

На правах рукописи
УДК: 537.226.4

Волгина Елена Алексеевна

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

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния
(физико-математические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2026

Работа выполнена на кафедре общей и экспериментальной физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»

Научный руководитель Темнов Дмитрий Эдуардович, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры общей и экспериментальной физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена».

Официальные оппоненты Борисова Маргарита Эдуардовна, доктор технических наук, профессор, профессор высшей школы высоковольтной энергетики (ВШВЭ) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Яблоков Михаил Юрьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН».

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

Защита состоится «28» мая 2026 г. в 15:00 на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук 33.2.018.22 при ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, корпус 11, ауд. 64.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена (191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, корп. 5) и на сайте по адресу: https://dissertation.spb.ru/Preview/Karta/karta_000001230.html.

Автореферат разослан «_____» марта 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 33.2.018.22
кандидат физ.-мат. наук, доцент

Кононов Алексей
Андреевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Функциональные полимерные материалы занимают ключевые позиции в современном материаловедении благодаря их способности сочетать малый вес, гибкость, химическую стойкость и возможность модификации структуры для придания новых свойств. Особое место среди таких материалов принадлежит поливинилиденфториду (ПВДФ) — полимеру с ярко выраженными пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрическими свойствами [1-4]. Благодаря совокупности уникальных качеств, таких как термостойкость, химическая инертность, биосовместимость и высокая механическая прочность, ПВДФ широко используется в сенсорных устройствах, медицинских имплантатах, ультразвуковых преобразователях и элементах систем накопления энергии [5-9]. Применение пористых ПВДФ-плёнок и трековых мембран открывает новые возможности для создания фильтрационных материалов, сепараторов для литий-ионных аккумуляторов, а также чувствительных элементов в нано- и микроэлектронике, где сочетание пористой структуры и пьезоэлектрического отклика позволяет реализовать интеллектуальные функции, включая самоочистку и адаптацию к внешним воздействиям.

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 наукоёмких отраслях — от биомедицины и сенсорики до энергетики и микроэлектроники.

Целью работы является выявление закономерностей изменения электрофизических и пьезоэлектрических свойств пористых полимерных плёнок 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.

Научная новизна исследования пористых систем на основе ПВДФ 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 наличие дефектов в структуре 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 процессов и пьезоэлектрической активности 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 методов, 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).

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 работы докладывались на следующих 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.

Основное содержание диссертации опубликовано в 8 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, из них 5 статей – в международных журналах, индексируемых базами Web of Science и/или Scopus.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников. Работа содержит 127 страниц основного текста, 65 рисунков, 6 таблиц, список использованных источников из 94 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, приведены цель и задачи исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Электрофизические свойства поливинилиденфторида (ПВДФ)» представлен литературный обзор, посвященный строению, фазовому состоянию и электрофизическим свойствам поливинилиденфторида (ПВДФ). Подробно рассмотрены основные кристаллические модификации (α - и β -фазы), их структурные особенности и влияние на физико-механические и диэлектрические характеристики материала. Особое внимание уделено β -фазе, обладающей полярной структурой и определяющей сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства ПВДФ.

Значительное место отведено анализу технологических методов формирования микропористых структур. Описан четырёхстадийный метод, обеспечивающий управляемое изменение надмолекулярной организации и индуцирование полярной фазы. Рассмотрен также метод получения трековых мембран, включающий облучение тяжёлыми ионами с последующим химическим травлением латентных треков, что позволяет контролировать размеры и геометрию пор.

В главе также рассматриваются перспективные области применения пористых плёнок и трековых мембран на основе ПВДФ, включая фильтрационные технологии, сенсорику и мембранные процессы.

Во второй главе «Методы исследования» описаны методы исследования электрофизических и пьезоэлектрических свойств плёнок ПВДФ. Основное внимание уделено токовым методам термоактивационной спектроскопии, позволяющим изучать релаксационные процессы и зарядовые состояния в полимерных диэлектриках. Подробно рассмотрен метод термостимулированной деполяризации, основанный на регистрации токов, возникающих при контролируемом нагреве предварительно поляризованных образцов.

Изложены подходы к обработке элементарных пиков термостимулированного тока, включая определение энергетических параметров релаксации (энергии активации и частотного фактора) с использованием различных методов. Приведено описание экспериментального комплекса, применявшегося для измерений токовых спектров. Кроме того, представлены методы определения пьезоэлектрических характеристик исследуемых образцов.

Третья глава «Электрофизические свойства структурно модифицированных плёнок ПВДФ» содержит результаты исследования электрофизических свойств пленок ПВДФ с микропористой структурой, изготовленных четырёхстадийным методом «экструзия-отжиг-одноосное растяжение-термофиксация» и методом облучения тяжёлыми ионами с последующим травлением.

Для изучения релаксационных процессов в исследуемых образцах использовался метод термостимулированной деполяризации (ТСД).

В первой части третьей главы проведены исследования влияния экструзии и последующего отжига на электрофизические свойства пленок ПВДФ, изготовленных четырёхстадийным методом. На этом этапе формируется кристаллическая структура материала, определяющая его дальнейшие термомеханические и электрофизические свойства. Образцы с различной кратностью фильерной вытяжки (λ), характеризующиеся сферолитной ($\lambda = 15$), ламеллярной ($\lambda = 76$) или промежуточной надмолекулярной структурой ($\lambda = 29, 44$), поляризовались при $25\text{ }^\circ\text{C}$ в поле $E = 1\text{ кВ/мм}$.

Кривые ТСД (рисунок 1 а) этих образцов показали наличие либо одного релаксационного процесса в образцах с однородной морфологией, либо двух со смешанной (промежуточной). Процесс α_1 ($\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$) наблюдался в образцах преимущественно со сферолитной структурой, процесс α_2 ($\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$) — с ламеллярной. В промежуточных вариантах наблюдались оба процесса. Энергия активации, рассчитанная методом Эйринга, составила $0,84 \pm 0,05\text{ эВ}$ ($\omega = 3 \times 10^{14}$

с^{-1}) для сферолитовой и $0,88 \pm 0,05$ эВ ($\omega = 3,7 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$) для ламеллярной структур в случае экструдированных пленок.

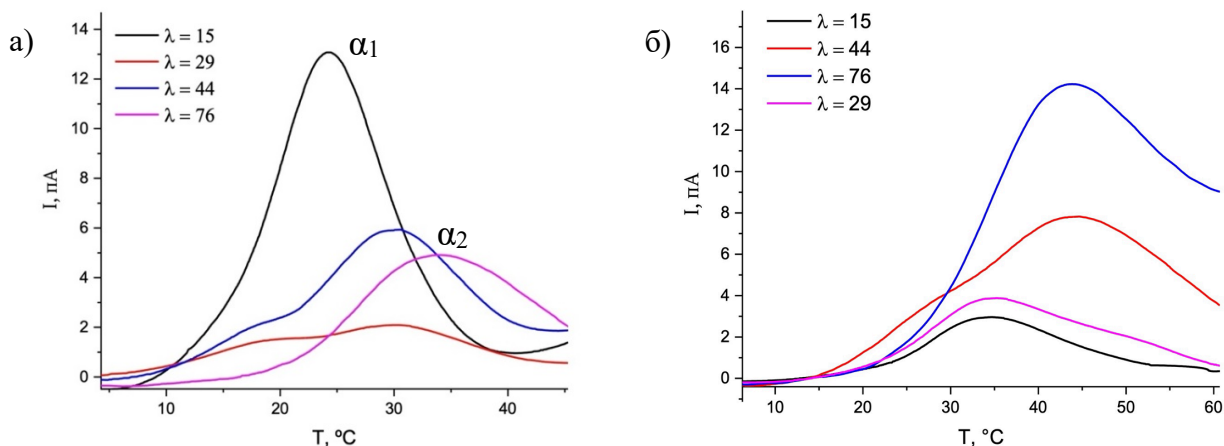


Рисунок 1 – а) кривые ТСД для экструдированных пленок ПВДФ, не подвергнутых отжигу; б) кривые ТСД для экструдированных и отожжённых при 170 °С пленок ПВДФ

Для изменения степени кристалличности плёнки подвергались изометрическому отжигу, что сопровождалось изменением интенсивности токов ТСД (рисунок 1 б). Образцы с $\lambda = 15$ и $\lambda = 76$ использовались для анализа влияния морфологии и степени кристалличности на релаксационные характеристики (рисунок 2). Энергия активации процессов после отжига составляла $0,93 \pm 0,05$ эВ ($\omega = 4,6 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$) для сферолитной и $0,92 \pm 0,05$ эВ ($\omega = 1,2 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$) для ламеллярной структур, оставаясь практически неизменной при варьировании температуры термообработки.

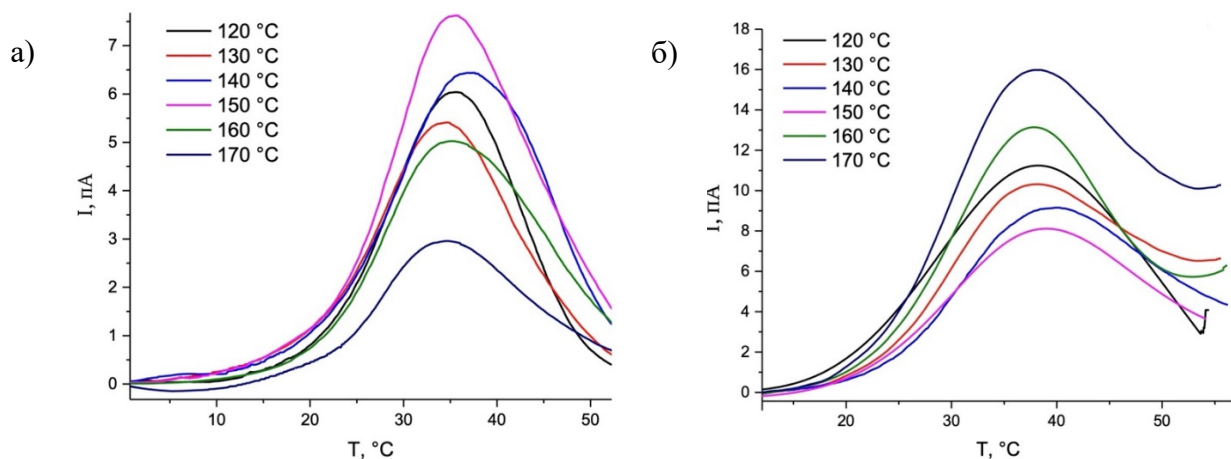


Рисунок 2 – а) Кривые деполяризации для отожженных пленок ПВДФ с кратностью фильерной вытяжки (λ) равной 15; б) Кривые деполяризации для отожженных пленок ПВДФ с кратностью фильерной вытяжки (λ) равной 76

Сопоставление зависимостей степени кристалличности и интенсивности пиков тока от температуры отжига показало различия в локализации релаксационных процессов (рисунок 3).

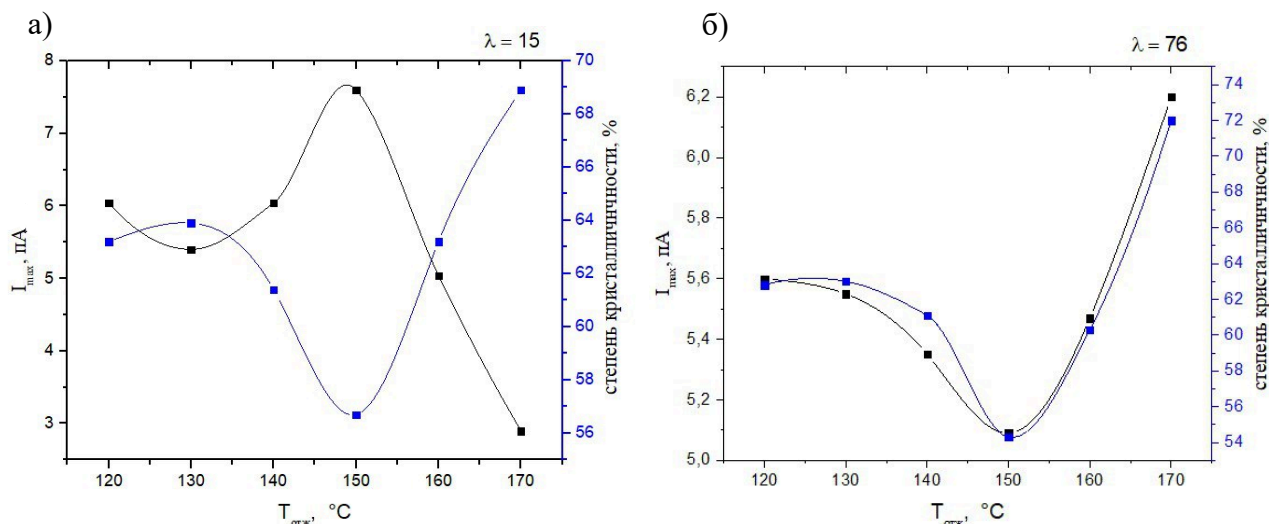


Рисунок 3 – а) Зависимость степени кристалличности и интенсивности максимумов для пленок ПВДФ с кратностью фильерной вытяжки (λ) равной 15; б) зависимость степени кристалличности и интенсивности максимумов для пленок ПВДФ с кратностью фильерной вытяжки (λ) равной 76

Для образцов с преимущественно высокоориентированной ламеллярной структурой зависимость носила симметричный характер (с ростом степени кристалличности интенсивность пиков увеличивается), свидетельствуя о локализации релаксационного процесса α_2 в кристаллической фазе. Для образцов с преимущественно сферолитной структурой наблюдалась противоположная зависимость интенсивности пиков ТСД от степени кристалличности, что указывает на аморфную природу релаксационного процесса α_1 . Таким образом, выявлено, что термообработка существенно влияет на интенсивность релаксационных откликов, но не изменяет энергии активации, а характер релаксационных процессов определяется типом надмолекулярной структуры и фазовой структурой образца.

На стадии дальнейшего одноосного растяжения формируется пористая структура и происходит переход из неполярной α -фазы в полярную β -фазу. В плёнках со сферолитной структурой порообразование выражено слабее, чем в ламинарных, однако для $\alpha \rightarrow \beta$ перехода наблюдается обратная тенденция.

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. Суммарную степень вытяжки рассчитывали по формуле: $\epsilon = \epsilon_1 \cdot \epsilon_2$.

На рисунке 4 (а) приведены спектры ТСД плёнок со сферолитной структурой ($\lambda = 15$) при различных суммарных степенях вытяжки ϵ_Σ . Во всех случаях регистрируются два релаксационных процесса: низкотемпературный (около 5 °С) и процесс вблизи 25 °С. Первый связан с образованием дефектов и пор при растяжении, второй — с внутренними сегментальными перестройками, характерными и для нерастянутых образцов. Для уточнения природы низкотемпературного процесса температура поляризации была понижена до 10 °С (рисунок 4 б). В этих условиях фиксируется только один пик, интенсивность которого не возрастает при дальнейшем увеличении T_p , что указывает на недипольную природу релаксации. Энергия активации,

рассчитанная по методу Эйринга, составляет $0,77 \pm 0,02$ эВ. Второй релаксационный процесс зависит от температуры поляризации: при её увеличении амплитуда возрастает, а пик смещается к более высоким температурам, что свидетельствует о широком распределении релаксаторов по частотному фактору (времени релаксации).

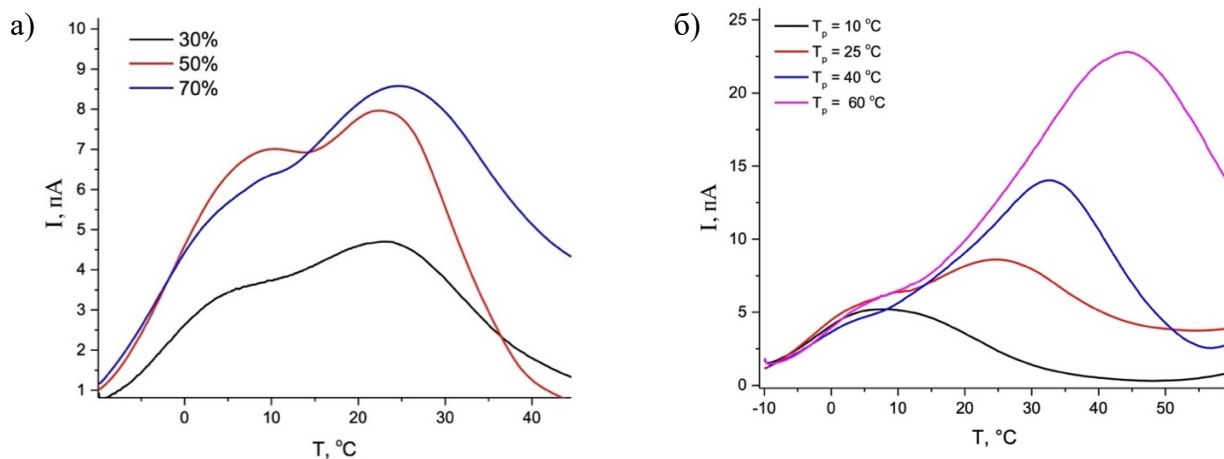


Рисунок 4 – а) Серия спектров ТСД с суммарной степенью вытяжки $\epsilon_{\Sigma} = 1,82$ (30% холодной), 2,1 (50% холодной), 2,38 (70% холодной) для $\lambda=15$; б) Серия спектров ТСД при различных температурах поляризации для пленок ПВДФ с суммарной степенью вытяжки $\epsilon_{\Sigma} = 2,38$ (70% холодной) для $\lambda=15$

Аналогичные измерения проведены для плёнок с ламинарной структурой ($\lambda = 76$) (рисунок 5). Спектры ТСД также содержат два пика — в областях 5 °C и 30 °C. Низкотемпературный процесс исследовался при $T_p = 10$ °C и имеет ту же энергию активации ($0,77 \pm 0,02$ эВ), что подтверждает его природу, связанную с дефектами материала на стенках пор. Второй процесс локализован вблизи 30 °C и соответствует релаксации в кристаллических ламелях, и его параметры аналогично зависят от температуры поляризации T_p . С увеличением температуры поляризации в релаксационный процесс вовлекаются все более и более «быстрые» диполи, что выражается в увеличении интенсивности пика ТСД и его смещении в высокотемпературную область.

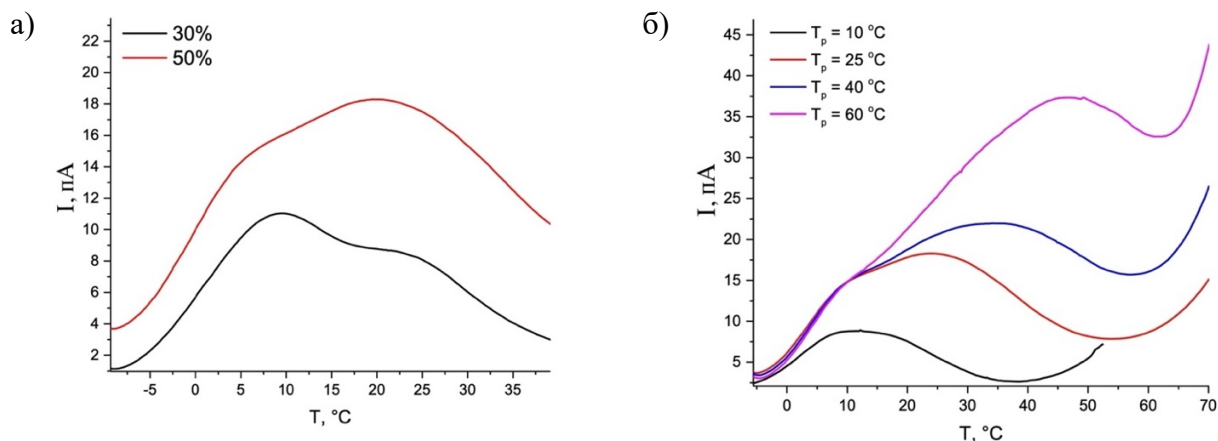


Рисунок 5 – а) Серия спектров ТСД с суммарной степенью вытяжки $\epsilon_{\Sigma} = 1,82$ (30% холодной), 2,1 (50% холодной) для $\lambda=76$; б) Серия спектров ТСД пленок ПВДФ с суммарной степенью вытяжки 2,1 (50% холодной) для $\lambda=76$

При исследовании пьезоэлектрических свойств были выбраны образцы с кратностью фильерной вытяжки 15 и 29, обладающие большим содержанием полярной фазы. Поляризация в поле отрицательного коронного разряда при комнатной температуре показала, что увеличение «холодной» вытяжки до 70 % приводит к росту пьезоэлектрического модуля d_{33} , что согласуется с увеличением содержания β -фазы (рисунок 6). При дальнейшем растяжении свыше 70 % наблюдается снижение d_{33} , скорее всего обусловленное ростом пористости, т. к. возникающие микропоры ограничивают максимальную поляризацию материала и снижают диэлектрическую прочность, что может приводить к частичному пробое при приложении поля и, как следствие, уменьшению пьезоэлектрического отклика.

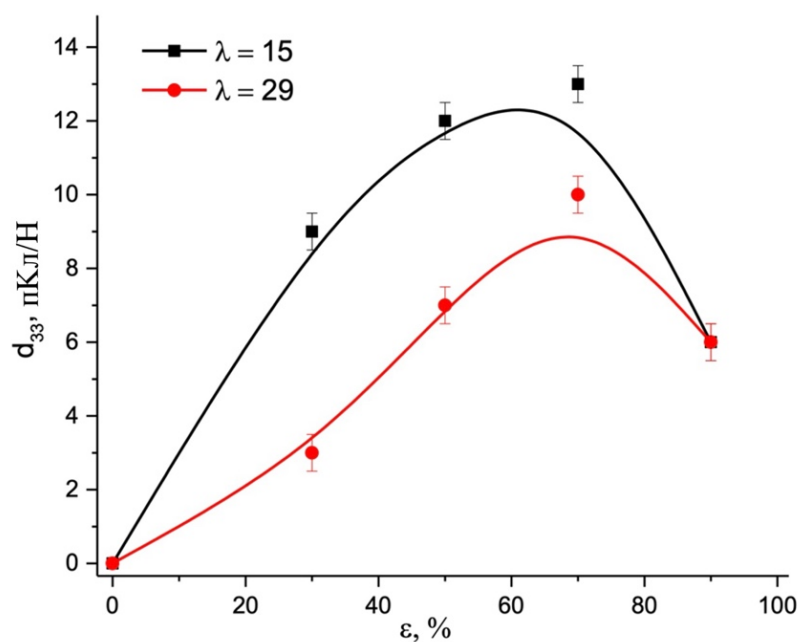


Рисунок 6 – Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} от степени холодной вытяжки для пленок ПВДФ с кратностью фильерной вытяжки 15 и 29

Таким образом, оптимальные пьезоэлектрические характеристики достигаются при определенной комбинации количества полярной фазы и степени пористости.

Во второй части третьей главы проведены исследования микропористых пленок ПВДФ, изготовленных методом облучения быстрыми тяжелыми ионами с последующим травлением.

При поляризации при 70 °С в спектрах ТСД необлучённых плёнок наблюдаются два релаксационных процесса вблизи 20 °С и 40 °С, соответствующие α_c -релаксации, связанной по литературным данным с подвижностью диполей вблизи дефектов и сегментальными колебаниями в кристаллической фазе (рисунок 7 а). Поляризация при 20 °С позволяет выделить низкотемпературный релаксационный процесс, обусловленный дефектами в объёме полимера. Энергия активации этого процесса составляет $0,67 \pm 0,05$ эВ, частотный фактор $\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$. В области температуры -40 °С фиксируется процесс, связанный с расстеклованием ПВДФ.

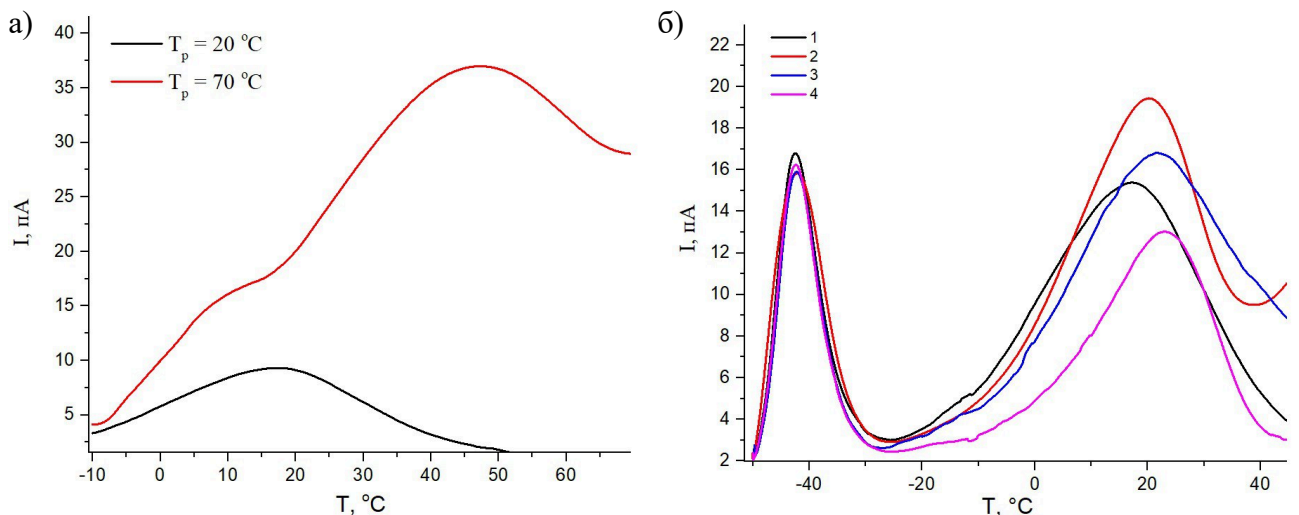


Рисунок 7 – а) Спектры ТСД необлученного ПВДФ; б) Спектры ТСД для пленки ПВДФ до (1) и после облучения Ne (2), Xe (3) и Bi (4)

Облучение плёнок ионами Ne, Xe и Bi (флюенс 10^9 ионов/см²) существенно влияет на релаксационный процесс около 20 °С. С ростом атомной массы иона максимум пика смещается к более высоким температурам, а его интенсивность снижается, что указывает на уменьшение числа и подвижности релаксаторов вследствие радиационно-индуцированной перестройки структуры (рисунок 7 б). Энергия активации процесса возрастает пропорционально массе налетающих ионов (рисунок 8), а частотный фактор увеличивается на порядок, отражая изменение массы или момента инерции релаксаторов.

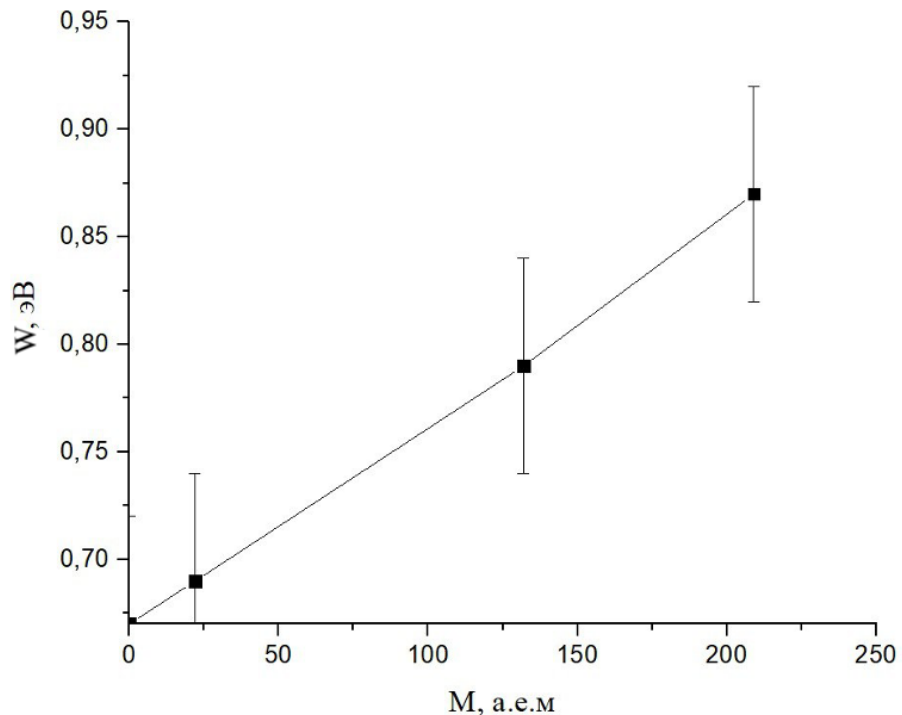


Рисунок 8 – Зависимость энергии активации от атомной массы налетающих ионов

При повышении температуры поляризации до 70 °С спектры ТСД облучённых образцов содержат три релаксационных процесса (около 10, 25

и 50 °С) (рисунок 9). Для корректного определения параметров этих процессов использован метод оптимизации с предварительной их оценкой по методу варьирования скорости нагрева. Построенные двумерные функции распределения (рисунок 10) показали, что наиболее низкотемпературный процесс (α_1) существенно усиливается с ростом массы иона, что связано с радиационно-индуцированными химическими модификациями (образование радикалов и функциональных групп). Для α_2 с ростом массы иона увеличиваются энергия активации и частотный фактор, что указывает на образование более низкомолекулярных дефектов. Параметры α_3 остаются практически неизменными.

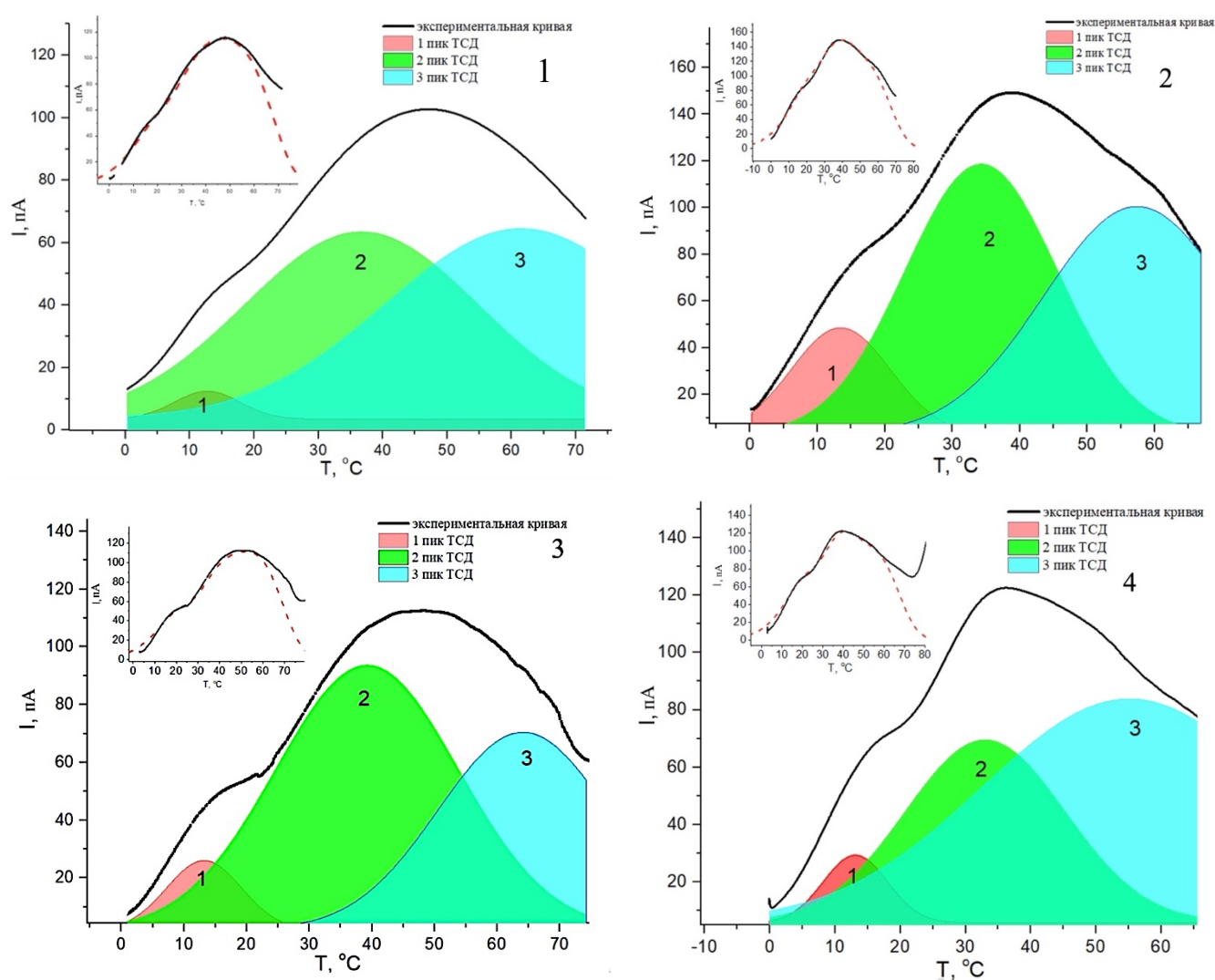


Рисунок 9 – Разложение термостимулированного тока на три составляющие для: 1 – необлученный образец, 2 – облученный ионами Ne, 3 – облученный ионами Xe, 4 – облученный ионами Bi. На вставках показано соответствие между экспериментальными кривыми ТСД (пунктирная линия) и теоретически рассчитанными (сплошная)

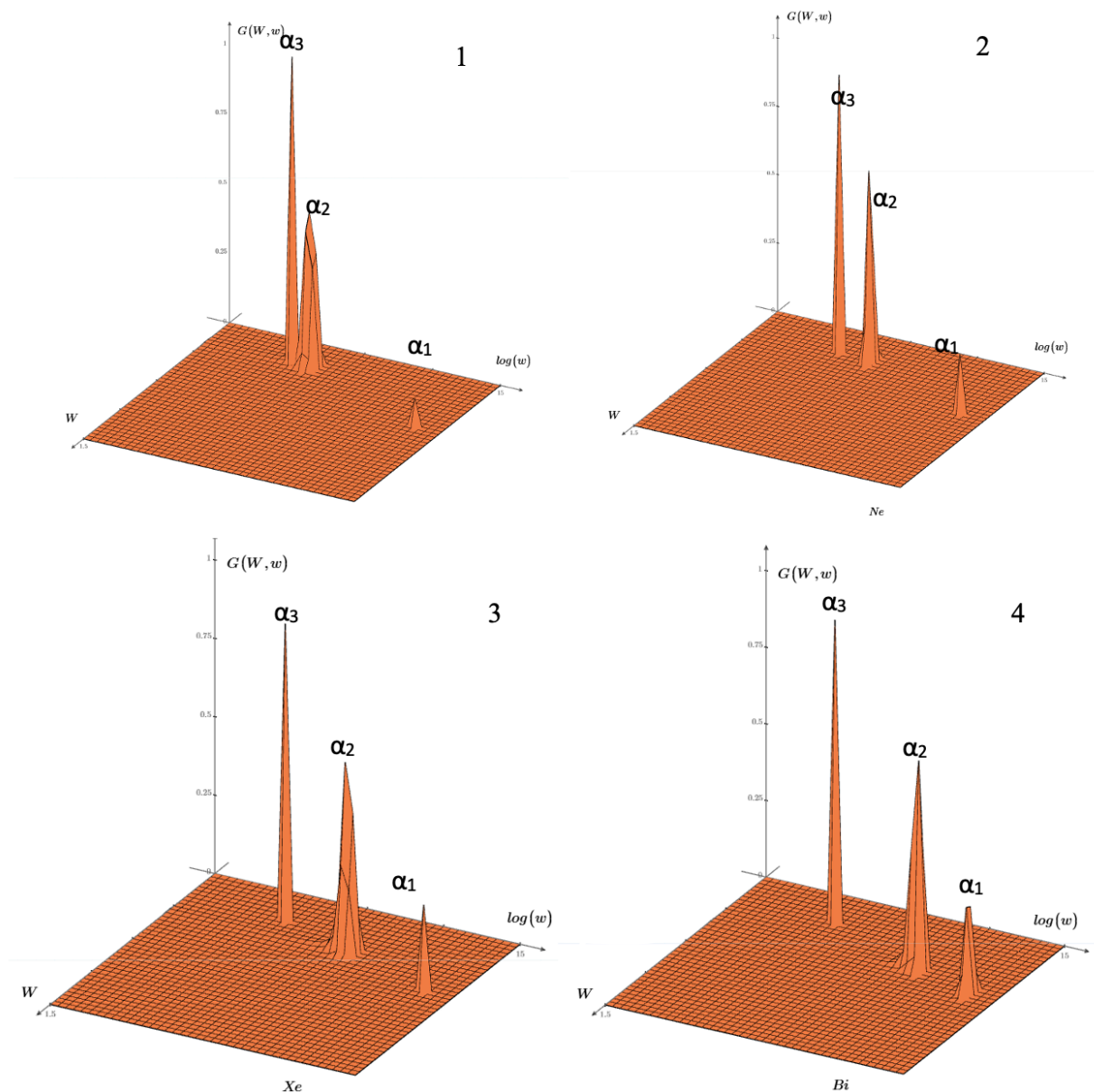


Рисунок 10 – Двумерные функции распределения для релаксационных процессов в: 1 – необлученном ПВДФ, 2 – облученном ионами Ne, 3 - облученном ионами Xe, 4 - облученном ионами Bi

Влияние флюенса ионов Xe на пленки ПВДФ (рисунок 11) проявляется в смещении пиков ТСД и изменении их интенсивности при практически неизменных энергиях активации, что свидетельствует об увеличении концентрации дефектов без изменения их природы. Таким образом, тип иона определяет характер структурных преобразований в полимере, тогда как флюенс — их масштаб.

Травление ионных треков является ключевым этапом получения трековых мембран, определяющим размеры, форму и качество пористой структуры. В процессе травления происходит проникновение молекул травителя в обеднённое ядро трека и селективное разрушение химических связей. По мере роста пор в области гало формируются дополнительные структурные дефекты, что

отражается на релаксационных процессах, развивающихся в полимере.

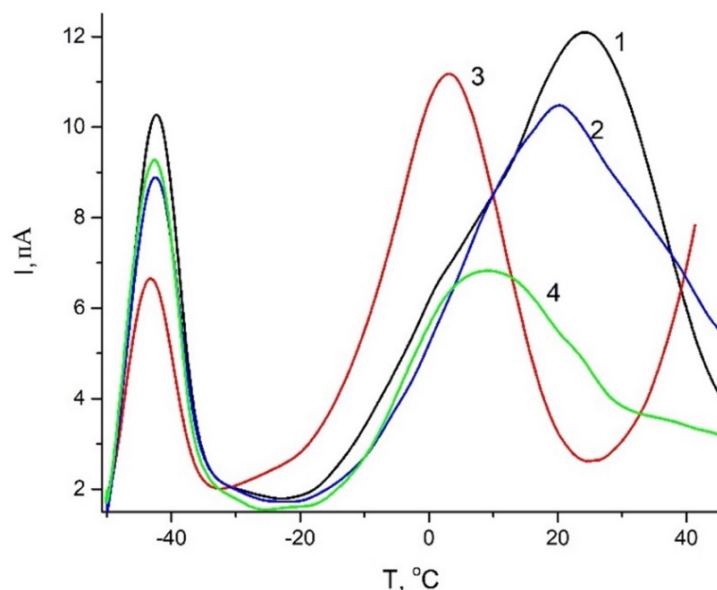


Рисунок 11 – Спектры ТСД для пленок ПВДФ облученных ионами Хе с флюенсом 10^5 (1), 10^9 (2), и 10^{10} ионов/см² (3), не облученные пленки ПВДФ (4)

На спектрах термостимулированных токов (рисунок 12 а) после травления плёнок ПВДФ, облучённых ионами Хе, появляется новый релаксационный пик вблизи температуры -10 °С, отсутствующий в непротравленных образцах. Его возникновение связано с формированием новых релаксаторов на границе латентного трека и неповреждённого полимера. Интенсивность пика возрастает с увеличением времени травления, что указывает на зависимость процесса от площади поверхности пор.

Сравнение плёнок, облучённых разным флюенсом (10^8 и 10^9 ионов/см⁻²) при одинаковом диаметре пор (рисунок 12 б), показало, что интенсивность пика на порядок выше при большем флюенсе, что связано с увеличением плотности пор.

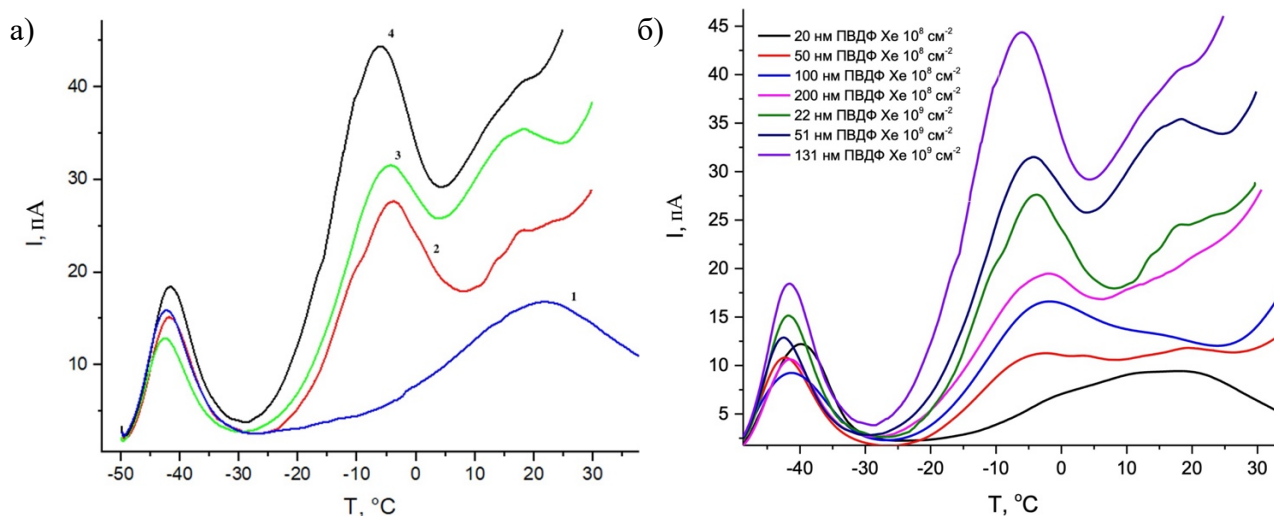


Рисунок 12 – а) Спектры ТСД для пленок ПВДФ облученных ионами Хе с флюенсом 10^9 ионов/см² (1) и после травления для пор с диаметром 22 нм (2), 51 нм (3), 131 нм (4); б) спектры ТСД для пленки ПВДФ облученных ионами Хе с флюенсом 10^9 ионов/см² и 10^8 ионов/см² с различными размерами пор

Полученные результаты подтверждают, что как ионное облучение, так и последующее травление существенно влияют на формирование дефектных центров и релаксационных процессов, определяющих свойства трековых мембран из ПВДФ.

За проявление пьезоэлектрических свойств в поливинилиденфториде отвечает полярная β -фаза, которая может индуцироваться под действием тяжёлых ионов. Облучение сопровождается локальными термическими всплесками вблизи треков, вызывающими размягчение полимера и ориентацию молекулярных диполей вдоль направления пучка, что приводит к росту пьезоэлектрического модуля d_{33} неполяризованных образцов с увеличением заряда и флюенса ионов (рисунок 13).

Дополнительная поляризация в поле отрицательного коронного разряда усиливает этот эффект, формируя выраженный совместный отклик для всех типов ионов (Ne, Xe, Bi) и всех флюенсов (рисунок 14). Изменения релаксационного поведения подтверждаются спектрами термостимулированных токов короткого замыкания, на которых отчётливо проявляются модифицированные релаксационные пики (рисунок 15).

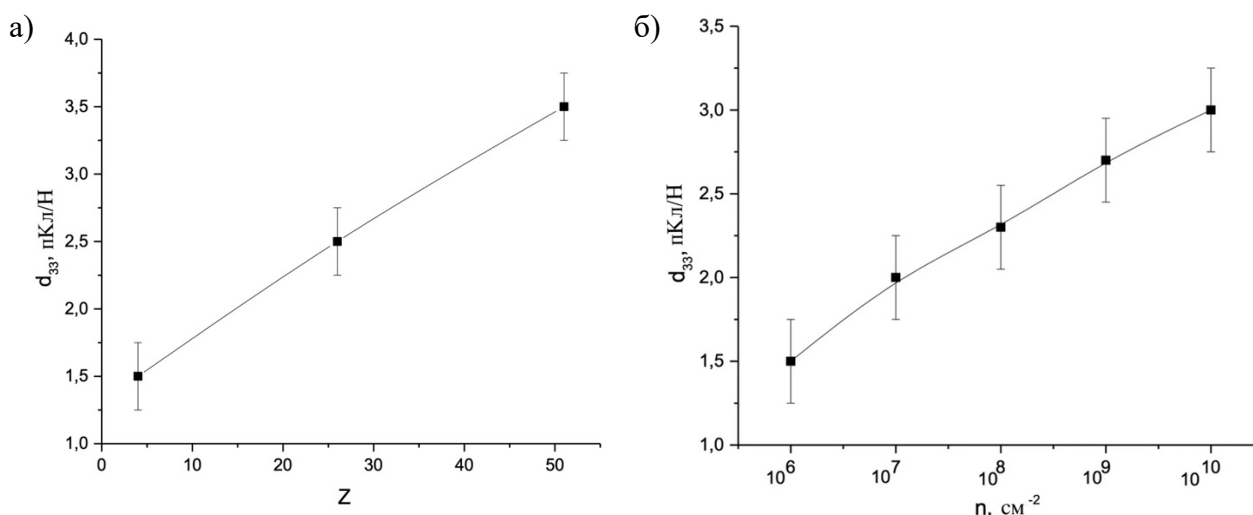


Рисунок 13 – а) Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} от заряда налетающего иона; б) зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} от флюенса иона Хе

Расчёт параметров релаксационных процессов показал, что энергия активации остаётся практически неизменной порядка $1,03 \pm 0,02$ эВ, что указывает на единый механизм релаксации, определяемый структурой полимера. Однако с увеличением массы иона наблюдается снижение частотного фактора ω и смещение пиков в область более высоких температур, что связано с уменьшением свободного объёма вследствие радиационно-индуцированного сшивания цепей и образования кластеров. При повышении флюенса облучения Хе релаксационный пик смещается в сторону низких температур, а энергия активации уменьшается, что может быть связано с ростом аморфной фазы и дефектов в кристаллических областях. Рост интенсивности релаксационного процесса хорошо коррелирует с увеличением d_{33} , подтверждая связь между релаксационной динамикой и пьезоактивностью.

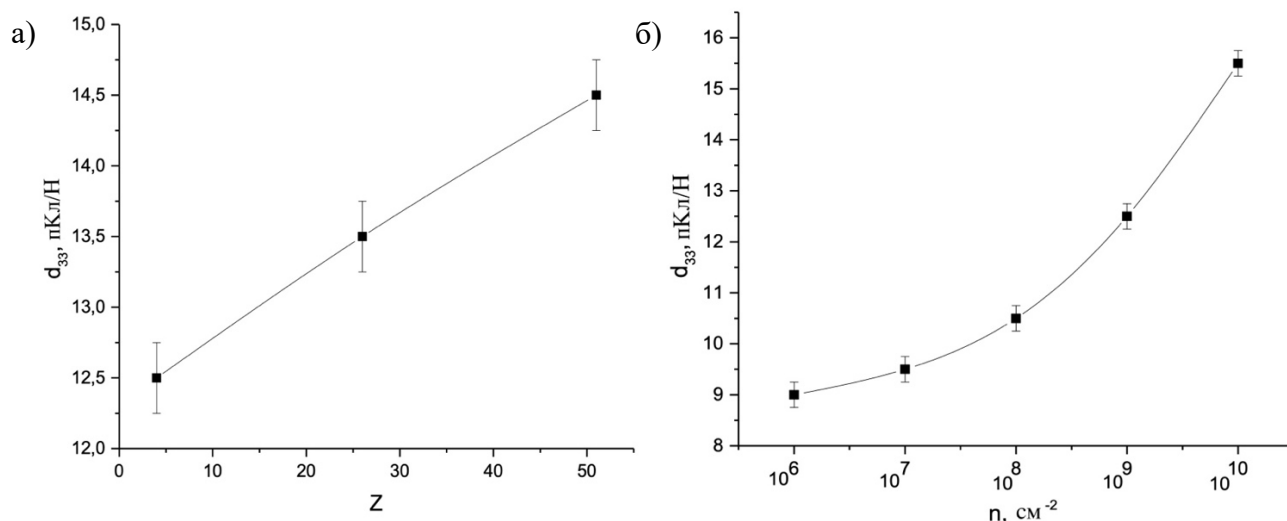


Рисунок 14 – а) Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} от заряда налетающего иона; б) зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} от флюенса налетающего иона в пленках, поляризованных в отрицательном коронном разряде

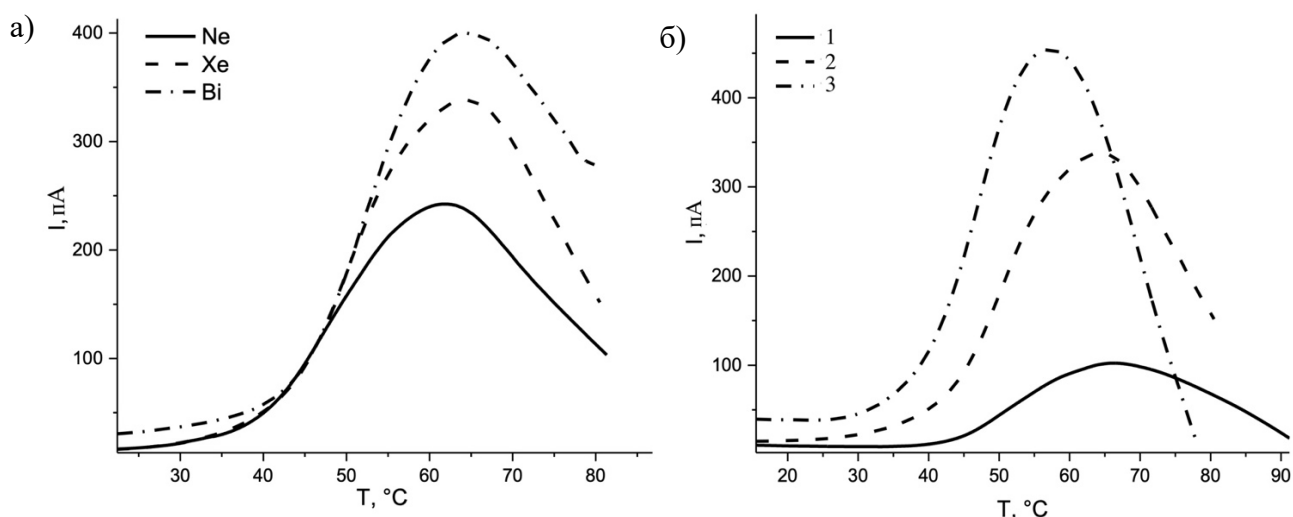


Рисунок 15 – а) Спектры термостимулированных токов для пленок ПВДФ облучённых тяжелыми ионами Ne, Xe и Bi ($n = 10^9$ ионов/см²) и поляризованных в поле отрицательного коронного разряда; б) спектры термостимулированных токов для пленок ПВДФ облучённых тяжелыми ионами Xe ($n = 10^5$ ионов/см², $n = 10^9$ ионов/см², $n = 10^{10}$ ионов/см²) и поляризованных в поле отрицательного коронного разряда

Дополнительное влияние на свойства материала оказывает химическое травление. Показано, что с увеличением времени травления образцов, предварительно облучённых ионами Хе, наблюдается экспоненциальное снижение пьезоэлектрического модуля d_{33} (рисунок 16). Это связано с разрушением β -фазовых областей, локализованных у границ треков, и ростом поверхностной проводимости по порам и образования дефектно-проводящих структур. Возрастающая проводимость приводит к экранированию внутреннего электрического поля, что снижает эффективный пьезоэлектрический отклик материала.

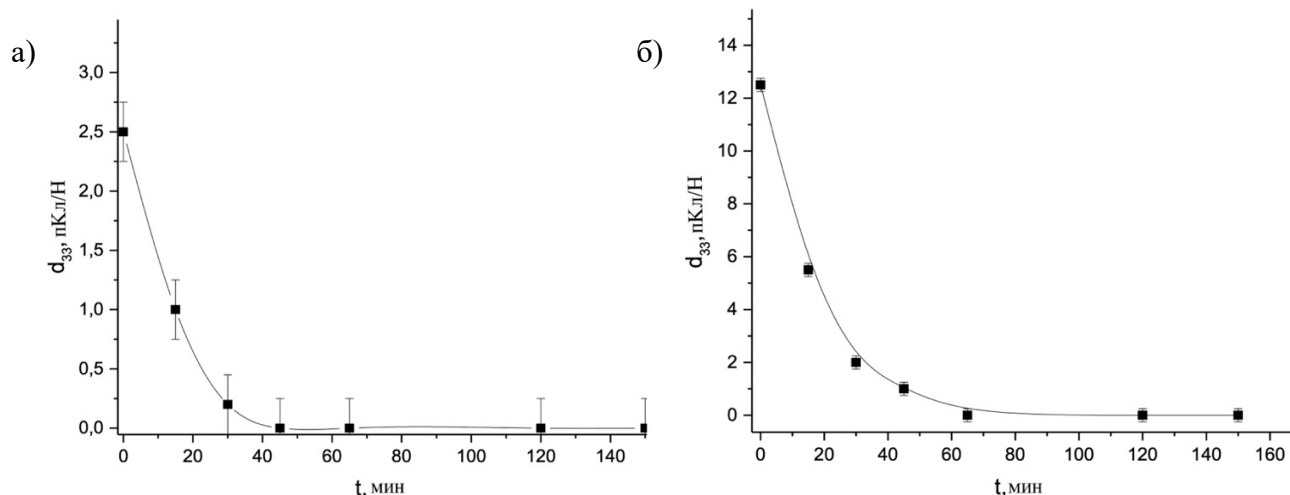


Рисунок 16 – а) Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} от времени травления пленки, облученной ионами Хе с флюенсом 10^9 ионов/ см^2 ; б) Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} от времени травления пленки, поляризованной в поле отрицательного коронного разряда, облученной ионами Хе с флюенсом 10^9 ионов/ см^2

Заключение

В настоящей работе проведено комплексное исследование электрофизических свойств пористых полимерных систем на основе поливинилиденфторида, изготовленных по четырехстадийной 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 проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. Электрофизические свойства плёнок ПВДФ изготовленные четырехстадийным методом определяются типом надмолекулярной структуры. В экструдированных и термообработанных образцах выявлены два релаксационных процесса, соответствующие релаксации в сферолитной и ламеллярной части полимера.

2. Одноосное растяжение вызывает формирование пор и фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$, что приводит к появлению нового релаксационного процесса — низкотемпературного (дефектного) вблизи 5°C . Оптимальные пьезоэлектрические характеристики достигаются при умеренной вытяжке ($\epsilon_\Sigma \approx 2,4$) для образцов с кратностью фильерной вытяжки 15 и 29.

3. Облучение тяжёлыми ионами индуцирует структурные и фазовые превращения, усиливает релаксационные процессы и приводит к росту пьезоэлектрического модуля d_{33} за счёт ориентации диполей и формирования β -фазы. Масса и флюенс ионов контролируют характер и масштаб структурных модификаций.

4. Химическое травление формирует пористую структуру, сопровождающуюся появлением дополнительного релаксационного процесса (вблизи температуры -10°C). Увеличение времени травления вызывает

экспоненциальное снижение d_{33} из-за разрушения β -фазы у границ треков и роста проводимости по поверхности пор, приводящей к экранированию внутреннего поля.

Полученные результаты позволяют глубже понять механизмы формирования электреты 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 ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martins P. Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): Determination, processing and applications / P. Martins, A. C. Lopes, S. Lanceros-Mendez // *Progress in Polymer Science*. – 2014. – Т. 39. – № 4. – С. 683 – 706. – DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006.
2. Ruan L. Properties and applications of the β phase poly (vinylidene fluoride) / L. Ruan, X. Yao, Y. Chang, L. Zhou, G. Qin, X. Zhang // *Polymers*. – 2018. – Т. 10. – № 3. – С. 228. – DOI: 10.3390/polym10030228.
3. Kang G. Application and modification of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – a review / G. Kang, Y. Cao // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Т. 463. – С. 145–165. – DOI: 10.1016/j.memsci.2014.03.055.
4. Ribeiro C. Piezoelectric polymers as biomaterials for tissue engineering applications / C. Ribeiro, V. Sencadas, D. M. Correia, S. Lanceros-Méndez // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2015. – Т. 136. – С. 46–55. – DOI: 10.1016/j.colsurfb.2015.08.043.
5. Chen X. PVDF based ferroelectric polymers in modern flexible electronics / X. Chen, X. Han, Q. D. Shen // *Advanced Electronic Materials*. – 2017. – Т. 3. – № 5. – С. 1600460. – DOI: 10.1002/aelm.201600460.
6. Wang X. Tactile-sensing based on flexible PVDF nanofibers via electrospinning: a review / X. Wang, F. Sun, G. Yin, Y. Wang, B. Liu, M. Dong // *Sensors*. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 330. – DOI: 10.3390/s18020330.
7. Yu Y. Biocompatibility and in vivo operation of implantable mesoporous PVDF-based nanogenerators / Y. Yu, H. Sun, H. Orbay, F. Chen, C. G. England, W. Cai, X. Wang // *Nano Energy*. – 2016. – Т. 27. – С. 275–281. – DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.07.015.
8. Liu W. Low frequency wide bandwidth MEMS energy harvester based on spiral-shaped PVDF cantilever / W. Liu, M. D. Han, B. Meng, X. M. Sun, X. L. Huang, H. X. Zhang // *Science China Technological Sciences*. – 2014. – Т. 57. – С. 1068–1072. – DOI: 10.1007/s11431-014-5511-7.
9. Liu F. Progress in the production and modification of PVDF membranes / F. Liu, N. A. Hashim, Y. Liu, M. R. M. Abed, K. Li // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Т. 375. – № 1–2. – С. 1–27. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, входящих в перечень Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации:

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*. – 2026. — Volume 240. – Article 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/FTT.2025.12.62415.314-25.