

УДК 541(15+64):537.5

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 1993 г. В. В. Кочервинский

Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
142092 Троицк Московской обл.

Поступила в редакцию 24.12.92 г.

На примере одноосно-вытянутой пленки поливинилиденфторида показана возможность повышения остаточной поляризации при облучении пленки γ -лучами. Отмеченные при этом конформационные изменения в цепях аморфной фазы, с одной стороны, подтверждают дипольную природу возникающего сегнетоэлектрического состояния, а с другой – предполагают важную роль радиационно-индущенных зарядовых состояний. Кривые токового гистерезиса обнаруживают в области невысоких полей дублетную природу, где деполяризационный максимум приписывается обратимым процессам докристаллизации в областях с промежуточной упорядоченностью или локальным взаимопереходом по типу параэлектрик \longleftrightarrow сегнетоэлектрик. Отмечена важная роль кооперативного движения в неупорядоченной фазе с большими амплитудами и малыми временами релаксации для протекания радиационно-химических реакций сшивания и конформационных перестроек.

После открытия в ПВДФ сильного пьезоэффекта этот полимер получил широкое признание как материал для различного рода первичных преобразователей энергии, которые по ряду характеристик могут превосходить таковые на основе классических неорганических материалов. Однако применение ПВДФ в определенной степени ограничено из-за его недостатков: более низкие (на ~1 порядок) значения пьезоконстанты d по сравнению с пьезокерамикой и сравнительно низкая его термостойкость. В этой связи стоит задача исследования возможностей модификации структуры ПВДФ, обеспечивающей улучшение его характеристик.

Ранее было показано, что характер текстуры и термомеханические условия ее создания могут заметно менять как пьезоэлектрические, так и сегнетоэлектрические свойства пленок ПВДФ [1, 2]. Представляется, что ионизирующее излучение также может стать одним из инструментов для улучшения названных характеристик. Действительно, γ -излучение, например, вызывает появление сшивок в цепях ПВДФ [3, 4], которые преимущественно локализуются в аморфных областях частично кристаллических полимеров [5]. Кроме того, было показано, что варьирование микроструктуры аморфных областей приводит к изменению пьезоэлектрических [1] и сегнетоэлектрических [6] характеристик пленок из соединений данного класса. Явления "радиационного отжига" могут благотворно сказываться и на электрофизических характеристиках низкомолекулярных кристаллов (например, работа [7]), а в

полимерах, в том числе и в ПВДФ [8], за счет облучения можно заметно повышать степень кристалличности [9 - 16]. Наши более ранние данные [17] показывают, что ионизирующее излучение может менять конформационные характеристики в цепях как ПВДФ, так и сополимера винилиденфторида с трифтотрэтиленом. Для ПВДФ было обнаружено при этом заметное улучшение сегнетоэлектрических характеристик. В настоящей работе это явление рассмотрено более детально с акцентом на детализацию механизма радиационно-индущенных конформационных изменений. Кроме того, затронуты вопросы, касающиеся и механизмов развития процесса поляризации в ПВДФ при сильных полях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила одноосно-ориентированная пленка ПВДФ фирмы "Vattenberg" (Германия). Облучение проводили на воздухе с помощью источника ^{60}Co до максимальной дозы 50 Мрад при мощности дозы 0.01 Мрад/ч. Для исследования сегнетоэлектрического гистерезиса использовали схему Сойера-Тауэра с частотой питающего напряжения 50 Гц. Схема предусматривала снятие как зарядового, так и токового гистерезиса. Подвод напряжения на исследуемые пленки осуществляли через слой алюминия толщиной 0.1 мкм, который наносили методом вакуумного распыления.

ИК-спектры исследуемых пленок получали на спектрометре типа ИКС-29. Для снятия спектров

в поляризованном излучении использовали поляризаторы типа ИПП-12. Расчет оптической плотности D в последнем случае проводили по формуле $D = D_{\parallel} + 2D_{\perp}/3$, где D_{\parallel} и D_{\perp} – оптические плотности выбранных полос поглощения при расположении оси вытяжки пленки параллельно и перпендикулярно вектору поляризации ИК-излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектр исходной (необлученной) пленки ПВДФ представлен на рис. 1. Из него, в частности, следует, что полимер характеризуется наличием как минимум двух полиморфных модификаций α и β , которым соответствуют конформации цепи $TGTG^-$ и плоский зигзаг соответственно. О наличии первых можно судить по присутствию в спектре полос поглощения с максимумами $530, 612, 765, 795$ и 975 см^{-1} . Полосы $442, 510$ и 840 см^{-1} характеризуют конформацию плоского зигзага, долю которого $F(\beta)$ можно оценить через соотношение [18]

$$F(\beta) = D_{510}/0.81D_{530} + D_{510}, \quad (1)$$

где D_{510} и D_{530} – оптические плотности полос поглощения с частотами соответственно 510 и 530 см^{-1} . Обсчет спектров в соответствии с уравнением (1) указывает, что в исходной пленке цепи на 86% находятся в конформации плоского зигзага. Если последние характеризуют цепи в β -модификации, то данная пленка должна характеризоваться относительно высокой радиационной стойкостью, так как, согласно работе [19], кристаллы α -модификации оказываются менее радиационно-стойкими, нежели кристаллы β -модификации. В этой связи представляло интерес проследить влияние достаточно высоких доз облучения на изменение сегнетоэлектрических характеристик указанных пленок. На рис. 2 представлено влияние дозы облучения в 30 Мрад на кривые поляризационного и токового гистерезиса. Видно, что после облучения (в условиях одинаковой амплитудной напряженности электрического поля) заметно повышаются как P_r , так и P_s . Значение же поляризационного тока в максимуме вообще увеличивается в 2 раза. Это качественно соответствует сходному результату, полученному ранее на двусосто-ориентированной пленке ПВДФ [17]. Здесь в отличие от указанной работы была поставлена цель получить определенную информацию о развитии процесса поляризации в исследуемых пленках. Использовали то обстоятельство, что значения P_r и P_s оказываются функциями амплитудных значений поля E_a [2, 6, 20, 21] и потому снятие подобных зависимостей несет информацию о кинетике развития поляризации. Полученные зависимости представлены на рис. 3. Для обоих пленок можно видеть две стадии развития поляризации, где основное нарастание P_r происходит в области полей с напряжен-

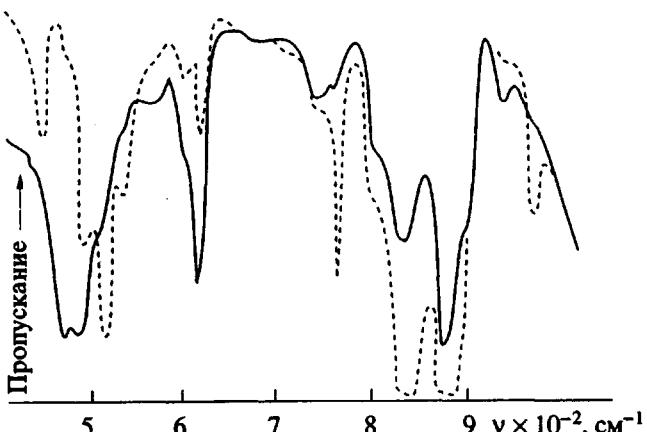


Рис. 1. ИК-спектр исходной пленки ПВДФ. Сплошная кривая – вектор E параллелен оси вытяжки, штриховая – вектор E перпендикулярен оси вытяжки.

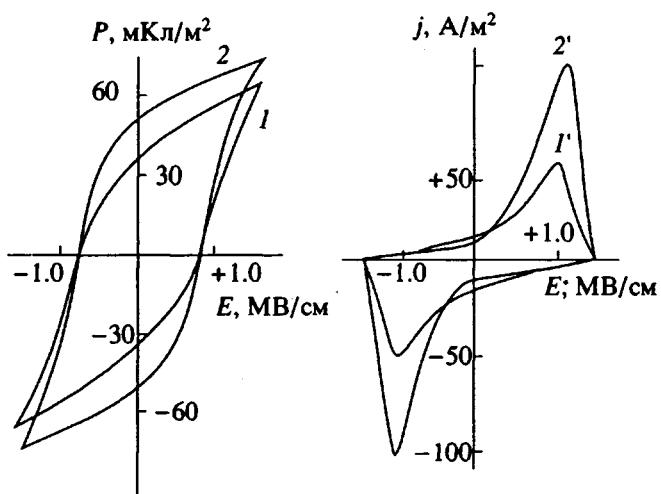


Рис. 2. Кривые поляризационного (1, 2) и токового (1', 2') гистерезиса для исходной (1, 1') и облученной дозой 30 Мрад (2, 2') пленок ПВДФ.

ностями $1, 2 - 1.3 \text{ MV/cm}$. Для гомополимера это сравнительно низкие поля, но, как показано ранее [21], увеличение в исходной пленке доли полярной β -модификации заметно смещает коэрцитивные поля к низким значениям. Существование двух областей развития поляризации, скорее всего, отражает роль инжектированных из электрода зарядов в объем пленки. Эти заряды, закрепляясь на ловушках, могут создавать локальные поля, усиливающие действие внешнего поля, что и создает скачкообразное нарастание P_r на первой стадии процесса. Такая гипотеза подтверждается нашими более ранними данными [2], где в области указанных полей может наблюдаться затянутый во времени (до десятков секунд) рост P_r . В условиях постоянного внешнего поля это

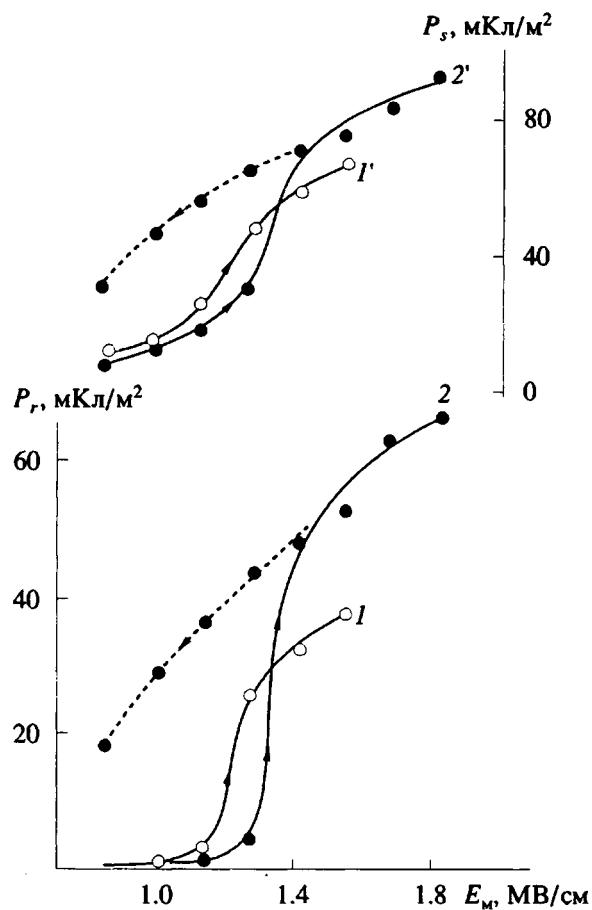


Рис. 3. Полевые зависимости значений P_r (1, 2) и P_s (I' , $2'$) в исходных (1, I') и облученных дозой 30 Мрад (2, $2'$) пленках ПВДФ.

может быть следствием не очень быстрого процесса миграции инжектированных носителей в объем и закрепления их на устойчивых ловушках зарядов. Вторая более медленная стадия развития поляризации соответствует, по-видимому, действию собственно внешнего поля. Последнее может повышать P , за счет, например, дальнейших поворотов кристаллитов β -фазы (в рамках модели 60°-ных переориентаций доменных стенок), переходов части исходных кристаллов в α -фазу в их полярную α_p -модификацию и т.д. Роль инжектированных зарядов, на наш взгляд, проявляется в виде зависимостей P_r - E и P_s - E , полученных в цикле понижения амплитудного значения поля после достижения его максимального значения (штриховые кривые на рис. 3). Как это было отмечено ранее [2, 6, 20, 21], здесь мы видим проявление определенной "памяти", когда при полях заметно ниже коэрцитивных (в первом цикле подъема напряжения) P_r и P_s оказываются существенно более высокими, нежели в исходном состоянии. Очевидно, что в этом случае работают уже локальные поля, созданные инжектированными носителями.

Как видно из рис. 3, быстрая стадия развития поляризации в образце после облучения имеет более чем в 2 раза высокую интенсивность, нежели в исходной пленке. Если в эту стадию поляризации вносят вклад инжектированные носители, то в случае облученного образца следует ожидать более высокой концентрации последних. Причиной этого могут быть добавочные носители зарядов, которые возникают в облученных полимерах и обусловливают возникновение радиационно-индуцированной электропроводности [22].

Некоторые детали процесса поляризации можно проследить по кинетике изменения формы кривых токового гистерезиса, которые представлены на рис. 4 для облученной пленки ПВДФ. Ранее было отмечено, что при невысоких полях возможно появление гантелеобразных кривых поляризационного гистерезиса [2]. Учитывая, что ток поляризации есть дифференциальная характеристика заряда, форма токового гистерезиса должна быть более чувствительным параметром для оценки "аномалий" кривых поляризационного гистерезиса. Можно отметить, что кинетика изменения формы кривых токового гистерезиса, представленная на рис. 4, является характерной не только для облученной пленки. Большое число опытов с различными образцами (как ПВДФ, так и его сополимеров, например с тетрафторэтиленом (ТФЭ)) указывает, что везде имеется качественное сходство. Поэтому отмечаемые ниже закономерности являются, по-видимому, универсальными для кристаллизующихся полимерных сегнетоэлектриков.

Как следует из рис. 4, при низких амплитудных полях максимум тока (с малой интенсивностью) имеет деполяризационную природу, так как он располагается в квадрантах с противоположными знаками j и E_m (кривая 1). При более высоких E_m наряду с ним возникает еще и пик плотности тока поляризационной природы, который располагается по квадрантам, "нормальным" образцам (кривая 2). При дальнейшем росте E_m оба пика растут по интенсивности, а их положение смещается к более высоким полям. За счет последнего обстоятельства положение деполяризационного пика может локализоваться даже в области положительных полей. Еще более высокое значение E_m (кривая 4) приводит к тому, что начинается перекачивание интенсивности деполяризационного максимума в поляризационный, за счет чего интенсивность последнего в несколько раз повышается. Как следует из рис. 4, кривая 4, даже при таких больших полях плотность поляризационного тока остается конечной величиной при $E = 0$ и даже при отрицательных полях. Это указывает, вероятно, на присутствие слабого деполяризационного тока (или составляющей от резистивных эффектов [23]), который сильно замаскирован основным (поляризационным) максимумом. Дублетная природа токового гистерезиса была также

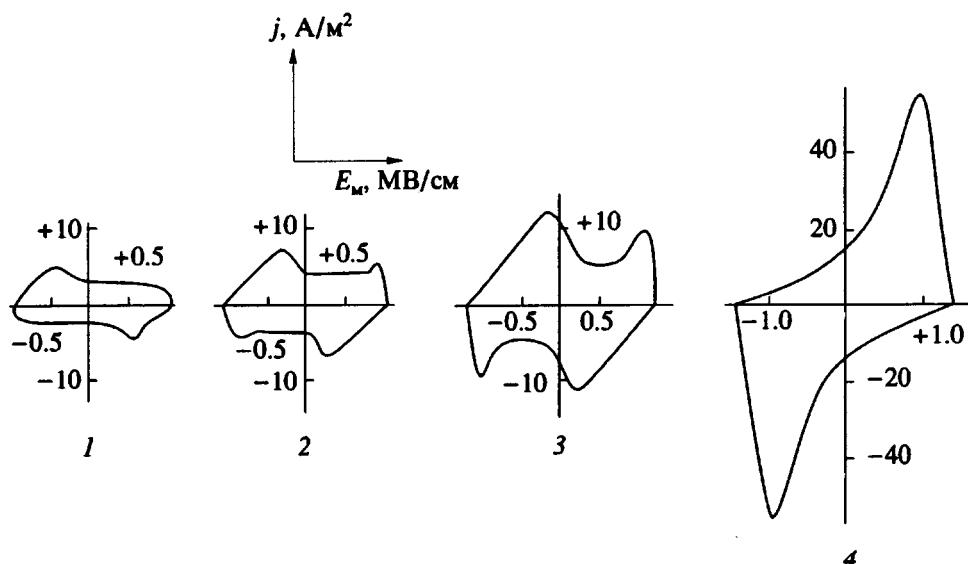


Рис. 4. Полевые зависимости токового гистерезиса при различных амплитудных значениях напряженности электрического поля в облученной дозой 30 Мрад пленке ПВДФ. Обозначение зависимостей — в тексте.

отмечана в ПВДФ [23] и в сополимерах ВДФ с трифторэтиленом [24, 25], где эксперименты проводили в режиме линейного изменения поля с низкими частотами. В указанных работах авторы не касались возможных причин появления деполяризационного пика, а ограничились только констатацией ряда фактов. Считая, что отмеченный нами факт и данные работ [23 - 25] имеют одинаковую природу, мы здесь высказываем ряд соображений, которые могут объяснить появление обсуждаемой "аномалии". Одно из них связано с тем, что нами ранее в изотропных пленках сополимера ВДФ-ТФЭ состава 94 : 6 при комнатной температуре было обнаружено существование сегнетоэлектрической и паразелектрической фаз, соотношение между которыми оказалось чувствительным к условиям кристаллизации [26]. Анализ дифрактограмм для текстурированных пленок показал, что в последних обе фазы также присутствуют, хотя соотношение между ними может меняться [27]. Было отмечено, что кристаллы паразелектрической фазы характеризуются уширенным рефлексом, что надо приписывать их малым размерам или высокой дефектности. Можно предположить, что отмеченный деполяризационный пик связан с переходом паразелектрических кристаллов в сегнетоэлектрические. Малый размер и высокая дефектность первых может способствовать реализации таких переходов при низких полях. Ослабленное межмолекулярное взаимодействие в них вследствие указанных причин приведет к тому, что энергия теплового движения будет достаточной для разрушения образующихся малых сегнетоэлектрических доменов уже на стадии понижения E после достижения им амплитудного значения. Таким обра-

зом, максимум тока должен иметь деполяризационную природу, а возникающие в малых объемах переходы паразелектрик-сегнетоэлектрик должны быть обратимы по отношению к полю.

Другая причина, которая может привести к отмеченному явлению, — это учет сложной морфологии, характерной для кристаллизуемых полимеров, в том числе и в текстурированном состоянии. В настоящее время большое число различных экспериментальных методов подтверждает мнение о наличии трехфазной структуры в таких системах. Наряду с чисто изотропной жидкокристаллической аморфной фазой предполагается существование в ней еще и переходных областей, расположенных на границах с сердцевиной кристалла. Меньшая плотность упаковки в первых опять же создает предпосылки для ослабленного межмолекулярного взаимодействия в них. Если отмеченные переходные области соседствуют с кристаллитами сегнетоэлектрической β -фазы, то при наложении электрического поля небольшой напряженности (которое еще не может обеспечить изменений основного кристалла) полярные сегменты цепей, образующих переходные зоны, могут достраиваться в основной кристалл. Вследствие отмеченного ослабленного межмолекулярного взаимодействия в указанных областях на стадии понижения E это может привести к обратному процессу — "локальному плавлению", что будет проявлять себя в виде деполяризационного максимума тока. В терминах такого механизма отмеченный выше факт смещения максимума тока при росте E_m к более высоким полям означает, что при увеличении амплитудного значения E обратимые процессы индуцированной полем докристаллизации будут захватывать все большие объемы

промежуточных областей, что и приведет к смещению деполяризационного пика к более высоким полям.

О том, что деполяризационный максимум должен быть связан с областями менее плотноупакованными, нежели основа кристалла, можно также судить из данных [25], где повышение давления в сополимере ВДФ–трифтогорэтилен приводит к существенному смещению деполяризационного максимума в область более высоких полей.

Таким образом, гетерогенная природа частично кристаллических полимеров может приводить к рассмотренным выше особенностям. Обсуждаемый эффект проявления "иерархии" поведения областей различной упорядоченности по отношению к электрическому полю, скорее всего, ответствен и за факт, который обычно авторами не обсуждается. Нами было отмечено, что величина коэрцитивного поля E_k , определяемая по положению максимума поляризационного тока, всегда оказывается выше, чем определяемое по положению границы с $P = 0$ из кривых зарядового гистерезиса. В терминах выдвигаемой гипотезы это оказывается легко объяснимым. Действительно, основной максимум тока приходится на поля, когда происходит переключение основных сегнетоэлектрических кристаллов, в то время как кривые поляризационного гистерезиса должны чувствовать присутствие и менее совершенных областей промежуточной фазы (или локальных областей дефектных параэлектрических кристаллов), что должно приводить к понижению результирующего значения E_k .

Отмеченное здесь и ранее [17] повышение P , в облученных пленках ПВДФ сопровождается определенными конформационными изменениями. Более отчетливо это было продемонстрировано на примере двусосно-ориентированной

пленки фирмы "Atochem" [17], где и были изложены некоторые возможные гипотезы для объяснения такого явления. Ниже мы коснемся других возможных механизмов радиационно-индуцированных конформационных перестроек. Акцент будет сделан на учете роли аморфной фазы, которая в условиях облучения (комнатная температура) находится в высокоэластическом состоянии. Это означает, что динамика цепей в такой фазе характеризуется кооперативными перестройками, которые можно характеризовать равновесием между *транс*- и *гош*-изомерами. Как следствие такой динамики, неупорядоченная фаза должна характеризоваться флуктуирующими свободным объемом, что в совокупности приводит к на порядок более высокой податливости такой фазы по сравнению с кристаллической. С учетом этого была сделана попытка проследить более подробно конформационные изменения под действием облучения именно в аморфной фазе. С такой целью анализировали характер изменения интенсивности полосы 490 см^{-1} , которая, согласно работе [28], приписывается присутствию *гош*-изомеров в аморфной фазе ПВДФ.

На рис. 5 представлена область спектра в указанном диапазоне для исходной и облученной пленок. Видно, что в последнем случае наблюдается "перекачивание" интенсивности из полосы 490 в полосу 470 см^{-1} . Последнюю, согласно работе [29], надо связывать с конформациями плоского зигзага, а относить, скорее всего, к неупорядоченной фазе. Возникающие при облучении радикалы, оказавшись за счет миграции в аморфной фазе, могут участвовать в реакциях, следствием которых в ПВДФ образуются сшивки.

Как отмечено большинством исследователей, они локализуются преимущественно в аморфной фазе, и потому протекание подобных реакций может отразиться на конформационном состоянии сегментов такой фазы. Если предположить существование в ней динамического равновесия между *гош*- и *транс*-изомерами (за счет чего и существует флуктуирующий свободный объем), то вероятность протекания реакции рекомбинации двух радикалов (с образованием сшивки) в соседних сегментах аморфной фазы, на наш взгляд, может зависеть от конформации в них цепей в тот момент, когда отмеченные радикалы оказались рядом. Известно, что плотность упаковки кристалла α -фазы с конформацией $TGTG^-$ оказывается ниже, чем кристалла β -фазы с конформацией плоского зигзага [30].

Аналогичным образом можно рассуждать и применительно к аморфной фазе. Если отмеченные сегменты оказались в конформации плоского зигзага, расстояние между ними в указанной области уменьшается (за счет чего мгновенно понижается флуктуирующий свободный объем) и вероятность протекания реакции рекомбинации с образованием сшивки повышается, т.е. за счет

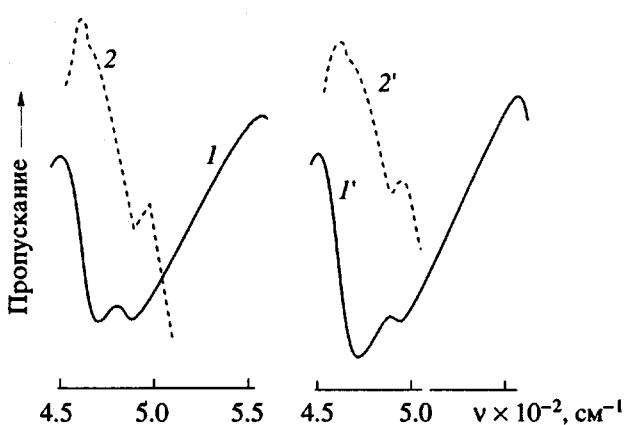


Рис. 5. Область спектра поглощения для исходной (1, 2) и облученной дозой 30 Мрад (1', 2') пленок ПВДФ; 1, 1' – вектор E параллелен оси вытяжки, 2, 2' – вектор E перпендикулярен оси вытяжки.

сегментальных движений участков цепей реакции могут более благоприятно протекать в местах, где соседние сегменты оказываются локально в конформации плоского зигзага. Таким образом, может идти смещение изомерного равновесия в аморфной фазе за счет ее обогащения *транс*-конформерами. Возникающая ковалентная связь при сшивке делает обратные переходы невозможными, что позволяет устойчиво регистрировать уменьшение концентрации *гоми*-изомеров спустя долгое время после облучения. Если сшиваемые сегменты локализуются вблизи кристалла (с конформацией плоского зигзага), то это может привести к процессам докристаллизации с повышением валовой степени кристалличности. Последнее отмечено данными ДСК как в ПВДФ [8], так и в ПЭ [9 - 13], где цепи аморфной фазы при комнатной температуре также находятся в высокоэластическом состоянии.

Другая возможная причина для отмеченных конформационных изменений в цепях аморфной фазы при облучении связана с возможностью генерации ион-радикальных или ионных состояний, которые захватываются ловушками в полимере. Если исходить из того, что в начальный момент облучения эти состояния локализуются на поверхностных ловушках (или формируются в объеме с определенным градиентом концентрации по толщине пленки), то можно считать, что в объеме образуется внутреннее поле, создаваемое такими зарядами. Если это поле достаточно велико, то оно аналогично внешнему может приводить как к полиморфным превращениям в ПВДФ, так и к конформационным перестройкам в отдельных цепях, если они энергетически выгодны. Смоделировать такую ситуацию и проверить выдвигаемую гипотезу можно опытами по созданию поверхностного потенциала, заряжая пленки ПВДФ, например, в коронном разряде. Такие опыты нами были проведены на двусосно-ориентированной пленке ПВДФ фирмы "Kureha". Результаты представлены на рис. 6, где сопоставлены ИК-спектры исходной и заряженных в поле отрицательного коронного разряда пленок. Как видно, исходная пленка содержит две полиморфные модификации (α и β) с конформациями соответственно $TGTG^-$ и плоского зигзага. Об этом можно судить по наличию специфических полос поглощения, названных в начале статьи. Можно также видеть, что уже после 4 мин зарядки пленки интенсивность полос, характерных для $TGTG^-$ -конформаций, заметно снижается. Увеличение времени зарядки до 10 мин этот эффект существенно усиливается. Столь значительное влияние времени зарядки при высоком потенциале на коронирующую иглу (-12 кВ) может быть приписано слабой стабильности электретного потенциала пленок ПВДФ. Из рис. 6 отчетливо видно, что наиболее существенные изменения при зарядке касаются полос 470 и 490 см $^{-1}$, соотноше-

ние между интенсивностями которых кардинально меняется. Сходный характер изменения интенсивностей в названной паре полос отмечен и для облученного образца (рис. 5), хотя количественно эффект проявляется намного слабее. Тем не менее справедливость выдвинутой гипотезы в определенной степени подтверждается.

Из рассмотренного возникает ряд следствий. Если исходить из возможности конформационных перестроек в цепях ПВДФ под действием внутреннего поля радиационно-индуцируемых зарядов, то надо признать справедливость отношения полос 470 и 490 см $^{-1}$ к аморфной фазе. Податливость последней, как было отмечено, существенно выше, чем в кристалле, поэтому слабое внутреннее поле с большей вероятностью приведет к переориентации диполей в аморфных областях (которая может идти и по пути поворотно-изомерных переходов). В более сильных полях (например, при поляризации в коронном разряде) возможны и процессы увеличения степени кристалличности. Об этом можно судить по заметному увеличению интенсивности полосы 442 см $^{-1}$, связываемой с кристаллической фазой полярной β -модификации [28 - 30]. Более слабое влияние на конформационные перестройки в случае облучаемого образца ПВДФ может быть связано, скорее всего, с малыми временами жизни θ переходных зарядовых состояний в облучаемых полимерах. Вероятность последних вызвать переключение (разворот) домена будет определяться как величиной θ , так и величиной локального внутреннего поля E_i . Можно исходить из того, что последнее определяет время переключения домена τ по закону $\tau \sim E_i^{-n}$ (n – константа), который получен экспериментально при наложении внешнего поля [31]. Если θ окажется ниже τ , то переключения домена не произойдет. Домен является скорее частью кристаллита, в котором в условиях облучения (комнатная температура) подвижность заморожена. Кроме того, как уже отмечено выше, сегменты цепей аморфной фазы в таких условиях совершают кооперативные движения с большими амплитудами. Согласно нашим данным [32] (равно как и других исследователей [33 - 36]) по диэлектрической релаксации в ПВДФ, их средние времена релаксации при таких условиях оцениваются в ~ 100 нс. С учетом этого лабильные зарядовые радиационно-индуцированные состояния с большей вероятностью вызовут перестройку (в том числе и конформационную) в аморфных участках или в областях с промежуточной формой упорядоченности.

Можно отметить, что качественно прогнозируемый эффект роли облучения на характер полиморфных и конформационных перестроек обрисовывает картину лишь в целом. Детализация этого явления должна учитывать особенности

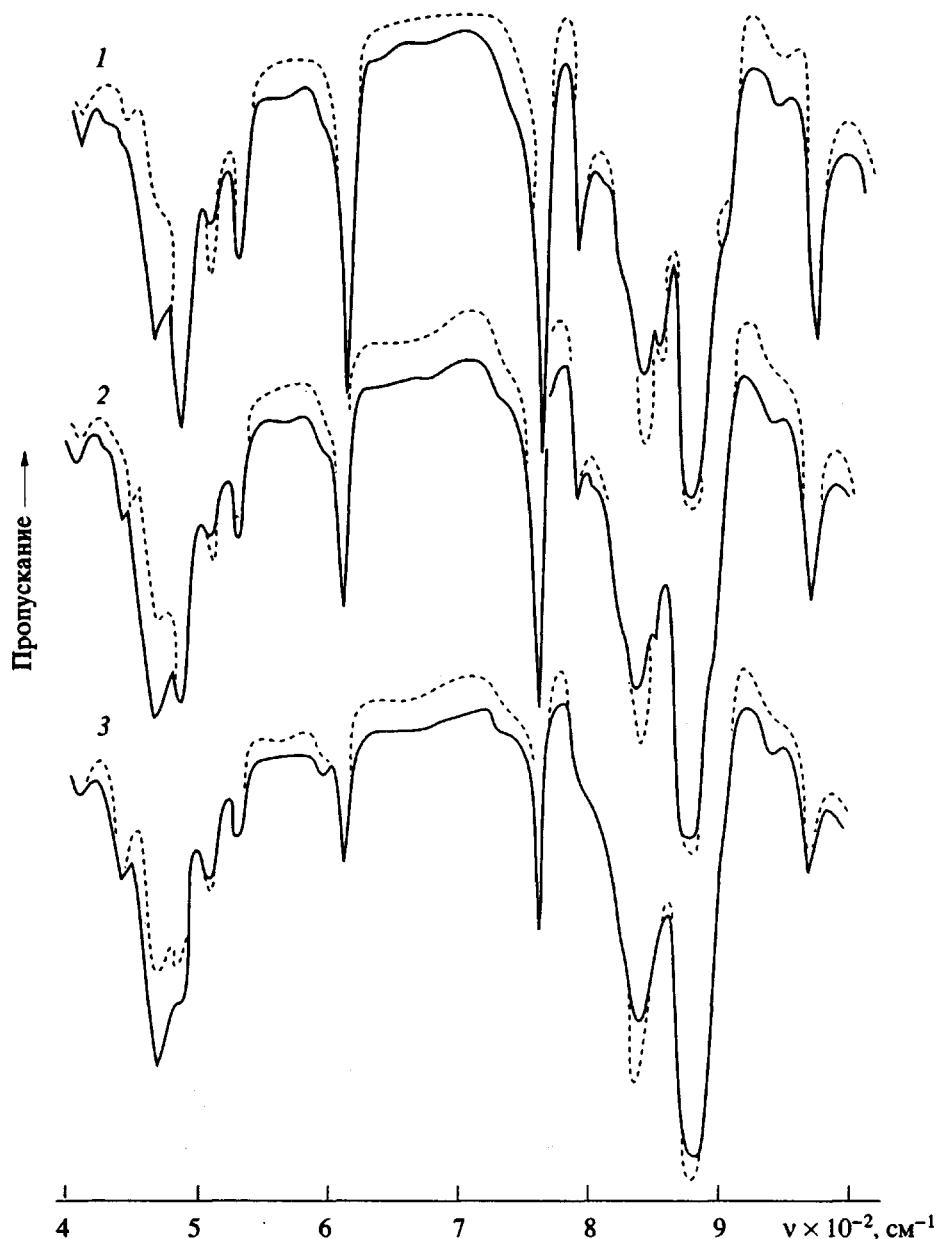


Рис. 6. ИК-спектры исходной (1) и заряженных в отрицательной короне (2, 3) пленках ПВДФ фирмы "Kureha"; температура поляризации 20°C, время поляризации 4 (2) и 10 мин (3). Сплошная кривая – вектор E параллелен оси вытяжки, штриховая – вектор E перпендикулярен оси вытяжки.

развития первичных актов радиационно-химических реакций в облучаемых полимерах. Здесь могут проявить себя как особенности химической структуры полимера (наличие в цепи разветвлений, количество неправильных присоединений, ненасыщенные связи и связи с инородной функциональностью), так и детали морфологии полимера (степень кристалличности, характер надмолекулярных структур, фазовое состояние, наличие или отсутствие текстуры). Все эти факторы будут сказываться на миграционных характеристиках отмеченных зарядовых состояний и соот-

ветственно на конформационных перестройках цепей.

Выражают признательность К.А. Верховской за предоставление образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочервинский В.В., Ромадин В.Ф., Глухов В.А., Соколов В.Г., Саидахметов М.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1382.
2. Кочервинский В.В., Соколов В.Г., Зубков В.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 530.

3. Ильчева З.Ф., Словохотова Н.А., Ахвледиани И.Г. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 18. № 1. С. 209.
4. Klier I., Vokal A. // Radiat. Phys. Chem. 1991. V. 38. № 5. P. 457.
5. Sohma J., Qun C., Yuanshen W., Xue-Wen Q., Shio-tani M. // Radiat. Phys. Chem. 1991. V. 37. № 1. P. 47.
6. Кочервинский В.В., Соколов В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1625.
7. Tsedrik M.S., Margolin L.M., Gontaev V.P., Misko A.S. // Cryst. Res. Technol. 1989. V. 24. № 2. P. 167.
8. Pae R.D., Bhateja S.K., Gilbert B.A. // J. Polym. Sci. 1987. V. 25. № 4. P. 717.
9. Bhateja S.K., Andrews E.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 34. № 8. P. 2809.
10. Narkis M., Raiter I., Shkolnik S., Siegmann A., Eyster P. // J. Macromol. Sci. Phys. 1987. V. 26. № 1. P. 37.
11. Aslamian V.M., Vardanian V.I., Avetisian M.H., Filikian S.S., Ayvazian S.R. // Polymer. 1987. V. 28. № 5. P. 755.
12. Minkova L. // Colloid Polym. Sci. 1988. V. 266. № 1. P. 6.
13. Bhateja S.K., Andrews E.H., Yarbough S.M. // Polymer J. 1989. V. 21. № 9. P. 739.
14. Bhateja S.K., Yarbough S.M., Andrews E.H. // J. Macromol. Sci. Phys. 1990. V. 29. № 1. P. 1.
15. Hindle A.M., Hosemann R., Hinrecsen G., Springer H. // J. Polym. Sci. B. 1990. V. 28. № 3. P. 267.
16. Nishimoto S.-I., Chaisupakitsin M., Imui T. // Radiat. Phys. Chem. 1992. V. 39. № 5. P. 413.
17. Верховская К.А., Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1669.
18. Osaki S., Kotaka T. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. № 1 - 4. P. 3.
19. Космынин Б.П., Гальперин Е.Л. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1603.
20. Кочервинский В.В., Мурашева Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2096.
21. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2106.
22. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П. Радиационные эффекты в полимерах: Электрические свойства. М.: Наука, 1982. С. 871.
23. Dickens B., Balizer B., DeReggi A.S., Roth S.C. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. № 9. P. 4258.
24. Koizumi N., Murata Y., Tsunashima H. // IEEE. Trans. Elec. Insul. 1986. V. EI-24. № 3. P. 543.
25. Koizumi N., Murata Y. // Ferroelectrics. 1987. V. 78. № 3/4. P. 411.
26. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Ромадин В.Ф., Мурашева Е.Н., Овчинников Ю.К., Трофимов Н.А., Локшин Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1969.
27. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Овчинников Ю.К., Трофимов Н.А., Локшин Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1829.
28. Kobayashi M., Tashiro K., Tadokoro H. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 2. P. 158.
29. Hsu S.L., Lu F.J., Waldman D.A., Mathukumar M. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2583.
30. Hasegawa R., Kobayashi M., Tadokoro H. // Polymer J. 1972. V. 3. P. 591.
31. Furukawa T., Johnson G.E. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 38. № 12. P. 1027.
32. Кочервинский В.В., Данилюк Т.А., Мадорская Л.Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 619.
33. Nakagawa K., Ishida Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. № 8. P. 1503.
34. Leung W.P., Yung K.K. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 12. P. 8031.
35. Koizumi N., Hagino J., Murata Y. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. № 1/4. P. 141.
36. Nabata Y. J. // Appl. Phys. Jpn. 1990. Pt. 1. V. 29. № 12. P. 2782.

The Effect of Radiation on Ferroelectric Characteristics of Poly(vinylidene Fluoride)

V. V. Kochervinskii

Troitsk Institute of Innovation and Thermonuclear Research, Troitsk, Moscow oblast', 142092 Russia

Abstract – For unidimensionaly oriented poly(vinylidene fluoride) film, we showed that residual polarization could be enhanced by γ -irradiation of the film. Conformational changes in the amorphous phase chains attest to the dipole nature of the ferroelectric state of the film and also suggest a substantial role of radiation-induced charged states. In the region of low field, the curves of current hysteresis demonstrate the dual nature; depolarization maximum could be attributed to reversible processes of additional crystallization in the domains of intermediate structure or to local transitions of the type paraelectric \rightleftharpoons ferroelectric. Cooperative motions with large amplitudes and low relaxation times were found to be essential for the occurrence of radiation-induced chemical cross-linking and conformational rearrangements in the disordered phase.