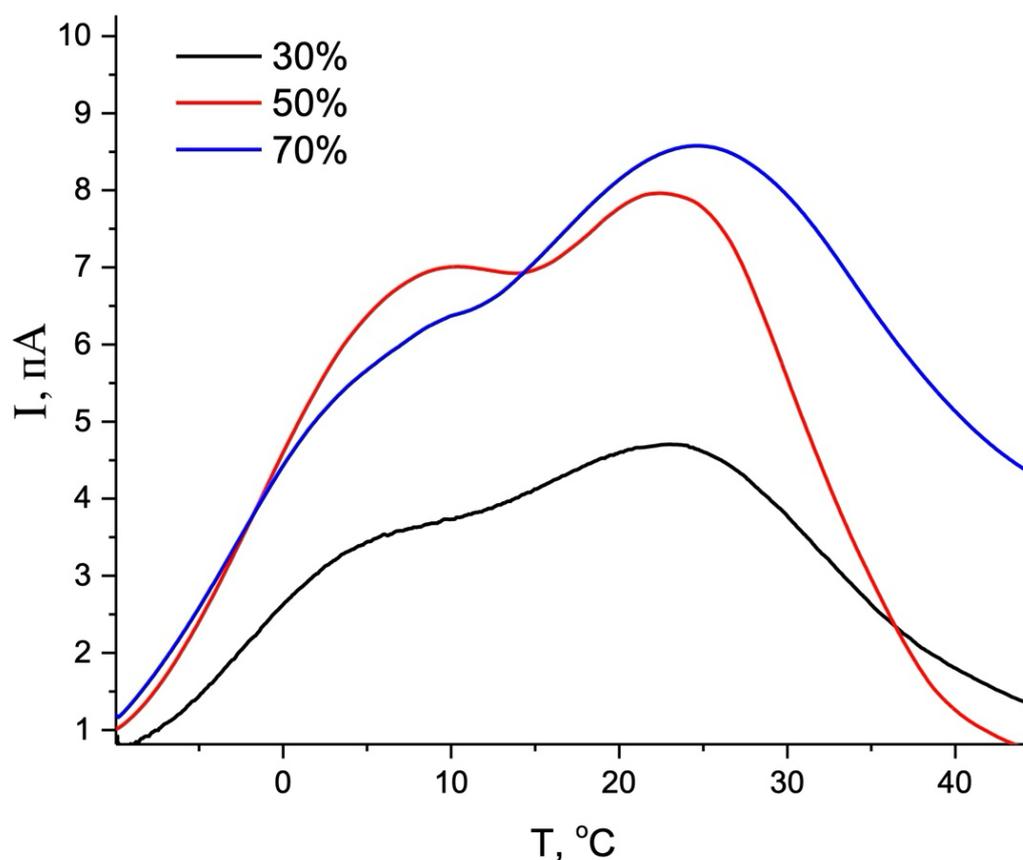


Рисунок 35 – Серия спектров ТСД с суммарной степенью вытяжки $\varepsilon_{\Sigma} = 1,82$ (30% холодной), 2,1 (50% холодной), 2,38 (70% холодной) для $\lambda=15$. Параметры эксперимента: $E = 1$ кВ/мм, $T_p = 25^{\circ}\text{C}$ и $\beta = 9^{\circ}\text{C/мин}$

Для изучения низкотемпературного релаксационного процесса в плёнках, обладающих сферолитной структурой, с суммарной степенью вытяжки $\varepsilon_{\Sigma} = 2,38$ температура поляризации была снижена до 10°C . Как видно из рисунка 36, при такой температуре поляризации наблюдается лишь один релаксационный пик в низкотемпературной области. Отсутствие роста его интенсивности при дальнейшем повышении температуры поляризации указывает на то, что данный релаксационный процесс, по-видимому, не связан с дипольной ориентацией. Полученные результаты подтверждают предположение о его обусловленности дефектами, формирующимися в материале в процессе деформации.

Энергия активации, вычисленная методом активированных состояний Эйринга, для низкотемпературного процесса $0,77 \pm 0,02$ эВ.

Второй релаксационный процесс, наблюдаемый вблизи 25 °С, демонстрирует выраженную зависимость от температуры поляризации: с её увеличением амплитуда релаксационного пика возрастает, а сам пик смещается в область более высоких температур. При этом энергия активации меняется незначительно с ростом температуры поляризации (Таблица 2). Подобное поведение может быть связано с наличием широкого распределения релаксаторов по частоте. Иными словами, при повышении температуры поляризации в релаксационный процесс вовлекаются всё более «медленные» релаксаторы, что приводит к увеличению интенсивности отклика и его температурному сдвигу.

В Таблице 2 представлены энергии активации второго релаксационного процесса от температуры поляризации, рассчитанные методом активированных состояний Эйринга, а на Рисунке 37 – рассчитанные методом оптимизации функции распределения релаксаторов.

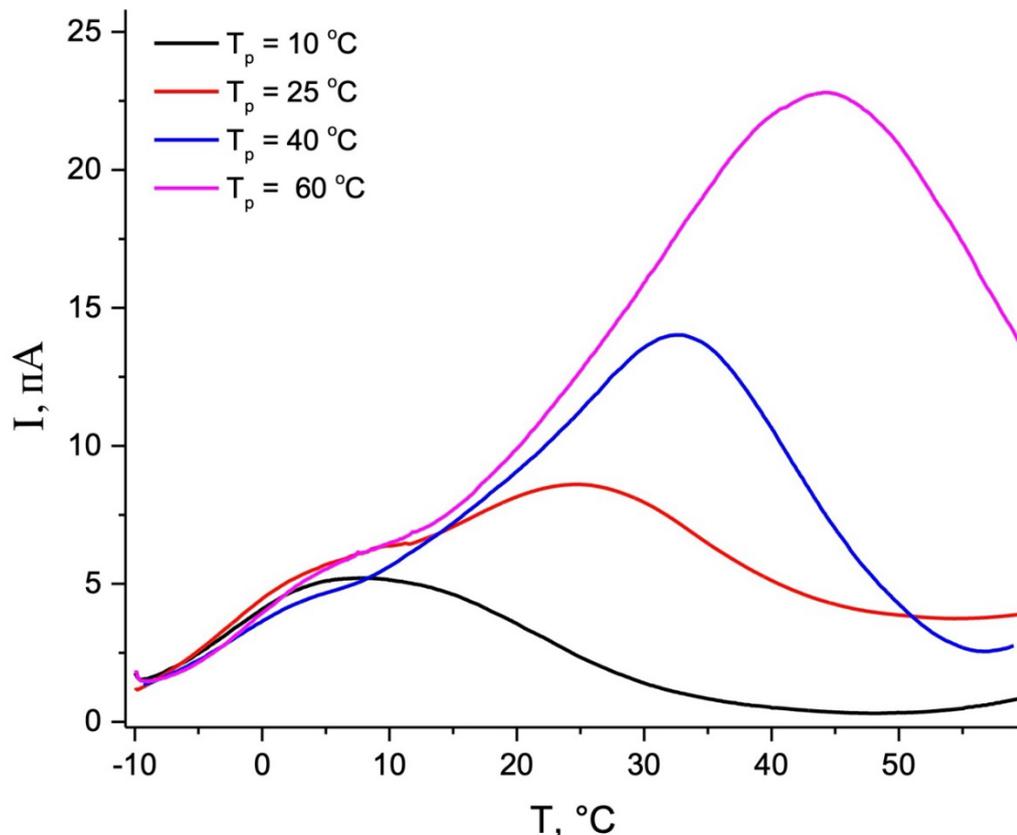


Рисунок 36 – Серия спектров ТСД пленок ПВДФ с суммарной степенью вытяжки $\epsilon_{\Sigma} = 2,38$ (70% холодной) для $\lambda=15$. Параметры эксперимента: $E = 1$ кВ/мм и $\beta = 9$ °C/мин

Таблица 2 — Значения энергии активации второго релаксационного процесса для пленок обладающий сферолитной надмолекулярной структурой.

Температура поляризации (°C)	2-й процесс
25	$0,80 \pm 0,02$ эВ
40	$0,90 \pm 0,02$ эВ
60	$0,89 \pm 0,02$ эВ

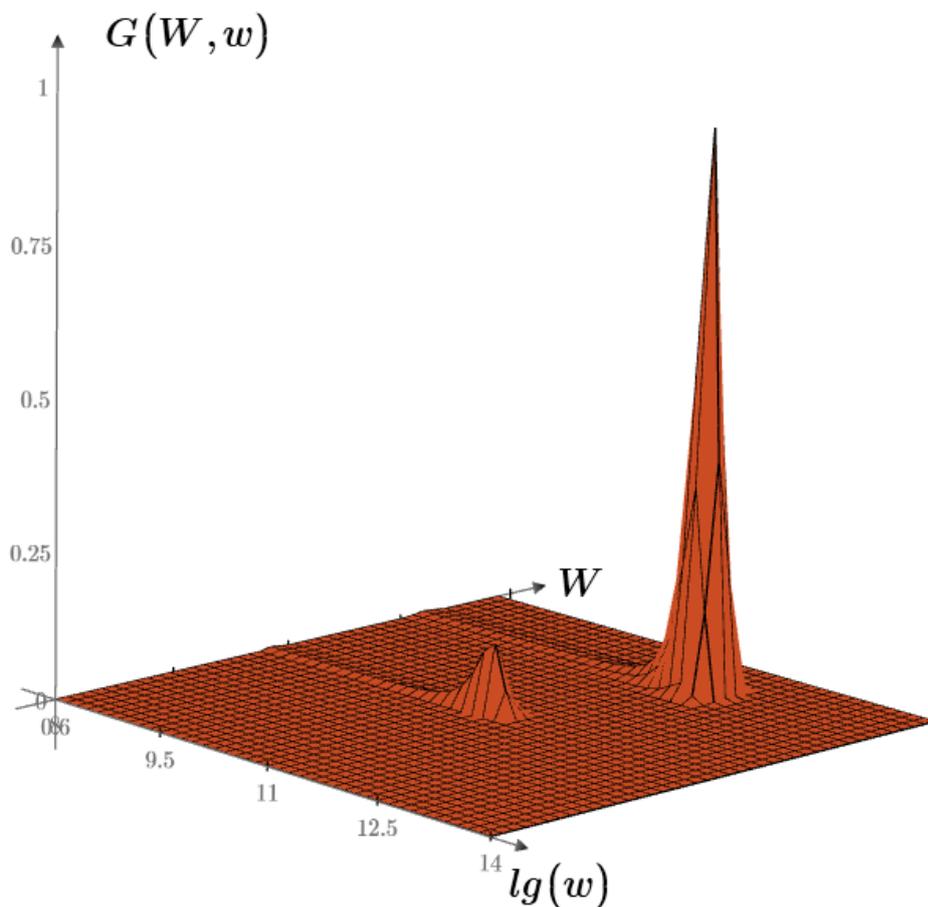


Рисунок 37 – Функции распределения релаксаторов для ПВДФ с суммарной степенью вытяжки $\varepsilon_{\Sigma} = 2,38$ (70% холодной) для $\lambda=15$

Спектры ТСД для пленок ПВДФ с кратностью фильерной вытяжки 76, обладающих ламинарной надмолекулярной структурой при температуре

поляризации 25 °С и напряженности поля 1 кВ/мм, с суммарной степенью вытяжки $\varepsilon_{\Sigma} = 1,82$ (30% холодной), 2,1 (50% холодной) представлены на рисунке 38.

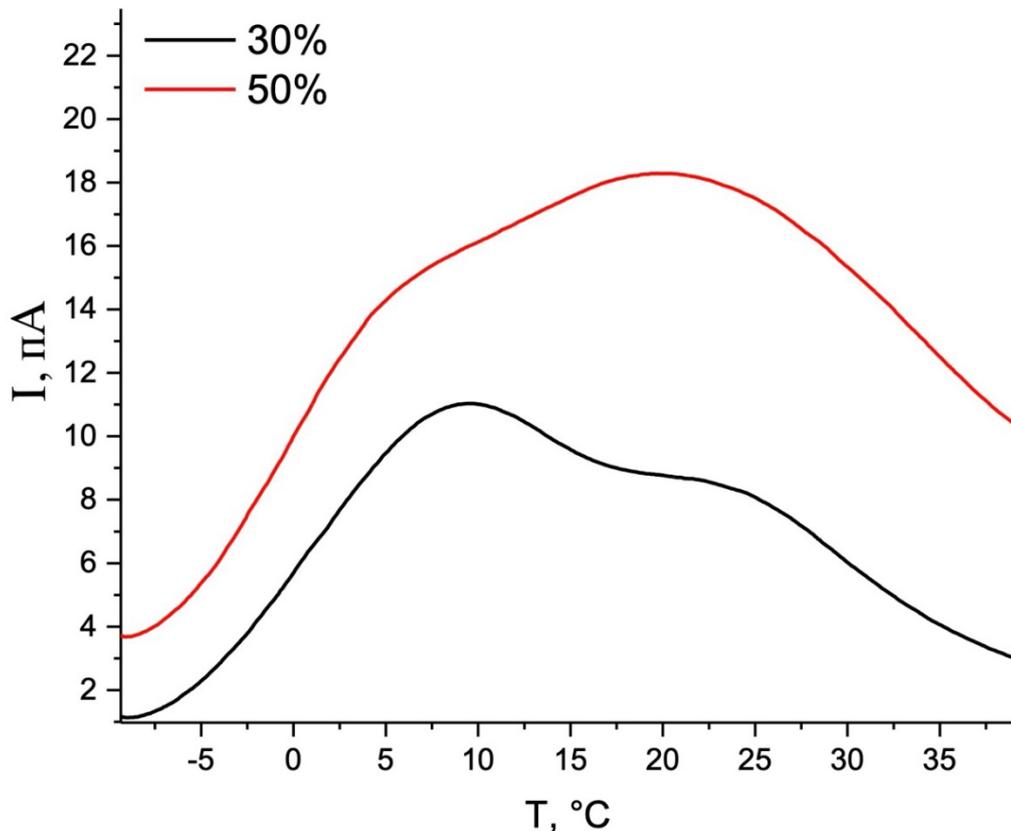


Рисунок 38 – Серия спектров ТСД с суммарной степенью вытяжки $\varepsilon_{\Sigma} = 1,82$ (30% холодной), 2,1 (50% холодной) для $\lambda=76$. Параметры эксперимента: $E = 1$ кВ/мм, $T_p = 25^\circ\text{C}$ и $\beta = 9$ °С/мин

Аналогично плёнкам со сферолитной структурой, в образцах с ламинарной надмолекулярной организацией наблюдаются два релаксационных процесса — вблизи 5 °С и 30 °С. Как и для плёнок с кратностью фильерной вытяжки 15, для исследования низкотемпературного релаксационного процесса в плёнках с ламинарной структурой использовался метод понижения температуры поляризации (Рисунок 39). При температуре поляризации 10 °С фиксируется лишь один релаксационный пик в области около 5 °С. Этот процесс, как уже обсуждалось, связан с дефектами на поверхности пор, возникающих при одноосном растяжении. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что энергия активации данного процесса, рассчитанная по методу активированных

состояний Эйринга, составляет так же, как и для образцов со сферолитной структурой, $0,77 \pm 0,02$ эВ.

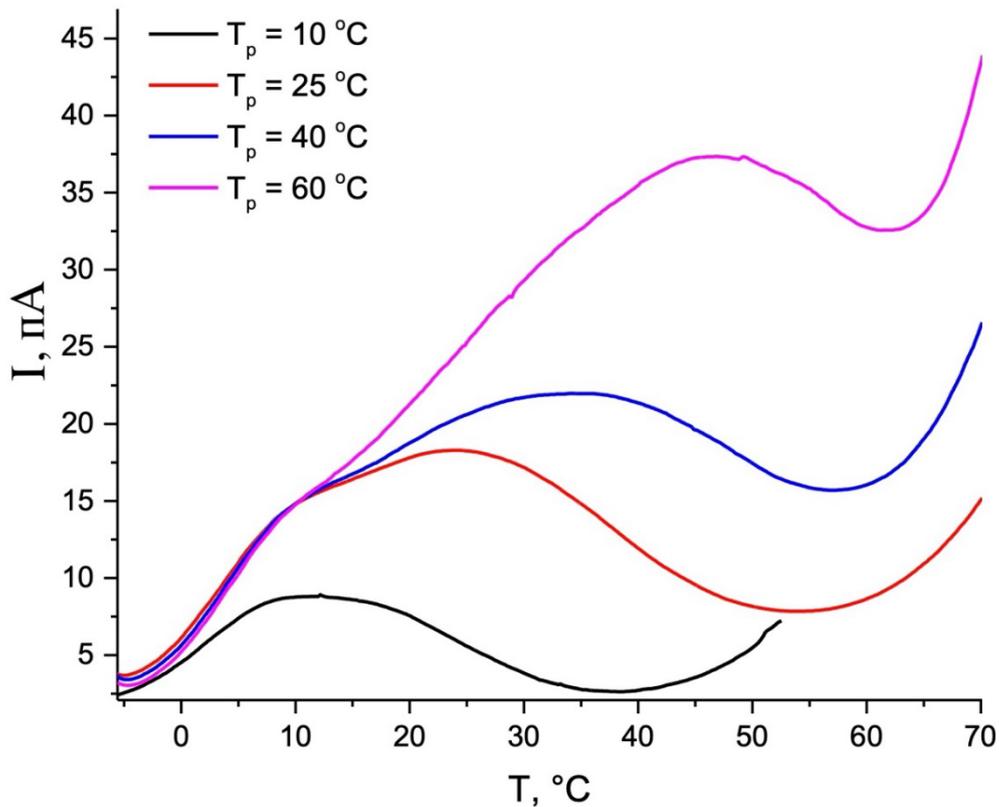


Рисунок 39 – Серия спектров ТСД пленок ПВДФ с суммарной степенью вытяжки 2,1 (50% холодной) для $\lambda=76$. Параметры эксперимента: $E = 1$ кВ/мм и $\beta = 9$ °C/мин

Положение второго релаксационного процесса в спектрах ТСД плёнок с ламинарной надмолекулярной структурой совпадает с аналогичным процессом, наблюдаемым в экструдированных плёнках, что позволяет предположить его связь с релаксацией в кристаллической части ламелей. Данный релаксационный процесс также демонстрирует зависимость от температуры поляризации: при её увеличении возрастает амплитуда релаксационного пика, а его положение смещается в область более высоких температур. Это указывает на вовлечение большего числа релаксаторов в процесс при повышении температуры поляризации и наличии достаточно широкого их распределения по времени релаксации. Энергия активации данного релаксационного процесса, рассчитанная по методу

активированных состояний Эйринга, представлена в таблице 3, а на рисунке 40 – рассчитанные методом оптимизации функции распределения релаксаторов.

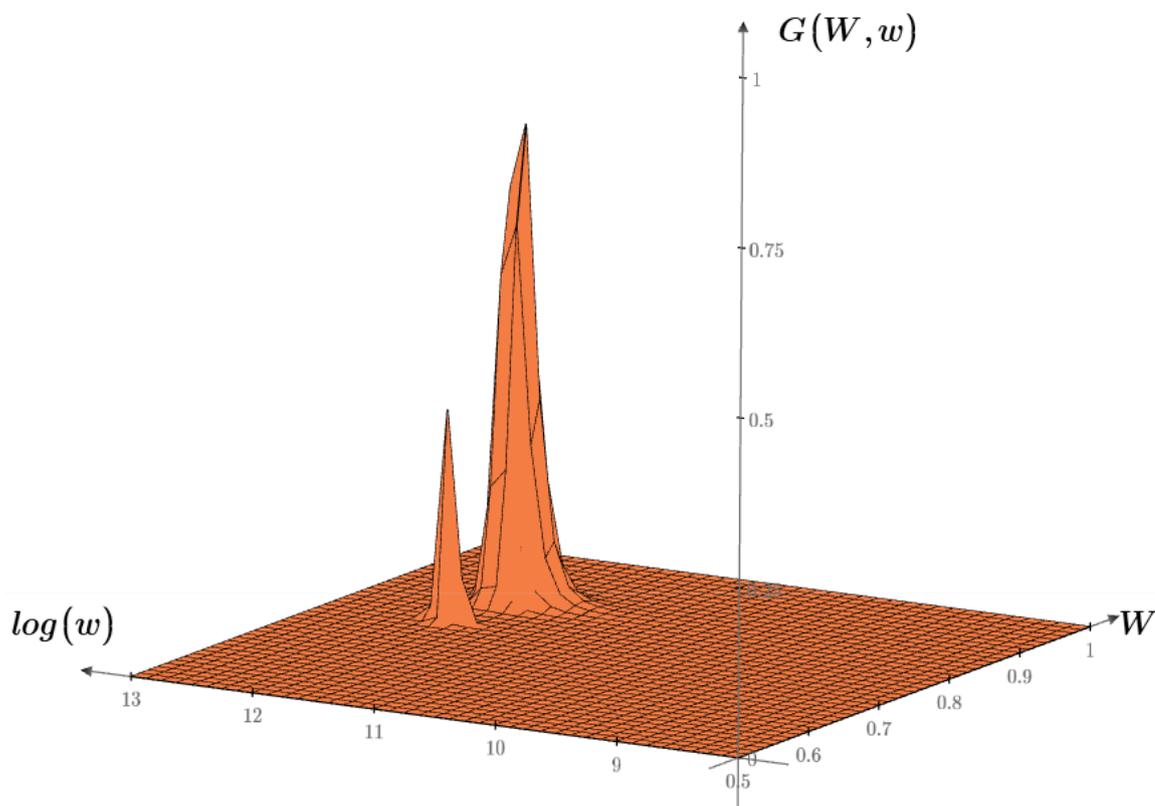


Рисунок 40 – Функции распределения релаксаторов для ПВДФ с суммарной степенью вытяжки $\varepsilon_{\Sigma} = 2,1$ (50% холодной) для $\lambda=76$

Таблица 3 — Значения энергии активации второго релаксационного процесса для пленок обладающий сферолитной надмолекулярной структурой

Температура поляризации (°C)	2-й процесс
25	$0,80 \pm 0,02$ эВ
40	$0,87 \pm 0,02$ эВ
60	$0,92 \pm 0,02$ эВ

3.1.4. Пьезоэлектрические свойства пористых пленок ПВДФ

Из литературных данных известно, что за пьезоэлектрические свойства в ПВДФ ответственна β -фаза [15], которая из данных рисунка 41 активнее всего формируется в пленках с кратностью фильерной вытяжки 15 и 29.

Как обсуждалось в 1 главе, $\alpha \rightarrow \beta$ переход в исследуемых пленках с разной кратностью фильерной вытяжки происходит с различной интенсивностью, представленной на рисунке 42.

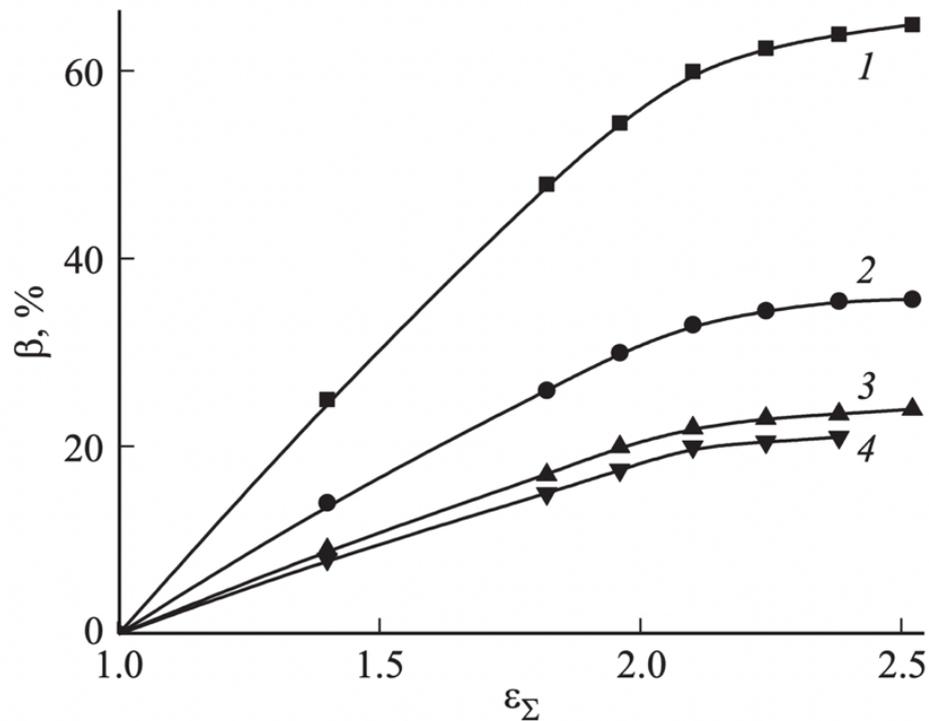


Рисунок 41 – Зависимость содержания β -фазы от суммарной степени вытяжки для пористых пленок, сформованных при кратностях фильерной вытяжки 15 (1), 29 (2), 44 (3) и 76 (4) ($\epsilon_{\Sigma} = 1.82$ (30% холодной), 2.1 (50% холодной), 2.38 (70% холодной)) [36]

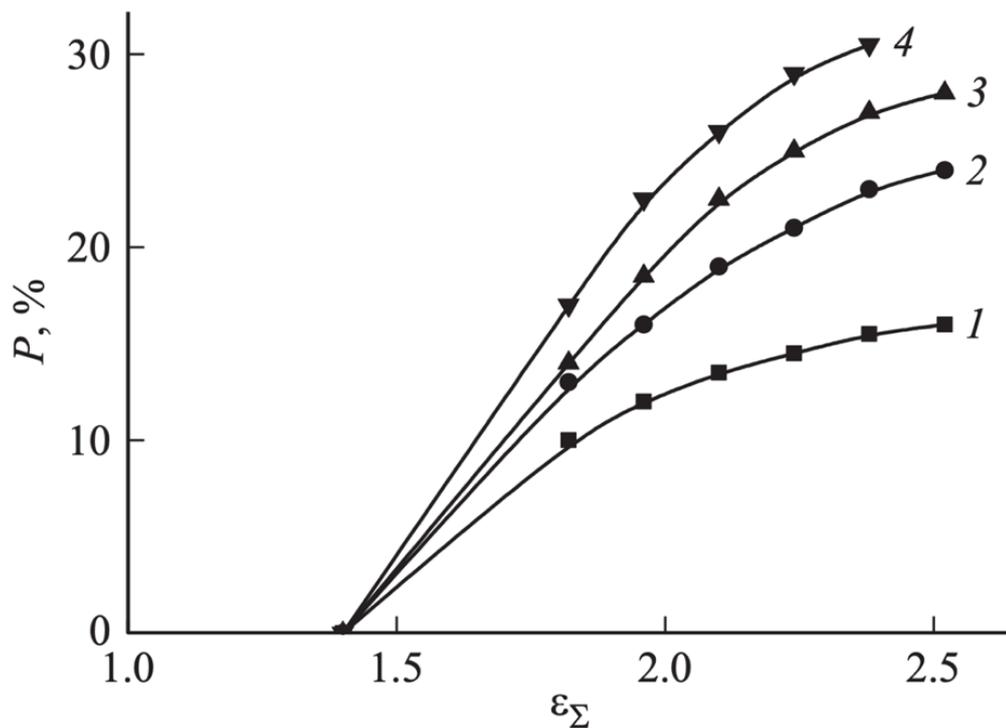


Рисунок 42 – Зависимость общей пористости от суммарной степени вытяжки для пленок ПВДФ, сформованных при $\lambda = 15$ (1), 29 (2), 44 (3) и 76 (4) ($\epsilon_{\Sigma} = 1,82$ (30% холодной), 2,1 (50% холодной), 2,38 (70% холодной)) [36]

Поляризация в поле отрицательного коронного разряда при комнатной температуре дает следующие значения пьезоэлектрического модуля, представленные на рисунке 43.

Из полученных результатов видно, что увеличение степени «холодной» вытяжки до 70% приводит к росту пьезоэлектрического модуля, что согласуется с рисунком 39 где пропорционально степени суммарной вытяжки увеличивается и содержание полярной β -фазы. Однако при степенях вытяжки больше 70% наблюдается снижение значений пьезоэлектрического модуля d_{33} .

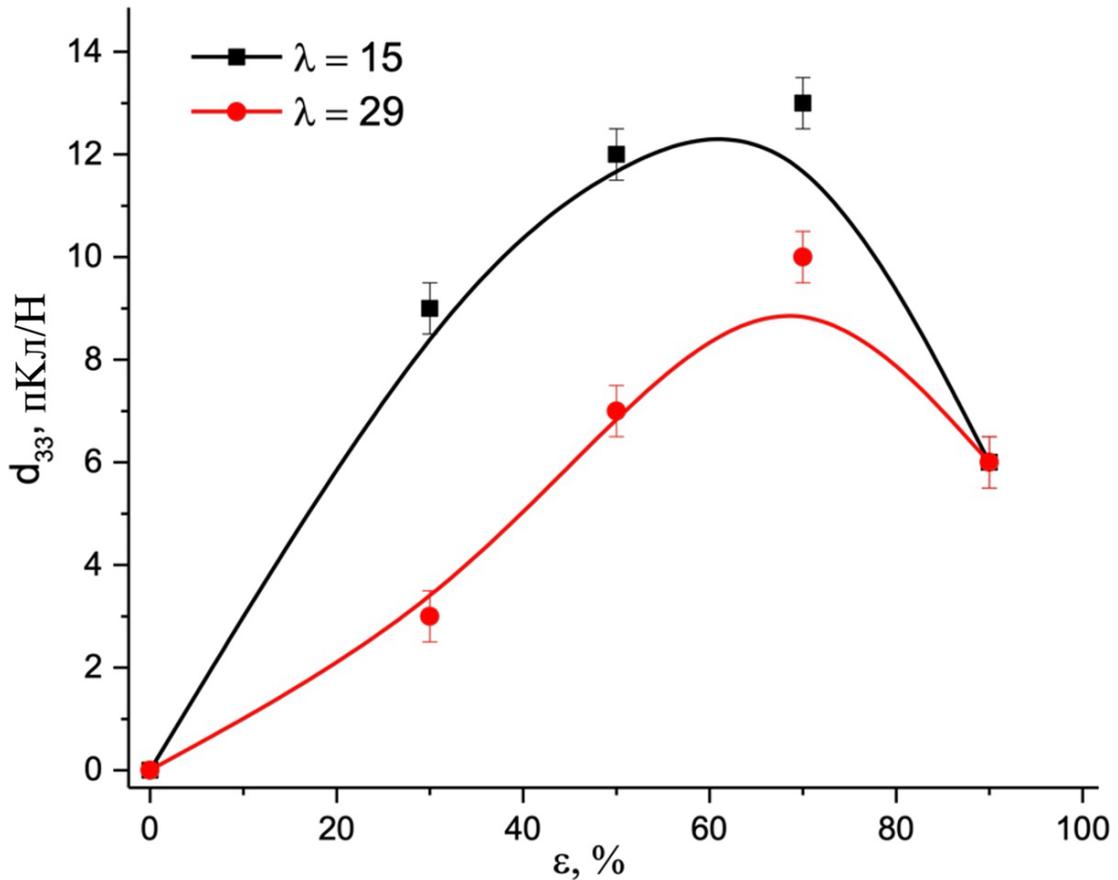


Рисунок 43 – Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} от степени холодной вытяжки для пленок ПВДФ с кратностью фильерной вытяжки 15 и 29

Такое поведение можно объяснить ростом пористости материала с увеличением степени вытяжки (рисунок 42). Микроскопические пустоты, или поры, препятствуют из-за дефектов в структуре максимально возможной поляризации, при которой достигаются наиболее высокие значения пьезоэлектрического модуля. Кроме того, при большой пористости уменьшается диэлектрическая прочность полимера, что может вызывать пробой при приложении электрического поля, еще более усложняя процесс поляризации материала.

3.2. Трековые мембраны на основе ПВДФ

3.2.1. Образцы исследования

В работе были исследованы трековые мембраны ПВДФ, коммерческой марки Kureha (Япония) толщиной 9 мкм. По данным рентгеноструктурного анализа степень кристалличность материала около 40%. Пленки подвергались облучению на циклотроне IC-100 и U-400 в лаборатории ядерных реакций имени Г. Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (Дубна, Россия). Облучение ионами $^{22}\text{Ne}^{+4}$ (24 МэВ), $^{132}\text{Xe}^{+26}$ (158 МэВ) и $^{209}\text{Bi}^{+51}$ (670 МэВ) проводили в вакууме при комнатной температуре. Флюенс для ионов $^{22}\text{Ne}^{+4}$ и $^{209}\text{Bi}^{+51}$ оставался постоянным порядка 10^9 см^{-2} , и варьировался от 10^5 до 10^{10} см^{-2} для $^{132}\text{Xe}^{+26}$. При указанных энергиях пробеги ионов Ne, Xe и Bi для ПВДФ составляют соответственно 13, 19 и 42 мкм. Во всех случаях пробеги ионов были больше толщины пленки, однако, поскольку сечение взаимодействия увеличивается по мере уменьшения энергии частицы и для более легкого Ne брэгговский пик наблюдается примерно на половине толщины пленки (в отличие от тяжелых Xe и Bi), облучение Ne проводили с обеих сторон образца, и с одной стороны, для Xe и Bi.

Для изготовления трековых мембран был использован гидроксид калия (KOH), перманганат калия (KMnO_4), метабисульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) производства Sigma-Aldrich. Для приготовления всех водных растворов использовали деионизированную воду (Milli-Q, 18 МОМ·см).

Пленки ПВДФ, облученные тяжелыми ионами Xe $^{26+}$ с флюенсом 10^9 см^{-2} , подвергались травлению в водном растворе 10 М KOH и 0,1 м KMnO_4 при 65 °С. Затем протравленные мембраны промывали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (7,5% по массе) с последующей тщательной промывкой в деионизированной воде. При варьировании времени травления были получены поры различного диаметра. Размер пор измеряли с помощью сканирующей электронной микроскопии.

3.2.2. Влияние типа иона и величины флюенса на токи термостимулированной деполяризации

Образцы ПВДФ поляризовались выше температуры стеклования (ПВДФ около -40°C) при температуре 20°C и 70°C в электрическом поле напряженностью 10 кВ/мм и течение 2 минут, а затем охлаждались до -50°C при приложенном электрическом поле.

Влияние температуры поляризации на токи ТСД показано на рисунке 44. При температуре поляризации 70°C наблюдались два процесса релаксации, которые по литературным данным связаны с α_c – релаксацией. Первый процесс релаксации вблизи 10°C , вероятно, обусловлен подвижностью диполей и происходит вблизи дефектов молекулярной цепи, в то время как второй процесс релаксации около 40°C – с колебаниями вокруг цепей С-С в кристаллической фазе полимера.

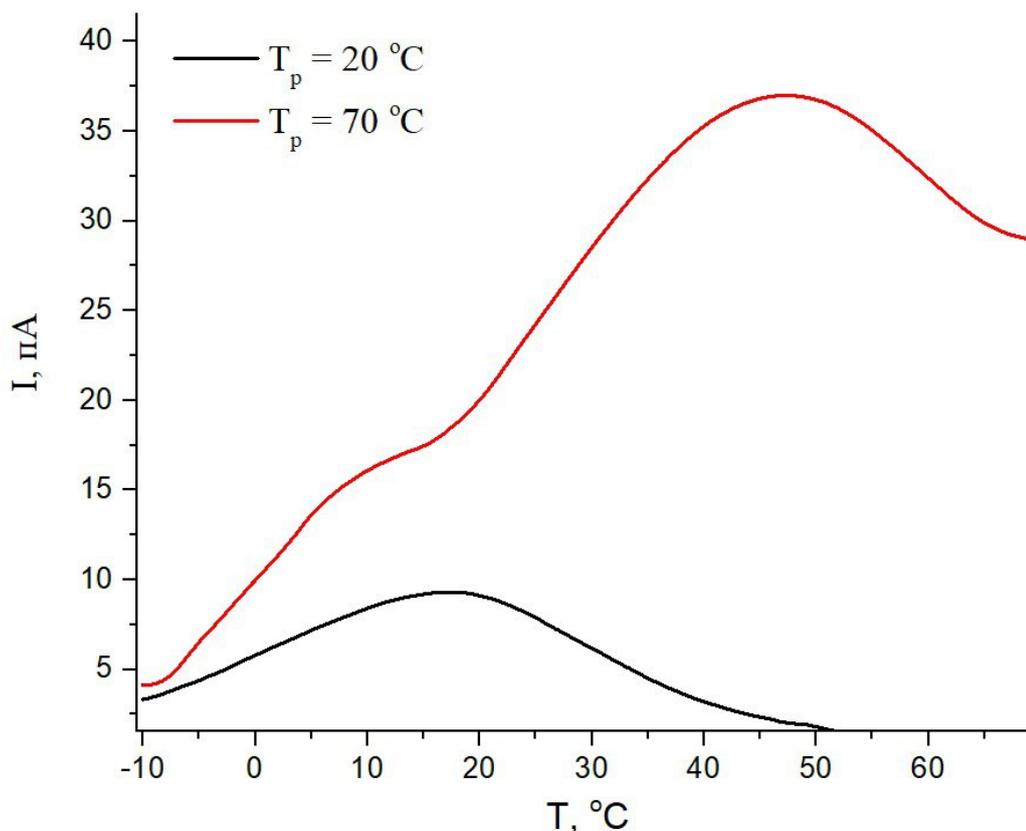


Рисунок 44 – Спектры ТСД необлученного ПВДФ, поляризованного полем напряженностью $E = 10\text{ кВ/мм}$ при температуре $T_P = 70^{\circ}\text{C}$ при и $T_P = 20^{\circ}\text{C}$

Температура поляризации 20 °С позволяет выделить процесс релаксации вблизи 10 °С, связанный с формированием дефектов в объеме полимера, что в дальнейшем позволит рассмотреть влияние облучения на процесс дефектообразования в полимере (рисунок 45). Рассчитанная для этого процесса методом варьирования скорости нагревания энергия активации составила $0,67 \pm 0,05$ эВ, частотный фактор около $\omega \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$. В области температур около -40 °С наблюдается релаксационный процесс, связанный с расстеклованием данного полимера и параметрами, определенными методом активированных состояний Эйринга, и равными для энергии активации и частотного фактора 0,5 эВ и 10^7 с^{-1} , соответственно.

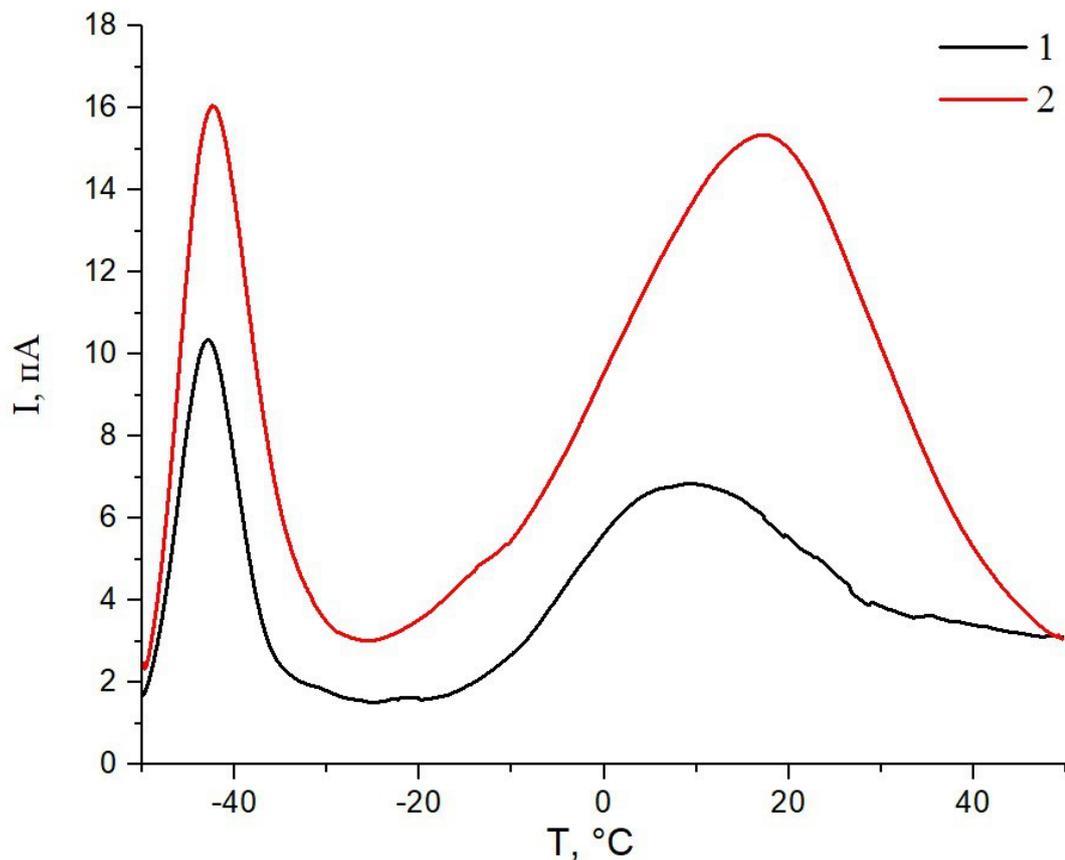


Рисунок 45 – Спектры ТСД для необлученного ПВДФ, поляризованного при $T_p = 20$ °С при $E = 10$ кВ/мм со скоростями $\beta = 6$ °С/мин(1) и 9 °С/мин (2)

Влияние облучения Ne, Хе и Vi на релаксационный процесс около 10 °С при фиксированном значении плотности ионизирующего потока 10^9 см^{-2} на ПВДФ показано на рисунке 46. Как видно из спектров, увеличение атомной массы

бомбардирующих ионов смещает процесс релаксации к более высоким температурам. В то же время для V_i по сравнению с необлученным полимером и теми, которые были облучены ионами Ne и Xe, наблюдается снижение интенсивности соответствующего пика ТСД. Эти изменения указывают на уменьшение количества релаксаторов в полимере и снижение их подвижности, что свидетельствует о возникновении структурной перестройки при воздействии облучения тяжелыми ионами.

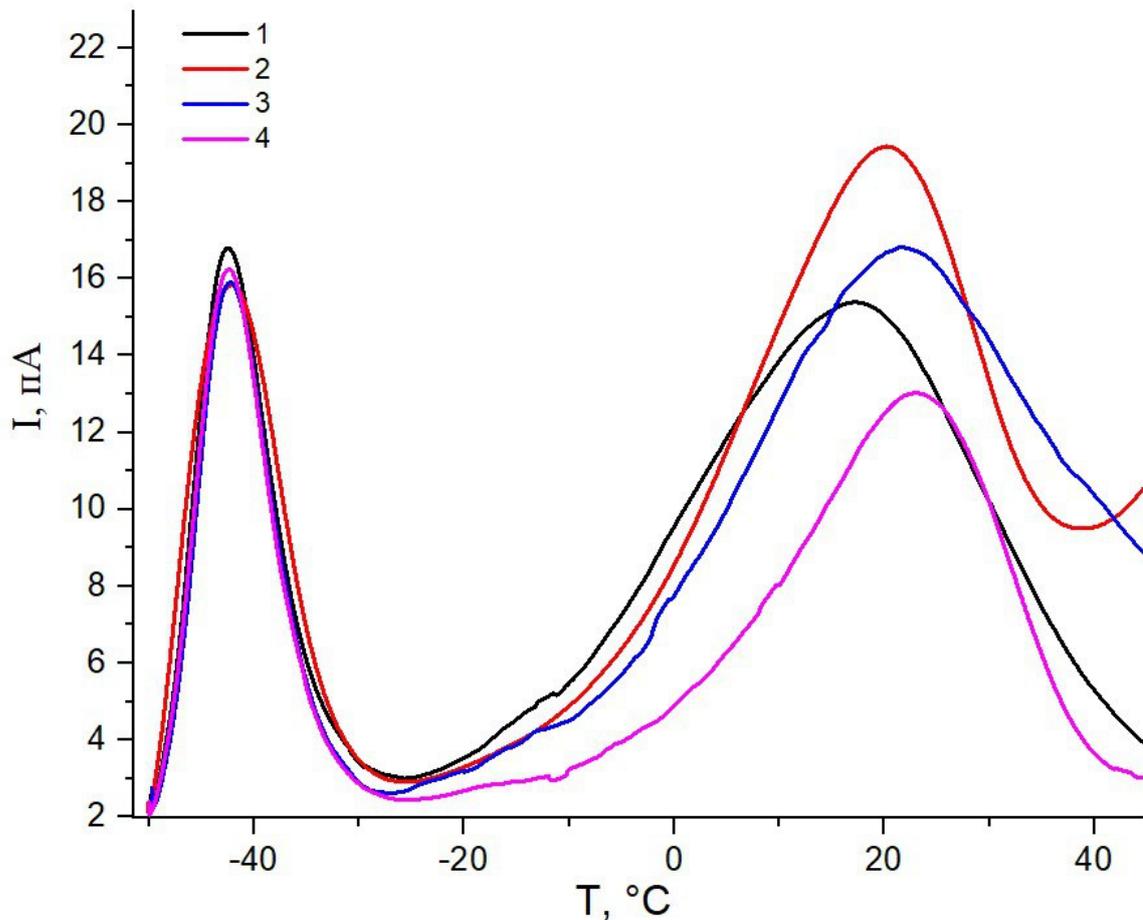


Рисунок 46 – Спектры ТСД для пленки ПВДФ до (1) и после облучения Ne (2), Xe (3) и Bi (4). Параметры эксперимента: $E = 10$ кВ/мм, $T_p = 20$ °С и $\beta = 9$ °С/мин

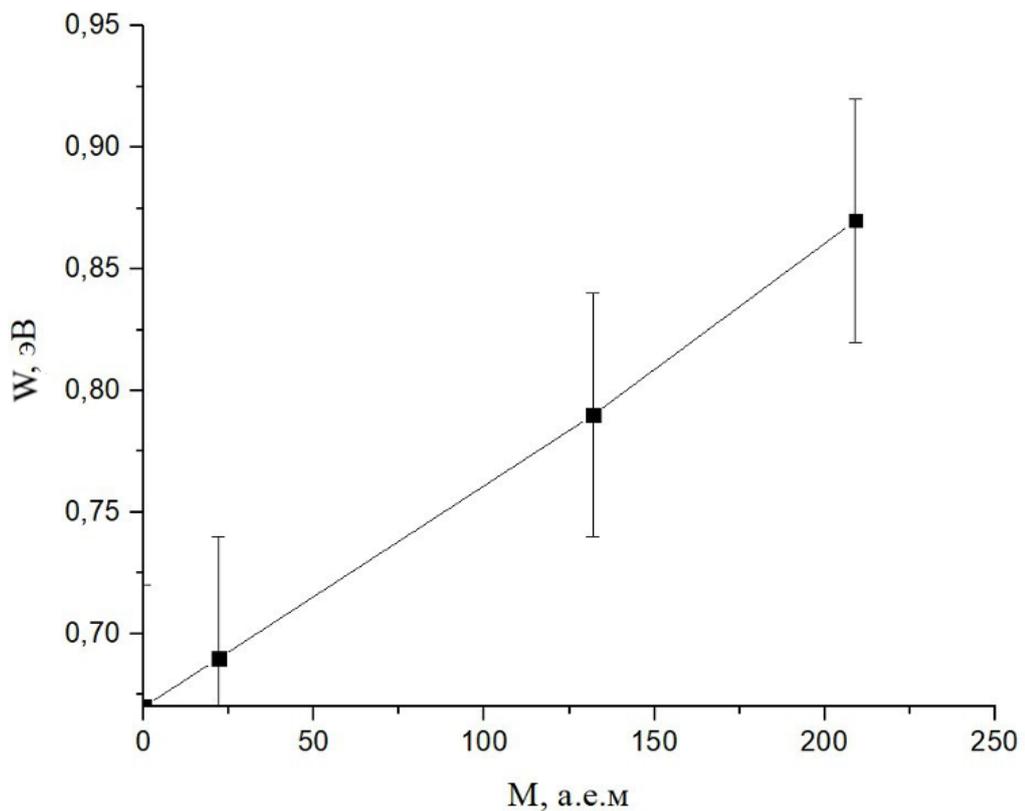


Рисунок 47 – Зависимость энергии активации от атомной массы налетающих ионов

Выполненные расчёты показывают, что энергия активации данного процесса увеличивается с ростом атомной массы налетающей частицы (рисунок 47), а частотный фактор увеличивается на порядок по мере изменения типа иона, что указывает на изменение массы и/или момента инерции релаксаторов.

Известно, что ПВДФ обладает промежуточными характеристиками между полимерами, склонными преимущественно к сшиванию и деструкции, хотя его поведение сильно зависит от условий облучения. Экспериментально отслеживая эволюцию нерастворимой фракции в зависимости от дозы и применяя уравнение Чарлсби-Пиннера, можно оценить гель-дозу D_g и отношение $G(S)/G(X)$, где $G(S)$ и $G(X)$ – это радиационно-химические выходы для деструкции и сшивания соответственно.

D_g определяется как доза, ниже которой не образуется нерастворимая фракция, то есть плотность сшивок недостаточна для формирования трёхмерной сетки. Переход к гель точке для β -ПВДФ лежит в диапазоне 9,9–35,1 кГр при облучении

ионами криптона (6,2 МэВ/нуклон), подчёркивая явное влияние ионизационных потерь энергии.

Зависимость между флюенсом и поглощенной дозой D (Гр) определяется по формуле:

$$D = \frac{1,6 \cdot 10^{-6} n \Delta E}{\rho \Delta x}, \quad (42)$$

где n (ионов/см²) – плотность потока ионов, ρ - плотность ПВДФ (1,78 г/см³), $\Delta E/\Delta x$ - среднее значение ионизационных потерь, рассчитанное с использованием кода SRIM-2013 (2,2, 11,6 и 20,8 кэВ/нм для Ne, Xe и Bi, соответственно).

В нашем случае дозы, поглощённые 9 мкм плёнки ПВДФ, при облучении ионами Ne (1,2 МэВ/нуклон), Xe (1,2 МэВ/нуклон) и Bi (3,2 МэВ/нуклон) с плотностью потока $n = 10^9$ см⁻², составили 3,9; 10,4 и 186,8 кГр соответственно.

Таким образом, при относительно низких дозах преобладает деструкция цепей, что приводит к увеличению числа дефектов, способствующих повышению подвижности релаксаторов. По мере того, как доза приближается к значениям, близким к D_g , начинает преобладать сшивание, что ограничивает подвижность молекулярных сегментов и снижает интенсивность релаксационных процессов, что видно из рисунка 46.

Увеличение температуры поляризации до 70 °С позволяет для облученных пленок выделить в температурном интервале от 0 до 70 °С уже три релаксационных процесса вблизи 10 °С, 25 °С и 50 °С (рис.48).

Расчет параметров релаксаторов всех реализуемых релаксационных процессов в этом случае стандартными методами не представляется возможным. Для корректной интерпретации данных ТСД был использован метод оптимизации, описанный в главе 2.

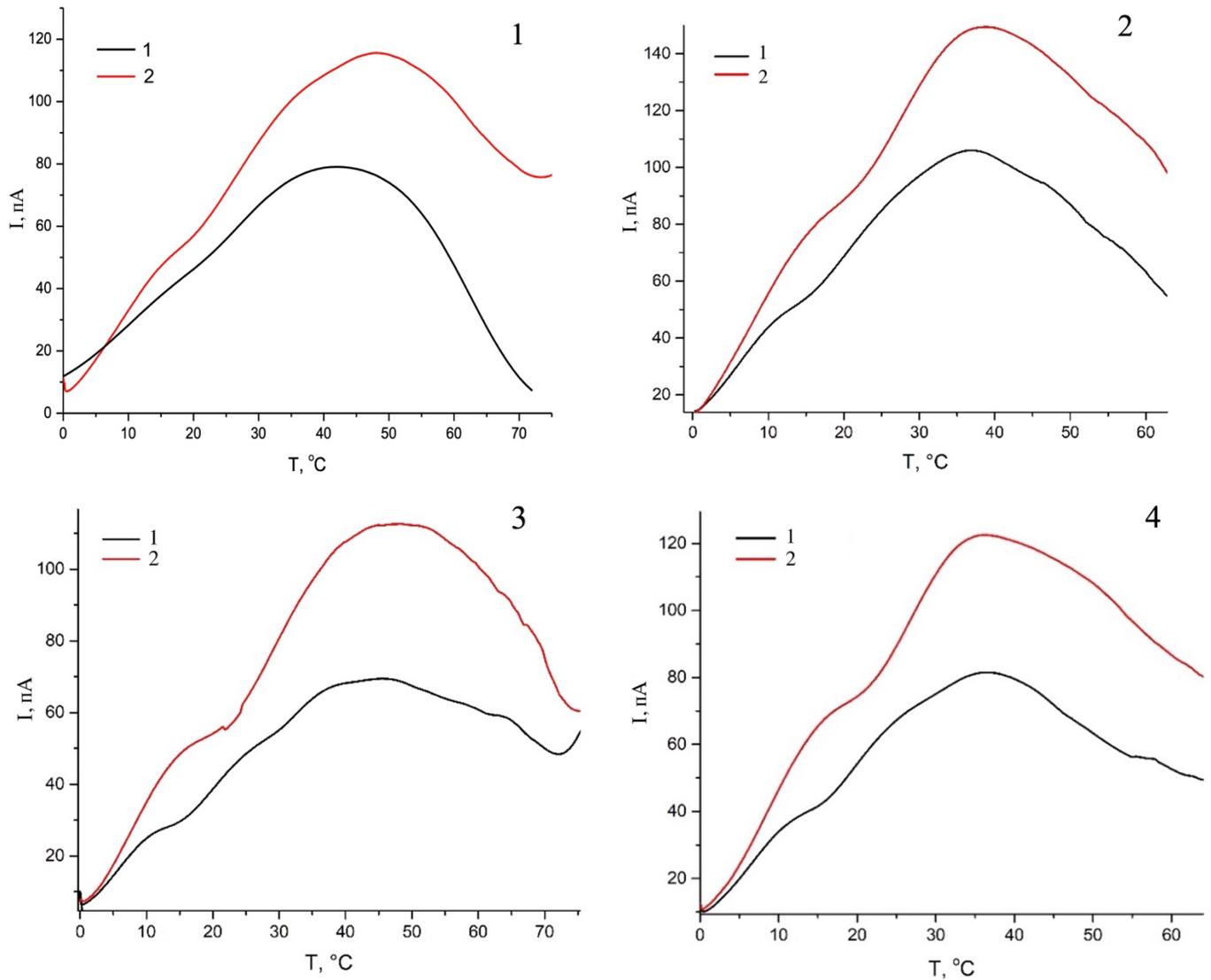


Рисунок 48 – Кривые ТСД для пленок ПВДФ: 1 – необлученных, и облученных 2 - $^{22}\text{Ne}^{4+}$, 3 - $^{132}\text{Xe}^{26+}$ и 4- $^{209}\text{Bi}^{51+}$, на скорости 6 и 9 °С /мин. Условия поляризации: $T_p = 70$ °С, $E_p = 10$ кВ/мм на скоростях $\beta = 6$ °С/мин(1) и 9 °С/мин (2)

Методом варьирования скорости нагрева были определены предварительные параметры релаксационных процессов, после чего, методом оптимизации подобран точный вид двумерный функции распределения. На рисунке 49 представлен результат разложения экспериментально полученных при двух скоростях нагревания кривых ТСД на составляющие.

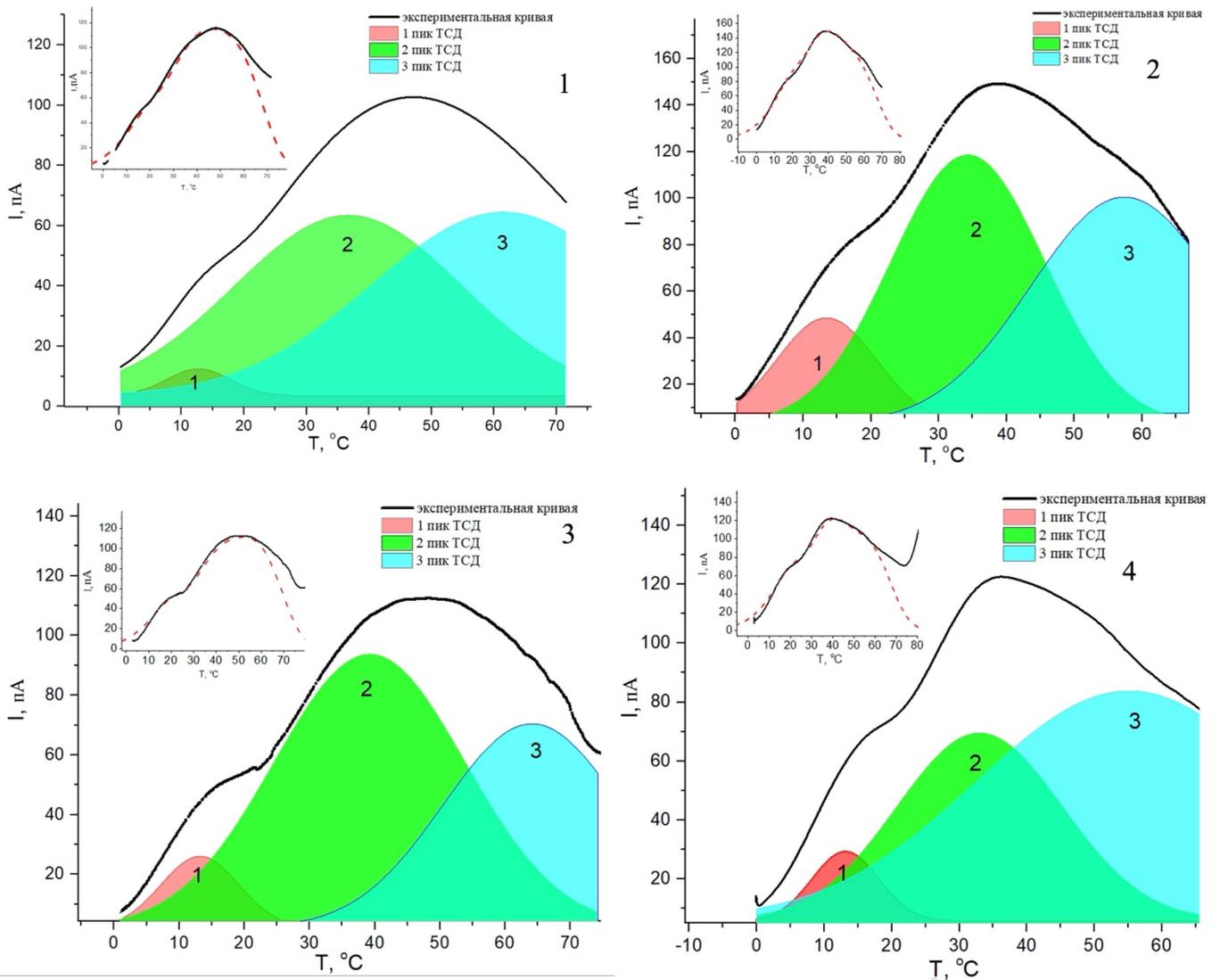


Рисунок 49 – Разложение термостимулированного тока на составляющие, ответственных за три релаксационных процесса для: 1 – необлученный образец, 2 – облученный ионами Ne, 3 – облученный ионами Xe, 4 – облученный ионами Bi. На врезке показано соответствие между экспериментальными кривыми ТСД (пунктирная линия) и теоретически рассчитанными (сплошная)

В таблице 4 представлены параметры найденных функций распределения, а на рисунке 50 представлены рассчитанные по ним двумерные функции распределения.

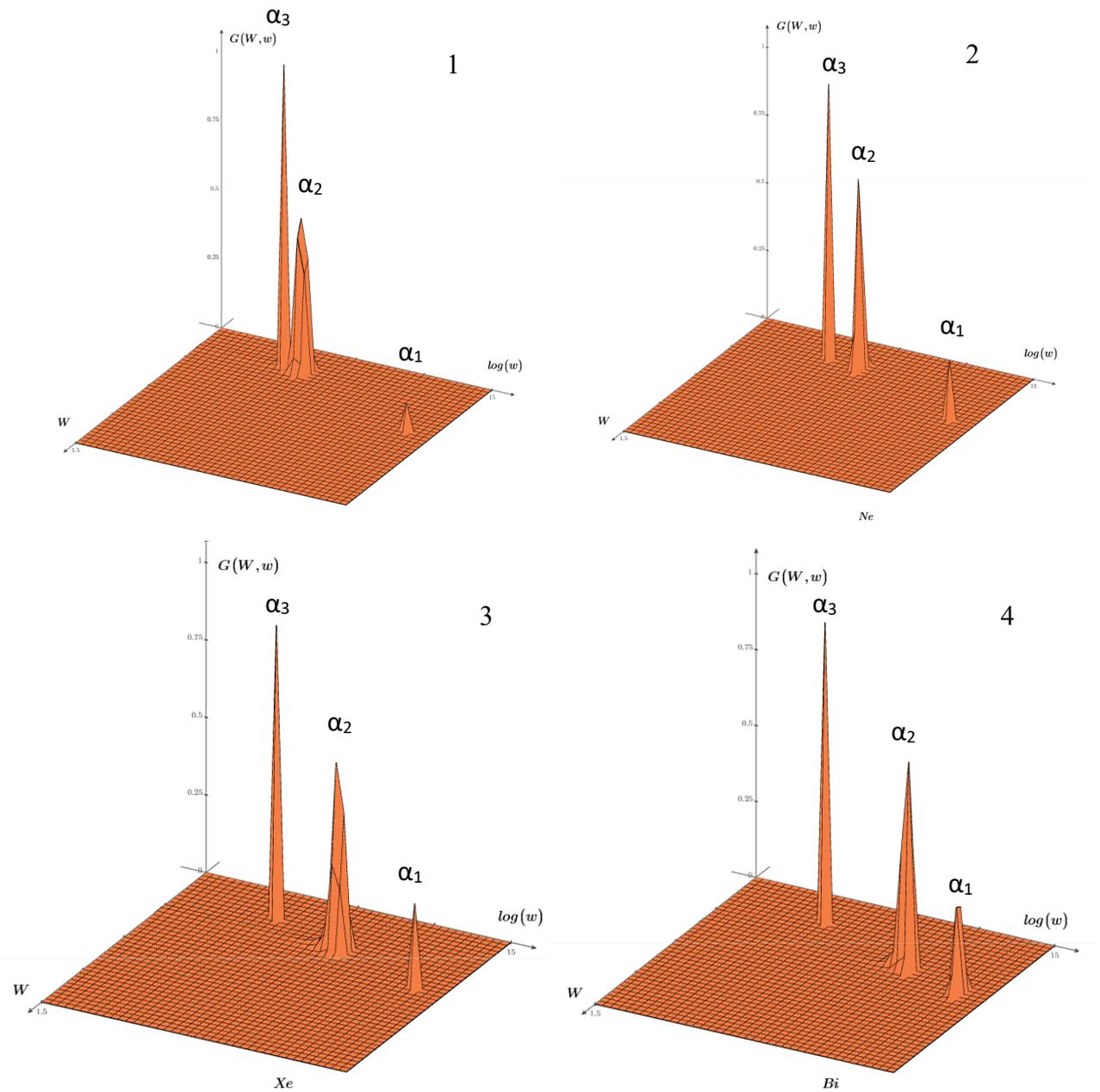


Рисунок 50 – Двумерные функции распределения для релаксационных процессов в: 1 – необлученном ПВДФ, 2 – облученном ионами Ne, 3 - облученном ионами Xe, 4 - облученном ионами Bi

Таблица 4 — Параметры релаксационных процессов при изменении типа ионов, рассчитанные методом оптимизации

Тип иона	1 релаксационный процесс (α_1) (около 10°C)		2 релаксационный процесс (α_2) (около 25°C)		3 релаксационный процесс (α_3) (около 50°C)	
	W_a , эВ ΔW	ω , с ⁻¹ $\Delta\omega$	E_a , эВ ΔW	ω , с ⁻¹ $\Delta\omega$	E_a , эВ ΔW	ω , с ⁻¹ $\Delta\omega$
необлученный	0,91 0,01	$1,3 \cdot 10^{14}$ $5,4 \cdot 10^{12}$	0,66 0,07	$7,5 \cdot 10^8$ $5,0 \cdot 10^8$	0,670 0,01	$2 \cdot 10^8$ $5,0 \cdot 10^6$
$^{22}\text{Ne}^{4+}$,	0,91 0,01	$1,3 \cdot 10^{14}$ $5,4 \cdot 10^{12}$	0,69 0,04	$2,8 \cdot 10^9$ $5,0 \cdot 10^8$	0,67 0,01	$2 \cdot 10^8$ $5,0 \cdot 10^6$
$^{132}\text{Xe}^{26+}$	0,90 0,01	$1,3 \cdot 10^{14}$ $5,4 \cdot 10^{12}$	0,78 0,04	$7,5 \cdot 10^{10}$ $5,0 \cdot 10^{10}$	0,67 0,01	$2,1 \cdot 10^8$ $3,0 \cdot 10^6$
$^{209}\text{Bi}^{51+}$	0,91 0,05	$1,0 \cdot 10^{14}$ $0,6 \cdot 10^{12}$	0,84 0,03	$8,5 \cdot 10^{11}$ $5,4 \cdot 10^{11}$	0,67 0,01	$2 \cdot 10^8$ $5,0 \cdot 10^6$

Наиболее низкотемпературный процесс (α_1), наблюдаемый в области 10°C, существенно меняет свою интенсивность при переходе от необлученного полимера к облученному, причем с ростом массы и заряда иона его интенсивность, как видно из рисунка 49, существенно возрастает. Это указывает на процессы, развивающиеся в ПВДФ под действием ионизирующего облучения. К таковым могут относиться образование свободных радикалов на первом этапе облучения, карбонизация поверхности и образование кислородсодержащих функциональных групп. Эффективность последнего возрастает с увеличением энергии бомбардирующих поверхность полимера частиц [93], а малое количество таких групп может содержаться и в необлученном полимере.

Как видно из представленных результатов, для релаксационного процесса, наблюдаемого вблизи 25 °C, с увеличением массы иона энергия активации

возрастает, что и следовало ожидать, исходя из представленных ранее данных. Из рисунка 51 видно, что помимо энергии активации возрастает частотный фактор, что может быть связано с тем, что по мере возрастания заряда и массы облучающих полимер ионов ожидается образование все более и более низкомолекулярных дефектов.

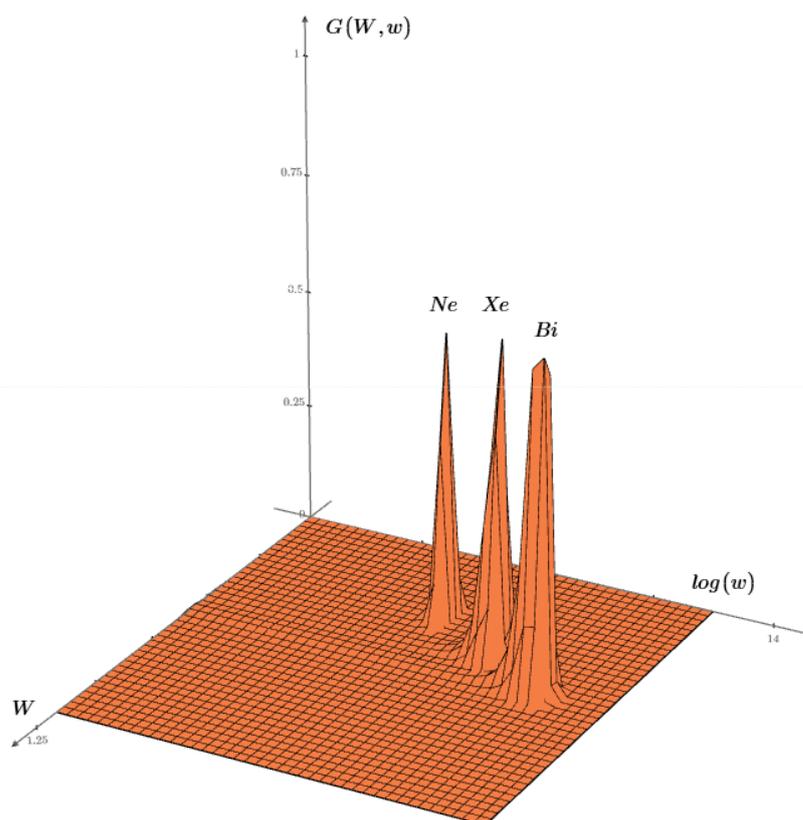


Рисунок 51 – Трансформация релаксационного процесса, наблюдаемого вблизи 25°C , при увеличении заряда и массы ионов

Следует отметить, что функция распределения для релаксационного процесса α_1 становится при увеличении массы и заряда ионов более широкой. Последнее, видимо, указывает на образование все большего и большего количества флуктуаций, возникающих под действием облучения в окружении релаксаторов, ответственных за данный процесс.

В релаксационном процессе α_3 , наблюдаемом в районе 50°C , значения энергии активации и частотного фактора остаются практически неизменными в пределах погрешности как для необлученного образца, так и для всех трёх типов

ионов (таблица 4). Этот процесс характеризуется достаточно маленьким частотным фактором, что может быть связано с движением крупных фрагментов молекулярной цепи, размораживающимся при повышенных температурах.

Для более глубокого изучения влияния ионизирующего излучения на пленки ПВДФ были проведены исследования токов деполяризации в образцах, облученных ионами Хе различного флюенса.

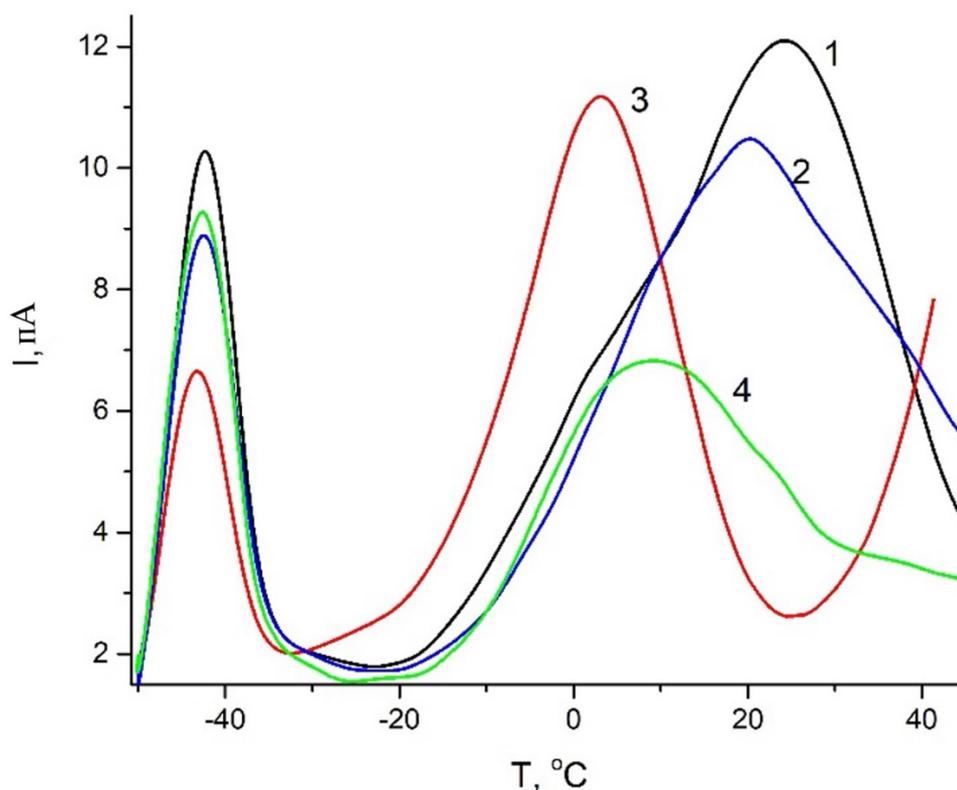


Рисунок 52 – Спектры ТДС для пленок ПВДФ облученных ионами Хе с флюенсом 10^5 (1), 10^9 (2), и 10^{10} см^{-2} (3), не облученные пленки ПВДФ (4).

Параметры эксперимента: $E = 10$ кВ/мм, $T_p = 20^\circ\text{C}$ и $\beta = 6$ °C/мин

На рисунке 52 показано влияние флюенса ионов Хе на процессы релаксации в ПВДФ. Соответствующие расчёты показывают незначительное влияние флюенса на энергию активации, которая остаётся постоянной в пределах погрешности измерений и составляет $0,79 \pm 0,05$ эВ. В то же время температурное положение максимума пика ТДС смещается в сторону более низких температур с увеличением

флюенса, что является косвенным признаком сложного «перекрывающегося» характера релаксационных процессов в данной температурной области.

Поляризация пленок при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, облученных ионами Хе различного флюенса, позволяет, как и в случае с ионами различного типа, выделить три релаксационных процесса в температурной области $0 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 53).

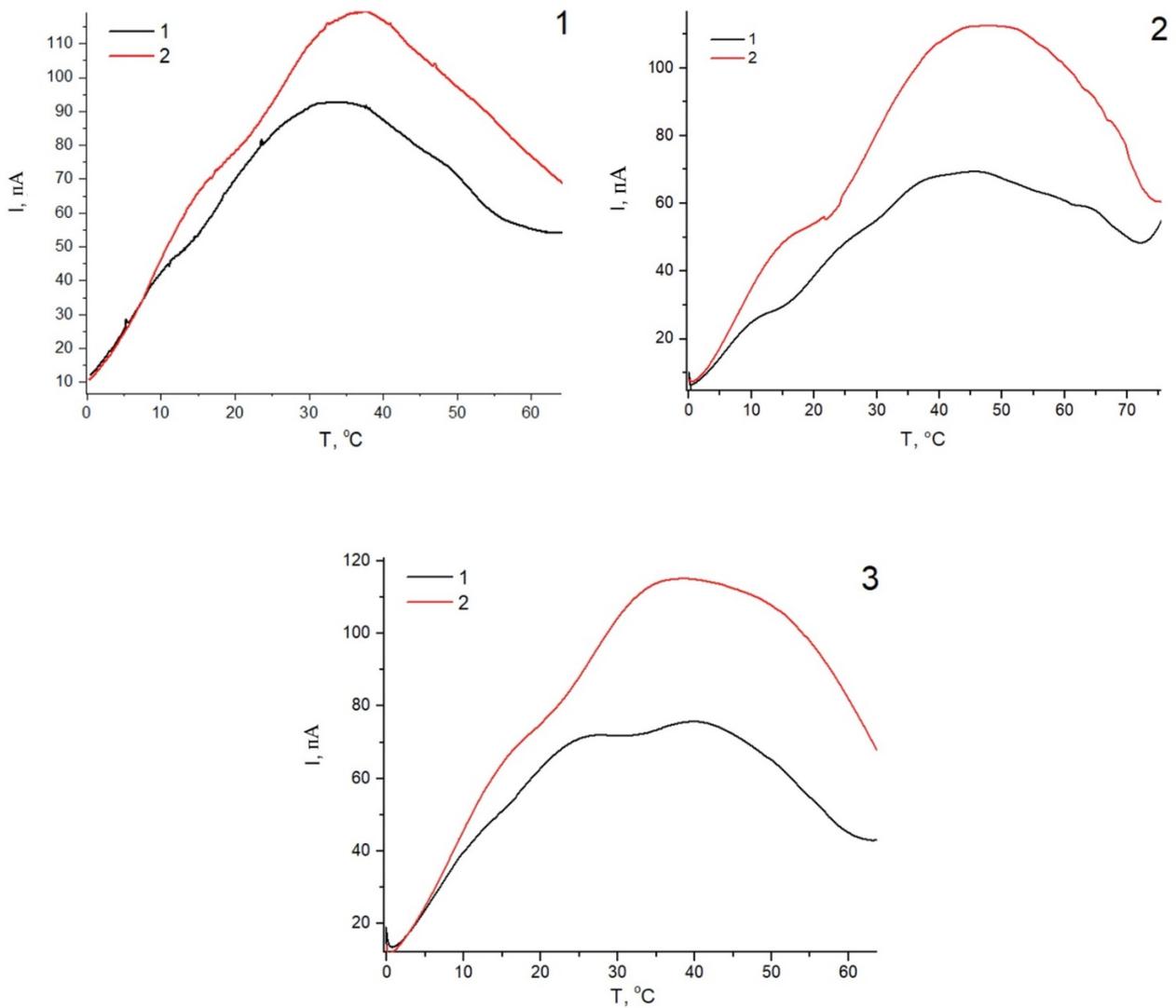


Рисунок 53 – Спектры ТСД для пленок ПВДФ, облученных ионами Хе с флюенсом 10^5 (1), 10^9 (2), и 10^{10} см^{-2} (3). Параметры эксперимента: $E = 10\text{ кВ/мм}$, $T_p = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\beta = 6\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$, $\beta = 9\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$

Таблица 5 — Параметры релаксационных процессов при изменении флюенса, рассчитанные методом оптимизации

Плотность ионов	1 релаксационный процесс (α_1) (около 10°C)		2 релаксационный процесс (α_2) (около 25°C)		3 релаксационный процесс (α_3) (около 50°C)	
	W_a , эВ ΔW	ω , с ⁻¹ $\Delta\omega$	W_a , эВ ΔW	ω , с ⁻¹ $\Delta\omega$	W_a , эВ ΔW	ω , с ⁻¹ $\Delta\omega$
необлученный	0,91 0,01	$1,3 \cdot 10^{14}$ $5,4 \cdot 10^{12}$	0,66 0,07	$7,5 \cdot 10^8$ $5,0 \cdot 10^8$	0,67 0,01	$2 \cdot 10^8$ $5,0 \cdot 10^6$
10^5 см^{-2}	0,90 0,01	$1,3 \cdot 10^{14}$ $3,2 \cdot 10^{12}$	0,77 0,01	$7,5 \cdot 10^{10}$ $3,0 \cdot 10^{10}$	0,67 0,01	$2,1 \cdot 10^8$ $3,0 \cdot 10^6$
10^9 см^{-2}	0,90 0,01	$1,3 \cdot 10^{14}$ $3,2 \cdot 10^{12}$	0,78 0,04	$7,5 \cdot 10^{10}$ $3,0 \cdot 10^{10}$	0,67 0,01	$2,1 \cdot 10^8$ $3,0 \cdot 10^6$
$3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$	0,90 0,01	$1,3 \cdot 10^{14}$ $3,2 \cdot 10^{12}$	0,77 0,01	$7,5 \cdot 10^{11}$ $3,0 \cdot 10^{10}$	0,66 0,12	$2,1 \cdot 10^8$ $3,0 \cdot 10^6$

Методом варьирования скорости нагрева были определены предварительные параметры релаксационных процессов, после чего, методом оптимизации подобран точный вид двумерной функции распределения. В таблице 5 представлены параметры найденных функций распределения, а на рисунке 54 представлены рассчитанные по ним двумерные функции распределения.

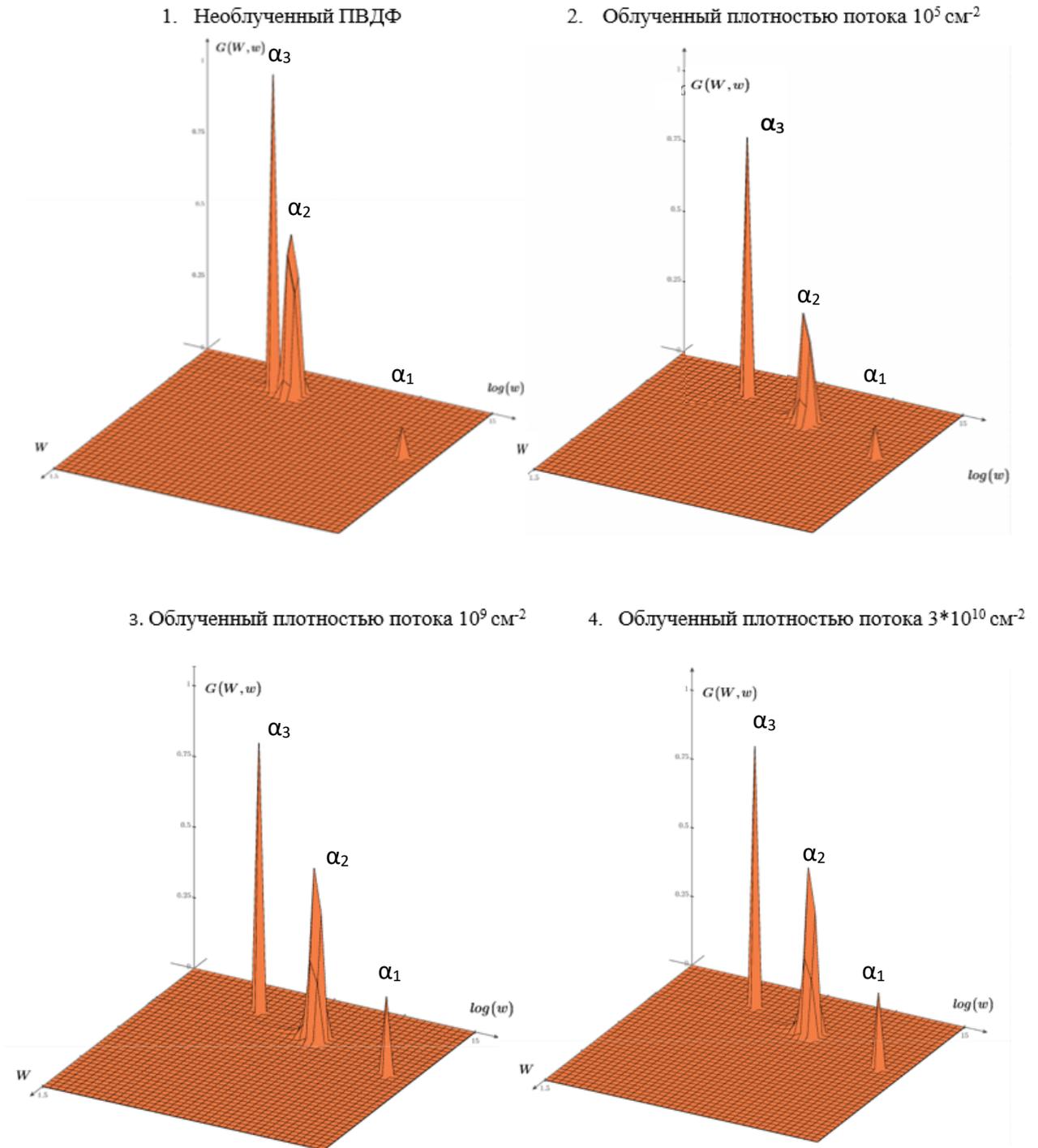


Рисунок 54 – Двумерные функции распределения для релаксационных процессов в необлученном и облученном ионами Хе различного флюенса ПВДФ

Характер изменения релаксационных процессов α_1 и α_3 при увеличении флюенса идентичен характеру изменения при увеличении массы ионов. Однако релаксационный процесс α_2 демонстрирует неизменность энергии активации при увеличении флюенса, изменяясь лишь по интенсивности. Таким образом,

увеличение плотности ионного потока приводит лишь к изменению количества дефектов в полимерной матрице, не затрагивая их типологию, в то время как изменение типа иона приводит к существенным изменениям и количества, и типологии дефектов.

3.2.3. Влияние травления на токи термостимулированной деполяризации

Травление ионных треков играет ключевую роль в процессе изготовления трековых мембран (ТЕМ), так как на этом этапе определяются качество и характеристики пористой структуры мембраны. Как ранее обсуждалось, процесс травления включает проникновение небольших молекул травителя в сильно обеднённое ядро трека и селективное разрушение химических связей. В ходе травления, по мере роста пор, в области гало трека формируются новые структурные дефекты, которые могут приводить к возникновению дополнительных релаксационных процессов.

На рисунке 55 представлены спектры ТСД, где данный процесс, связанный с последующим травлением после облучения, проявляется в виде нового пика, наблюдаемого при температуре около -10°C . Этот пик отсутствует в образцах ПВДФ, облучённых ионами Хе, но не подвергнутых травлению, что подтверждает его связь со структурными изменениями материала, происходящими в процессе травления. Появление этого пика, вероятно, связано с активацией новых релаксаторов, образующихся на границе между стенками латентного трека и неповреждённым полимером.

Интенсивность нового пика в спектрах ТСД увеличивается с увеличением времени травления, что указывает на прямую зависимость между количеством новых релаксаторов и площадью поверхности пор.

Дополнительным подтверждением вышесказанного является сравнение кривых ТСД для пленок, облученных ионами Хе различного флюенса (10^8 и 10^9 см⁻²), но примерно одинакового диаметра пор (рисунок 56).

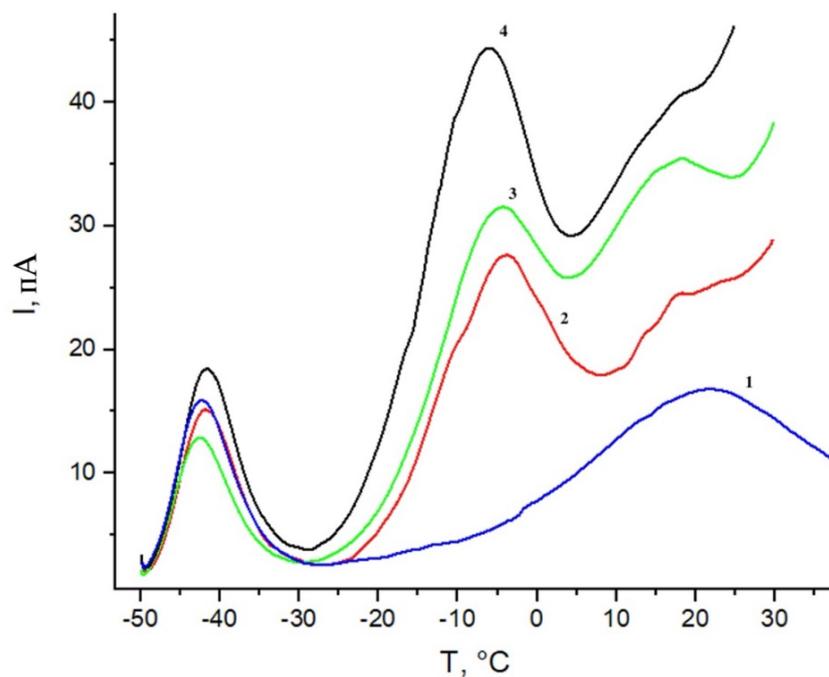


Рисунок 55 – Спектры ТСД для пленок ПВДФ облученных ионами Хе с флюенсом 10^9 ионов/ см^2 : без травления (1) и после травления для пор с диаметром 22 нм (2), 51 нм (3), 131 нм (4). Параметры эксперимента: $E = 10$ кВ/мм, $T_p = 20^\circ\text{C}$ и $\beta = 9^\circ\text{C}/\text{мин}$

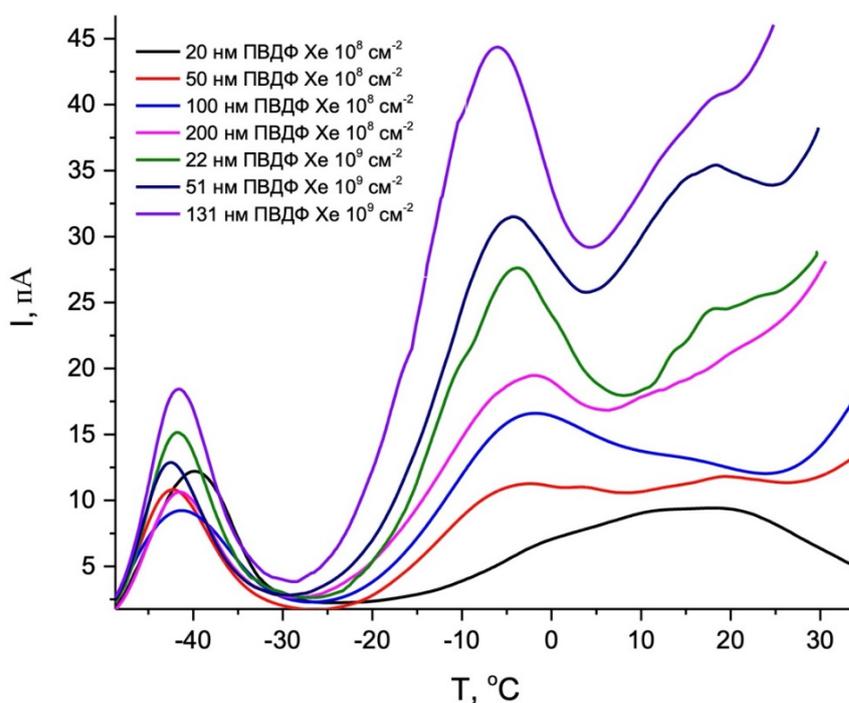


Рисунок 56 – Спектры ТСД для пленки ПВДФ, облученных ионами Хе с флюенсом 10^9 см^{-2} и 10^8 см^{-2} с различными размерами пор. Параметры эксперимента: $E = 10$ кВ/мм, $T_p = 20^\circ\text{C}$ и $\beta = 6^\circ\text{C}/\text{мин}$

Из рисунка видно, что при практически одинаковом диаметре пор интенсивность данного процесса значительно (фактически на порядок) выше для пленок, облученных большим флюенсом, т.е. имеющих большую поверхностную плотность пор.

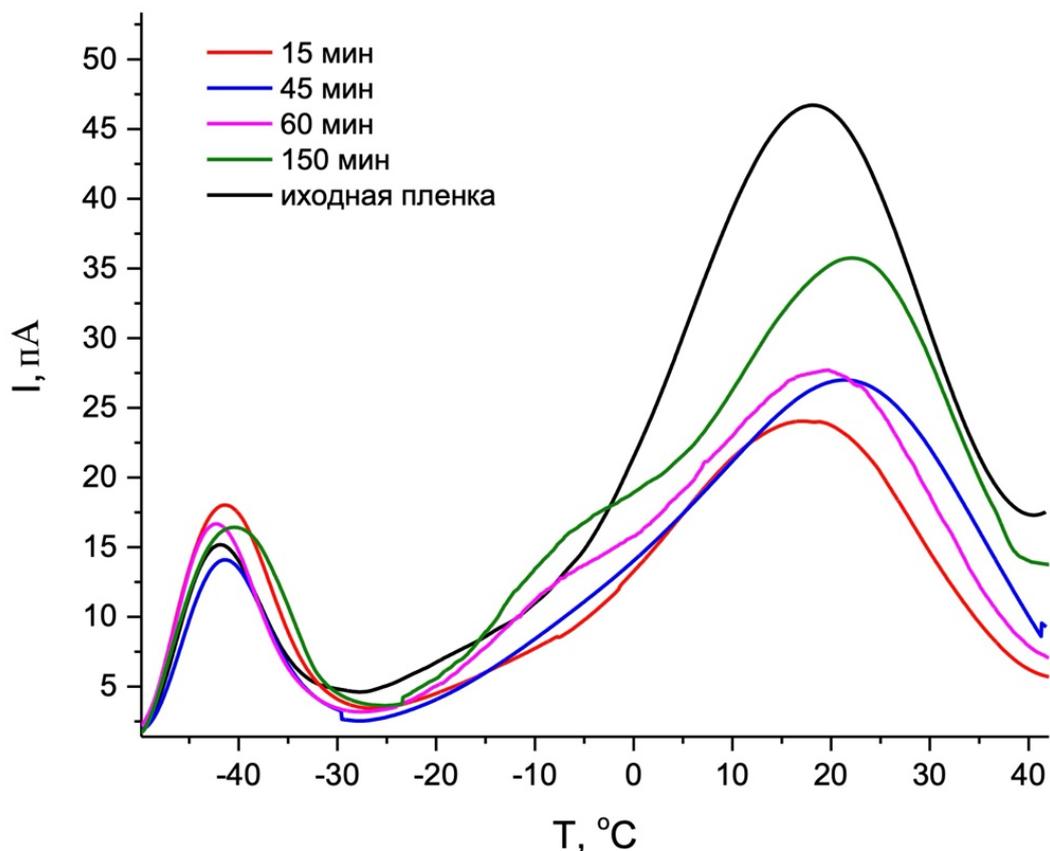


Рисунок 57 – Спектры ТДС для пленки ПВДФ после травления в течение 15 мин, 45, 60 и 150 мин. Параметры эксперимента: $E = 10$ кВ/мм, $T_p = 20^\circ\text{C}$ и $\beta = 6$ °C/мин

Исследования, проведенные на пленках ПВДФ, не облученных тяжелыми ионами, но травленных в течение 15, 45, 60 и 150 минут, показывают также появление второго пика в области -10 °C, но значительно меньшей интенсивности (рисунок 56).

Энергия активации этого процесса составила $0,81 \pm 0,05$ эВ, а частотный фактор — 10^{14} с⁻¹, что указывает на наличие высоко подвижных дефектных структур. Эти результаты подтверждают важность учёта как этапа травления, так и этапа облучения при формировании трековых мембран на основе ПВДФ, так как

они существенно влияют на релаксационные процессы и структурные характеристики материала.

3.2.4. Пьезоэлектрические свойства трековых мембран на основе ПВДФ

Как было отмечено ранее, за проявление пьезоэлектрических свойств в поливинилиденфториде отвечает полярная β -фаза, которая способна формироваться при облучении тяжелыми ионами.

На рисунках 58 и 59 представлены зависимости пьезоэлектрического модуля d_{33} неполяризованных образцов от заряда налетающего иона и флюенса ионного облучения, соответственно.

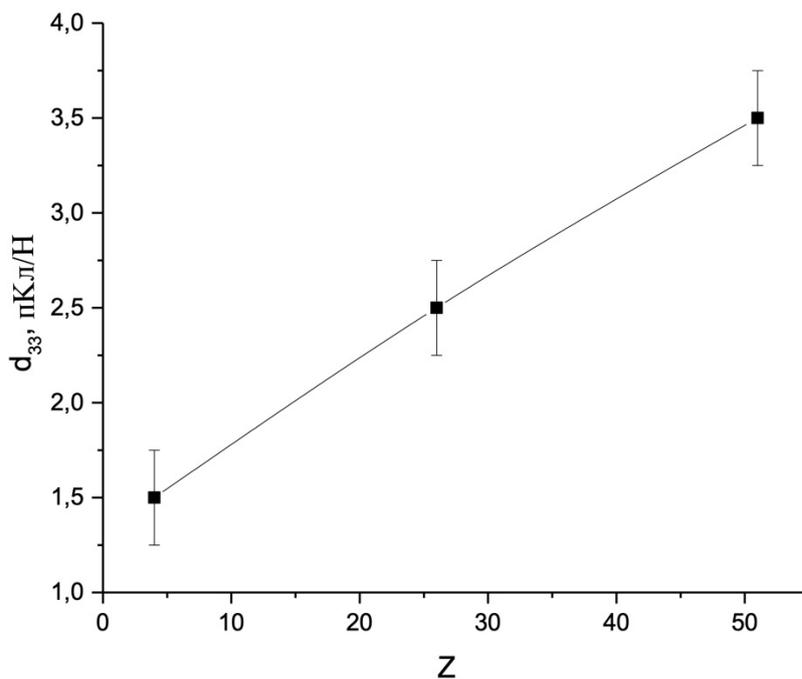


Рисунок 58 – Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} от заряда налетающего иона

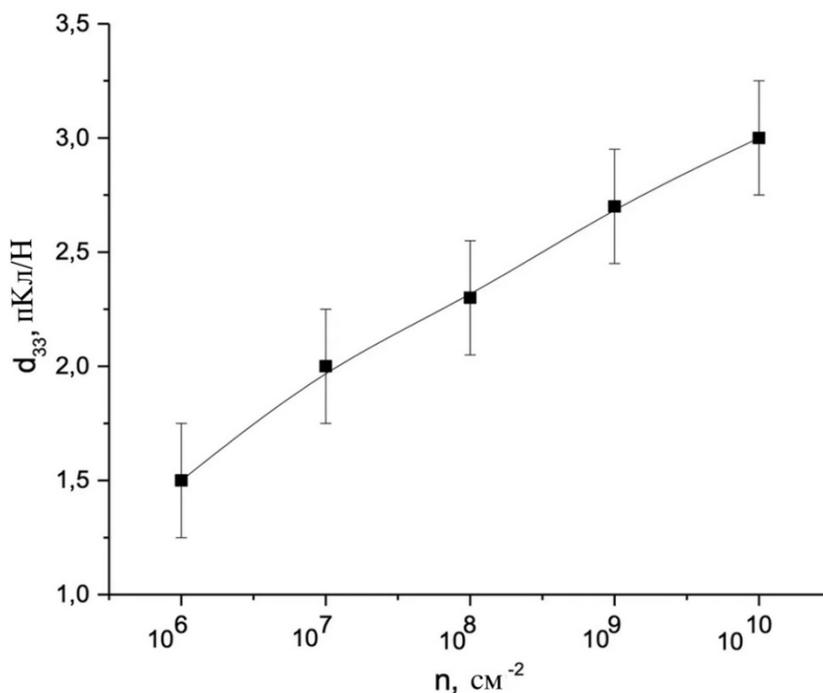


Рисунок 59 – Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} от флюенса иона Хе

Наблюдаемый рост значения d_{33} с увеличением заряда и флюенса может быть обусловлен совокупным влиянием кинетических и термических эффектов. Повышение передаваемой энергии при увеличении заряда ионного пучка способствует возникновению термических всплесков в объеме материала, сопровождающихся кратковременным локальным повышением температуры вблизи треков ионов. Это, в свою очередь, вызывает временное размягчение полимерных цепей ПВДФ, создавая условия для ориентации молекулярных диполей вдоль направления действия пучка.

Дополнительное воздействие поляризующего электрического поля, созданного отрицательным коронным разрядом, оказывает усиливающее влияние на сформированные дипольные структуры, что иллюстрируется на рисунках 60 и 61. Для всех ионов (Ne, Хе, Vi) наблюдается взаимно усиливающий эффект воздействия. Таким образом, можно говорить об эффекте синергии между облучением и поляризацией в коронном разряде.

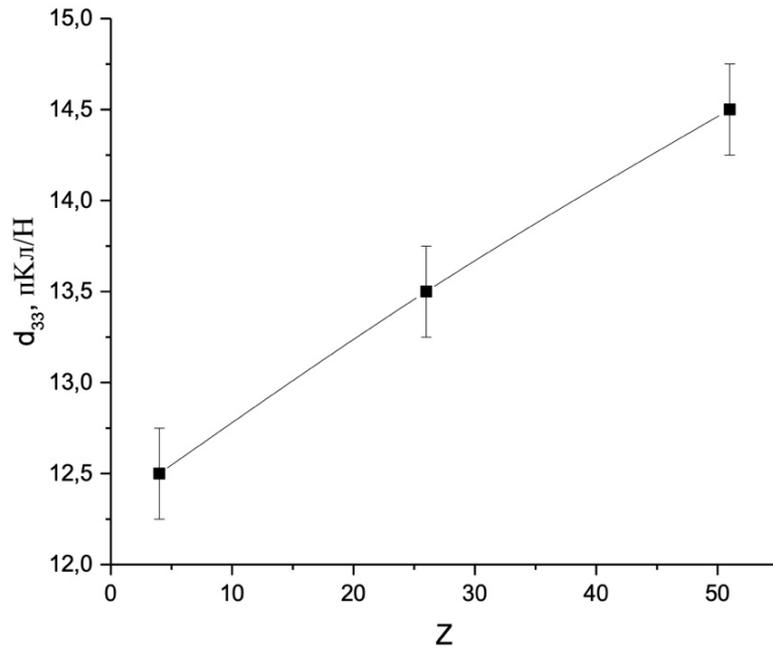


Рисунок 60 – Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} от заряда налетающего иона в пленках, поляризованных в отрицательном коронном разряде

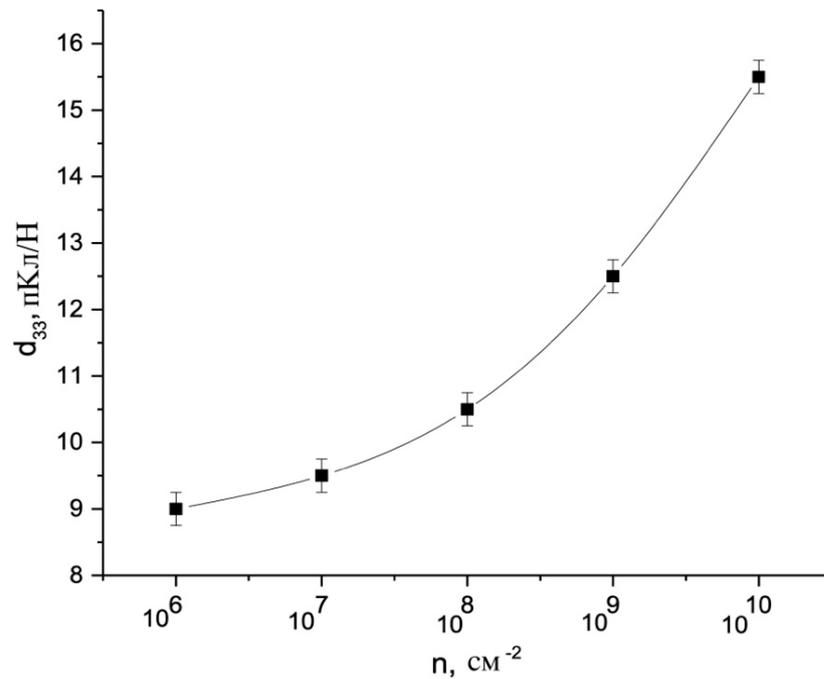


Рисунок 61 – Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} от флюенса налетающего иона в пленках, поляризованных в отрицательном коронном разряде

На рисунке 62 представлены спектры термостимулированных токов короткого замыкания для плёнок поливинилиденфторида, облучённых тяжёлыми ионами— неона (Ne), ксенона (Xe) и висмута (Bi) — при одинаковом флюенсе $n = 10^9 \text{ см}^{-2}$ и последующей поляризации в поле отрицательного коронного разряда с напряжённостью около 1 МВ/см.

На рисунке 63 приведен спектр ТС ТКЗ для плёнок ПВДФ, облучённых тяжёлыми ионами Xe при различных флюенсах: 10^5 , 10^9 , 10^{10} см^{-2} , а затем поляризованных в поле отрицательного коронного разряда с напряжённостью около 1 МВ/см.

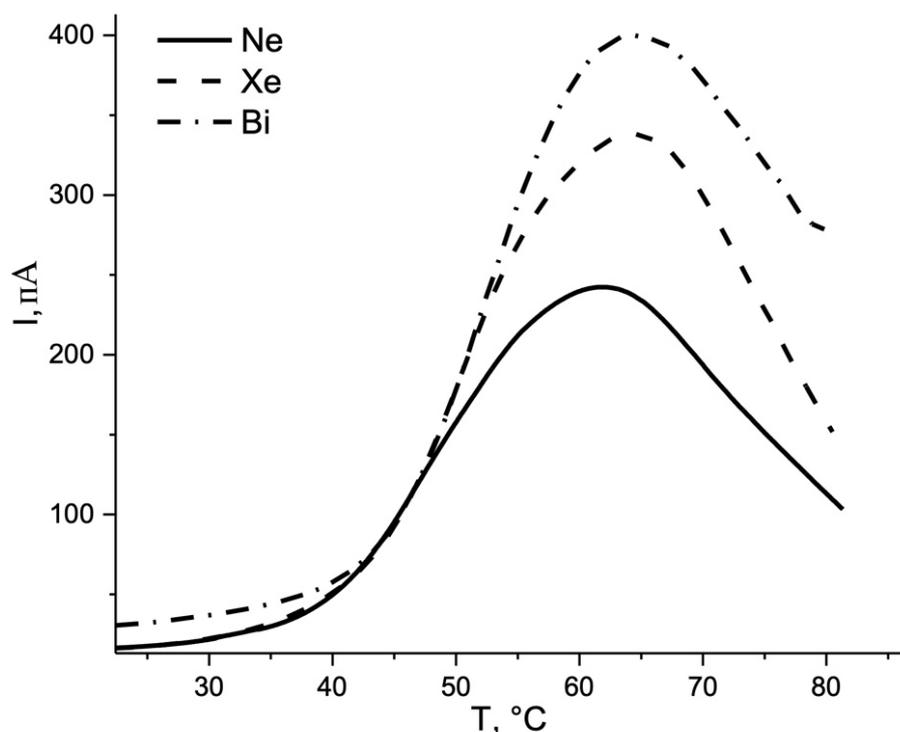


Рисунок 62 – Спектры ТС СС для пленок ПВДФ, облучённых тяжёлыми ионами Ne, Xe и Bi ($n = 10^9 \text{ см}^{-2}$) и поляризованных в поле отрицательного коронного разряда

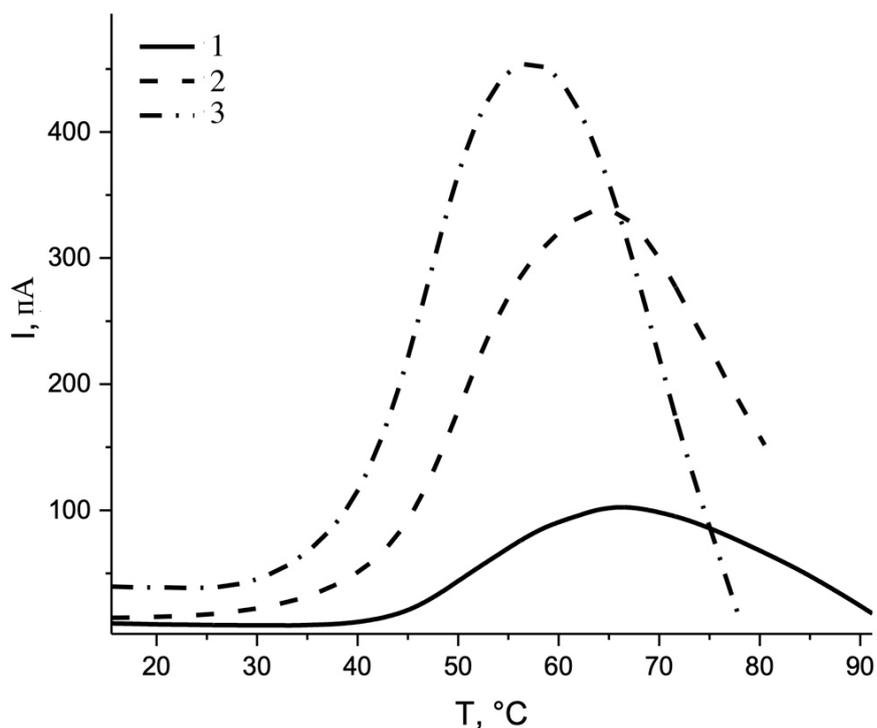


Рисунок 63 – Спектры TS СС для пленок ПВДФ, облучённых тяжелыми ионами Хе: 1 – 10^5 см^{-2} , 2 – 10^9 см^{-2} , 3 – 10^{10} см^{-2} , поляризованных в поле отрицательного коронного разряда

Значения энергии активации и частотного фактора представлены в таблице 6.

Таблица 6 — Параметры релаксационных процессов при поляризации в высоком электрическом поле коронного разряда

Ион	$n, \text{ ions/sm}^{-2}$	$W, \text{ eV}$ Метод Буччи	$W, \text{ eV}$ Метод активированных состояний Эйринга	$\omega, \text{ s}^{-1}$
Ne	10^9	$1,39 \pm 0,04$	$1,03 \pm 0,02$	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^{13}$
Xe	10^9	$1,46 \pm 0,04$	$1,03 \pm 0,02$	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{13}$
Bi	10^9	$1,35 \pm 0,04$	$1,02 \pm 0,02$	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{13}$
Xe	10^5	$1,96 \pm 0,04$	$1,09 \pm 0,02$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{14}$
Xe	10^{10}	$1,75 \pm 0,04$	$1,03 \pm 0,02$	$(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{13}$

Отмечаемое расхождение в значениях энергии активации, полученных методом Буччи и методом активированных состояний Эйринга, свидетельствует о кооперативном характере релаксационных процессов в модифицированном ПВДФ и подчёркивает значимую роль свободного объёма в релаксационной динамике. Известно, что свободный объём оказывает существенное влияние на возможность молекулярных перегруппировок, определяя характер и временные масштабы релаксации: чем больше свободный объём, тем легче происходят молекулярные перегруппировки [91].

Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что энергия активации релаксационного процесса остаётся практически неизменной для всех типов ионов (Ne, Xe, Bi) в пределах экспериментальной погрешности. Это свидетельствует о том, что основной механизм релаксации не зависит от заряда или массы налетающего иона и определяется, в первую очередь, структурой полимерной матрицы.

В то же время наблюдается уменьшение частотного фактора $\omega = 1/\tau$ по мере роста массы иона — от Ne к Bi. Это сопровождается смещением пиков релаксации в область более высоких температур, что типично для процессов с постоянной энергией активации, но возрастающим предэкспоненциальным множителем в уравнении $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right)$, определяющим время релаксации. Такое изменение частотного фактора может быть связано с тем, что под действием более тяжёлых ионов происходит уменьшение свободного объёма полимера за счет процессов сшивания молекулярных цепей, а также с тем, что при облучении полимера образуются более массивные радиационно-индуцированные кластеры,двигающиеся совместно с полярными боковыми группами [92-93].

С увеличением флюенса облучения ионами Xe наблюдается смещение релаксационного пика в сторону более низких температур. При этом расчётные значения энергии активации для образца, облучённого при минимальном флюенсе 10^5 ионов/см², оказываются выше по сравнению с образцами, облучёнными при более высоких его значениях. Подобные изменения могут быть обусловлены

увеличением доли аморфной фазы, а также формированием дефектов в кристаллической фазе и разрыхлением полимера. Частотный фактор при увеличении флюенса изменяется также, как и при увеличении массы и заряда ионов, что опять же может быть объяснено уменьшением свободного объёма полимера при увеличении плотности потока ионов, сопровождающегося все ускоряющимся процессом межмолекулярной сшивки.

Как в том, так и в другом случае (увеличении массы ионов и увеличении флюенса) наблюдаемый рост интенсивности релаксационного процесса хорошо коррелирует со значением пьезоэлектрического модуля и, как следствие, может служить индикатором пьезоактивности полимера.

На рисунках 64 и 64 представлены зависимости модуля d_{33} от времени химического травления плёнки, облучённой ионами Хе при флюенсе 10^9 ионов/см², без поляризации в поле отрицательного коронного разряда и с ней, соответственно. В обоих случаях наблюдается быстрое уменьшение значения d_{33} с увеличением времени травления.

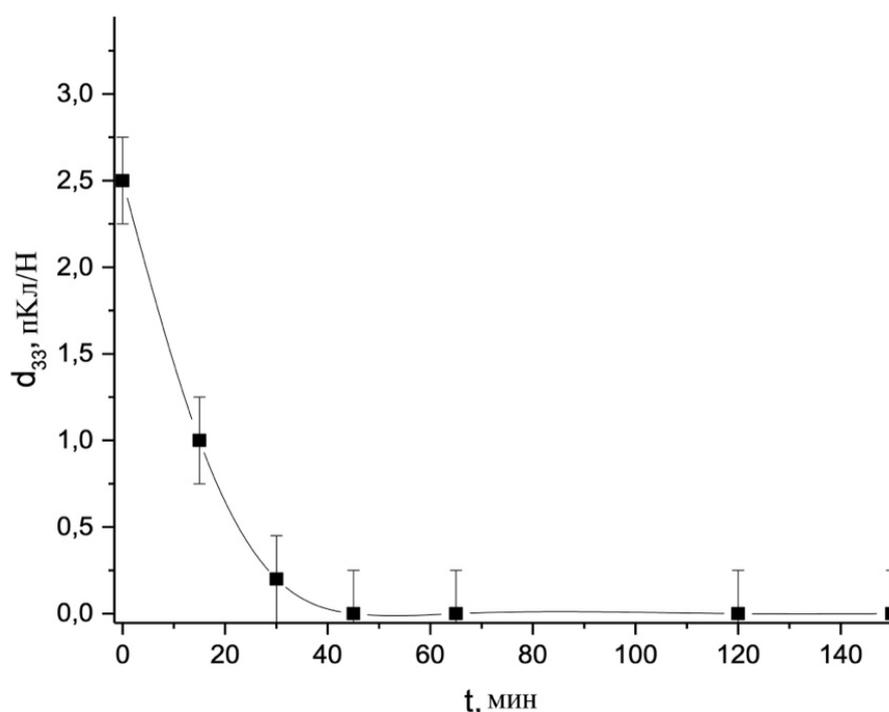


Рисунок 64 – Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} от времени травления плёнки, облученной ионами Хе с флюенсом 10^9 ионов/см²

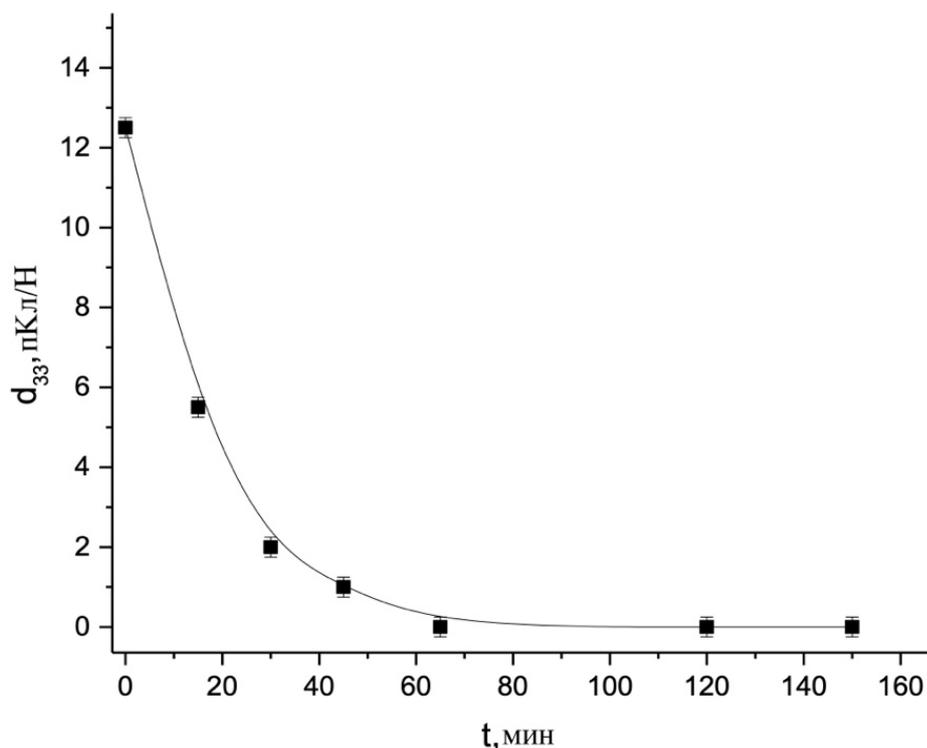


Рисунок 65 – Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} от времени травления пленки, поляризованной в поле отрицательного коронного разряда, облученной ионами Хе с флюенсом 10^9 см^{-2}

Подобное поведение пьезоэлектрической константы свидетельствует о постепенном исчезновении пьезоактивной фазы в процессе химического травления, протекающем при повышенной температуре в образцах, не поляризованных в поле коронного разряда. В случае поляризации в отрицательном коронном разряде дополнительным фактором может являться увеличение электрической проводимости полимера по поверхности пор по мере увеличения времени травления, а также уменьшение объёма полимерной матрицы за счёт увеличения пор.

В контексте первой причины можно предположить, что поляризованные β -фазовые области преимущественно локализуются вблизи границ треков. В процессе травления эти участки разрушаются в первую очередь, что приводит к постепенному удалению пьезоактивного объёма материала. Это, в свою очередь, отражается на экспоненциальном снижении значения d_{33} , что подтверждает тесную

связь между структурными изменениями в объёме материала и его пьезоэлектрическими свойствами.

В контексте второй причины возможно увеличение проводимости за счёт переноса протонов, которые образуются в результате диссоциации карбоксильных групп, по сорбированной на поверхности треков воде. Известно, что при этом проводимость ПВДФ увеличивается более чем на порядок [94]. Дополнительно, облучение тяжёлыми ионами может приводить к образованию локально проводящих стенок треков за счёт накопления дефектов и образования графитоподобных структур, что также способствует утечке зарядов и экранированию внутреннего поля. Это явление может дополнительно снижать эффективный пьезоэлектрический отклик за счёт подавления остаточной поляризации вблизи проводящих треков.

Выводы к главе 3

По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

– для пористых пленок, изготовленных четырехстадийным методом

1. В экструдированных пленках ПВДФ в области температур $0 - 60^{\circ}\text{C}$ наблюдаются два чётко выраженных релаксационных процесса, которые напрямую связаны с присутствием различных типов надмолекулярной структуры — сферолитовой и ламеллярной, причем с ростом кратности фильерной вытяжки происходит постепенный переход от сферолитовой надмолекулярной структуры к ламеллярной.

2. Анализ зависимости токов термостимулированной деполяризации от температуры отжига показал качественное различие между образцами с различной морфологией. Для пленок с преимущественно сферолитной структурой ($\lambda = 15$) наблюдается антисимметричный характер изменения интенсивности деполяризационных токов с изменением кристалличности, что указывает на аморфную локализацию релаксационных процессов. Напротив, для образцов с ламеллярной надмолекулярной структурой ($\lambda = 76$) характер зависимости является симметричным, что позволяет предположить локализацию релаксации преимущественно в кристаллической фазе полимера.

3. В одноосно ориентированных после экструзии плёнках ПВДФ наблюдается два релаксационных процесса: низкотемпературный в области 5°C , связанный с образованием пор в процессе ориентирования, и высокотемпературный, обусловленный надмолекулярной структурой полимера и характеризующийся широким распределением по времени релаксации в связи с образованием дефектов в структуре полимера в результате одноосного растяжения.

4. Наилучшими пьезоэлектрическими свойствами обладают пленки с кратностью фильерной вытяжки $\lambda = 15$ и суммарной степенью вытяжки $\varepsilon = 2,38$.

– для трековых мембран

1. В облученных ионами пленках ПВДФ в области температур $0 - 60^{\circ}\text{C}$ наблюдаются перекрывающихся релаксационных процесса, разделение которых на составляющие возможно с помощью метода оптимизации.

2. Интенсивность релаксационного процесса в области температур 25°C зависит от массы и заряда ионов, а его положение смещается в область более высоких температур, что свидетельствуют о том, что при повышении дозы ионизирующего облучения происходит переход от доминирующей деструкции цепей к процессам сшивания, что проявляется в ограничении подвижности молекулярных сегментов и уменьшении количества подвижных сегментов молекулярной цепи.

3. Травление ионных треков в ПВДФ после облучения ионами Хе вызывает появление нового релаксационного процесса с максимумом около -10°C , обусловленного дефектами на поверхности стенок треков. Интенсивность процесса возрастает с увеличением количества пор и их диаметра (времени травления).

4. Облучение плёнок ПВДФ тяжёлыми ионами Ne, Хе, Вi с флюенсом порядка 10^9 ионов/ cm^2 приводит к росту пьезоэлектрического модуля d_{33} за счёт термических и структурных эффектов, включая фазовые превращения и ориентацию диполей. При этом наблюдается синергия между облучением и поляризацией в отрицательном коронном разряде, усиливающая пьезоэлектрический отклик. Анализ релаксационных процессов показал постоянство энергии активации и снижение частотного фактора с ростом массы иона и флюенса, что связано с уменьшением свободного объёма и образованием радиационно-индуцированных кластеров.

5. Химическое травление после облучения вызывает экспоненциальное снижение пьезоэлектрического модуля d_{33} , что обусловлено разрушением β -фазы вблизи трека при травлении и ростом проводимости по поверхности пор, ведущим к экранированию внутреннего электрического поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено комплексное исследование электрофизических свойств пористых полимерных систем на основе поливинилиденфторида, изготовленных по четырёхстадийной технологии: экструзия – отжиг – одноосное растяжение – термофиксация и облучением быстрыми тяжёлыми ионами.

Применение комплекса этих методов позволило установить влияние отдельных этапов технологического процесса изготовления пленок и параметров ионного облучения на релаксационные процессы и пьезоэлектрические свойства исследуемых пористых систем на основе ПВДФ. По результатам экспериментов предложены физические интерпретации релаксационных процессов, обусловленных структурными изменениями в полимере, и выявлены условия, способствующие формированию устойчивого пьезоэлектрического отклика.

В случае плёнок ПВДФ, полученных по четырёхстадийной технологии (экструзия — отжиг — одноосное растяжение — термофиксация), анализ спектров термостимулированной деполяризации, проведённый после первой стадии (экструзии), выявил наличие двух релаксационных процессов в температурном интервале от 0 до 50 °С. Один из них связан с присутствием сферолитной надмолекулярной структуры, второй — с ламеллярной. В плёнках, содержащих одновременно оба типа надмолекулярной структуры, регистрируются оба релаксационных процесса, что подтверждает их структурную обусловленность.

На втором этапе — при отжиге экструдированных образцов — варьирование температуры термической обработки позволило установить различие в локализации релаксационных процессов. Для плёнок со сферолитной морфологией релаксация преимущественно протекает в аморфной фазе, тогда как в образцах с ламеллярной структурой — в кристаллической.

На стадии одноосного растяжения, сопровождающейся формированием пористой структуры и фазовым переходом $\alpha \rightarrow \beta$, в спектрах плёнок обоих типов возникает дополнительный релаксационный пик при температуре около 5 °С. Этот

процесс связан с образованием дефектных областей в результате механического деформирования. Второй релаксационный пик по температурному положению совпадает с аналогичным процессом, наблюдаемым в нерастянутых образцах, что подтверждает его происхождение из внутренней сегментальной подвижности цепей.

Исследование влияния поляризации в отрицательном коронном разряде на пьезоэлектрические свойства показало, что при малых кратностях фильерной вытяжки рост степени полярной β -фазы приводит к увеличению пьезоэлектрического отклика, достигающего максимума при 70% холодной вытяжки. При дальнейшем увеличении степени вытяжки и связанного с ней роста пористости происходит снижение эффективной плотности полярной фазы в пересчёте на единицу объёма, что приводит к уменьшению пьезоэлектрического отклика.

Анализ термостимулированных токов деполяризации в плёнках ПВДФ, облучённых тяжёлыми ионами (Ne, Xe, Bi), выявил комплексные изменения в релаксационном поведении материала, обусловленные радиационными воздействиями и последующей обработкой. В частности, при облучении ионами Xe с различным флюенсом установлено, что несмотря на сохранение энергии активации в пределах погрешности, происходит отчётливое снижение температуры релаксационного максимума и уменьшение частотного фактора более чем на два порядка. Эти изменения интерпретируются как следствие изменения массы и подвижности релаксирующих сегментов, что связано с накоплением радиационных повреждений и формированием кластеризованных дефектных структур в объёме полимера.

Облучение ионами Ne, Xe и Bi при одинаковом флюенсе демонстрирует тенденцию к смещению релаксационных максимумов в область более высоких температур при одновременном снижении их интенсивности, особенно в случае воздействия тяжёлых ионов Bi. Такое поведение указывает на изменение механизма релаксации: при увеличении дозы ионизирующего излучения происходит переход от доминирующей деструкции полимерных цепей к

преобладанию процессов сшивания. Это ограничивает сегментальную подвижность и, как следствие, уменьшает интенсивность релаксационных проявлений.

Дополнительные изменения наблюдаются при химическом травлении ионных треков в плёнках ПВДФ, облучённых ионами Хе. В этом случае возникает новый релаксационный процесс с максимумом около $-10\text{ }^\circ\text{C}$, обусловленный накоплением дефектов на границе трек/матрица. Интенсивность данного процесса возрастает с увеличением диаметра пор и продолжительности травления, а его параметры — энергия активации $0,81 \pm 0,05\text{ эВ}$ и частотный фактор порядка 10^{14} с^{-1} — указывают на участие в релаксации высокоподвижных дефектных структур.

Исследование пьезоэлектрических свойств показало, что облучение ПВДФ тяжёлыми ионами с флюенсом порядка 10^9 ион/см^2 способствует росту пьезоэлектрического модуля d_{33} . Это увеличение объясняется совокупным влиянием термических и структурных эффектов, включая фазовые превращения и ориентацию диполей. При этом проявляется синергетический эффект между ионным облучением и поляризацией в отрицательном коронном разряде, что приводит к усилению пьезоэлектрического отклика. Однако последующее химическое травление вызывает экспоненциальное снижение d_{33} , обусловленное разрушением β -фазы вблизи треков и ростом проводимости по поверхности пор.

Полученные результаты позволяют глубже понять механизмы формирования электретного и пьезоэлектрического состояний в пористых плёнках на основе ПВДФ, изготовленных по различной технологии, и могут быть использованы для оптимизации условий их получения в целях создания чувствительных пьезоэлементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dohany J. E. Fluorine-containing polymers, poly (vinylidene fluoride) / J. E. Dohany // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. — 2000. — DOI: 10.1002/0471238961.1615122504150801.a01.
2. Liu F. Progress in the production and modification of PVDF membranes / F. Liu, N. A. Hashim, Y. Liu, M. R. Moghareh Abed, K. Li // Journal of Membrane Science. — 2011. — Т. 375. — № 1–2. — С. 1–27. — DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.014.
3. Lovinger A. J. Poly (vinylidene fluoride) / A. J. Lovinger // Developments in Crystalline Polymers—1. — Dordrecht: Springer Netherlands, 1982. — С. 195–273. — DOI: 10.1007/978-94-009-7343-5_5.
4. Eisenmenger W. Space charge and dipoles in polyvinylidene fluoride / W. Eisenmenger, H. Schmidt, B. Dehlen // Brazilian Journal of Physics. — 1999. — Т. 29. — С. 295–305. — DOI: 10.1590/S0103-97331999000200011.
5. Sajkiewicz P. Phase transitions during stretching of poly (vinylidene fluoride) / P. Sajkiewicz, A. Wasiak, Z. Goclowski // European Polymer Journal. — 1999. — Т. 35. — № 3. — С. 423–429. — DOI: 10.1016/S0014-3057(98)00136-0.
6. Lovinger A. J. Crystalline transformations in spherulites of poly (vinylidene fluoride) / A. J. Lovinger // Polymer. — 1980. — Т. 21. — № 11. — С. 1317–1322. — DOI: 10.1016/0032-3861(80)90200-1.
7. Satyanarayana K. C. Molecular dynamics simulations of α -to β -poly (vinylidene fluoride) phase change by stretching and poling / K. C. Satyanarayana, K. Bolton // Polymer. — 2012. — Т. 53. — № 14. — С. 2927–2934. — DOI: 10.1016/j.polymer.2012.04.008.
8. Li L. Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching / L. Li, M. Zhang, M. Ronga, W. Ruan // RSC Advances. — 2014. — Т. 4. — № 8. — С. 3938–3943. — DOI: 10.1039/C3RA45134H.
9. Hasegawa R. Crystal structures of three crystalline forms of poly (vinylidene fluoride) / R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro // Polymer Journal. — 1972. — Т. 3. — № 5. — С. 600–610. — DOI: 10.1295/polymj.3.600.

10. Lando J. B. Nuclear magnetic resonance and X-ray determination of the structure of poly (vinylidene fluoride) / J. B. Lando, H. G. Olf, A. Peterlin // *Journal of Polymer Science. Part A-1: Polymer Chemistry*. — 1966. — Т. 4. — № 4. — С. 941–951. — DOI: 10.1002/pol.1966.150040420.
11. Дмитриев И. Ю. Молекулярная подвижность поливинилиденфторида в анизотропном состоянии / И. Ю. Дмитриев, С. В. Гладченко, Н. В. Афанасьева, В. К. Лаврентьев, Г. К. Ельяшевич // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. — 2008. — Т. 50. — № 3. — С. 424–433.
12. Кочервинский В. В. Механизм поляризации и пьезоэлектричества в кристаллизующихся сегнетоэлектрических полимерах с позиции распространения солитонных волн / В. В. Кочервинский // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. — 2006. — Т. 48. — № 7. — С. 1263–1287.
13. Кочервинский В. В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В. В. Кочервинский // *Russian Chemical Reviews*. — 1996. — Т. 65. — № 10. — С. 865–913.
14. Kawai H. Piezoelectricity in PVDF / H. Kawai // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1969. — Т. 8. — С. 975–983.
15. Tamura M. Piezoelectricity in uniaxially stretched poly (vinylidene fluoride) / M. Tamura // *Journal of Applied Physics*. — 1974. — Vol. 45. — № 9. — P. 3768–3771. — DOI: 10.1063/1.1663857.
16. Fukada E. Piezoelectricity and ferroelectricity in polyvinylidene fluoride / E. Fukada, T. Furukawa // *Ultrasonics*. — 1981. — Т. 19. — № 1. — С. 31–39. — DOI: 10.1016/0041-624X(81)90030-5.
17. Kaura T. Simultaneous stretching and corona poling of PVDF films / T. Kaura, R. Natht, M. M. Perlman // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 1991. — Т. 24. — № 10. — С. 1848–1852. — DOI: 10.1088/0022-3727/24/10/020.
18. Nunes-Pereira J. Poly (vinylidene fluoride) and copolymers as porous membranes for tissue engineering applications / J. Nunes-Pereira, S. Ribeiro, C. Ribeiro, C. J. Gombek, F. M. Gama, A. C. Gomes, D. A. Patterson, S. Lanceros-Méndez //

- Polymer Testing. — 2015. — Т. 44. — С. 234–241. — DOI: 10.1016/j.polymertesting.2015.05.001.
19. Tashiro K. Structural study on ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers (III): dependence of transitional behavior on VDF molar content / K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani, H. Tadokoro // *Ferroelectrics*. — 1984. — Т. 57. — № 1. — С. 297–326. — DOI: 10.1080/00150198408012770.
 20. Furukawa T. Ferroelectric phase transition in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene / T. Furukawa, G. E. Johnson, H. E. Bair, Y. Tajitsu, A. Chiba, E. Fukada // *Ferroelectrics*. — 1981. — Т. 32. — № 1. — С. 61–67. — DOI: 10.1080/00150198108238674.
 21. Yamada T. Ferroelectric-to-paraelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer / T. Yamada, T. Ueda, T. Kitayama // *Journal of Applied Physics*. — 1981. — Т. 52. — № 2. — С. 948–952. — DOI: 10.1063/1.328783.
 22. Hicks J. C. Ferroelectric properties of poly (vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene) / J. C. Hicks, T. E. Jones, J. C. Logan // *Journal of Applied Physics*. — 1978. — Т. 49. — № 12. — С. 6092–6096. — DOI: 10.1063/1.324528.
 23. Venkatesan T. R. Influence of film stretching on crystalline phases and dielectric properties of a 70/30 mol% poly (vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene) copolymer / T. R. Venkatesan, A. A. Gulyakova, R. Gerhard // *Journal of Advanced Dielectrics*. — 2020. — Т. 10. — № 5. — С. 2050023. — DOI: 10.1142/S2010135X2050023X.
 24. Murayama N. Persistent polarization in poly (vinylidene fluoride). II. Piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride) thermoelectrets / N. Murayama, T. Oikawa, T. Katto, K. Nakamura // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. — 1975. — Т. 13. — № 5. — С. 1033–1047. — DOI: 10.1002/pol.1975.180130515.
 25. Chen D. Mesoporous surface control of PVDF thin films for enhanced piezoelectric energy generation / D. Chen, T. Sharma, J. X. J. Zhang // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 2014. — Т. 216. — С. 196–201. — DOI: 10.1016/j.sna.2014.05.027.
 26. Ельяшевич Г. К. Микропористая полиэтиленовая пленка и способ ее получения : пат. 2140936 Рос. Федерация : МПК С08J 9/00 / Г. К. Ельяшевич, Е. Ю. Розова,

- Е. А. Карпов ; заявитель и патентообладатель [и др.]. — № 97106499 ; заявл. 15.04.1997 ; опубл. 10.11.1999.
27. Панов Ю. Т. Экструзия полимеров и литье под давлением : учебное пособие для вузов / Ю. Т. Панов, Л. А. Чижова, Е. В. Ермолаева. — Москва : Издательство Юрайт, 2023. — 131 с.
28. Курындин И. С. Пористая структура и функциональные свойства высокопроницаемых пленок полипропилена / И. С. Курындин, С. И. Ивченко, О. О. Николаев, Г. К. Ельяшевич // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. — 2018. — Т. 18. — № 3. — С. 399–406. — DOI: 10.17586/2226-1494-2018-18-3-399-406.
29. Gerasimov D. Relaxation processes in the oriented polyvinylidene fluoride films with various crystalline phase composition / D. Gerasimov, N. Nikonorova, I. Kuryndin, V. Lavrentyev, S. Bronnikov // Journal of Polymer Research. — 2024. — Т. 31. — № 11. — С. 327. — DOI: 10.1007/s10965-024-04154-6.
30. Gerasimov D. Piezoelectric properties of the oriented porous poly (vinylidene) fluoride films / D. Gerasimov, I. Kuryndin, V. Lavrentyev, D. Temnov, G. Elyashevich // AIP Conference Proceedings. — AIP Publishing LLC, 2020. — Т. 2308. — № 1. — С. 030001. — DOI: 10.1063/5.0033693.
31. Dmitriev I. Y. Dependence of the dielectric constant on the structure of extruded polyvinylidene fluoride films / I. Yu. Dmitriev, S. V. Gladchenko, V. K. Lavrent'ev, O. E. Praslova, G. K. Elyashevich // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2006. — Т. 79. — № 4. — С. 642–646. — DOI: 10.1134/S1070427206040276.
32. Gerasimov D. Structure transformations and dielectric properties of extruded and annealed polyvinylidene fluoride films / D. Gerasimov, I. Kuryndin, V. Lavrentyev, N. Nikonorova, E. Popova, A. Kamalov, G. Elyashevich // Iranian Polymer Journal. — 2024. — Т. 33. — № 1. — С. 1–10. — DOI: 10.1007/s13726-023-01227-z.
33. Zhang Z. Effect of annealing process and molecular weight on the polymorphic transformation from form II to form I of poly (1-butene) / Z. Zhang, Y. Xue, R. Li, W. Liu, P. Liu, X. Ji // Polymers. — 2023. — Т. 15. — № 4. — С. 800. — DOI: 10.3390/polym15040800.

34. Mao D. Ferroelectric properties and polarization switching kinetics of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer / D. Mao, B. E. Gnade, M. A. Quevedo-Lopez // *Ferroelectrics-Physical Effects*. — 2011. — Т. 23.
35. ELmezayyen A. S. Significantly enhanced electroactive β phase crystallization and UV-shielding properties in PVDF nanocomposites flexible films through loading of ATO nanoparticles: Synthesis and formation mechanism / A. S. ELmezayyen, F. M. Reicha, I. M. El-Sherbiny, J. Zheng, C. Xu // *European Polymer Journal*. — 2017. — Т. 90. — С. 195–208. — DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.02.036.
36. Герасимов Д. И. Формирование структуры и процессы деполяризационной релаксации в пористых пьезопленках поливинилиденфторида / Д. И. Герасимов, И. С. Курындин, В. К. Лаврентьев, Е. А. Волгина, Д. Э. Темнов, Г. К. Ельяшевич // *Физика твердого тела*. — 2022. — Т. 64. — № 10. — С. 1459–1466. — DOI: 10.21883/ФТТ.2022.10.53090.389.
37. Курындин И. С. Пористая структура и функциональные свойства высокопроницаемых пленок полипропилена / И. С. Курындин, С. И. Ивченко, О. О. Николаев, Г. К. Ельяшевич // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. — 2018. — Т. 18. — № 3. — С. 399–406. — DOI: 10.17586/2226-1494-2018-18-3-399-406.
38. Eidelman S. I., Shwartz B. A. Interactions of particles and radiation with matter // *Handbook of Particle Detection and Imaging*. — Cham: Springer International Publishing, 2021. — С. 3–27.
39. Biswas A. Recrystallization in polyvinylidene fluoride upon low fluence swift heavy ion impact / A. Biswas, R. Gupta, N. Kumar, D. K. Avasthi, J. P. Singh, S. Lotha, D. Fink, S. N. Paul, S. K. Bose // *Applied Physics Letters*. — 2001. — Т. 78. — № 26. — С. 4136–4138. — DOI: 10.1063/1.1376664.
40. Bringa E. M. Coulomb explosion and thermal spikes / E. M. Bringa, R. E. Johnson // *Physical Review Letters*. — 2002. — Т. 88. — № 16. — С. 165501. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.165501.
41. Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M. Nuclear tracks in solids: principles and applications. — Univ of California Press, 2022.

42. Fina A. Surface processes occurring on PVDF under energetic ion irradiation / A. Fina, A. Le Moel, J. P. Duraud, M. T. Valin, C. Le Gressus, E. Balanzat, J. M. Ramillon, C. Darnez // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 1989. — T. 42. — № 1. — C. 69–75. — DOI: 10.1016/0168-583X(89)90012-8.
43. Makuuchi K. Effect of evolved hydrogen fluoride on radiation-induced crosslinking and dehydrofluorination of poly (vinylidene fluoride) / K. Makuuchi, M. Asano, T. Abe // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. — 1976. — T. 14. — № 3. — C. 617–625. — DOI: 10.1002/pol.1976.170140311.
44. Torrisi L. Kev ion beam irradiation of polyvinylidene fluoride (PVDF) / L. Torrisi, G. Foti // Radiation Effects and Defects in Solids. — 1995. — T. 133. — № 4. — C. 247–257. — DOI: 10.1080/10420159508226268.
45. Suryanarayana D. Peroxy spin probe studies of motion in poly (vinylidene fluoride) / D. Suryanarayana, L. Kevan // Journal of the American Chemical Society. — 1982. — T. 104. — № 23. — C. 6251–6254. — DOI: 10.1021/ja00387a015.
46. Klimova M. ESR and DSC study of the radiation crosslinking effect on macroradical decay in poly (vinylidene fluoride) / M. Klimová, F. Szöcs, J. Bartoš, K. Vacek, M. Pallanová // Journal of Applied Polymer Science. — 1989. — T. 37. — № 12. — C. 3449–3458. — DOI: 10.1002/app.1989.070371215.
47. Seguchi T. Radiation effects on poly (vinylidene fluoride) / T. Seguchi, K. Makuuchi, T. Suwa, N. Tamura, T. Abe, M. Takehisa // Electron Spin Resonance Study on Irradiated Poly (vinylidene fluoride) Chem Soc Jpn: Chem Ind Chem. — 1974. — T. 7. — C. 1309–1315. — DOI: 10.1246/nikkashi.1974.1309.
48. Betz N. Swift heavy ions effects in fluoropolymers: radicals and crosslinking / N. Betz, E. Petersohn, A. Le Moël // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 1996. — T. 116. — № 1–4. — C. 207–211. — DOI: 10.1016/0168-583X(96)00125-5.
49. Adem E. Changes in poly-vinylidene fluoride produced by electron irradiation / E. Adem, J. Rickards, G. Burillo, M. Avalos-Borja // Radiation Physics and Chemistry.

- 1999. — Т. 54. — № 6. — С. 637–641. — DOI: 10.1016/S0969-806X(98)00289-8.
50. Le Bouëdec A. Swift heavy ion irradiation effects in α poly (vinylidene fluoride): spatial distribution of defects within the latent track / A. Le Bouëdec, N. Betz, S. Esnouf, A. Le Moël // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 1999. — Т. 151. — № 1–4. — С. 89–96. — DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00072-5.
51. Betz N. Chemical modifications induced in swift heavy ion-irradiated polymers / N. Betz // Materials Modification by Ion Irradiation (SPIE). — 1998. — Т. 3413. — С. 16–26. — DOI: 10.1117/12.321948.
52. Charlesby A. Atomic Radiation in Polymers / A. Charlesby. — London: Pergamon Press, 1960. — 556 с.
53. Fleischer R. L. Nuclear tracks in solids: principles and applications / R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker. — Univ of California Press, 2022. — 628 с.
54. Дюррани С. Твердотельные ядерные детекторы / С. Дюррани, Р. Балл. — Москва: Энергоатомиздат, 1990. — 264 с.
55. Виленский А. И. Электрофизические свойства латентных треков тяжелых ионов в полимерах / А. И. Виленский, К. Г. Саббатовский, В. Д. Соболев, Б. В. Мчедлишвили // Коллоидный журнал. — 2013. — Т. 75. — № 6. — С. 689–689. — DOI: 10.7868/S0023291213060189.
56. Apel P. Y., Fink D. Ion-track etching / P. Y. Apel, D. Fink. — Transport Processes in Ion-Irradiated Polymers. — Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. — С. 147–202.
57. Spohr R. Ion tracks and microtechnology: principles and applications / R. Spohr. — Reimar Spohr, 1990. — 272 с.
58. Tretyakova S. P. Heavy ion particle track detector of fluoropolymers / S. P. Tretyakova, L. V. Jolos // Prib. Tekh. Eksp. — 1978. — Т. 1. — С. 36–41.
59. Komaki Y. Chemical etching of fission tracks in polyfluoro plastics / Y. Komaki, S. Tsujimura // Science. — 1978. — Т. 199. — № 4327. — С. 421–422. — DOI: 10.1126/science.199.4327.42.

60. Komaki Y. Growth of fine holes by the chemical etching of fission tracks in polyvinylidene fluoride / Y. Komaki // *Nuclear Tracks*. — 1979. — Т. 3. — № 1–2. — С. 33–44. — DOI: 10.1016/0191-278X(79)90027-1.
61. Komaki Y. The effect of coexistent gases during fission fragment irradiation on track etching in polyvinylidene fluoride film / Y. Komaki, H. Ohtsu // *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. — 1986. — Т. 11. — № 3. — С. 151–156. — DOI: 10.1016/1359-0189(86)90006-3.
62. Tretyakova S. P. Polyvinylidenfluoride (PVF) as a charged particle detector / S. P. Tretyakova, V. V. Shirkova, N. B. Khitrova, C. Borcea // *Nucl. Tracks Radiat. Meas.; (United Kingdom)*. — 1986. — Т. 12. — DOI: 10.1016/1359-0189(86)90541-8.
63. Apel P. Yu. Ion track symmetric and asymmetric nanopores in polyethylene terephthalate foils for versatile applications / P. Yu. Apel, I. V. Blonskaya, S. N. Dmitriev, O. L. Orelovich, B. A. Sartowska // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2015. — Т. 365. — С. 409–413. — DOI: 10.1016/j.nimb.2015.07.016.
64. Будаев А. В. Получение микропористых пленок поли (винилиденфторид-трифторэтилен) / А. В. Будаев, А. В. Сычев, В. Э. Мельниченко, Э. С. Новомлинская, Д. Е. Краковецкий // *Пластические массы*. — 2022. — № 7–8. — С. 30–32. — DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-30-32.
65. Дарьян Л. А. Перспективные полимерные диэлектрики для создания высоковольтных конденсаторов нового поколения / Л. А. Дарьян, Р. М. Образцов, В. А. Логунов, О. А. Никитин, А. В. Станкевич // *Методические вопросы исследования надежности больших систем энергетики: Материалы 93-го заседания семинара / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт систем энергетики им. Л. А. Мелентьева СО РАН*. — Иркутск, 2021. — С. 55–63.

66. Kohli P. Smart nanotubes for biotechnology / P. Kohli, C. R. Martin // *Current Pharmaceutical Biotechnology*. — 2005. — Т. 6. — № 1. — С. 35–47. — DOI: 10.2174/1389201053167211.
67. Vereshchagina E. A hybrid microfluidic platform for cell-based assays via diffusive and convective trans-membrane perfusion / E. Vereshchagina, D. Mc Glade, M. Glynn, J. Ducrée // *Biomicrofluidics*. — 2013. — Т. 7. — № 3. — DOI: 10.1063/1.4804250.
68. Губкин А. Н. Электреты / А. Н. Губкин. — Москва: Наука, 1978. — 192 с.
69. Питиримов А. Н. Исследование неизотермической электрической релаксации заряда в кристаллах природного алмаза: диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук: специальность 01.04.10 – физика полупроводников / Питиримов А. Н.; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена"; научный руководитель Ю. А. Гороховатский. — Санкт-Петербург, 1998. — 123 с.
70. Гороховатский Ю. А. Термостимулированная поляризация в тонких пленках / Ю. А. Гороховатский, Н. Я. Аболица, С. А. Ванаг // *Известия АН Латвийской ССР. Сер. Физ. и техн. наук*. — 1975. — № 1. — С. 34–38.
71. Аннаева Т. О. Термоактивационная спектроскопия пленок полилактида / Т. О. Аннаева, О. А. Долгий, А. Ф. Алыкова // *Всероссийская научно-практическая конференция «Исследования молодых ученых – вклад в инновационное развитие России»*, Астрахань, 14–16 мая 2014 года / Нижневолжский экоцентр. — Астрахань, 2014. — С. 109–111.
72. Perlman M. M. Electrets, charge storage and transport in dielectrics / M. M. Perlman. — Princeton, NJ: Electrochemical Society, 1973. — 675 с.
73. Желудев И. С. Физика кристаллических диэлектриков / И. С. Желудев. — Москва: Наука, 1968. — 384 с.
74. Гороховатский Ю. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Ю. А. Гороховатский, Г. А. Бордовский. — Москва: Наука, 1991. — 244 с.

75. Гороховатский Ю. А. Термоактивационная спектроскопия (феноменологическая теория, экспериментальная методика, примеры применения) / Ю. А. Гороховатский. — Москва: Litres, 2024. — 350 с.
76. Lacabanne C. Thermally stimulated depolarization current of novolac resin / C. Lacabanne, D. Chatain. — New York: Elsevier, 1979. — № 2. — С. 312–316.
77. Volgina E. A. Complex dielectric permittivity of films in the infra-low frequency range as studied by relaxation maps of thermally stimulated currents / E. A. Volgina // *Physics of Complex Systems*. — 2023. — Т. 4. — № 2. — С. 53–58. — DOI: 10.33910/2687-153X-2023-4-2-53-58.
78. Van Turnhout J. Thermally stimulated discharge of polymer electrets / J. Van Turnhout, G. M. Sessler. — Amsterdam: Elsevier, 1980. — С. 81–215. — DOI: 10.1007/3540173358_11.
79. Гороховатский Ю. А. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала и термостимулированные токи короткого замыкания в предварительно заряженном диэлектрике / Ю. А. Гороховатский, Д. Э. Темнов // *Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена*. — 2007. — № 38. — С. 24–34.
80. Bucci C. Ionic thermoconductivity. Method for the investigation of polarization in insulators / C. Bucci, R. Fieschi // *Physical Review Letters*. — 1964. — Т. 12. — № 1. — С. 16. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.12.16.
81. Garlick G. F. J. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors / G. F. J. Garlick, A. F. Gibson // *Proceedings of the Physical Society*.
82. Haake C. H. Critical comment on a method for determining electron trap depths / C. H. Haake // *Journal of the Optical Society of America*. — 1957. — Т. 47. — № 7. — С. 649–652. — DOI: 10.1364/JOSA.47.000649.
83. Bohun A. Thermoemission und photoemission von natriumchlorid / A. Bohun // *Czechoslovakij fiziceskij zurnal*. — 1954. — Т. 4. — № 1. — С. 91–93. — DOI: 10.1007/BF01688114.

84. Booth A. H. Calculation of electron trap depths from thermoluminescence maxima / A. H. Booth // *Canadian Journal of Chemistry*. — 1954. — Т. 32. — № 2. — С. 214–215.
85. Gorokhovatsky Y. A. Thermally stimulated depolarization data analysis: Simmons method and weak regularization method by Tikhonov / Yu. A. Gorokhovatsky, D. E. Temnov, Yu. I. Sotova, A. A. Rychkov, A. E. Kuznetsov // *Университетский научный журнал*. — 2018. — № 37. — С. 40–48.
86. Tiwari V. K. Swift heavy ion induced ordering and piezoelectric β -phase in poly(vinylidene fluoride) / V. K. Tiwari, D. K. Avasthi, P. Maiti // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2011. — Т. 3. — № 5. — С. 1398–1401. — DOI: 10.1021/am200293g.
87. Sessler G. M. Physical principles of electrets / G. M. Sessler // *Electrets*. — Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. — С. 13–80. — DOI: 10.1007/3540173358_10.
88. Hronsky V. Thermally stimulated depolarization and mechanical relaxation study of glass transition in polyvinylidene fluoride / V. Hronsky, J. Murin // *Acta Physica Slovaca*. — 2002. — Т. 52. — № 2. — С. 91–100.
89. Torres A. Thermally stimulated depolarization currents in PVDF- α : A dipolar interaction approach to β and γ transitions / A. Torres, J. Jimenez, B. Vega, J. A. De Saja // *Journal of Materials Science*. — 1987. — Т. 22. — № 5. — С. 1623–1629. — DOI: 10.1007/BF01132383.
90. Du X. H. An accurate method for the determination of complex coefficients of single crystal piezoelectric resonators II: Design of measurement and experiments / X. H. Du, Q. M. Wang, K. Uchino // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. — 2004. — Т. 51. — № 2. — С. 238–248. — DOI: 10.1109/TUFFC.2004.1320772.
91. Волинский А. Л. Влияние поверхностных явлений на молекулярную подвижность в стеклообразных полимерах / А. Л. Волинский, А. Ю. Ярышева, Е. Г. Рухля, Л. М. Ярышева, Н. Ф. Бакеев // *Коллоидный журнал*. — 2016. — Т. 78. — № 3. — С. 271–271. — DOI: 10.7868/S0023291216030186.

92. Арсентьев М. А. Влияние высокотемпературной радиационной обработки на кристаллическую структуру политетрафторэтилена / М. А. Арсентьев, Е. Д. Политова, Д. П. Кирюхин, А. С. Смолянский // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019: сборник статей международной научно-практической конференции 23–26 сентября 2019 года / ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Институт ядерной энергии и промышленности. — Севастополь, 2019. — С. 1843.
93. Ольхов Ю. А. Влияние облучения ионами гелия на молекулярно-топологическую структуру и элементный состав поверхности поливинилиденфторида "Kynar" / Ю. А. Ольхов, С. Р. Аллаяров, К. И. Мунтеле, Д. А. Диксон // Химия высоких энергий. — 2014. — Т. 48. — № 3. — С. 183–183. — DOI: 10.7868/S0023119714030119.
94. Голубенкова Д. В. Ионпроводящие материалы, полученные заполнением пор трековых мембран сульфированным полистиролом / Д. В. Голубенко, П. А. Юрова, А. В. Десятов, И. А. Стенина, С. А. Косарев, А. Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. — 2022. — Т. 12. — № 6. — С. 452–458. — DOI: 10.31857/S2218117222060025.