

Фторсодержащие сегнетоэлектрические полимеры: применение в технике и биомедицине

В.В.Кочервинский,^a  О.В.Градов,^b  М.А.Градова^b 

^a Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии,
Россия, 111524 Москва, Электродная ул., 2, стр. 1

^b Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н.Семенова
Российской академии наук,
Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Сегнетоэлектрические сильнополярные фторсодержащие полимеры на основе винилиденфторида относятся к классу электроактивных полимеров, которые используют в различных технических приложениях. В обычных условиях кристаллизации материал получается с текстурой поликристалла, которая после высоковольтной поляризации трансформируется в нецентросимметричную структуру, что сопровождается появлением высокого пьезо- и пироотклика. Такие материалы можно использовать в качестве пироэлектрических конвертеров. Высокие значения ударной вязкости позволяют рекомендовать их в качестве материалов для создания устройств, преобразующих энергию динамических воздействий в электричество, а нелинейность электрического отклика (за счет сегнетоэлектричества) и высокие пробойные поля открывают возможность для реализации емкостных накопителей энергии. Интенсивная динамика в аморфной фазе при нормальных условиях обеспечивает быстрый сброс накопленной энергии во внешнюю цепь. Учитывая значительную долю аморфной фазы (~50%) во фторсодержащих сегнетоэлектрических полимерах и ее высокую диэлектрическую проницаемость, можно изменять энтропию системы, прикладывая электрическое поле. В случае импульсного поля это обеспечивает понижение температуры, поэтому рассматриваемые материалы (особенно в форме композитов) перспективны для создания твердотельных рефрижераторных устройств. Высокая термопластичность полимеров позволяет создавать сенсоры (например, микрофоны) с профилированной поверхностью активной мембраны, обладающие улучшенными характеристиками. Биосовместимостью и низким акустическим импедансом (близким к импедансу биологической ткани) таких полимеров обусловлена возможность их применения в качестве биосенсоров. При наличии в сегнетоэлектрической пленке доменов создаются сильные локальные электрические поля, которые могут влиять на активность живых клеток. С использованием прямого и обратного пьезоэффектов можно стимулировать жизнедеятельность и управлять функциями различных тканей организма, включая нервную.

Библиография — 463 ссылки.

Оглавление

1. Введение	2	8.2. Скаффолды для регенерации нервной ткани	22
2. Возобновляемые источники энергии	2	8.3. Скаффолды для регенерации костной и мышечной ткани	23
3. Емкостные накопители энергии	5	8.4. Материалы, применяемые в кардиологии	24
4. Электрокалорический эффект	9	8.5. Материалы, применяемые в урологии	25
5. Пьезосенсоры на основе сегнетоэлектрических полимеров	13	8.6. Материалы для регенерации соединительной ткани	26
6. Пиросенсоры и электрохромные преобразователи энергии	16	8.7. Искусственные мышцы	26
7. Материалы для элементов памяти	19	8.8. Создание полнофункциональных тканевых протезов	27
8. Физические предпосылки для применения материалов на основе поливинилиденфторида в различных областях биомедицины	21	9. Заключение	27
8.1. «Умные» скаффолды для неинвазивной пьезоэлектрической тераностики	21	10. Список использованных сокращений и обозначений	29
		11. Литература	29



1. Введение

Сегнетоэлектрические полимеры — относительно новый класс электроактивных материалов, которые в последнее время привлекают внимание как ученых, так и специалистов в прикладных областях техники.^{1–6} Причина этого — их специфические свойства, обусловленные цепной природой рассматриваемого конденсированного состояния вещества. Именно этими свойствами обусловлены условия для реализации преобразователей энергии, которые нельзя получить, используя неорганические кристаллы и оксидные керамики типа PZT (PbZrTi), PMN (PbMnNb) и др. Есть сообщения о появлении сегнетоэлектричества в таких полимерах, как полиуретаны,⁷ нечетные нейлоны,⁸ сополимеры винилиденцианида и винилацетата.⁹ К сегнетоэлектрикам можно также отнести материалы на основе фторсодержащих гибкоцепных кристаллизующихся полимеров. Интерес к таким соединениям наиболее высок, поскольку пьезо(пиро)активность поляризованных пленок на их основе оказалась достаточной для практической реализации преобразователей энергии.

В обзоре рассмотрены характеристики устройств, в которых в качестве активного элемента используют полимеры на основе винилиденфторида (VDF). Такие полимеры (их молекулярная структура схематически изображена на рис. 1) имеют неклассический механизм как пьезо-, так и пироэлектричества.^{5,6}

Структурная организация гибкоцепных кристаллизующихся полимеров характеризуется образованием складчатых кристаллов с продольным размером l_{001} , которые укладываются в стопы с большим периодом L . Такие материалы являются структурно гетерогенными, так как наряду с кристаллами существуют аморфные области, в которых отсутствует дальний порядок. Данные полимеры относятся к классу гибкоцепных с температурой стеклования $T_g \approx -40^\circ\text{C}$. Это означает, что при комнатной (и более высокой) температуре аморфная фаза проявляет жидкоподобную динамику, которой нет в кристаллах, т.е. в указанных условиях рассматриваемые полимеры будут иметь как структурную, так и динамическую гетерогенность. Данное свойство, наряду с высокой химической стойкостью, позволяет

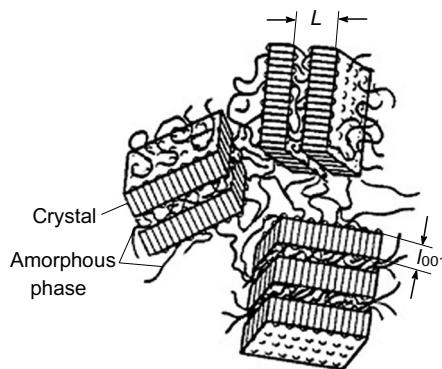


Рис. 1. Схематическое представление молекулярной структуры кристаллизующихся полимеров. Рисунок создан авторами на основании данной работы³.

использовать их для формирования различных мембран, а также как матрицу в гель-полимерных электролитах литий-ионных источников тока.¹⁰ Жидкоподобная динамика обеспечивает высокую податливость аморфной фазы и, как следствие, неклассический механизм пьезоэлектричества,^{5,6,11,12} а также способствует возникновению гигантской электрострикции.^{5,6,13} Представленная на рис. 1 структура может быть полезна и при конструировании новых типов преобразователей энергии на основе рассматриваемых сегнетоэлектрических полимеров.

2. Возобновляемые источники энергии

Сегнетоэлектрические полимеры после поляризации становятся пьезоактивными. Это означает, что при подаче на материал динамической нагрузки между электродами будет возникать разность потенциалов. На этом эффекте основаны устройства для преобразования энергии механических воздействий в энергию электрического поля.^{14–30} Ниже рассмотрены некоторые результаты, полученные в этом направлении при использовании именно полимерных сегнетоэлектриков.

Сегнетоэлектрические полимерные пленки (как и неорганические пьезокерамики) имеют равновероятное по объему расположение полярных плоскостей кристаллов. После поляризации эти плоскости получают преимущественное направление, а пленки приобретают высокие значения пьезо- и пироотклика.

В настоящее время ведется активный поиск возобновляемых источников энергии, и в этом отношении рассматриваемые полимеры представляют интерес. Их можно использовать, например, для преобразования энергии динамических нагрузок, которые встречаются в повседневной жизни. Сегнетоэлектрические полимеры — подходящие материалы для этой цели по следующим причинам. Наличие аморфной фазы в полимере приводит к тому, что материал оказывается низкодобротным, т.е. для него характерен широкий динамический диапазон, и он будет давать пьезоотклик на широкую полосу частот внешней динамической нагрузки. Кроме того, рассматриваемые полимеры из-за наличия жидкоподобной динамики аморфной фазы при комнатной температуре проявляют высокую ударную вязкость. Поэтому преобразователи энергии на основе таких полимеров можно эксплуатировать при крайне высоких амплитудах внешней динамической нагрузки, что невозможно в случае неорганических пьезоэлектриков. Представляется, что такие преобразователи энергии окажутся наиболее эффективными в процессах сбора и накопления энергии динамических воздействий на оживленных автострадах, а также при использовании энергии океанических и морских волн.^{31–36}

В.В.Кочервинский (V.V.Kochervinskii). Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории полимерных композиционных материалов ВНИИХТ.
E-mail: kochval@mail.ru

Область научных интересов: механизмы сегнето-, пьезо- и пироэлектричества в полимерных объектах; структурные изменения в кристаллизующихся полимерах под действием электрических полей; новые источники энергии и сенсоры на основе сегнетоэлектрических полимеров, в которых использованы эффекты трибоэлектричества и электрострикции; механизмы влияния сегнетоэлектрических полимеров на биологические среды.

О.В.Градов (O.V.Gradov). Старший научный сотрудник отдела динамики химических и биологических процессов ФИЦ ХФ РАН.
E-mail: o.v.gradov@gmail.com

Область научных интересов: реакционно-диффузионные процессы, биомиметические активные скаффолды, мембраномиметическая химия, микрофлюидика, физика частично упорядоченных сред.

М.А.Градова (M.A.Gradova). Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же отдела.
E-mail: m.a.gradova@gmail.com

Область научных интересов: физическая химия тетрапирролов, фотоактивные биомиметические системы, «умные» полимерные материалы с активным откликом, супрамолекулярные контейнеры для адресной доставки лекарств и тераностики.



Площадь пленки имеет определяющее значение для величины генерируемого заряда. К настоящему времени проблема получения кристаллизующихся полимерных пленочных материалов большой площади решена. У рассматриваемых полимеров пьезоэлектрические коэффициенты (d_{ij})[†] более чем на порядок меньше, чем у неорганических материалов, но реализовать на основе последних большие площади активного элемента невозможно или экономически невыгодно. Влияние площади активного элемента из поливинилиденфторида (PVDF) на характеристики преобразователя динамической нагрузки в энергию электрического поля отражено на рис. 2. По данным работы³⁷, наиболее существенное влияние площади пленки наблюдается в случае высоких частот динамического воздействия. При этом условии увеличение площади в два раза приводит к росту вырабатываемой энергии почти на два порядка. Симметрия решетки фторсодержащих сегнетоэлектрических полимеров приводит к тому, что пьезокоэффициенты d_{24} и d_{15} оказываются отличными от нуля.^{5, 6, 12} Пример одного из устройств, где «работают» отмеченные коэффициенты, описан в работе³⁴. Показано, что при возникновении турбулентности потока (в воздухе или в воде) появляются изгибные деформации пленки и, соответственно, заряды на электродах.

Большая площадь и высокая гибкость пьезоактивной полимерной пленки открывают возможность для ее использования в довольно неожиданных областях. Например, на дне морских судов со временем появляются наросты простейших биологических структур (биокоррозия), которые изменяют гидродинамику течения, вследствие этого повышается расход топлива. Авторы работ^{38, 39} для борьбы с такой проблемой предложили использовать сонар в виде пьезоэлектрической пленки PVDF, которую наклеивали на дно судна. Гибкость пленки позволяла создать хороший акустический контакт между дном судна и водной средой. При подаче на пленку переменного напряжения она генерировала акустические волны определенной частоты. Было проведено сравнение объемов наростов в контрольном образце и в образце с описанным сонаром. Выяснилось, что за счет ближнего акустического поля, создаваемого в последнем случае, резко снижалась доля наростов. Известно, что акустический импеданс, который зависит от плотности среды (ρ) и скорости звука (v_s) в ней, для фторсодержащих сегнетоэлектрических полимеров близок к таковому для воды. Это означает, что волновые процессы на границе двух сред будут характеризоваться минимальным отражением, и, соответственно, для пьезоэлектрической PVDF-пленки при прочих равных условиях коэффициент преобразования окажется более высоким.

Поляризованные полимеры проявляют пьезоэлектрический эффект, который сводится к появлению на их поверх-

[†] Названия и обозначения пьезокоэффициентов см., например, в работах^{5, 6}.

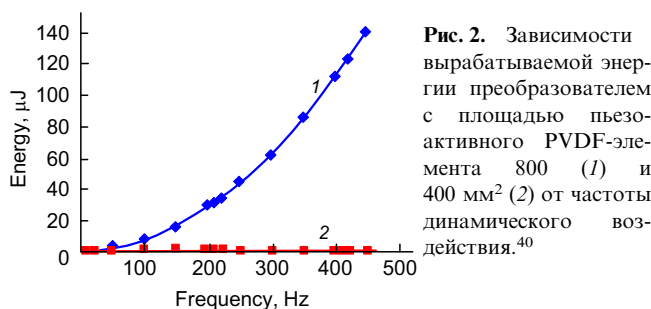


Рис. 2. Зависимости вырабатываемой энергии преобразователем с площадью пьезоактивного PVDF-элемента 800 мм² (1) и 400 мм² (2) от частоты динамического воздействия.⁴⁰

ности заряда, индуцированного тепловым нагревом. В этой связи большие площади активного элемента с пирозэффектом, с одной стороны, позволяют упростить реализацию охранной сигнализации (датчиков проникновения, защитных панелей и т.д.), а с другой — ставится вопрос о возможности создания пьезоэлектрических конвертеров, преобразующих тепловую энергию в электрическую.^{40–43} Согласно данным работы⁴⁰, при напряженности внешнего электрического поля $E = 50 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$, подаваемого на пьезоэлектрическую пленку сополимера VDF с трифторэтиленом (TrFE), при температурной ступеньке 20° объемная плотность вырабатываемой энергии составляла $0.1 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-3}$, что в два раза меньше, чем при использовании керамики PZT. Однако полимерные сегнетоэлектрики имеют высокие коэрцитивные поля, поэтому можно ожидать, что увеличение поля в таких экспериментах должно сказываться на значениях запасаемой энергии. Действительно, на примере PVDF показано, что при повышении поля до $75 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ плотность запасаемой энергии (при температурной ступеньке 60°) возрастает уже до $0.5 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-3}$. В этой связи предпосылки в пьезоконвертерах следует отдать полимерным пьезоэлектрикам, так как для них можно получать большие площади активного элемента.

Обеспечить большие площади поверхности фторсодержащих сегнетоэлектрических полимеров можно, используя их в форме микроволокон, которые производят методом электроформования. На основе таких полимеров реализованы наногенераторы с активными элементами в виде поляризованных микроволокон PVDF или его сополимеров.⁴⁴ Представляет интерес сопоставить эффективность преобразования энергии (η) в пленках PVDF различной толщины и в наногенераторах на основе микроволокон разного диаметра, которую рассчитывали как отношение вырабатываемой энергии электрического поля к энергии механической деформации.

Генерируемая плотность заряда в случае блочных пленок при одной и той же деформации оказывается заметно меньше (рис. 3). Это соответствует тому, что для микроволокон значение η примерно на порядок больше, чем для пленок. Переход от пленок к микроволокнам сопровождается увеличением эффективной площади, поэтому полученные данные качественно согласуются с результатами работы³⁷. Аналогичный вывод получен и в работе⁴⁵, в которой пьезоэлектрическая константа d_{33} для блочной пленки PVDF оказалась на

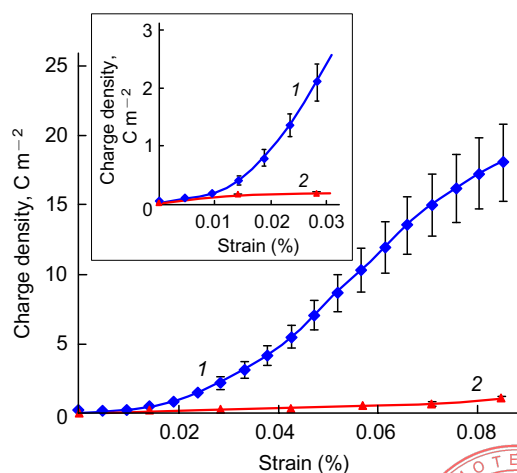
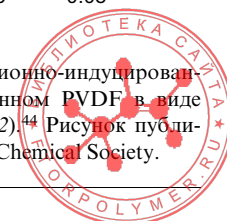


Рис. 3. Зависимости плотности деформационно-индуцированного заряда от деформации в поляризованном PVDF в виде микроволокон (1) и в виде тонких пленок (2).⁴⁴ Рисунок публикуется с разрешения издательства American Chemical Society.



50% меньше, чем для микроволокон. Для микроволокон также больше пьезоэлектрическая константа e_{ij}

$$e_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial x_j} \right)^E \quad (1)$$

Здесь D — электрическое смещение, x — деформация, верхний индекс E означает равенство нулю электрического поля.

Другое важное обстоятельство — нелинейность изменения e_{ij} в микро волокнах с ростом деформации; особенно четко это проявляется в области малых деформаций (см. вставку на рис. 3). Скорее всего, данный эффект связан с константой электрострикции, которая различается для изотропных и ориентированных образцов.^{12,46,47} Для более корректного вывода необходимы детальные исследования структуры полимерных микроволокон на наноразмерном уровне с возможностью регистрации ее изменений при деформации.

Для решения проблемы утилизации энергии механических воздействий представляют интерес трибоэлектрические электронаногенераторы (TENG) — преобразователи энергии, основанные на трибоэлектричестве,^{48,49} т.е. на появлении заряда на поверхности движущегося диэлектрика за счет сил трения. На тонких пленках PVDF при контактной периодической нагрузке 50 Н получили выходную мощность 3.74 мВт.⁴⁹ Если использовать PVDF в виде микроволокон, то при подборе подходящих условий эксперимента удастся достичь значения удельной мощности $26.6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ (см.⁴⁹). Микро волокна несут на себе отрицательный заряд; с учетом этого была предложена конструкция TENG, который при рабочей площади $6 \cdot 5 \text{ см}^2$ давал напряжение 210 В.⁵⁰ Показано, что в таком наногенераторе повышение шероховатости поверхности микроволокон (которая усиливает коэффициент трения) сопровождается увеличением генерируемого напряжения. Очевидно, отмеченное трибоэлектричество напрямую не связано с сегнетоэлектричеством, а является следствием сильного электроакцепторного свойства атомов фтора. Действительно, на основе несегнетоэлектрического сополимера тетрафторэтилена (TFE) с гексафторпропиленом (HFP)

в виде нанопроводов за счет возникающего в нем трибоэлектричества реализовано устройство с выходным напряжением 200 В и током в цепи 10 мкА.⁵¹

Выделяющееся при трении тепло (обычно это паразитное явление) должно снижать эффективность таких устройств. В работе⁵² предложено использовать такое тепло за счет введения в конструкцию гибридного наногенератора поляризованной пленки PVDF. Результатом пирозффекта в пленке будет генерирование дополнительной электрической энергии.⁵² Схема такого устройства приведена на рис. 4.

В рассматриваемой многослойной системе из различных материалов реализуются два механизма выработки энергии (см. рис. 4,а):

- собственно от трибоэлектрического эффекта (цепь 1);
- от пиро(пье)электрического эффекта (цепь 2).

Поверхность пленки из политетрафторэтилена (PTFE) с односторонним медным напылением несет отрицательный заряд, который компенсируется зарядами накладываемого сверху металла (алюминия). Выбор PTFE обусловлен тем, что материал обладает хорошим электретным эффектом, так как за счет низкой проводимости стабильно сохраняет возникающий трибоэлектрический заряд. При движении алюминиевой пластины в результате трения тефлоновый слой разогревается, и тепло через слой каптона (полиимида) с высокой теплопроводностью передается на поляризованный слой PVDF, в котором будет возникать пирозффект. Одновременно с этим нормальная составляющая силы при указанном движении будет вызывать появление пьезоэффекта в пленке PVDF; отклик дает пьезокоэффициент d_{33} . Вследствие указанных процессов при периодическом движении верхнего электрода гибридный наногенератор в цепи 2 (см. рис. 4,а) будет выдавать напряжение V для разомкнутой цепи и ток I для замкнутой цепи. В соответствии с выводами авторов работ^{53,54}, обе эти величины зависят от площади активного элемента, которая, для рассматриваемых материалов может быть достаточно большой.

Влияние трибоэлектрического эффекта на характеристики гибридного наногенератора при его периодической нагрузке отражено на рис. 5. Видно, что для разомкнутой

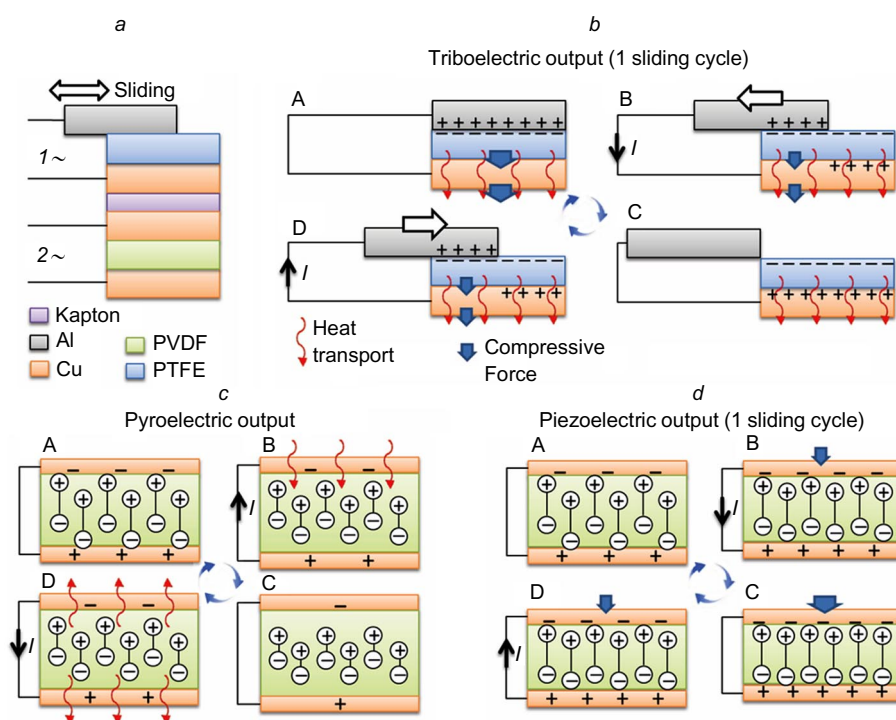


Рис. 4. Схемы многослойной конструкции гибридного наногенератора (а), механизмов и стадий работы (А–D) трибоэлектрического (b), пирозффективного (c) и пьезоэлектрического (d) участков цепи гибридной ячейки.⁵² 1, 2 — см. текст. Рисунок публикуется с разрешения издательства John Wiley and Sons.



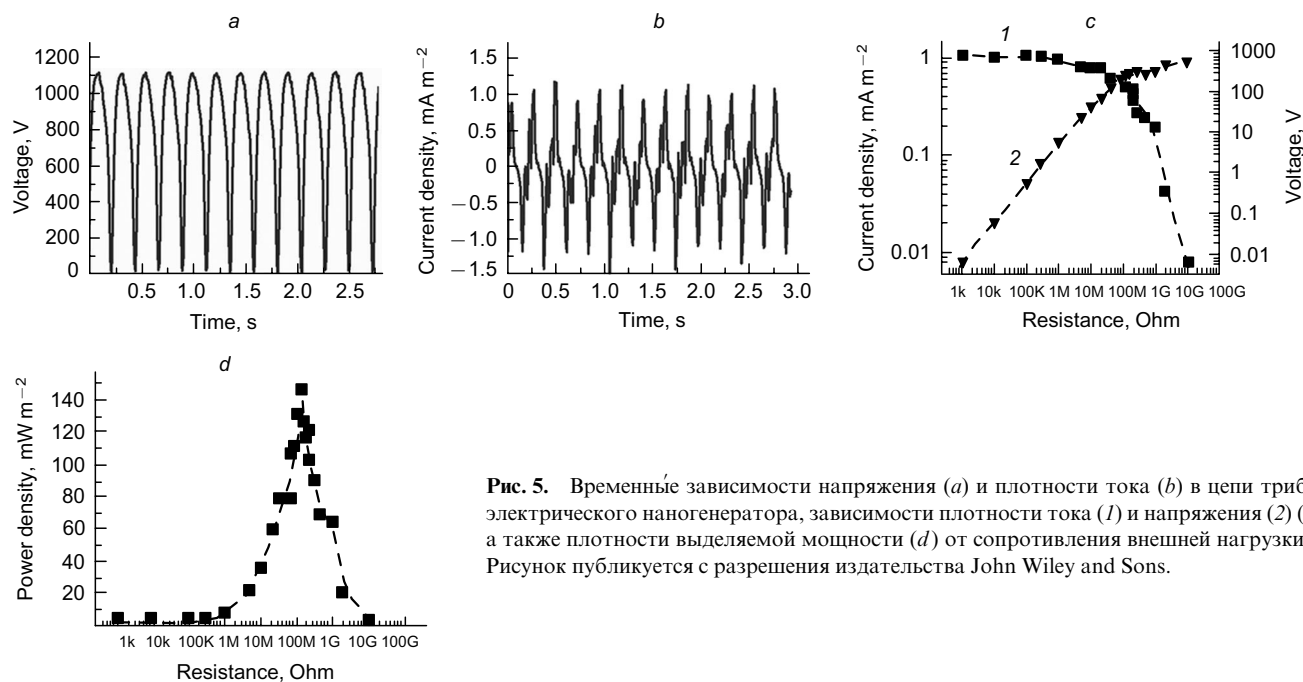


Рис. 5. Временные зависимости напряжения (a) и плотности тока (b) в цепи трибоэлектрического наногенератора, зависимости плотности тока (1) и напряжения (2) (c), а также плотности выделяемой мощности (d) от сопротивления внешней нагрузки.⁵² Рисунок публикуется с разрешения издательства John Wiley and Sons.

цепи пиковые значения напряжения достигают 1200 В, что в несколько раз больше, чем в случае активного элемента из микроволокон PVDF (см.⁵⁰). Предполагается, что последний, с учетом более высокой проводимости, менее хороший электрет. При варьировании сопротивления внешней нагрузки ток и напряжение изменяются антибатно (см. рис. 5,c). Пиковое значение плотности выделяемой мощности на нагрузке 140 МОм составляет 146 мВт · м⁻².

Представляет интерес сопоставить напряжения и токи, вырабатываемые устройствами, которые работают только как трибоэлектрический или пьезо(пиро)электрический электронаногенератор (PPENG), с таковыми при комбинированном действии таких устройств (см. рис. 4).

При использовании периодической нагрузки токи, полученные для гибридной схемы и отдельно для TENG и PPENG, составляют соответственно 0.59, 0.32 и 0.26 мкА. Вырабатываемый в цепи с емкостной нагрузкой ток шел на зарядку суперконденсатора емкостью *C*, достигающей значения 41.9 мкФ. Более высокие токи для гибридной схемы должны сопровождаться увеличением производной dV/dt в соответствии с соотношением

$$I = \frac{dq}{dt} = C \frac{dV}{dt} \quad (2)$$

где *q* — заряд, *t* — время.

Данные, представленные на рис. 6, подтверждают этот вывод. Действительно, для гибридной схемы отмеченная производная примерно в два раза больше, чем в случае схемы включения TENG или PPENG. Это означает, что именно в описанной гибридной схеме можно реализовать более высокую скорость зарядки суперконденсатора.

Еще один вариант гибридной схемы наногенератора на основе микроволокон PVDF предложен в работе⁵⁵, его конструкция предусматривает полную инкапсуляцию активных элементов. Это позволило создать наногенератор для преобразования энергии падающих капель дождя в энергию электрического поля. При достаточно высоком расходе падающей жидкости амплитуда сигнала достигала 20 В, а ее зависимость от расхода была линейной функцией. Модифицирова-

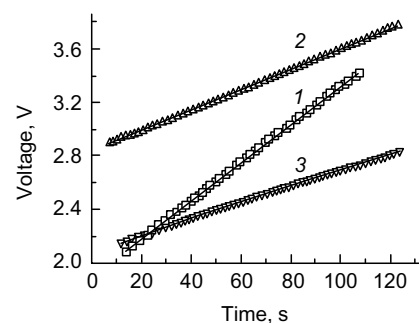
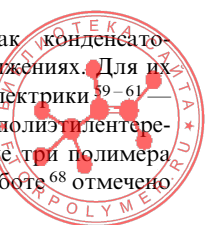


Рис. 6. Изменение напряжения на суперконденсаторе в зависимости от продолжительности действия периодической нагрузки при использовании гибридной схемы (1) и отдельных схем с трибо- (2) и пьезо(пиро)электричеством (3). dV/dt , мВ · с⁻¹: 1 — 0.01418, 2 — 0.00755, 3 — 0.00609.⁵² Рисунок публикуется с разрешения издательства John Wiley and Sons.

ние конструкции такого наногенератора открыло возможность регистрировать аэродинамические характеристики воздушного потока. Показано, что увеличение скорости ветра от 3.4 до 15.4 м · с⁻¹ приводит к росту амплитуды вырабатываемого напряжения от 4 до 15 В также по линейному закону. Таким образом, фторсодержащие сегнетоэлектрические полимеры могут быть использованы для практической реализации электронаногенераторов с достаточно высокими параметрами. Это крайне важный вывод, так как рассматриваемые материалы биосовместимы и при введении в живые организмы наногенераторы на их основе могут поддерживать жизненный цикл клеток различных тканей.

3. Емкостные накопители энергии

Такие радиотехнические компоненты, как конденсаторы,^{56–80} могут работать при высоких напряжениях. Для их создания часто используют полимерные диэлектрики^{59–61} полиэтилен (PE), полипропилен (PP),^{62–65} полиэтилентерефталат (PETF)⁶⁶ и полиимид (PI).⁶⁷ Первые три полимера относятся к классу кристаллизующихся; в работе⁶⁸ отмечено



влияние надмолекулярной структуры на их высоковольтные характеристики. Одна из задач, которые решают при использовании полимерных диэлектриков, — накопление энергии в конденсаторе с ее последующей передачей во внешнюю цепь. Общее выражение для объемной плотности энергии, запасаемой в конденсаторе (W_e), на который подается электрическое поле напряженностью E , имеет вид

$$W_e = \int D(E)dE \quad (3)$$

Видно, что запасаемая энергия определяется в основном полями, которые выдерживают упомянутые полимеры; пробойные поля для них весьма высокие — от 300 до 700 МВ·м⁻¹ (см.^{62–67}). Запасаемая энергия в конденсаторах, где изолятор является линейным диэлектриком (поликарбонат, полифениленсульфид, PETF и PI), составляет порядка 0.5–1.5 Дж·см⁻³; для двуосно-ориентированного полипропилена (ВОРР) ее значение достигает 5 Дж·см⁻³ (см.⁶⁵). Для современной техники требуются материалы с более высоким значением W_e , поэтому с этой целью интересно использовать нелинейные материалы, в частности полимерные сегнетоэлектрики.

Величину запасаемой энергии в конденсаторе с сегнетоэлектриком можно оценить из соотношения (3) и по площадям участков, выделенных фиолетовым цветом на рис. 7; площадь, ограниченная гистерезисной кривой, характеризует энергию, которая переходит во внутреннюю. Запасаемую энергию можно повысить путем перехода сегнетоэлектрика в релаксорное состояние. Это осуществляется направленным химическим и физическим модифицированием структуры сегнетоэлектрического полимера, в результате которого уменьшается площадь, ограниченная гистерезисной кривой.

Сегнетоэлектрики (в том числе полимерные) характеризуются температурой Кюри (T_C), при которой домены переходят в параэлектрическое состояние, когда разрушаются области спонтанной поляризации. Такой структурный переход отображен на рис. 8 для сополимера P(VDF–TrFE). Видно, что с повышением температуры сегнетоэлектрическая фаза (с рефлексом при больших углах) переходит в параэлектрическую с менее плотной упаковкой. Для конденсатора с таким сополимером при высокой температуре можно ожидать значительной плотности запасаемой энергии. Однако в этом случае за счет повышенной проводимости невозможно обеспечить высокие поля, поэтому желательно подобрать такие условия внешнего воздействия, которые способствовали бы протеканию отмеченного перехода без температурных воздействий. На наш взгляд, перспективным является радиационно-химическое модифицирование поли-

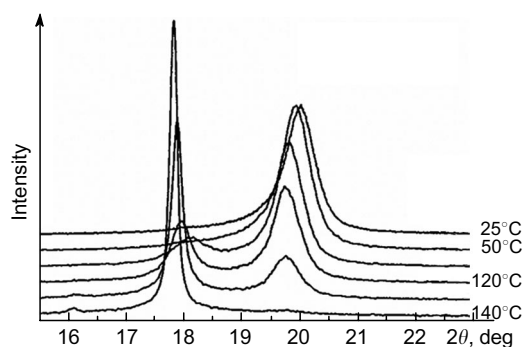


Рис. 8. Температурные зависимости кривых рентгеновской дифракции для сополимера P(VDF–TrFE) состава 80 : 20. Рисунок публикуется с разрешения издательства AIP Publishing.

меров. Об этом свидетельствуют результаты некоторых работ (см., например,^{69–74}). Кривые рентгеновской дифракции для исходного и облученных ускоренными электронами образцов P(VDF–TrFE) приведены на рис. 9, а. Видно, что при определенной дозе облучения наблюдается твердофазный переход по типу сегнетоэлектрик → параэлектрик (сравните с рис. 8).

Одновременно по данным, представленным на рис. 9, б, видны ожидаемое снижение остаточной поляризации (P_r) и, соответственно, потенциальный рост запасаемой энергии. Отмеченный радиационно-индуцированный фазовый переход подтвержден независимо рядом других авторов.^{69, 70, 74} По-видимому, в таких переходах следует учитывать радиационно-химические процессы, которые имеют место при облучении полимеров. В пользу этого говорят данные о появлении различных радикалов при облучении PVDF и его сополимеров (см. обзор¹³ и библиографию в нем).

Проявление указанных эффектов можно видеть на рис. 10. Из экспериментов по набуханию облученных полимеров определяли коэффициент сшивания между соседними цепями, из которого оценивали среднее число (n) повторяющихся звеньев между отмеченными сшивками. Показано, что параметр n с увеличением дозы облучения снижается. Уменьшение коэффициента сшивания с повышением кристалличности свидетельствует о том, что сшивки реализуются между цепями аморфной фазы. Последняя (как отмечено выше) при комнатной температуре в рассматриваемых полимерах по характеру динамики находится в жидкоподобном состоянии. Можно предположить, что характеристики

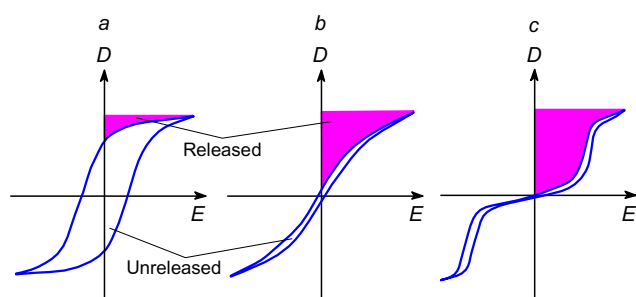


Рис. 7. Схематическое изображение кривых диэлектрического гистерезиса для обычного (а) и релаксорного сегнетоэлектрика (b), а также антисегнетоэлектрика (c).⁷⁹ Рисунок публикуется с разрешения издательства ACS/

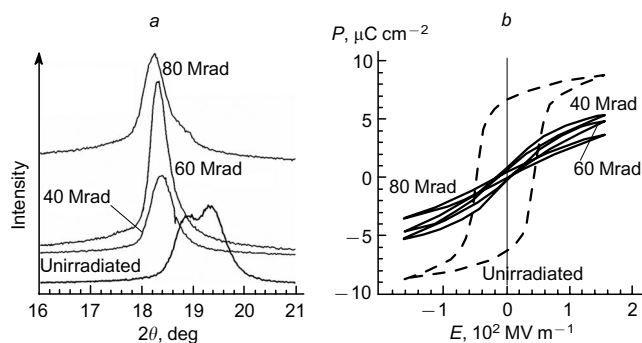


Рис. 9. Кривые рентгеновской дифракции (а) и диэлектрического гистерезиса (b) для изотропных образцов сополимера P(VDF–TrFE) состава 50 : 50 в исходном состоянии (штриховые линии) и после облучения электронами с энергией 2.55 МэВ до различных доз.⁷³ P — поляризация. Рисунок публикуется с разрешения издательства AIP Publishing.

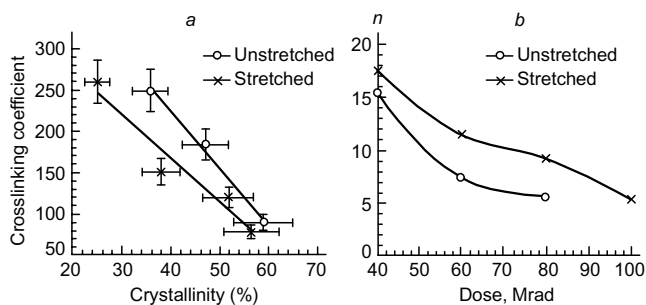


Рис. 10. Зависимости коэффициента сшивания от степени кристалличности (a) и числа повторяющихся единиц между соседними сшивками от дозы облучения при 95°C (b) сополимера P(VDF–TrFE) состава 50 : 50.⁷³ Рисунок публикуется с разрешения издательства AIP Publishing.

кооперативной подвижности для таких цепей должны сказываться на радиационно-химических реакциях, приводящих к появлению сшивок.

Другой подход к проблеме перевода сегнетоэлектрических полимеров в релаксорное состояние сводится к их химическому модифицированию на стадии синтеза. Следует рассмотреть сополимеризацию VDF (основной компонент) с другими сомономерами. Известно, что полимеризация VDF всегда сопровождается появлением дефектов, образующихся при присоединении звеньев по типу «голова к голове» («хвост к хвосту»), которые в определенной степени сказываются на формирующейся структуре полимера.^{5,6,75} Сополимеризация VDF с тетрафторэтиленом фактически сводится к накоплению таких дефектов, одним из проявлений которого является увеличение доли цепей в конформации «плоского зигзага» в микроструктуре PVDF. Особая роль при сополимеризации VDF принадлежит сомономеру TrFE, который (в противоположность TFE) является полярным. В его присутствии в цепях VDF наиболее сильно возрастает доля цепей в конформации «плоского зигзага», вследствие чего повышается дипольный момент полярных кристаллов.^{5,6,75} Наиболее высокие значения остаточной поляризации получены именно на таких сополимерах (см., например, рис. 9, b). В нашем случае, наоборот, требуется уменьшение P_r без заметного снижения пробойного напряжения. Для этой цели используют асимметричные сомомеры, включающие, например, атомы хлора или гексафторпропиленовое звено. В обоих случаях нарушается дальний порядок по цепи PVDF и снижается способность к кристаллизации и формированию доменной структуры.

Для пленок сополимера VDF с трифторхлорэтиленом (CTFE)⁷⁶ действительно отмечено формирование петли с очень малым гистерезисом (типа представленного на рис. 9, b). Это характерно для релаксорного сегнетоэлектрика. Важный для решения практических задач вывод следует из анализа временной зависимости плотности энергии разряда, представленной на рис. 11. Видно, что разряд накопленной энергии на указанную внешнюю нагрузку происходит за ~1 мкс. Это соответствует выделению единицы объема сополимера мощности ~3 МВт. Такой же порядок указанных величин установлен и для конденсаторов с ориентированными пленками PVDF и его сополимера с гексафторпропиленом.⁷⁷ Приведенное значение ~1 мкс характерно и для такого показателя, как среднее время релаксации кооперативной подвижности цепей в аморфной фазе при комнатной температуре.^{5,6,75} Следовательно, именно отмеченная форма движения в полимере контролирует скорость сброса накопленной энергии во внешнюю цепь.

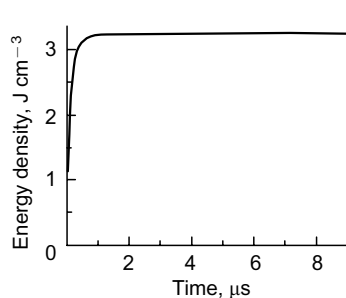


Рис. 11. Временная зависимость плотности энергии разряда при нагрузке 1 кОм (зарядка полем 253.5 МВ·м⁻¹) для конденсатора с пленками сополимера P(VDF–CTFE) состава 91 : 9.⁷⁶ Рисунок публикуется с разрешения издательства The American Association for the Advancement of Science.

Другими материалами для емкостных накопителей энергии могут служить сополимеры VDF с HFP.^{77–79} Для пленок таких сополимеров отмечены очень высокие пробойные поля (~700 МВ·м⁻¹), и, как следствие, запасаемая плотность энергии достигает ~25 Дж·см⁻³ (рис. 12). Важно отметить, что с повышением температуры до 90°C пробойное напряжение снижается, но несущественно.

Представленные на рис. 12 данные были получены на сополимере с низким содержанием HFP. С увеличением концентрации последнего с 3.2 до 15.4 мас.% кристалличность пленок (в идентичных условиях получения) снижается с 46 до 25%. При этом заметного изменения пробойного напряжения не установлено, а гистерезисные потери (см. рис. 7) оказались меньше в пленке с низкой кристалличностью.⁷⁹ Качественно сходные результаты получены и в более поздней работе⁷⁷, в которой показано, что при содержании HFP 4.5% кристалличность (и, соответственно, доля α-фазы) снижается в два раза. Такой образец в ориентированном состоянии в поле 850 МВ·м⁻¹ дает значение запасаемой энергии 27.7 Дж·см⁻³, что, по мнению авторов работы⁷⁷, свидетельствует о перспективности использования рассмотренных материалов в суперконденсаторах.

Еще один способ химического модифицирования цепи PVDF сводится к получению терполимеров, при синтезе которых в качестве сомономеров наряду с TrFE вводят CTFE или HFP.^{76,80} При таком подходе значение запасаемой энергии при поле 400 МВ·м⁻¹ оказывается близким к значению, наблюдаемому в пленках сополимера P(VDF–HFP).^{77,78}

Наконец, последний способ химического модифицирования цепи PVDF связан с графт-присоединением полистирольных (PS)^{81,82} или полиметакриловых^{83–85} блоков к цепи сополимеров VDF. В случае прививки PS-блоков к терполимеру энергия гистерезисных потерь снижается только при высоких полях; прививка 14% PS-блоков к терполимеру при его кристаллизации приводит к формированию морфологии в виде стоп ламеллярных кристаллов (см. рис. 1). Особенность заключается в том, что такая

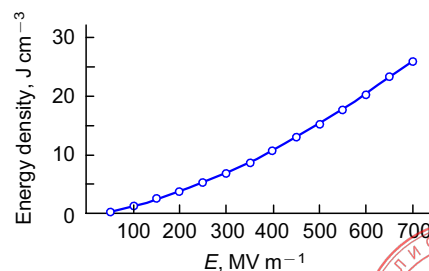


Рис. 12. Зависимость плотности накопленной энергии от напряженности поля для сополимера P(VDF–HFP).⁷⁸ Рисунок публикуется с разрешения издательства AIP Publishing.



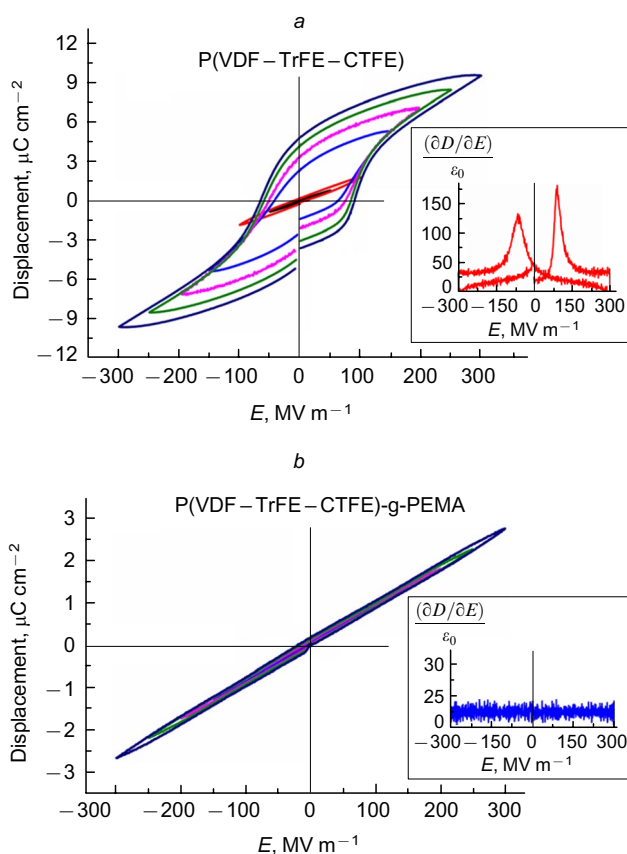


Рис. 13. Гистерезисные кривые в разных полях для исходного терполимера (a) и после прививки к нему поли(этилметакрилата) (PEMA) (b); на вставках — экспериментальные данные для максимального значения подаваемого поля.⁸⁵ Рисунок публикуется с разрешения издательства AIP Publishing.

морфология сохраняется при температуре 180°C, которая выше температуры плавления (т.е. когда кристаллы уже расплавлены). Причина данного эффекта не обсуждается, хотя его следствия могут быть интересны. При прививке к тому же терполимеру метакриловых блоков энергия гистерезисных потерь всех привитых терполимеров меньше. В случае привитого терполимера наблюдается практически линейное изменение $D(E)$, что указывает на малую энергию гистерезисных потерь (рис. 13).

Известно, что полимеры метакрилового ряда хорошо смешиваются с рассматриваемыми фторсодержащими сегнетоэлектрическими полимерами.^{5,6,75} Не исключено, что именно по этой причине привитые сополимеры выдерживают более высокие рабочие напряжения, чем исходный терполимер. Подробно пробойные характеристики были изучены на привитом сополимере с блоком PEMA. На рис. 14 отражены результаты обработки экспериментальных данных (полученных в рамках двухпараметрической модели Вейбулла),⁶⁶ согласно которым статистический набор большого числа значений поля пробоя (E_b) можно описать функцией

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^{\beta_b}\right] \quad (4)$$

где x — текущее значение E_b , α — некоторое характеристическое поле, при котором оказываются пробитыми как минимум 63.2% испытываемых образцов; параметр β_b характеризует дисперсию величины E_b относительно среднего значения. Для привитого терполимера наиболее вероятное поле

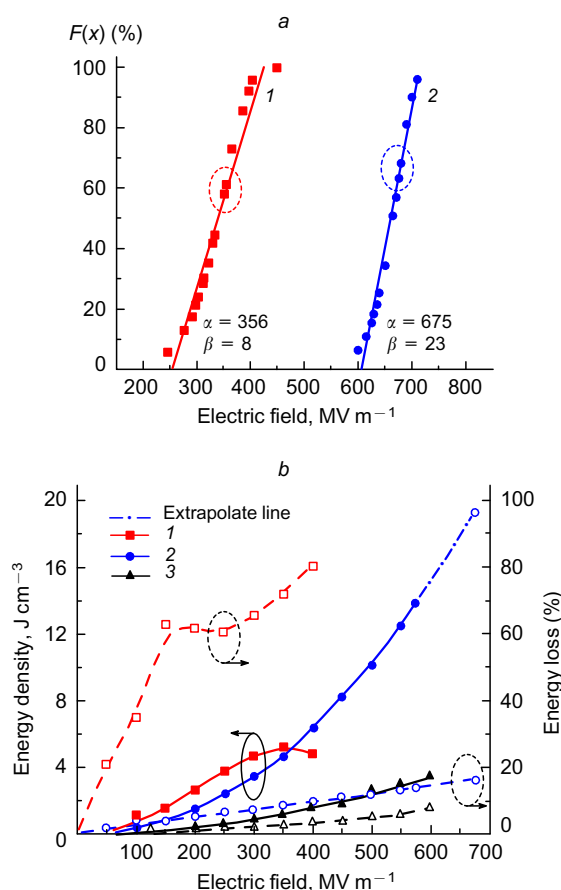


Рис. 14. Пробойные характеристики, полученные в координатах Вейбулла (a), и полевые зависимости запасенной энергии (сплошные линии и темные точки) и энергии потерь (штриховые линии и светлые точки) (b) в конденсаторах на основе пленок исходного терполимера и после графт-присоединения PEMA.⁸⁵ 1 — P(VDF-TrFE-CTFE), 2 — P(VDF-TrFE-CTFE)-g-PEMA, 3 — BOPP. Эллипсами отмечены характеристические поля. Рисунок публикуется с разрешения издательства AIP Publishing.

пробоя оказывается в два раза больше, чем для исходного образца (рис. 14,a). Для последнего значение β_b в ~ 3 раза меньше, это говорит о том, что в привитом терполимере функция распределения $F(x)$ относительно среднего значения оказывается более узкой.

Согласно соотношению (3), столь существенное различие пробойных характеристик образцов должно приводить к заметному различию запасенной энергии, что подтверждается экспериментально (рис. 14,b). Именно за счет высоких пробойных напряжений в привитом терполимере запасаемая энергия в несколько раз больше. В качестве образца сравнения с линейным диэлектриком была выбрана пленка двуосноориентированного полипропилена, для которой значения пробойного поля сопоставимы с таковыми для привитого терполимера, однако в последнем запасается энергии в ~ 4 раза больше. Отсюда следует, что для конденсаторных накопителей энергии на основе полимерных диэлектриков предпочтением следует отдавать именно сегнетоэлектрическим полимерам.

Другой способ повысить запасаемую в конденсаторе энергию основан на получении смесей PVDF.^{86,87} В одном случае смешивали PVDF с сополимером P(VDF-HFP) путем сокристаллизации в α -фазе из общего растворителя. Характеристики таких пленок при варьировании соотношения компонентов приведены в табл. 1. Из представленных

Таблица 1. Физические характеристики смесей PVDF и сополимера P(VDF–HFP).⁸⁶

Состав, %		Диэлектрическая проницаемость		Модуль упругости, ГПа	Поле пробоя, МВ·м ⁻¹	Теплота плавления, Дж·г ⁻¹	Объемная плотность энергии, Дж·см ⁻³
P(VDF–HFP)	PVDF	в низких полях	в высоких полях				
100	0	8.4	16.1	2.40	720	46.0	19.3
90	10	8.5	16.7	2.65	740	46.2	20.1
80	20	8.7	17.1	2.71	751	47.5	21.9
60	40	8.9	18.3	2.78	807	48.1	23.5
50	50	9.1	19.6	2.90	854	48.2	30.1
40	60	9.0	—	2.10	560	45.5	12.8
0	100	8.0	—	1.84	370	—	4.9

данных видно, что увеличение доли PVDF (до отношения 50 : 50) сопровождается повышением таких параметров, как диэлектрическая проницаемость, модуль упругости, пробойное напряжение, теплота плавления, а также увеличением запасаемой в конденсаторе энергии, максимальное значение (по литературным данным) которой достигает 30 Дж·см⁻³. К сожалению, убедительного объяснения отмеченным фактам авторами работ^{86,87} не было дано.

В другом случае те же авторы сокристаллизацией (в полиморфной α -фазе) компонентов из общего растворителя получали материал на основе смеси PVDF с олигомером VDF. При увеличении содержания PVDF в смеси до 40% запасаемая в конденсаторе энергия достигала очень высокого значения (27 Дж·см⁻³). Модель, предложенная в работе⁸⁷, сводится к следующему. Считается, что молекулы олигомера размещаются в аморфной фазе PVDF и повышают ее плотность. Такую гипотезу можно было бы проверить, например, методом малоугловой рентгеновской дифракции. Остается непонятным, почему молекулы олигомера, имея такое же химическое строение, как и PVDF, не входят в кристаллы, образованные длинными молекулами полимера. Отмечено, что при высоких напряжениях D достигает 162 мКл·м⁻², что больше теоретически предсказанного значения 130 мКл·м⁻² (см.^{5,6,75}).

Отклик образца на внешнее электрическое поле называют макроскопическим, так как он характеризует усреднение по большому объему, включающему как кристаллы, так и области аморфной фазы. Считается, что этот отклик обеспечивают в первую очередь полярные кристаллы β -фазы, поэтому работ по изучению высоковольтной поляризации изотропных образцов PVDF и его сополимеров, закристаллизованных в неполярной α -фазе, крайне мало. Цитируемая работа⁸⁷ относится к их числу. Можно думать, что процессы высоковольтной поляризации гистерезисного типа в таких материалах реализуются по другому механизму.⁸⁸ В отличие от перманентных диполей в кристаллах β -фазы, появление макроскопических диполей в них обусловлено специфическим движением в кристаллах неполярной α -фазы, инициированного полем. Предложенным механизмом можно объяснить (хотя бы качественно) противоречивые расчетные и экспериментальные⁸⁷ значения D , но количественное объяснение расхождения пока отсутствует.

Создание текстуры в термопластичных кристаллизующихся полимерах позволяет за счет их одноосной вытяжки повысить остаточную поляризацию. Это отмечено, в частности, на сополимерах VDF с тетрафторэтиленом⁸⁹ или с трифторэтиленом.⁷³ Как показано на примере сополимеров VDF с трифторхлорэтиленом,⁷⁶ тетрафторэтиленом,⁸⁹ а также терполимера P(VDF–TrFE–CTFE),⁹⁰ такая текстура приводит к увеличению пробойного напряжения. На примере изотропных пленок терполимера показано, что за счет более

узкого молекулярно-массового распределения пробойное напряжение можно повысить в два раза.

Пробойные поля для сегнетоэлектрических полимеров играют важную роль. Обычно при расчетах пробойных характеристик исходят из модели Штарка–Гартона,^{91–93} согласно которой

$$E_b = 0.6 \left(\frac{Y}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{0.5} \quad (5)$$

где Y — модуль Юнга; ϵ_0 и ϵ_r — соответственно диэлектрическая проницаемость вакуума и относительная диэлектрическая проницаемость среды. Это соотношение показывает, что диэлектрики с высоким модулем упругости способны противостоять максвелловским напряжениям, появляющимся за счет действия электростатических сил со стороны электродов. Однако применение этого соотношения к рассматриваемым полимерным диэлектрикам не совсем корректно по целому ряду причин. На практике соотношение (5) «работает» для хрупкого механизма разрушения. Рассматриваемые полимеры демонстрируют вязкоупругое поведение, и предел прочности наступает при высоких деформациях, когда структура материала существенно изменилась по отношению к исходной. Ситуация усугубляется тем, что во фторсодержащих полимерных сегнетоэлектриках (где возможен полиморфизм в кристаллической фазе^{5,6,75}) под действием полей высокой напряженности могут протекать как химические,⁹⁴ так и твердофазные полиморфные превращения.^{5,6,95} Все это, естественно, должно сказываться и на модуле Юнга. Косвенным признаком протекающих в таких полях структурных изменений может служить обнаружение именно в рассматриваемых релаксорных сегнетоэлектриках гигантских электрострикционных деформаций.^{5,6,13}

4. Электрокалорический эффект

При помещении диэлектрика в электрическое поле его энтропия изменяется. В соответствии с законами термодинамики, при деполяризации сегнетоэлектрика (в общем случае диэлектрика) в адиабатических условиях он охлаждается. На этом принципе могут работать твердотельные устройства охлаждения.^{96,97} Изменение энтропии ΔS и температуры ΔT при подаче или выключении поля можно записать так

$$\Delta S = - \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E dE \quad (6)$$

$$\Delta T = - \frac{T}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C_E} \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E dE \quad (7)$$

где C_E — теплоемкость материала.



Чтобы установить вклад полимерных сегнетоэлектриков в электрокалорический эффект (ECE), можно проанализировать его характеристики для ряда неорганических сегнетоэлектриков. Так, для сегнетоэлектрических керамик и монокристаллов (KN_2PO_4 , SrTiO_3 и PZT различных составов) $\Delta S < 2.9 \text{ Дж} \cdot (\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$, а $\Delta T < 2.5^\circ\text{C}$.^{98,99} Основная причина низких значений изменения энтропии и температуры, как следует из соотношений (6) и (7), связана с низкими пробойными полями ($< 3 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$) в таких материалах.

На тонких пленках антисегнетоэлектрической керамики при комнатной температуре получены более высокие значения $\Delta T = 9\text{--}12^\circ$, но изменения энтропии оказались недостаточно большими — 8 и $9.7 \text{ Дж} \cdot (\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$ (см.^{100,101}). Это серьезный недостаток, так как для практического использования рассматриваемого эффекта требуются большие значения изменения энтропии.^{102,103}

В терминах феноменологического описания сегнетоэлектрических материалов соотношения (6) и (7) можно переписать в виде

$$\Delta S = -\frac{1}{2}\beta D^2 \quad (8)$$

$$\Delta T = -\frac{1}{2C_E}\beta TD^2 \quad (9)$$

где β — коэффициент разложения свободной энергии Гиббса по четным степеням D .

Величина D измеряется, а параметр β может быть рассчитан. Следовательно, используя соотношения (8) и (9), можно предсказать ECE в различных сегнетоэлектриках. Известно, что для неорганических материалов параметр D в несколько раз больше, чем для полимерных сегнетоэлектриков. Вместе с тем порядок величины коэффициента β для последних $\sim 10^7$, а для неорганических материалов — $\sim 10^5$. Если эксперимент проводят вблизи температуры фазового перехода сегнетоэлектрик \rightarrow параэлектрик, то следует учитывать теплоту (Q) этого процесса, так как она дает свой вклад в энтропию ($Q = T\Delta S$). Можно привести оценочные значения для одного из классических сегнетоэлектриков — триглицинсульфата. Согласно данным работы¹⁰⁴, теплота отмеченного перехода составляет $2 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, что соответствует изменению энтропии $6.1 \text{ Дж} \cdot (\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$. С другой стороны, например, для сополимера P(VDF-TrFE) состава 68:32 теплота фазового перехода составляет $21 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, что соответствует изотермическому изменению энтропии

$56 \text{ Дж} \cdot (\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$ (см.¹⁰⁵), т.е. примерно на порядок больше, чем для триглицинсульфата.

В связи со сказанным интересно проанализировать экспериментальные результаты по исследованию ECE в рассматриваемых фторсодержащих полимерных сегнетоэлектриках, например в сополимере P(VDF-TrFE) состава 55:45 (рис. 15), для которого подробно изучены характеристики перехода сегнетоэлектрик \rightarrow параэлектрик. В области такого фазового перехода происходит максимальное изменение энтропии и понижение температуры, при этом отмечается существенное изменение $\partial D/\partial T$ (см. рис. 15,а). В соответствии с уравнениями (8) и (9), это должно приводить к наблюдаемому в эксперименте росту ΔS и ΔT .

Рассматриваемые полимеры являются частично-кристаллическими с большой долей аморфной фазы (см. рис. 1 и комментарий к нему), поэтому возникает вопрос, как степень кристалличности скажется на характеристиках ECE.¹⁰⁶ Ответ на него пытались получить, исследуя смеси сополимера P(VDF-TrFE) с полиметилметакрилатом (PMMA), который практически полностью совместим с PVDF.^{5,6,75} Согласно данным метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), с повышением доли PMMA в смеси до 30 мас.% кристалличность снижается с 68 до 20%, причем в одних и тех же условиях наблюдения ECE (исходная температура и поле) это привело к уменьшению как ΔS , так и ΔT в 3.8 раза. Одна из причин этого связана с уменьшением концентрации кристаллов сополимера в аморфной матрице. Цепи PVDF и PMMA в аморфной фазе совместимы, так как по данным ДСК отмечен один процесс стеклования.¹⁰⁷ Температура стеклования для PVDF составляет около -40°C , а для PMMA примерно 110°C . Поэтому повышение содержания PMMA в смеси будет приводить к увеличению времени релаксации кооперативной микроброуновской динамики в аморфной фазе, которая может участвовать в процессах высоковольтной поляризации.¹¹ Аморфная фаза PVDF может вносить свой вклад в формирование доменной структуры. Это доказано сравнением среднего размера домена (по данным метода пьезосиловой микроскопии) и среднего размера полярного кристалла (определенного по ширине рефлексов на дифрактограммах).^{108–110} Во всех случаях последний оказался как минимум на порядок меньше, чем средний размер домена. Это означает, что в состав домена входят и области аморфной фазы. О возможном вкладе областей аморфной фазы в доменную структуру можно судить и по данным для сополимера P(VDF-TrFE) состава 68:32.¹¹¹ Из сказанного следует, что основной причиной более слабого снижения ΔS в рассмотренных смесях является

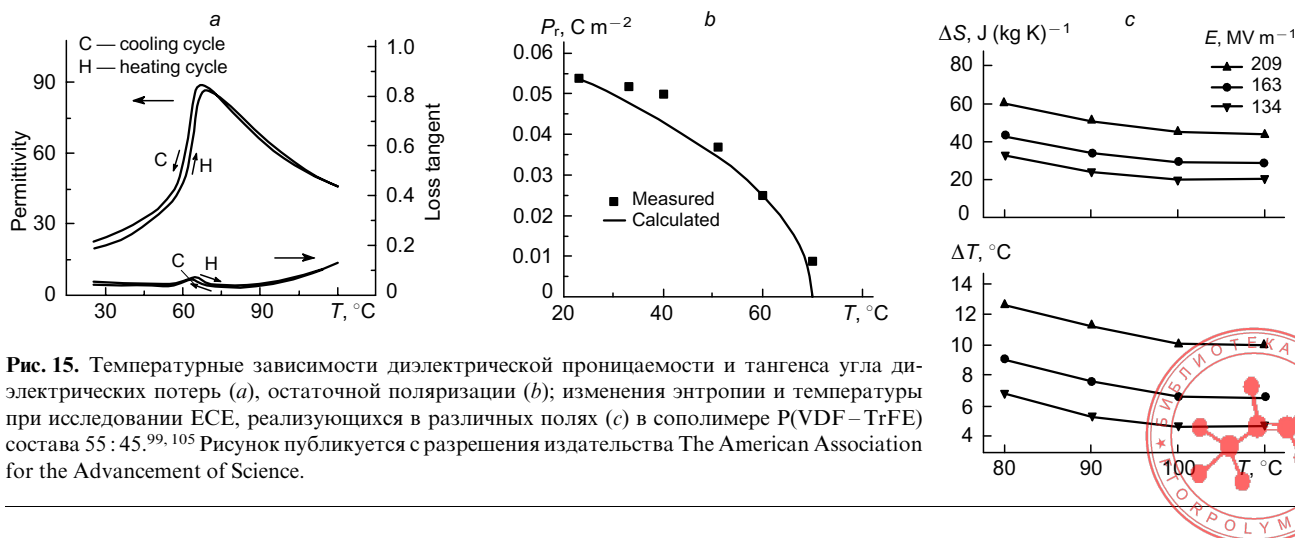


Рис. 15. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (а), остаточной поляризации (б); изменения энтропии и температуры при исследовании ECE, реализующихся в различных полях (с) в сополимере P(VDF-TrFE) состава 55:45.^{99,105} Рисунок публикуется с разрешения издательства The American Association for the Advancement of Science.

снижение в них доли аморфной фазы PVDF. Очевидно, что увеличение времен релаксации сегментов аморфной фазы из PMMA и сополимера также может служить причиной ослабления в них ЕСЕ.

Данные работ^{99, 105, 106} по изменению температуры при исследовании ЕСЕ получены путем электрофизических измерений и обсуждены на основе уравнений Максвелла, которые исходят из термодинамики равновесных процессов. Поскольку неизвестно, справедливы ли эти соотношения для рассматриваемых полимеров, в экспериментах исследователи предпринимали неоднократные попытки измерять изменение температуры. Для этого применяли такие методы, как термометрия,⁹⁸ калориметрия^{111, 112} или ИК-картирование.¹¹² Получены сопоставимые¹¹² результаты различных методов, хотя при использовании термистора было обнаружено, что при прямом измерении значение ΔT оказалось больше, чем рассчитанное по соотношениям (6), (7).⁹⁸

На рис. 16 отражены сигналы с калориметра для двух образцов P(VDF–TrFE) состава 65:35. Один из образцов подвергался радиационному модифицированию, при котором изменяется тип фазового перехода. Как видно, сигнал от облученного образца почти на порядок больше. Качественно сходный результат получен в таком же сополимере, но состава 55:45 (см. рис. 15).

Обычно под «нормальным» ЕСЕ понимают эффект, в соответствии с которым диэлектрик под действием внешнего поля нагревается, а при снятии поля охлаждается. Однако в некоторых технических применениях необходимо исключить первую часть цикла, оставив только охлаждение (аномальный ЕСЕ). Это достигается путем создания гибридного материала в виде смеси обычного сегнетоэлектрика P(VDF–TrFE) с релаксорным сегнетоэлектриком P(VDF–TrFE–CFE) (где CFE — фторхлорэтилен),¹¹³ подбора оптимального состава смеси и выбора поля ниже коэрцитивного поля одного из компонентов смеси. В таком случае при включении поля образец не нагревается, а стадия охлаждения остается. При этом достигается изотермическое изменение энтропии до значения $11.5 \text{ Дж} \cdot (\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$. Согласно литературным данным,^{5, 6, 75} сегнетоэлектричество сохраняется в рассматриваемых пленках вплоть до их очень малых толщин. На пленке из сополимера P(VDF–TrFE) состава 70:30 толщиной 90 нм удалось получить адиабатическое понижение температуры $\sim 24^\circ$ при рабочем напряжении всего 27 В.¹¹⁴

Представляет интерес рассмотреть результаты ряда работ, в которых ЕСЕ исследован на некоторых композитах сегнетоэлектрических полимеров с неорганическими наполнителями. Одна из таких работ, а именно¹¹⁵, посвящена влиянию поверхностно-модифицированных наночастиц ZrO₂ размером 25 нм на характеристики ЕСЕ в релаксорном

сегнетоэлектрике P(VDF–TrFE–CFE) состава 62.5:29:8.5. Добавленные наночастицы ZrO₂ при кристаллизации терполимера вытесняются в неупорядоченные области с увеличенным свободным объемом. Введение ZrO₂ приводит к уменьшению константы β в уравнениях (8), (9), которые справедливы для доменов в кристаллической фазе. Таким косвенным образом еще раз подтверждается участие аморфной фазы в формировании доменной структуры. Все сказанное проявилось в увеличении ΔS в ЕСЕ.¹¹⁵

Интересно проанализировать характеристики композитного материала, где оба компонента (органической и неорганической природы) представляют собой релаксорные сегнетоэлектрики. Авторы работы¹¹⁶ использовали для этого в качестве матрицы терполимер P(VDF–TrFE–CFE) состава 59.4:33.4:7.2. В него вводили в виде наночастицы размером 300 нм неорганический релаксорный сегнетоэлектрик состава $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$, где $x = 0.1$ (PMN-PT). Низковольтные электрические характеристики показали, что и терполимер, и неорганический наполнитель являются релаксорными сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом. Переход в композите реализуется как фазовый переход второго рода, что можно связать с взаимодействием частиц PMN-PT с цепями аморфной фазы терполимера, которое косвенно отражается на характере образующихся доменов. Сказанное влияет и на характеристики ЕСЕ — изменения температуры и энтропии в композитах оказываются заметно больше, чем в исходном терполимере. Важно, что даже при доле PMN-PT, равной 37.5%, удается достичь полей $\sim 180 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$. Рассматриваемый композит характеризуется размытым фазовым переходом, что расширяет температурный интервал его применения. При наиболее высоких полях получены значения $\Delta T \approx 30^\circ$, а $\Delta S \approx 275 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$. Детальный анализ показал, что частицы неорганического наполнителя взаимодействуют с цепями аморфной фазы терполимера, которая активно участвует в формировании доменной структуры данного композита и всех сегнетоэлектрических полимеров. Авторы подчеркнули, что при изготовлении пленки композита толщиной 1 мкм указанные значения характеристик ЕСЕ можно достичь, подав на образец напряжение всего 75 В. Из представленных данных следует, что и эффективность цикла ЕСЕ для композита заметно выше, чем для P(VDF–TrFE).

Другим наполнителем для полимеров, использованных для изучения ЕСЕ, является сегнетоэлектрическая керамика BST ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$), для которой температуру перехода сегнетоэлектрик → параэлектрик можно изменять, варьируя параметр x . В работе¹¹⁷ матрицей служил терполимер P(VDF–TrFE–CFE) состава 62.3:29.9:7.8, а наночастицы BST вводили из раствора. Оказалось, что изменения темпе-

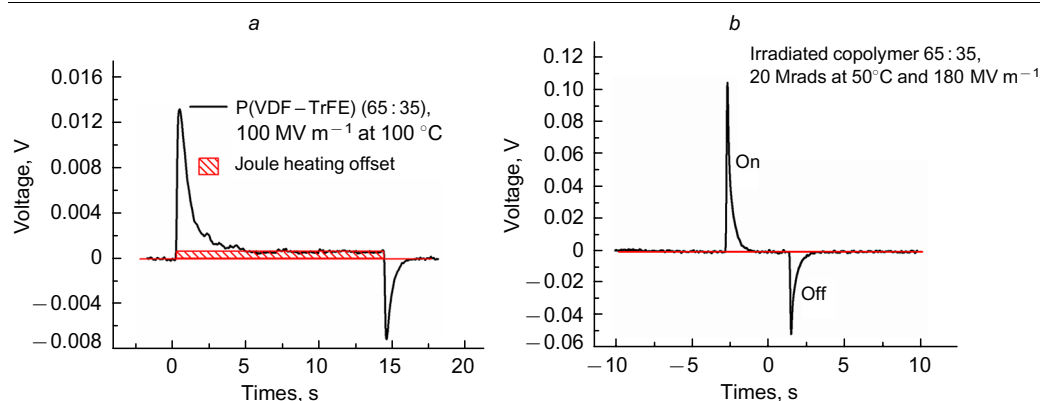
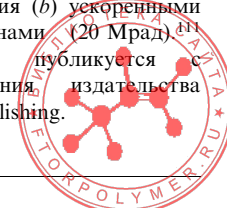


Рис. 16. Сигнал с калориметра при исследовании ЕСЕ в исходном образце сополимера P(VDF–TrFE) состава 65:35 (a) и после его облучения (b) ускоренными электронами (20 Мрад). Рисунок публикуется с разрешения издательства AIP Publishing.



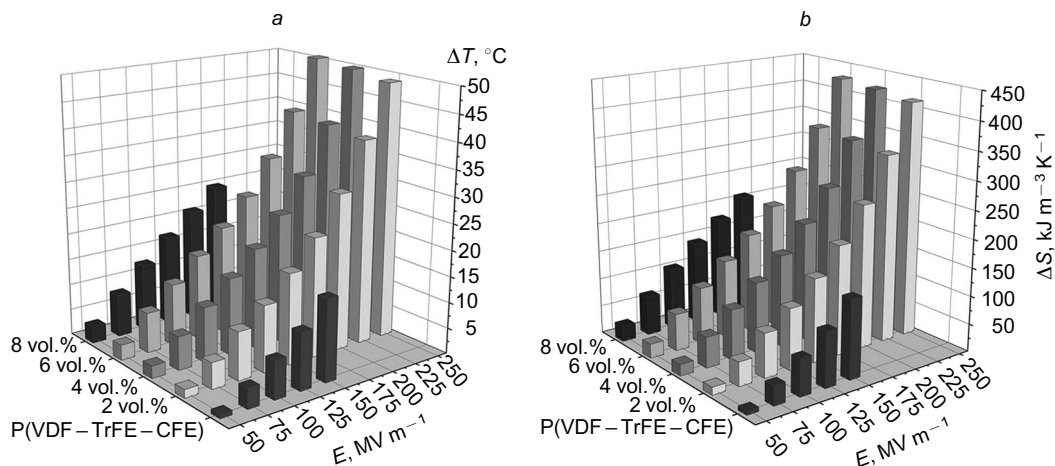


Рис. 17. Диаграммы, отражающие полевые и концентрационные (для керамики BST) зависимости ΔT (a) и ΔS (b) при исследовании ECE композита P(VDF-TrFE-CFE)-BNNS-BST, содержащего 9 об.% BNNS.¹¹⁷ Рисунок публикуется с разрешения издательства John Wiley and Sons.

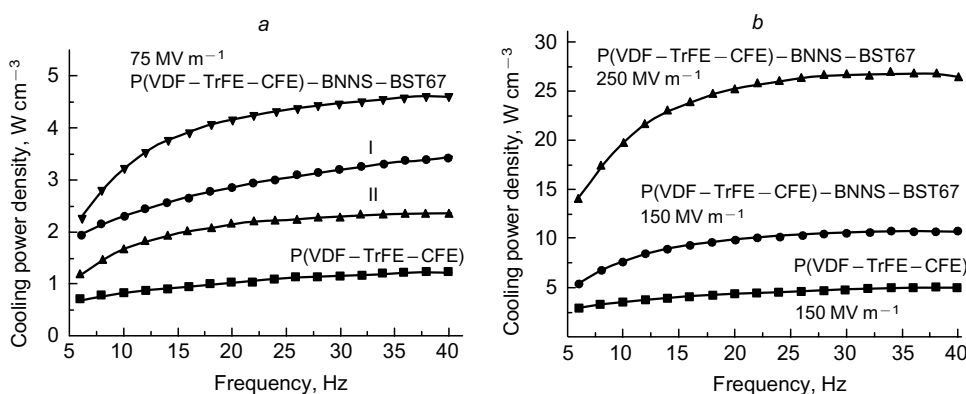


Рис. 18. Частотные зависимости плотности отбираемой мощности при комнатной температуре для полимерной матрицы и композита P(VDF-TrFE-CFE)-BNNS-BST при внешнем поле 75 (a), а также 150 и 250 $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$ (b); I и II — расчетные кривые в предположении равенства соответственно теплопроводности и выделяемой теплоты для композита и полимерной матрицы.¹¹⁷ Рисунок публикуется с разрешения издательства John Wiley and Sons.

ратуры и энтропии (при прочих равных условиях) для композита в 2–3 раза больше, чем для полимерной матрицы. Введение сегнетоэлектрической керамики в терполимер приводит к некоторому снижению (с 350 до 270 $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$) поля пробоя, что, естественно, ограничивает рост характеристик ECE рассматриваемого композита. Для увеличения значений E_b в композит наряду с BST вводили частицы чешуйчатого (слоистого) нитрида бора (BNNS). Для последнего $E_b = 800 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$, он хороший изолятор с шириной запрещенной зоны ~ 6 эВ. Такой тройной композит (содержащий, например, 6 об.% BST и 9 об.% BNNS) характеризуется пробойным полем 450 $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$ (см.¹¹⁷). Данные по ECE для такого материала представлены на рис. 17. Видно, что при

оптимальном содержании BST и поле 250 $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$ изменения температуры достигают 50.5°, а энтропии — 426 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$. Это предельные значения, найденные в литературе.

Для рассмотренных композитов измеряли частотные зависимости объемных плотностей тепловой мощности, отбираемой из среды, как это делается при расчете рефрижераторов (см. рис. 18). В этом случае, помимо теплоты за цикл, необходима высокая теплопроводность композита. Оказалось, что теплопроводность резко повышается (в ~ 5 раз по отношению к теплопроводности полимерной матрицы) при введении именно BNNS-частиц. Полученные значения оказались существенно больше, чем для

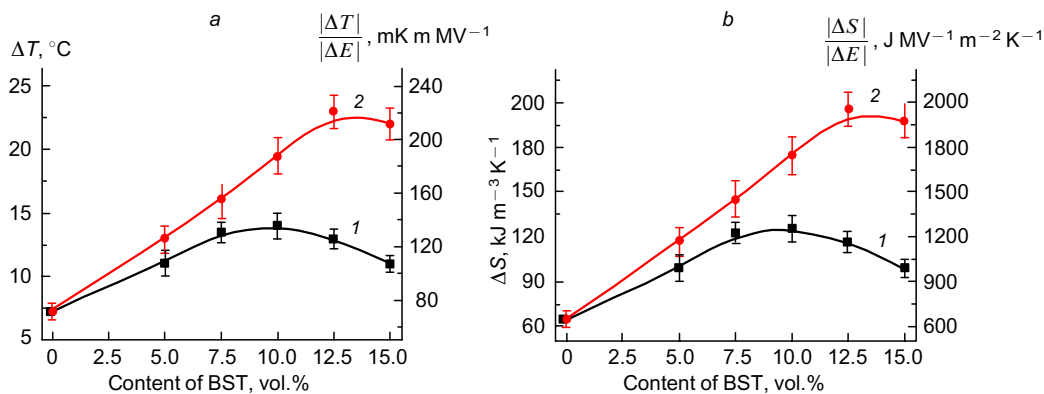


Рис. 19. Концентрационные зависимости изменения абсолютных и нормированных значений ΔT (a) и ΔS (b), полученные при исследовании ECE в композитах P(VDF-TrFE-CFE)-BST с наполнителем, состоящим из наночастиц с примерно равными размерами по трем направлениям (1) и наночастиц, растянутых в одном направлении (2), при внешнем поле 100 $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$ (см.¹¹⁸). Рисунок публикуется с разрешения издательства American Chemical Society.

рефрижераторов, работающих на принципе газовой компрессии.

Оптимальная концентрация частиц BST-керамики не превышает 8 об.%. Более высокие концентрации приводят к снижению пробойных полей, поэтому характеристики ЕСЕ рассмотренных композитов будут снижаться. Вместе с тем современные возможности технологии синтеза керамики позволяют изменять форму частиц и получать их в виде нанокубов, наноцилиндров и нанонитей. На основе теоретических оценок можно смоделировать и рассчитать распределение локальных электрических полей при помещении таких частиц в полимерную матрицу.¹¹⁸ В случае частиц в форме нанонитей локальные поля оказываются наиболее низкими, что приводит к повышению пробойных напряжений композита.^{119–122} С учетом этого авторы работы¹¹⁸ приготовили и исследовали композиты на основе терполимера P(VDF–TrFE–CFE) с частицами BST различной формы. Было показано, что в условиях одинакового поля и одной концентрации наполнителя у композита с частицами в форме нанонитей в области фазового перехода более высокое значение как D , так и $\partial D/\partial T$. Последнее, в соответствии с уравнениями (6) и (7), предполагает улучшение характеристик ЕСЕ, что подтверждается экспериментальными данными (рис. 19).

С учетом сказанного, а также приведенных в работах^{123, 124} характеристик полимерных фторсодержащих сегнетоэлектриков и композитов на их основе такие материалы можно считать перспективными для создания твердотельных систем охлаждения.

5. Пьезосенсоры на основе сегнетоэлектрических полимеров

Выше было показано, что после поляризации фторсодержащие сегнетоэлектрические полимеры становятся пьезоактивными, значит, на их основе можно изготавливать сенсоры для регистрации давления. Эти материалы относительно новые по отношению к таким классическим неорганическим сегнетоэлектрикам, как BaTiO₃ и пьезокерамика PZT. Сравнение их характеристик (табл. 2) показало, что пьезосенсоры на основе PVDF обладают рядом достоинств — высокими значениями g_{ij} , химической и радиационной стойкостью, низкой плотностью, высокой ударной вязкостью и др.^{6, 75} Поэтому сенсоры на основе PVDF нашли применение в различных областях.^{126, 127}

За счет высокой термопластичности рассматриваемых полимеров можно получать пленки большой площади с одноосной или двуосной вытяжкой, которые применяют при измерениях в радиодиапазоне.¹²⁸ Ниже приведены неко-

Таблица 2. Характеристики неорганических и органических пьезоэлектриков.¹²⁵

Параметр	Обозначение	Единица измерения	PZT	BaTiO ₃	PVDF
Плотность	ρ	10 ³ кг·м ⁻³	7.5	5.7	1.78
Относительная диэлектрическая проницаемость	ϵ_r	—	1200	1700	12
Пьезоэлектрическая константа по напряжению по деформации	d_{31}	10 ⁻¹² Кл·Н ⁻¹	110	78	23
	g_{31}	10 ⁻³ В·мН ⁻¹	10	5	216
Коэффициент электромеханической связи	k_{31}	—	0.3	0.2	0.12
Акустический импеданс	ρv_s	10 ⁶ кг·м ² ·Н ⁻¹	30	30	2.7

торые примеры использования сенсоров на основе PVDF. Один из них включает пленку PVDF в качестве активного элемента в конвертере по преобразованию энергии электронного пучка.¹²⁹ В сравнении с сенсором на основе кварца сенсор на основе PVDF обеспечивает более высокую чувствительность. Для преобразователя с PVDF (с более низкой добротностью) и разрешение оказывается как минимум в два раза выше.¹²⁹ Другое применение рассматриваемых материалов касается сенсоров для регистрации процессов лазерной абляции. Вблизи поверхности облучаемого материала формируется плазменное облако; в работе¹³⁰ изменение давления в этом облаке регистрировали датчиком из PVDF.¹³⁰ По полученному сигналу оценивали трансляционную температуру и скорость дрейфа частиц. Для мишени из вольфрама значения этих параметров составили соответственно 8.8·10⁴ К и 4.73·10⁵ см·с⁻¹. Авторы работы¹³¹ с помощью аналогичного датчика решали несколько иные задачи. Известно, что лазерную абляцию материалов используют в процессах радиоизотопного разделения элементов, при этом важно определить соотношение в плазме нейтральных и ионизированных продуктов. Для этого применяли датчики из PVDF двух типов — неполяризованный и поляризованный. В последнем на поверхности формировался заряд. В одинаковых условиях абляции сравнивали сигналы от обоих датчиков. Было показано, что увеличение

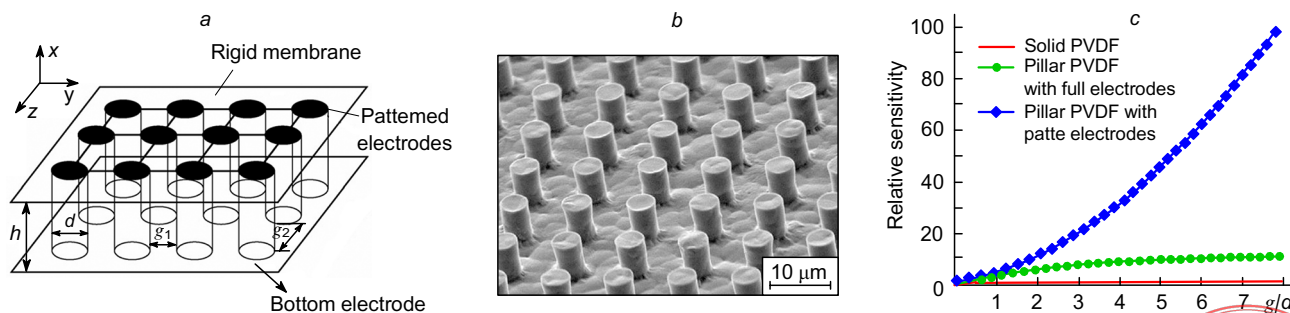


Рис. 20. Схема акустического сенсора на основе PVDF-мембраны в форме микроцилиндров (а), микрофотография реальной поверхности активного элемента (б), а также расчетные (в предположении $g_1 = g_2 = g$) зависимости относительной чувствительности мембраны из блочной пленки и из пленки с топографией микроцилиндров при сплошном верхнем электроде и его локальном покрытии (с).¹³² Рисунок публикуется с разрешения издательства Elsevier.



флюенса падающего излучения приводит к росту сигнала, однако в случае ионогенных продуктов абляции он оказался в несколько раз больше.

При создании микрофонов на основе пьезоэлектрических материалов важно повышение чувствительности последних. Расчеты авторов работы¹³² показали, что чувствительность можно изменять, заменив традиционную плоскую форму мембраны профилированной. Профилирование было реализовано на пьезоактивном PVDF (рис. 20).¹³² Наиболее высокое значение чувствительности наблюдается в случае локального покрытия электродов.

С учетом реальной поверхности активного элемента (см. рис. 20, *b*) был создан микрофон, для которого рассчитаны эффективные пьезокоэффициенты: $d_{33} = 110$ пКл·Н⁻¹ и $g_{33} = 1092$ мВ·м⁻¹·Н⁻¹. Приведенные значения более чем в три раза выше таких параметров для стандартной (с плоской поверхностью) пленки PVDF, которые составляют соответственно 33 пКл·Н⁻¹ и 330 мВ·м⁻¹·Н⁻¹. Полученное значение $d_{31} = 110$ пКл·Н⁻¹ при указанном изменении топографии поверхности оказывается равным таковому для керамики PZT (см. табл. 2). Таким образом, профилирование поверхности активного элемента из полимерного пьезоэлектрика, наряду с видом электрода, может существенно влиять на чувствительность пьезоактивной мембраны и, соответственно, микрофона на ее основе (динамический диапазон такого микрофона достигает 181 дБ, а верхняя полоса частот составляет как минимум 100 кГц).

Поскольку профилирование поверхности активного элемента — эффективная процедура, улучшающая характеристики сенсоров на основе сегнетоэлектрических полимеров, следует рассмотреть и другие варианты изменения их поверхностной топографии. Один из них касается влияния мощных оптических излучений на органические полимеры.¹³³ Профилирование поверхности PVDF достигалось воздействием на нее плазмы, образующейся под действием УФ-излучения импульсного лазера.¹³⁴ Возникающее излучение имело диапазон длин волн от 9 до 70 нм с максимумом спектральной плотности на длине волны $\lambda = 11$ нм. При флюенсе 60 мДж·см⁻² фототравление поверхности протекает со скоростью 70 нм за один импульс. При этом с облучаемой полимерной поверхности, по данным масс-спектрометрии, выделяются низкомолекулярные фрагменты — Н₂, СН₂, HF, CF и др. Возникающий профиль поверхности показан на рис. 21. «Гладкость» стенок отверстий и данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии свидетельствует о том, что процессы фототравления протекают локально, а вследствие низкой теплопроводности полимера не затрагивают соседние области.¹³⁴

Модифицированием данного метода травления PVDF можно считать его облучение при низких температурах пото-

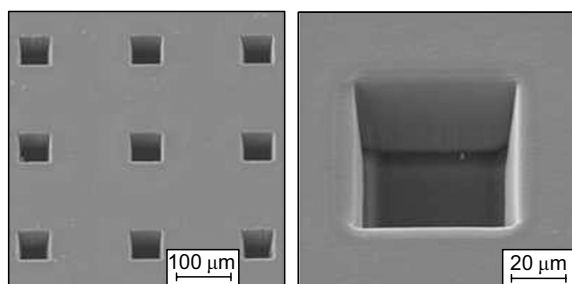


Рис. 21. Микрофотографии поверхности PVDF-пленки, сформированной под действием плазмы.¹³⁴ Рисунок публикуется с разрешения издательства Springer Nature.

ком тяжелых ионов.¹³⁵ При этом открывается возможность создавать мембраны, функциональные характеристики которых можно контролировать, изменяя электрическое поле.

Другой способ профилирования поверхности с нанесенными электродами заключается в воздействии на них фемто-секундных лазерных импульсов.¹³⁶ Варьируя флюенс излучения, подбирали условия, при которых происходила абляция пленки вместе с электродами. Таким образом был сформирован микросенсор вибраций, функциональные возможности которого проверяли путем регистрации «белого» шума, создаваемого сжатым воздухом. Такие микросенсоры могут найти применение в системах телекоммуникации и в биомедицине.

Учитывая отмеченные возможности микропрофилирования поверхности фторсодержащих сегнетоэлектриков, представляет интерес рассмотреть вопросы, связанные с процессами их разрушения.¹³⁷ Известно, что предвестником такого явления служит возбуждение поверхностных акустических волн. Конечно, датчики на основе пьезокерамики имеют более высокие значения d_{ij} , чем PVDF,¹²⁵ тем не менее можно привести несколько работ (см., например,^{138–143}), в которых датчики на основе PVDF использованы как для возбуждения, так и для регистрации этих волн. Отмечено, что сигнал при регистрации с помощью сенсора на основе керамики PZT существенно выше, чем в случае сенсора на основе PVDF.¹²⁵ Однако проблема усиления сигнала решается подбором параметров усилителя, а вот при необходимости придания датчику определенной (не реализуемой в случае пьезокерамики) конфигурации отдают предпочтение именно PVDF.

Тактильные сенсоры широко применяют в робототехнике.¹⁴⁴ Для них чаще всего требуются пьезоактивные материалы, в том числе на основе сегнетоэлектрических полимеров.^{145–150} Среди этих работ следует обратить внимание на статью¹⁴⁶, автор которой коснулся важной для практики проблемы получения сигнала тактильного сенсора на основе PVDF. При соприкосновении сенсора с пальцами человека, которые имеют вполне определенную температуру, отличную от температуры материала сенсора, возникающий сигнал будет включать как пьезо-, так и пиротоклик. При использовании «толщинной» моды (d_{33}) пиротоклик оказываются одного знака, что следует учитывать в конструкции сенсора. Как модификацию тактильного сенсора на основе PVDF можно рассматривать его использование в приборах для измерения скорости потока жидкости.^{151, 152}

Отдельным классом сенсоров на основе PVDF являются гидрофоны. Из общих соотношений акустики следует, что коэффициент отражения (R) при переходе волны из среды с акустическим импедансом Z_2 в среду с импедансом Z_1 записывается в виде¹⁵³

$$R = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad (10)$$

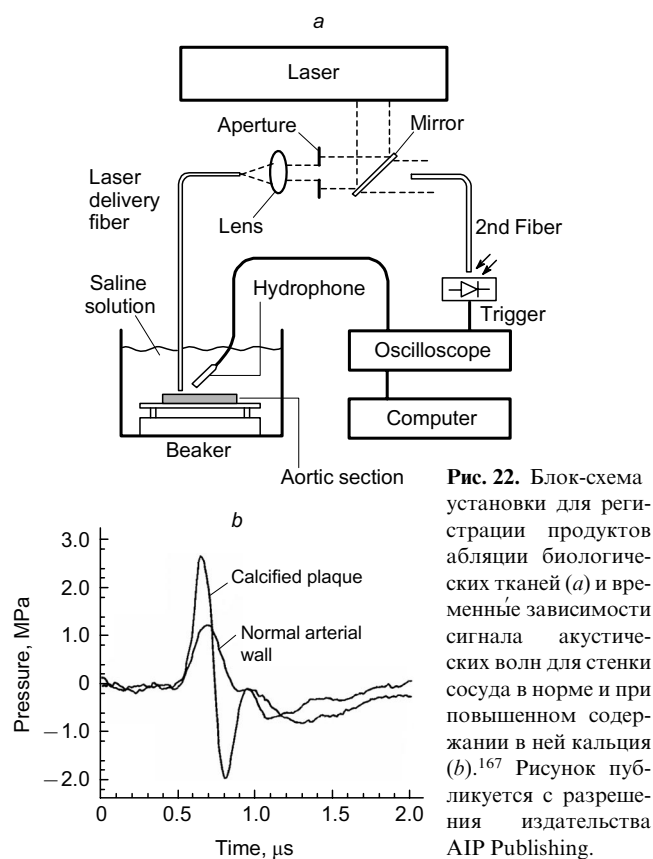
Если Z_2 и Z_1 — соответственно акустические импедансы воды и PVDF, то при прочих равных условиях сигнал, возникающий в активном элементе PVDF, будет определяться разностью ($Z_2 - Z_1$).

Акустический импеданс для PVDF на порядок меньше, чем для неорганических материалов (см. табл. 2). Для волны давления с произвольным профилем напряжение, генерируемое активным элементом, будет определяться пьезокоэффициентом g_{33} , которая для PVDF в 20 раз больше, чем для PZT, поэтому использование сегнетоэлектрического полимера в гидрофонах оправданно. В работе¹⁵⁴ описана конструкция

дискового гидрофона на основе PVDF, который работал при давлении до 4 МПа и имел чувствительность $-200 \text{ дБ} \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{мкм} \cdot \text{Па}^{-1}$. Позднее были разработаны математические модели для описания характеристик подобных гидрофонов.^{155–157}

Важно отметить, что для рассмотренных фторсодержащих сегнетоэлектрических полимеров характерны повышенные значения пробойных полей, что позволяет применять их при высоких рабочих напряжениях. В режиме обратного пьезоэффекта данное качество может быть использовано для генерирования ультразвуковых волн,^{158–160} при этом необходимо учитывать характеристики электродов.¹⁶¹ Повышенные рабочие электрические напряжения PVDF наряду с близостью акустических импедансов воды (или биологической жидкости) и PVDF создают условия для его использования в качестве сонара¹⁶² или для регистрации ударных волн.^{163, 164} Низкая акустическая добротность, определяющая ширину динамического отклика, — еще одно важное свойство, которое необходимо учитывать при использовании PVDF для литотрипсии. Из цитированных работ следует, что PVDF перспективен для создания литотрипторов, применяемых в биологических средах. Согласно данным исследования¹⁶³, с помощью такого устройства можно генерировать ультразвуковые ударные импульсы с давлением $> 20 \text{ МПа}$ за время $< 50 \text{ нс}$. Также этот полимер можно использовать для создания датчика ударных волн, который при размере активного элемента 3 мм обеспечивает чувствительность $20 \text{ мВ} \cdot \text{МПа}^{-1}$ (см.¹⁶³).

Игольчатые гидрофоны нашли применение в биомедицине.^{165, 166} Возможность этих приборов продемонстрированы в работе¹⁶⁷; выбор условий эксперимента был основан на полученных ранее данных.¹⁶⁸ Блок-схема установки для регистрации продуктов абляции тканей организма человека представлена на рис. 22,а. Сравнивали акустические сигналы



от двух типов сосудов при воздействии импульсного УФ-излучения лазера на XeCl с длиной волны 308 нм. При диаметре игольчатого микрофона 500 мкм сопоставление сигналов показало их заметное различие (рис. 22,б): для нормального сосуда длительность сигнала равна 120 нс с максимумом давления 1.2 МПа, в то время как для кальцинированного сосуда такие параметры составили соответственно 80 нс и 2.8 МПа. Таким образом, появление кальция на поверхности, например, аорты приводит к изменению параметров абляции ее ткани при действии УФ-лазерного импульса. Результаты последних работ из этой серии показали, что чувствительность гидрофонов и других сенсоров на основе PVDF можно повысить путем создания на их основе композитов с добавками как неорганических (PZT, ZnO), так и органических материалов, в частности на основе графена.^{169–176}

Рассмотренные сенсоры основаны на использовании в полимерном активном элементе прямого пьезоэффекта. Из уравнений электромеханики следует, что при подаче на пьезоактивную пленку электрического напряжения она будет деформироваться, т.е. будет работать как актуатор. Одно из применений пленок PVDF в качестве актуаторов¹⁷⁷ касается создания на их основе частотных модуляторов проходящего (отраженного) света.^{178–180} Используя полимерные сегнетоэлектрики, обладающие высокой термопластичностью, можно упростить технологию создания активного элемента нужного профиля. Большие площади активного элемента из PVDF, характеризующегося высокой химической и радиационной стойкостью, потенциально можно использовать в космических разработках.¹⁸¹

Высокая термопластичность PVDF и его сополимеров позволяет на их основе создавать пьезоактивную оболочку для оптических волокон. При подаче на такую оболочку электрического напряжения она, работая как актуатор, будет изменять геометрические размеры оптоволокон. Соответственно, параметры световой волны в нем также будут меняться. Это позволяет использовать рассматриваемые материалы в конструкциях оптоакустических преобразовате-

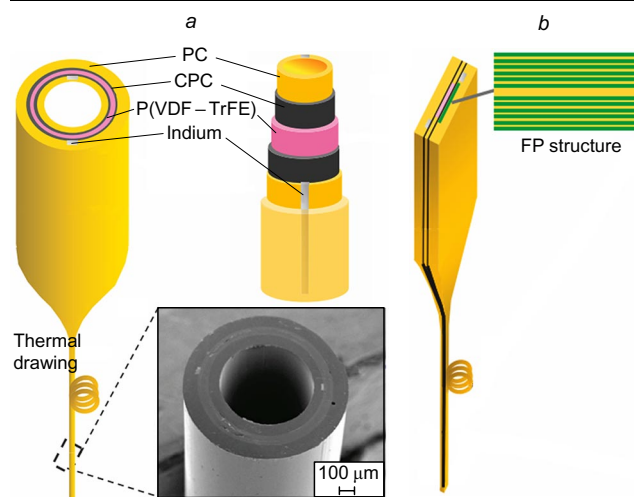


Рис. 23. Схема формирования интерферометра Фабри–Перо из сополимера P(VDF–TrFE) состава 70 : 30 на основе оптоволокон с аксиальной симметрией (а) и с текстурой многослойного монокристалла (б).¹⁸² PC — поликарбонат; CPC — поликарбонат, наполненный углеродом; FP structure — последовательный набор плоских активных элементов — пленок с одноосной вытяжкой. Рисунок публикуется с разрешения издательства Springer Nature.



лей, которые чаще всего реализуются в виде интерферометров Фабри – Перо.¹⁸² Активный элемент в таком преобразователе может иметь как аксиальную симметрию (рис. 23,а), так и текстуру многослойного монокристалла (рис. 23,б). Последняя конфигурация преобразователя более предпочтительна, так как для нее при прочих равных условиях отношение сигнал:шум в характерных точках акустической частотной модуляции повышается.

6. Пиросенсоры и электрохромные преобразователи энергии

Фторсодержащие сегнетоэлектрические полимеры после поляризации приобретают не только пьезо-, но и пироактивность, т.е. при изменении температуры поверхности материала на ней появляются электрические заряды. Поэтому сразу возникает предположение о возможности их использования в тепловых сенсорах. Рассматриваемые полимеры растворимы и могут быть получены в виде сверхтонких пленок с сохранением в них сегнетоэлектричества.^{5,6,75} Из-за низкой теплоемкости активного элемента такие пленки перспективны для применения в пиросенсорах, предназначенных для регистрации коротких тепловых импульсов.

Ниже пироэлектрические свойства фторсодержащих сегнетоэлектрических полимеров обсуждены исходя из принятой исследователями дипольной модели. Акцент сделан на новых данных о микроструктуре полимеров. По определению, под пироэлектричеством понимают изменение поляризации с изменением температуры образца. Общее выражение этого изменения в направлении x имеет вид

$$\frac{\partial P_x}{\partial T} = \frac{\partial P_{0x}}{\partial T} + \varepsilon_0 E_k \frac{\partial \varepsilon_{xk}}{\partial T} + \frac{\partial (d_{xkl} \sigma_{kl})}{\partial T} + \partial \left(\mu_{xijk} \frac{\partial u_{jk}}{\partial x_i} \right) / \partial T \quad (11)$$

где E_k — компонента вектора электрического поля, ε_{xk} — тензор диэлектрической проницаемости, P_0 — спонтанная поляризация кристаллов, разделенных в полимерах областями аморфной фазы, x_i — компонента тензора деформации (см. рис. 1).

Первое слагаемое характеризует первичный (дипольный) пироэффект,¹⁸³ вклад которого в суммарный пироэффект мал.^{5,6} Остальные члены уравнения характеризуют вторичный пироэффект. Третье слагаемое отражает появление пьезоэффекта в материале с пьезоконстантой d_{xkl} вследствие возникающих напряжений σ_{kl} . Четвертое

слагаемое характеризует флексоэлектрический эффект (с тензором μ_{ijkl}), при котором поляризация возникает под действием градиента деформации (с тензором u_{jk}). Для рассматриваемых фторсодержащих сегнетоэлектрических полимеров с жидкоподобной аморфной фазой вероятность возникновения градиента деформаций мала, поэтому флексоэлектрическим эффектом можно пренебречь. Малые значения констант d_{kl} свидетельствуют о том, что вклад третьего слагаемого в изменение поляризации также не должен быть большим.

Второе слагаемое фактически характеризует электрострикцию, вклад которой может быть очень большим из-за низкой кристалличности.¹³ Если аморфная фаза вносит вклад в пироэлектричество, то пирокоэффициент должен зависеть от характерной точки для неупорядоченных областей — температуры стеклования. На рис. 24 представлены температурные зависимости пироэлектрических свойств PVDF-пленок. Видно, что плотность заряда (ток) в первом цикле нагрева (см. рис. 24,а) существенно выше, чем во втором (сравните величины q_1 , q_3 и q_2). Это связано с тем, что в первом цикле нагрева регистрируется необратимый процесс, связанный с термодеполяризацией. Температурная зависимость обратимого пироэлектрического тока, регистрируемого во втором цикле нагрева,^{187–189} имеет две характерные точки, где изменяется ход кривой (рис. 24,б). Одна из них как раз приходится на температуру стеклования, ниже которой пироотклик практически не изменяется. Отсюда следует, что замораживание подвижности цепей аморфной фазы приводит к уменьшению пирокоэффициента (см. рис. 24,с). Замораживание ориентационной поляризации цепей аморфной фазы при стекловании сопровождается уменьшением $\partial \varepsilon_{xk} / \partial T$, поэтому вклад второго слагаемого в уравнении (11) будет определяющим.

Другая характерная точка (рис. 24,б,с) приходится примерно на комнатную температуру^{185,186} (или несколько более высокую),¹⁸⁷ при которой отмечаются характерные для фазовых переходов аномалии в температурном поведении таких параметров, как действительная часть диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрической потерь.¹⁸⁶ На наличие таких переходов указывает и появление низкотемпературных эндотерм плавления, которые наблюдались в сополимерах VDF с TFE,^{190,191} TgFE¹⁹² и HFP.¹⁹³ Скорее всего, появление эндотерм следует связать с плавлением упорядоченных областей аморфной фазы, формирующихся при вторичной кристаллизации.^{194–200} Таким

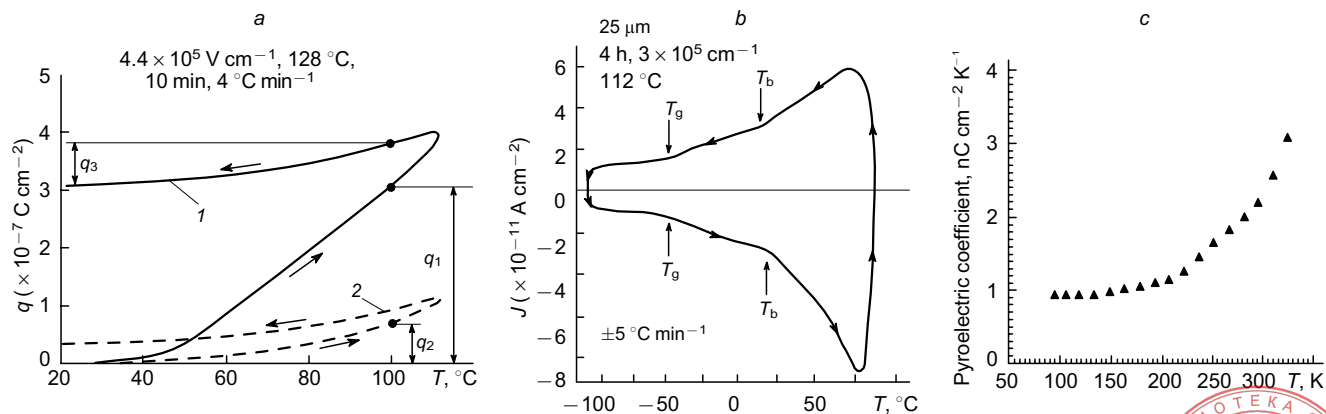


Рис. 24. Температурные зависимости пироэлектрических свойств PVDF-пленок. Изменение поверхностных плотностей заряда в первом (1) и втором (2) циклах нагрева – охлаждения (а),¹⁸⁴ пироэлектрического тока (б),¹⁸⁵ а также пироэлектрического коэффициента (с).¹⁸⁶ T_b и T_g — температуры, соответствующие характеристическим точкам. Рисунки публикуются с разрешения издательства AIP Publishing.



образом, за обе характерные точки «отвечает» аморфная фаза, в которой может формироваться тонкая структура.

Для других гибкоцепных кристаллизующихся полимеров — полиэтилена и изотактического полипропилена (IPP) — также регистрируются низкотемпературные эндотермы и отмечены аномалии в процессах структурообразования.^{197, 201–203} Для PE они проявляются в том, что наряду с кристаллами орторомбической фазы появляются менее совершенные кристаллы с гексагональной упаковкой, а в IPP менее совершенные и менее плотно упакованные кристаллы выделяются в мезоморфную фазу.^{198, 204} Данные рентгеновской дифракции для сополимеров VDF с тетрафторэтиленом,^{108, 109, 205, 206} трифторэтиленом^{110, 207–210} и гексафторпропиленом,^{88, 205, 210} в которых указанные сомономеры являются дефектами для основной цепи VDF, указывают на схожие процессы структурообразования. Эти процессы можно отобразить схемой, представленной на рис. 25,а, переход от правого ламеллярного кристалла к левому происходит при повышении температуры, при этом исчезают малосовершенные образования, формирующиеся при вторичной кристаллизации.

В сегнетоэлектрических полимерах при низкотемпературной кристаллизации из раствора возникает неравновесная структура. В рентгеновской дифракции она проявляется в том, что, помимо основных рефлексов кристаллов β-фазы, при более низких углах наблюдается рефлекс-гало (рис. 25,б), угловое положение которого приходится на рефлекс параэлектрической фазы, кристаллизующейся в гексагональной упаковке.²¹¹ Это свидетельствует о том, что кристаллизация протекает в смеси сегнето- и параэлектрических кристаллов малого размера. Полученная структура заведомо неравновесная, так как переход сегнетоэлектрик → параэлектрик происходит при температурах, близких к точке плавления

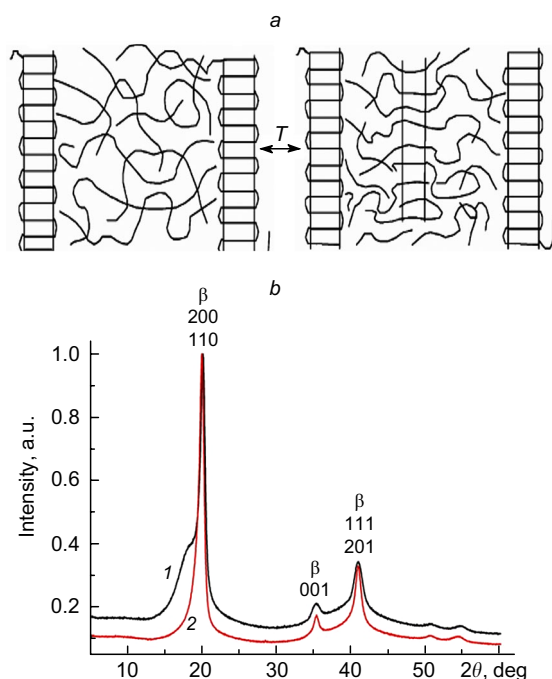


Рис. 25. Схема обратимых структурных перестроек в межламеллярных прослойках кристаллизующихся полимеров при нагреве–охлаждении (а) и кривые рентгеновской дифракции для пленки P(VDF–TrFE) состава 70:30, полученной кристаллизацией из раствора в тетрагидрофуране при комнатной температуре (1) и с последующим отжигом при 120°C (2).¹⁹² Рисунок публикуется с разрешения издательства John Wiley and Sons.

(150–160°C). Такие малосовершенные кристаллы могут образовывать термообратимые домены, формирующиеся при вторичной кристаллизации (см. рис. 25,а). В случае поляризованных сегнетоэлектрических полимеров разрушение этих доменов при нагреве будет сопровождаться снижением остаточной поляризации, т.е. появлением пироэлектричества.

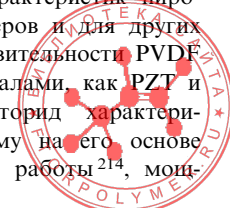
Эксперимент по наблюдению отклика ориентированного PVDF на короткий лазерный импульс показал присутствие широкой компоненты сигнала пироотклика (p_y), который был связан с термообратимым изменением кристалличности.²¹² Термодинамический анализ приводит к соотношению

$$\frac{d\phi_c}{dE} = -\frac{d\phi_c}{dT} \frac{dT_m}{dE} = -\frac{\gamma p_y T}{Q_m} \quad (12)$$

где ϕ_c — кристалличность; T_m — температура плавления; γ — доля пироотклика, связанная с обратимым изменением кристалличности под действием температуры; Q_m — скрытая молярная теплота плавления. Отсюда следует, что при справедливости гипотезы о вкладе термообратимого плавления части кристаллов в пироэффект должно наблюдаться изменение кристалличности с изменением поля. Для PVDF это подтверждено рентгеновским методом.²¹² Позднее для фторсодержащих сегнетоэлектрических полимеров такой факт был отмечен многими авторами (см., например, библиографию в обзоре⁹⁵).

Области применения пироэлектричества в технике подробно изложены в обзоре²¹³, мы остановимся лишь на некоторых деталях с обсуждением новых результатов. Сразу после обнаружения пироэлектричества в поляризованном PVDF появились сообщения о его использовании в качестве материала для пиродетекторов, которые применяют для регистрации ИК-излучения,^{214–218} а также излучения более широкого диапазона электромагнитного спектра — от видимой области до области с длиной волны 12 мкм.²¹⁹ Для лазерного излучения установлен очень широкий диапазон измеряемых мощностей — от 1 мВт до 50 Вт.²²⁰ Есть сообщения об использовании рассматриваемых материалов для регистрации микроволнового излучения,²²¹ в том числе миллиметрового диапазона.²²² Поглощение в микроволновом диапазоне (при температуре выше комнатной) должно быть связано с наличием аморфной фазы, имеющей пик поглощения именно в данном диапазоне.⁷⁵ Это можно использовать как способ нагрева при измерении пироэлектричества в PVDF и его сополимерах.²²³ В таком случае при однородном распределении температуры по образцу²²⁴ мощность электромагнитного излучения можно регистрировать в радиочастотном диапазоне. Пленки рассматриваемых полимеров толщиной 5–10 нм можно исследовать методом ДСК с высоким разрешением во времени.²²⁵ Радиационной стойкостью таких полимеров обусловлена возможность регистрировать по пироэффекту сверхтяжелые ядра и космические частицы.^{226, 227} Опубликованы интересные сообщения об использовании пироэлектрических детекторов в медицинской термометрии.^{228, 229} Другие области применения пиродетекторов на основе PVDF (поглощение света в оптоволокне, копировальная техника и пр.) подробно рассмотрены в обзоре²¹³.

Представляет интерес сравнение характеристик пирооткликов для рассматриваемых полимеров и для других сегнетоэлектриков. По вольтовой чувствительности PVDF может конкурировать с такими материалами, как PZT и триглицинсульфат.¹⁸⁶ Поливинилиденфторид характеризуется низкой термодиффузией, поэтому на его основе делают видиконы.²³⁰ Согласно данным работы²¹⁴, мощ-



ность эквивалентного «шума» при регистрации излучения с длиной волны 10.6 мкм составляет $15 \text{ нВт} \cdot \text{Гц}^{-0.5}$ при 100 Гц, а по данным работы²¹⁷, этот параметр $< 1 \text{ нВт} \cdot \text{Гц}^{-0.5}$ при 4 Гц. Точковая чувствительность по результатам работ^{216, 217} оказалась на уровне $3 \text{ мкА} \cdot \text{Вт}^{-1}$.

Выше было отмечено, что пленки полимеров можно текстурировать с регулированием плотности упаковки цепей аморфной фазы.^{231, 232} В этой связи интересно сопоставить пироэлектрические свойства рассматриваемых фторсодержащих полимеров в изотропном и ориентированном состояниях. При высоких полях поляризации пироотклик ориентированных образцов существенно выше.²³³ Тонкие пленки, получаемые методом спин-коатинга, можно формировать в условиях высокого (8–15 кВ) напряжения между каплями раствора и подложкой; одновременно с формированием пленки происходит ее поляризация.²³⁴ Установлена корреляция между ионным током и конечным значением пирокоэффициента, который для ориентированных пленок PVDF достигал $4 \text{ нКл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$.

Пироэлектрический ток обычно мал (см., например, рис. 24, b). Авторы работы²³⁵ пленку сополимера P(VDF–TrFE) в пироэлектрическом приемнике использовали как управляющий электрод в полевом транзисторе на основе органических материалов. Схема такого устройства и получаемые значения пироэлектрического тока после усиления в транзисторе представлены на рис. 26. Значение пироэлектрического тока на несколько порядков больше, чем при прямом измерении.

Характеристики пиродетектора на основе рассматриваемых полимеров можно улучшить, если в объеме пленки сформировать воздушные области микрометрового размера.²³⁶ Для пленки после поляризации наблюдали повышение вольтовой чувствительности, что можно связать с уменьшением диэлектрической проницаемости и удельной

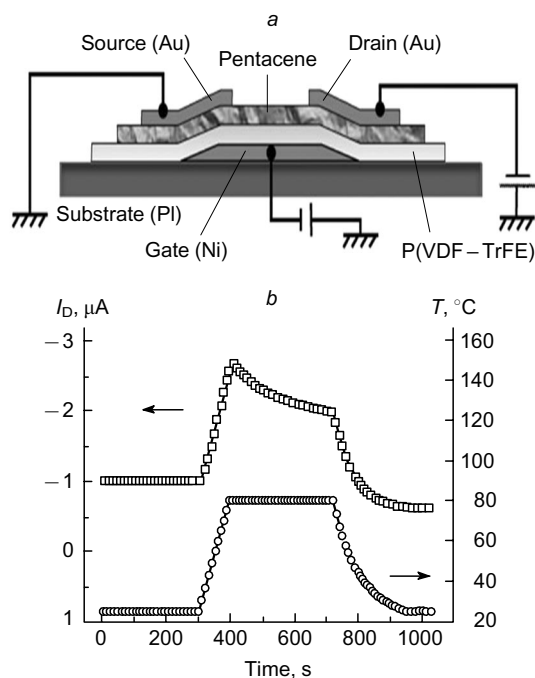


Рис. 26. Схема работы пиросенсора на основе сополимера P(VDF–TrFE), используемого как управляющий электрод в органическом полевом транзисторе (a), а также временные зависимости изменения температуры и тока в транзисторе (b).²³⁵ Рисунок публикуется с разрешения издательства John Wiley and Sons.

теплоемкости. Сделан вывод, что такой гибридный материал можно использовать не только как сенсор, но и как наногенератор для преобразования тепловой энергии в электрическую. При внешней нагрузке 41.2 МОм, генерируемом напряжении 3.2 В и токе в цепи 52 нА единицей площади активного элемента пленки P(VDF–TrFE) вырабатывается мощность 151 нВт. Считается, что такая гибридная пленка может служить основой конструкции пиродетектора с автономным питанием.

Для корректного измерения пироэлектричества важен контроль однородности поляризации по толщине пленки.^{216, 217} Для этого можно использовать метод сканирующей фотопироэлектрической микроскопии,^{237, 238} при проведении которого частотно-модулированный свет от лазера фокусируется на поверхности поляризованного сегнетоэлектрика и вызывает его нагрев. Возникающее пироэлектричество можно использовать для измерения термодиффузии.²³⁹ При использовании тонкой пленки P(VDF–TrFE) состава 70:30 толщиной 36 нм и высокочастотной модуляции лазерного излучения (с диаметром пучка 352 нм) получили разрешение 660 нм.²⁴⁰ В работе²⁴¹ с помощью метода сканирующей фотопироэлектрической микроскопии регистрировали не пироэлектрический ток, а поверхностный потенциал, что повысило чувствительность измерений.

Распределение потенциала при точечной поляризации пленки биполярным полем показано на рис. 27. Видно, что модуляция света приводит к периодическому изменению потенциала и, соответственно, пироотклика. Для рассматриваемого сополимера изменение положительного напряжения на отрицательное сопровождается заметным различием максимальных значений пирокоэффициента, а именно 40 и 25 $\text{мКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ соответственно. Причина этого, на наш взгляд, кроется в асимметрии процесса поляризации при разных знаках поля, что было показано ранее на других сополимерах с VDF.^{89, 94, 242} Отмеченный эффект можно связать с инжекцией носителей заряда из электрода. Дырки и электроны могут иметь разную подвижность и стабилизироваться на ловушках различной глубины. Образующиеся ими поля пространственного заряда будут различаться, что скажется на конечной остаточной поляризации, определяющей пирокоэффициент.^{5, 6}

Процесс высоковольтной поляризации рассматриваемых полимеров может сопровождаться химическими изменениями в полимерной цепи,^{94, 95} и это отразится на конечных сегнетоэлектрических характеристиках. Поэтому представляет интерес направление работ, в которых рассматривают методы получения полимерных пленок с само-

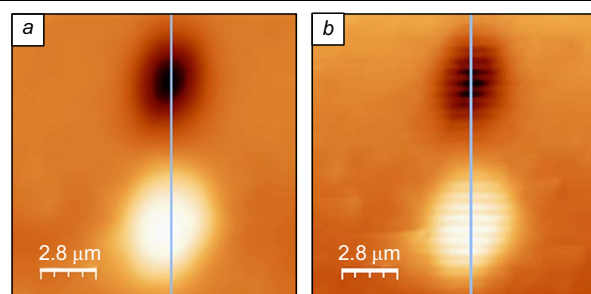


Рис. 27. Распределение поверхностного потенциала в исходной пленке сополимера P(VDF–TrFE) состава 65:35 после ее точечной поляризации напряжением -100 В (темный участок) и $+100 \text{ В}$ (светлый участок) (a) и при наличии лазерной модуляции (b).²⁴¹ Рисунок публикуется с разрешения издательства American Physical Society.

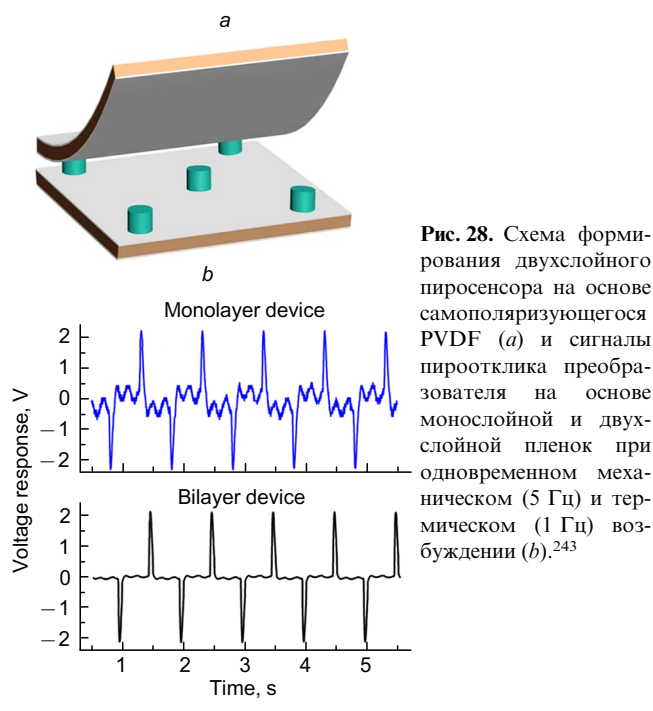


Рис. 28. Схема формирования двухслойного пьросенсора на основе самополяризующегося PVDF (a) и сигналы пьроотклика преобразователя на основе монослойной и двухслойной пленок при одновременном механическом (5 Гц) и термическом (1 Гц) возбуждении (b).²⁴³

поляризацией. Так, в работе²⁴³ в результате химической обработки на поверхности стеклянной подложки был создан слой с гидроксильными группами. Пленка PVDF, кристаллизующаяся из раствора на такой подложке, имела более высокие значения кристалличности и доли полярной β -фазы, что приписали образованию водородных связей между гидроксильными группами подложки и цепями PVDF. Для полученной таким образом пленки обнаружен пьроэффект без внешней поляризации. В этой же работе затронута проблема «шума» в формируемых на основе рассматриваемых материалов пьросенсорах. Как отмечено выше, третий член в уравнении (11) характеризует вклад пьзоэффекта в пьроотклик и может восприниматься как «шум». Авторы предложили способ подавления такого «шума». Для этого была сформирована бислойная структура, соседние слои которой имели акустический демпфер, что приводило к эффективному подавлению пьзоэлектрического «шума» (рис. 28); отношение сигнал: шум для однослойной пленки составляло 18 дБ, в то время как для двухслойной пленки оно достигало 38 дБ.²⁴³ Представляются интересными также способы бесконтактного измерения пьрокоэффициента, обсужденные в публикациях^{244,245}, однако сведений об их экспериментальной реализации в литературе не обнаружено.

Выше было отмечено, что рассматриваемые полимеры растворимы, поэтому возможно введение в них молекул красителя из общего растворителя. Последние оказываются вблизи доменов, создающих сильные электрические поля, которые влияют на их электронные спектры. Особенность сегнетоэлектрических материалов заключается в том, что полем от доменов можно управлять внешним источником, а следовательно, можно влиять на электронную структуру молекул красителя. На этом принципе основано конструирование электрохромных устройств, где возможно управление спектром поглощения красителя с помощью электрического поля.²⁴⁶ Эта идея была реализована в электрохимической ячейке, активным элементом которой служила мембрана из микроволокон сополимера VDF с гексафторпропиленом, пропитанная ионной жидкостью. С применением прозрачных электродов из органических полупроводников (см. схему на рис. 29,a) на такой ячейке с активным (недопированным) слоем толщиной 2 мкм получали пропускание света $>90\%$.

Если использовать мембрану из микроволокон, допированных определенным красителем, то в спектре поглощения появляется полоса, характеристиками которой потенциально можно управлять с помощью внешнего электрического поля (рис. 29,b). Особенность заключается в том, что спектры поглощения существенно изменяются даже при малых колебаниях биполярного управляющего напряжения. Оптическое переключение поглощения достигает высоких значений — >0.5 при $\lambda = 650$ нм. Очевидно, механизм такого действия поля кроется в конформационных перестройках цепей сополимера, так как ионные жидкости влияют на поворотную изомерию данных полимеров.²⁴⁸

7. Материалы для элементов памяти

Работа элемента памяти на основе сегнетоэлектриков связана с возможностью быстрого переключения спонтанной (остаточной) поляризации биполярным внешним полем.^{249,250} Для полимерных сегнетоэлектриков характерны высокие коэрцитивные поля, а для работы с низковольтными цепями необходимо переходить на тонкие пленки. Однако известно, что при толщинах пленок <100 нм остаточная поляризация снижается,²⁵¹ при этом следует обратить внимание на контактные явления на границе электрод/полимер. Например, в пленке P(VDF-TrFE) толщиной 65 нм удавалось получить остаточную поляризацию $65 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$, переключаемую напряжением 5.2 В ($80 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-2}$) за 80 мс при использовании электрода органической природы. В случае алюминиевого электрода, время переключения будет на три порядка больше.²⁵² Это связано с тем, что за счет реакций алюминия с дефектами сополимера, вытесненными на поверхность, на ней формируются новые

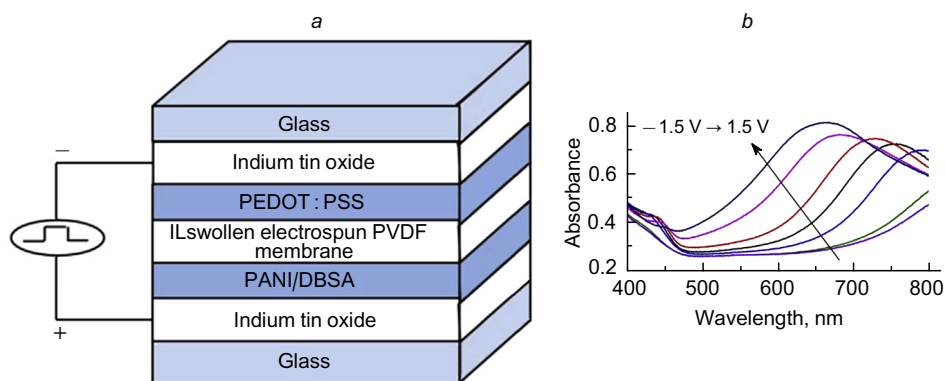


Рис. 29. Схема устройства фотохромной ячейки на основе мембраны из шитых волокон P(VDF-HFP) (a) и изменение спектра поглощения в ячейке при варьировании управляющего напряжения (b).²⁴⁷ PEDOT — поли(3,4-этилендиокситиофен), PSS — полистиролсульфонат, DBSA — додецилбензолсульфокислота. Рисунок публикуется с разрешения издательства Elsevier.



функциональные группы, появление которых будет сказываться на характеристиках переключения. Формирование более тонких пленок для поставленной цели вряд ли возможно из-за специфики структуры и динамики в кристаллизующихся полимерах.²⁵³

Использовать олигомеры PVDF, характеризующиеся высокой остаточной поляризацией, нецелесообразно, так как коэрцитивные поля в них в разы больше, чем в полимерных пленках. Негативную роль также может играть и равновесный пространственный заряд,^{191, 254, 255} для формирования которого требуется время на несколько порядков больше, чем для переключения остаточной поляризации. Свойства тонкой пленки P(VDF-TrFE) можно модифицировать за счет ее эпитаксиального роста на ориентированном PTFE.²⁵⁶ Однако высоковольтная поляризация приводит к небольшим значениям остаточной поляризации ($17 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$), но после $5 \cdot 10^8$ циклов переключения управляющим напряжением $\pm 5 \text{ В}$ она сохраняет 88% от своего первоначального значения.

Другой подход к использованию рассматриваемых материалов для создания элементов памяти продемонстрирован в работе²⁵⁷. Авторы формировали активный элемент из несмешивающихся компонентов — сополимера P(VDF-TrFE) и органического полупроводника поли(3-гексилтиофена) (рис. 30,а).

Из-за повышенной проводимости исходной пленки за счет присутствия полупроводника использовать такой материал как обычный сегнетоэлектрик нельзя. Анализ вольт-амперных зависимостей после поляризации пленки (рис. 30,б) показал, что она ведет себя как диод. Поляризационный заряд сополимера при контакте с поли(3-гексилтиофеном) изменяет концентрацию носителей в последнем. Это приводит к тому, что снижается барьер для инжекции носителей из электрода (Ag), и ток увеличивается. При переключении знака управляющего напряжения (3 В) картина симметрично изменяется. Как видно, различие токов достигает более одного порядка, поэтому такой резистивный элемент может быть использован в качестве элемента памяти, тем более что стабильность отмеченных токов при повышении числа циклов оказывается достаточно высокой (рис. 30,с).

Техническое применение пленок сегнетоэлектрических полимеров для считывания информации можно осуществлять в конфигурации металл–сегнетоэлектрик–металл, но более удобной является конфигурация металл–сегнетоэлектрик–изолятор–полупроводник–металл.²⁵⁸ В этом случае для решения поставленной задачи используют сегне-

тоэлектрическую пленку как управляющий электрод в полевом транзисторе, расчет которого приведен в работе²⁵⁹.

Одна из важных характеристик рассматриваемых устройств — отношение токов в транзисторе при включении (on) и выключении (off) управляющего напряжения, создаваемого поляризованным сегнетоэлектрическим полимером. Еще один важный показатель — число переключаемых циклов, для которых отношение on : off остается достаточно высоким. Ниже проанализированы некоторые данные, отражающие зависимость указанных параметров от структуры и морфологии материала управляющего электрода в виде пленки сегнетоэлектрического полимера. Так, в работе²⁶⁰ уделено большое внимание подбору для P(VDF-TrFE) растворителя, используя который, можно получать бездефектную пленку. В полевом транзисторе с такой пленкой толщиной 200 нм при управляющем напряжении 15 В отношение on : off составило $\sim 10^2$.

Авторы работы²⁶¹ использовали модифицированную форму пентацена в виде монокристалла. При стандартной процедуре получения пленки методом спин-коатинга пентацен формировался прямо на ней. В исходном состоянии полевой транзистор характеризовался отношением on : off $> 10^3$, что больше, чем в случае вакуумного напыления пентацена. Улучшить характеристики отмеченного устройства можно за счет ориентации пленки P(VDF-TrFE).²⁶² При прочих равных условиях данная процедура оправдана, так как она приводит к снижению высоковольтной проводимости, а следовательно, к повышению остаточной поляризации;⁸⁹ указано также, что ориентация сопровождается трехкратным снижением шероховатости поверхности. Такая же тенденция (хотя и в менее явном виде) отмечена и в работе²⁶². Но главное, что ориентация пленки сопровождалась двукратным повышением подвижности носителей заряда в пентацене. В работе²⁶² также удалось получить отношение on : off на уровне 10^3 .

В рассмотренных исследованиях применяли органические полупроводники, поэтому интересно сопоставить полученные результаты с результатами изучения полевых транзисторов на основе классических неорганических полупроводников. Автор работы²⁶³ использовал полевой транзистор Al-SiO₂-P(VDF-TrFE)-SiO₂-Si. Кремний (с удельным сопротивлением 3–5 Ом·см) служил заземленным электродом. Введение двух слоев изолятора SiO₂ исключало инжекцию носителей в полимер из электродов, что повысило его пробойные характеристики. На кривой тока в цепи транзистора по достижении управляющим напряжением $\sim 190 \text{ В}$ появлялся резкий скачок, при этом значение on : off достигало

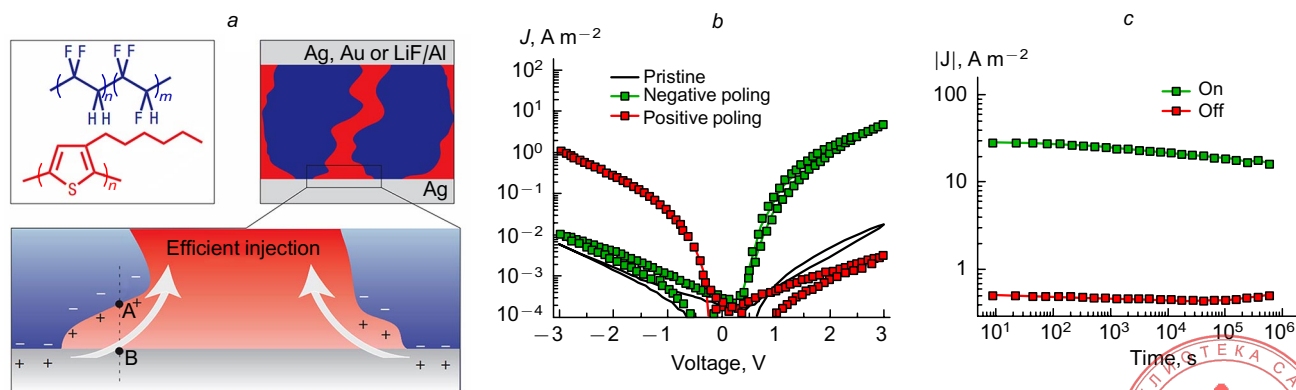


Рис. 30. Схема формирования фазоворазделенной смеси сополимера P(VDF-TrFE) и органического полупроводника поли(3-гексилтиофена) (а), вольт-амперные характеристики диода, образованного этой смесью (б), и временная стабильность переключаемого тока (с).²⁵⁷ Рисунок публикуется с разрешения издательства Springer Nature.

10⁶. Это на три порядка больше, чем в случае органических полупроводников, но напряжение переключения в последних оказалось меньше как минимум на порядок. Перспективы снижения такого напряжения при использовании кремния связывают с уменьшением толщины слоя полимера и с подбором материала изолятора с более высокой диэлектрической проницаемостью.

8. Физические предпосылки для применения материалов на основе поливинилиденфторида в различных областях биомедицины

К настоящему времени по биомедицинским приложениям PVDF и иных сегнетоэлектрических полимеров, включая такие направления, как имплантология и биосенсинг, захват и преобразование энергии биологического происхождения, опубликовано много обзорных статей (см., например,^{264–274}). Области применения подробно рассмотрены в монографии²⁷⁵. В данном разделе основное внимание уделено новой области медицины, в которой активно используют основные физико-химические свойства PVDF как пьезо- и сегнетоэлектрика с акустическим импедансом, близким к импедансу биологической ткани, и характеризующегося сравнительно низкой добротностью, которая обеспечивает широкий диапазон перестройки параметров воздействия на биологическую ткань. Таким направлением является регенеративная медицина, особенно тераностика — направление, суммирующее терапию и диагностику с использованием единого материала.

Модуляция клеточного отклика в случае сенсоров на основе PVDF и других сегнетоэлектрических полимеров может обеспечиваться одновременно их доменной структурой (наличие β-фазы), пьезоэлектрическим, пьезоэлектрическим и(или) фотовольтаическим эффектами, а также связанными с их реализацией типами биоэлектрохимических и ультраструктурно-электрокинетических явлений в частично упорядоченной биологической среде.²⁷⁶ В подобных системах также активную роль играют осмос(электроосмос), включая индуцируемую этими факторами регуляцию объема клеток и соответствующие ей формы передачи биологических клеточных сигналов, электропорация (формирование дырок в мембране), модуляция активности ионных каналов и электрокинетическое, в том числе диэлектрофоретическое, перемещение компартментов, элементов ультраструктуры клетки и самих клеток во внешнем поле подложек PVDF.

Как работает индуцированный полимерной сегнетоэлектрической подложкой электроосмотический перенос,

показано на рис. 31. Под действием внешнего электрического поля ионы (в качестве примера показаны катионы Ca²⁺) мигрируют, некоторые оказываются близко к клеточной мембране (сплошные стрелки черного цвета на рис. 31,a). Они несут с собой гидратную оболочку. Молекулы свободной воды могут увлекаться электроосмотическим потоком, если он достаточно сильный, и двигаться в том же общем направлении (пунктирные стрелки). Электроосмотический поток вызывает смещение мембранных структур, таких как белки, из-за молекулярного сопротивления (рис. 31,b). Эти структуры могут передавать сигналы клеток или, как показано на рисунке, могут быть прикреплены к цитоскелету. Со временем при устойчивом электроосмосе (стрелки белого цвета на рис. 31,c) клеточная мембрана может поляризоваться (белки перемещаются и накапливаются на полюсе клетки), следствием этого будет усиление или ингибирование передачи сигналов (градиента передачи сигналов). Используя данный эффект, можно управлять, например, миграцией клеток в определенных направлениях.

Индуклируемый электрическим полем молекулярный краундинг также вносит вклад в процессы модуляции биологической активности и является способом самоорганизации биомолекулярных структур во внешнем электрическом поле.

8.1. «Умные» скаффолды для неинвазивной пьезоэлектрической тераностики

При использовании PVDF-гидрогелей для магнитной и электрической стимуляции тканей,²⁷⁷ способных к электрическому отклику на наномеханическое воздействие, а также отклику на пульсирующее электромагнитное поле, генерируемое PVDF,²⁷⁸ выполнение основных индукционно-биофизических функций зависит от электрофизических свойств β-фазы. Последняя обеспечивает высокие пьезо- и пьезоэлектрические показатели PVDF (например, за счет ориентации диполей в одном направлении достигается максимальное значение дипольного момента, что позволяет рассматривать β-PVDF-скаффолды (трехмерные каркасы для роста клеток и регенерации тканей, которые получают электроформованием,²⁷⁹ реже методом 3D-печати²⁸⁰) одновременно как сенсоры и как сонары — актуаторы, способные реализовать электрическое (электрофизиологическое) или акустическое (электроакустическое) стимулирование тканей, а также регистрацию ее собственных сигналов. Это переводит контролируемую регенерацию ткани с использованием материалов на основе PVDF в особый раз-

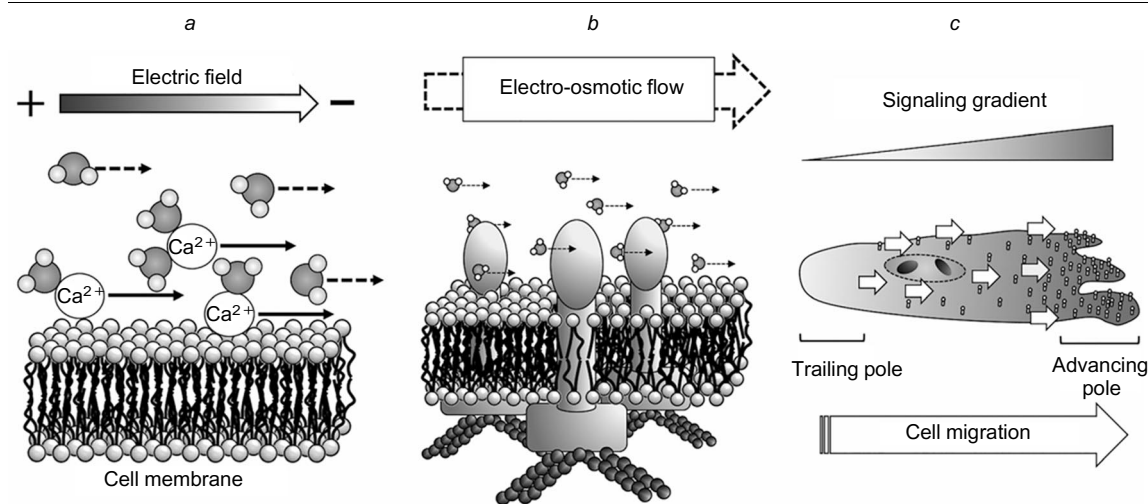
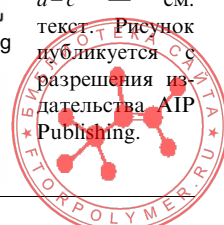


Рис. 31. Схема электроосмотического процесса, который может происходить на мембране при воздействии на клетку электрического поля.²⁷⁶ a–c — см. текст. Рисунок публикуется с разрешения издательства AIP Publishing.



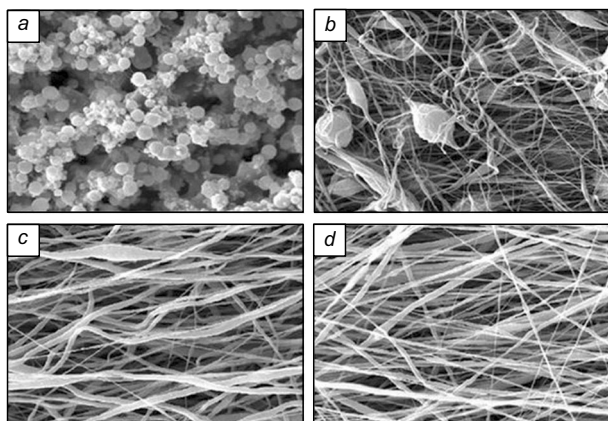


Рис. 32. СЭМ-Изображения (СЭМ — сканирующая электронная микроскопия, увеличение до 10 000) PVDF-волокон нановолокнистых скаффолдов. Концентрация PVDF в исходном растворе, мас. %: 10 (a), 20 (b), 25 (c), 30 (d).²⁷⁹

дел тераностики, где сам скаффолд обеспечивает регистрацию аналитических сигналов отклика поддерживаемой им ткани. Если для применения PVDF с целью регенерации костной ткани^{281,282} специалисты встречаются с трудностями интраостеальной (внутрикостной) регистрации сигнала, то в случае мягких возбудимых тканей, таких как мышечная (особенно поперечнополосатая сердечная мышечная ткань), при исследовании клеток желез (особенно при электростимуляции)²⁸³ и нервной ткани регистрация диагностического сигнала не является проблемой.

Электрофизиологический или магнитоэлектрический²⁸⁴ отклик возбудимой ткани можно измерять бесконтактными неинвазивными методами — электромиографии (в том числе с накожными электродами), электрокардиографии и электроэнцефалографии, а также их магнитными аналогами — методами магнитомиографии, магнитокардиографии, магнитоэнцефалографии. Применить данный принцип для дистанционного анализа отклика ткани с учетом вклада реактивности «умного» PVDF-скаффолда (PVDF, согласно официальному определению в «Encyclopedia of Smart Materials»,²⁸⁵ относится к «smart materials») с позиций метрологии достаточно просто, однако в условиях реальной тераностики это затруднительно в силу множественности обратных связей между тканью и PVDF.

Многообразие областей применения PVDF в медицине определяется его уникальными физическими свойствами как сегнетоэлектрического материала, обеспечивающего многостороннее преобразование энергии, а соответственно, управляющего или аналитического сигнала. Эффективность преобразования энергии в матрице PVDF зависит от содержания в ней полярных кристаллов β -фазы, которое можно регулировать в процессе производства материалов на основе PVDF.^{286–288} В силу этого можно варьировать физические стимулы (например, акустические и электрические сигналы), поступающие к живой клетке или ткани от электроактивного материала и в обратном направлении. Морфологическое различие волокон PVDF при различных режимах их синтеза иллюстрирует рис. 32. Отмеченные выше свойства PVDF позволяют выстраивать различные физические алгоритмы и пути преобразования сигналов с его участием, которые могут составить основу новых методов стимуляции, диагностики, лечения и исследования собственных свойств биологических тканей в регенеративной медицине. Ниже приведены примеры подобных областей применения материалов на основе PVDF.

8.2. Скаффолды для регенерации нервной ткани

Техника электроформования (электропрядения, или электроспиннинга) PVDF с возможностью имитировать структуру и функцию внеклеточного матрикса — весьма распространенный биомиметический способ создания поддерживающих каркасов для развития нервной ткани (рис. 33). Скаффолды на основе PVDF после имплантации в тело пациента обеспечивают комплексное электрофизиологическое, морфологическое и функциональное восстановление нервной ткани. Например, благодаря присущей PVDF электроактивности и биосовместимости такие скаффолды можно использовать в качестве пьезоэлектрического каркаса для регенерации тканей периферической нервной системы.

Учитывая значительное увеличение содержания β -фазы в полимерной матрице PVDF после электроформования, а также значение дзета-потенциала поляризованного PVDF (близкое к таковому для P(VDF-TrFE)), электроформованные каркасы на основе PVDF, обладающие пьезоэлектрической активностью, можно рассматривать как перспективные материалы с целью их применения в качестве искусственных нервных проводников для восстановления повреждений периферических нервов. При введении в состав для получения волокна железосодержащих магнитных частиц изменяется

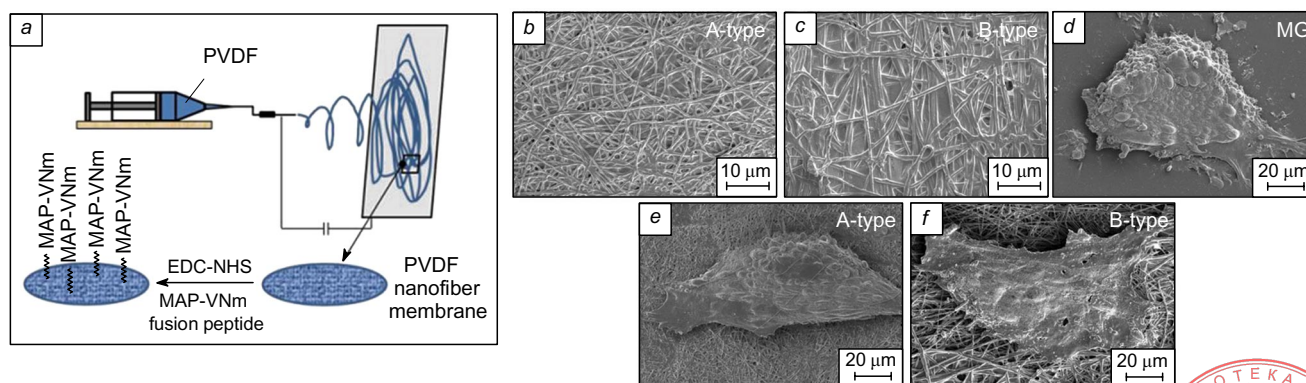


Рис. 33. Схема получения (a) и СЭМ-характеризация PVDF-скаффолдов (b–f).²⁹⁰ Обозначения: EDC-NHS — активация поверхности скаффолда 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодимидом и *N*-гидрокси-сукцинимидом; MAP-VNm — последующая обработка поверхности скаффолда гибридным рекомбинантным белком, способствующим адгезии стволовых клеток; A-type — PVDF-мембраны с диаметром волокон 200 нм, B-type — с диаметром волокон 700 нм; MG — матригель.



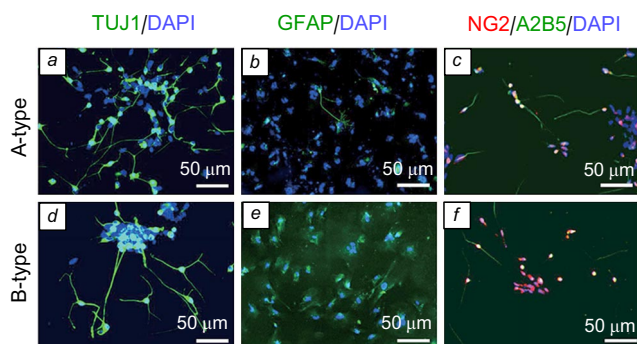


Рис. 34. Иммунофлуоресцентные изображения нейронов (*a, d*), астроцитов (*b, e*) и предшественников олигодендроцитов (*c, f*), дифференцирующихся на PVDF-скаффолдах двух типов.²⁹⁰ A-type — PVDF-мембраны с диаметром волокон 200 нм, B-type — с диаметром волокон 700 нм, DAPI (4',6-диамино-2-фенилиндол дигидрохлорид) — синий флуоресцентный краситель, TUJ1 (anti-beta-tubulin III) — антитела к бета-тубулину класса III (нейрон-специфичному белку микротрубочек), GFAP — антитела к глиальному фибриллярному белку (основному структурному компоненту астроцитов), NG2 — антитела к гликопротеину семейства хондроитинсульфатпротеогликанов (компоненту нейроглии), A2B5 — антитела к ганглиозиду, экспрессируемому клетками-предшественниками олигодендроцитов.

направление роста клеток в поле, а сегнетоэлектрический полимер превращается в композит — мультиферроик. При этом также изменяется траектория пролиферации клеток, причем даже плюрипотентные стволовые клетки не нейронального характера формируют нейроподобные структуры, свойственные периферической нервной системе. Подробнее эти вопросы рассмотрены в работах^{289–295}. Для развития нервной ткани необходимы также глиальные клетки. PVDF-Содержащий скаффолд способствует адгезии глиальных (особенно шванновских) клеток и фибробластов, а также их активному биохимическому и физиологическому функционированию в составе имплантата на границе с нервной тканью, что убедительно показано в работах^{296–300}. Микрофотографии нейронов и клеток глии — астроцитов и олигодендроцитов (точнее, их предшественников), выращенных на PVDF-скаффолде, представлены на рис. 34.

При разработке техники частотно-селективной подачи возбуждения на материалы с сегнетоэлектрическими свойствами (в частности, на микроволокна, получаемые по технологии электроформования из сегнетоэлектрических полимеров типа PVDF и приобретающих соответствующие свойства при поляризации в условиях технологического процесса) предполагается существование условий, обеспечивающих возможность прохождения сигнала по тому или иному каналу (например, по волокну в случае продуктов электроформования). В связи с этим можно говорить о создании «адресуемых» систем биосовместимых волокон, возбудимостью которых можно управлять селективно.

8.3. Скаффолды для регенерации костной и мышечной ткани

В современной инженерии костной ткани особое внимание уделяют пьезоэлектрическим материалам на основе PVDF, обладающим способностью генерировать поверхностные заряды при незначительных механических деформациях. Клетки на поверхности пьезоэлектрических нановолокнистых PVDF-каркасов хорошо активируются, что обусловлено изменением активности ионных каналов и переноса

ионов (особенно внутриклеточного кальция, активация концентрационных волн которого регистрируется методами конфокальной микроскопии при введении клеток на PVDF-подложку). Воспользовавшись самостимуляцией клеток, прикрепленных к пьезоэлектрическим волокнам PVDF, можно изготовить тканеподобные функциональные 3D-каркасы для инженерии костной ткани. При этом также можно контролировать поверхностный потенциал волокон PVDF с помощью положительной и отрицательной полярности напряжения во время электроформования, чтобы получить два типа каркасов — PVDF (+) и PVDF (–). Показано, что пульсирующее электрическое поле более эффективно в процессе формирования потенциала волокон. Допустимо также введение в композит в процессе электроформования минеральных компонентов, способствующих регенерации костной ткани, при этом можно регулировать микромеханические свойства композита, связанные с пористостью (рис. 35), одновременно с достижением его целевых электрофизиоло-

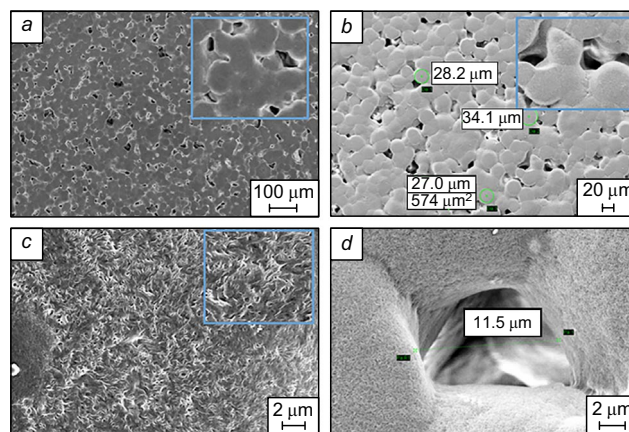


Рис. 35. Электронные микрофотографии поверхности пористых PVDF-скаффолдов.³⁰¹ Квадратами на рис. *a–c* выделены характерные элементы текстуры скаффолдов при большем увеличении; на рис. *b* числа указывают размеры сферолитов (выделены зеленым цветом), а на рис. *d* — указан размер поры в поперечнике. Рисунок публикуется с разрешения издательства Elsevier.

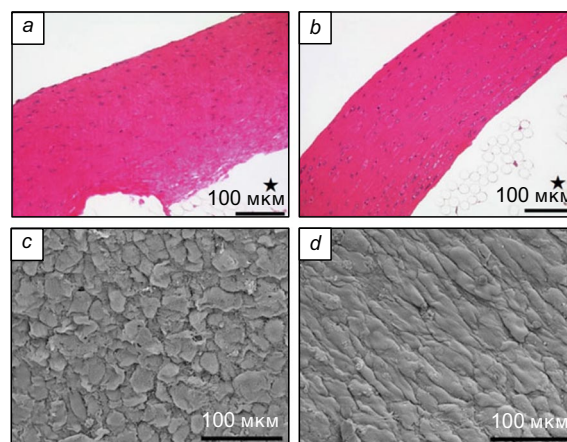


Рис. 36. Морфология «нестимулированного» (*a, c*) и «стимулированного» (*b, d*) скаффолдов.³¹⁶ На рис. *a, b* — срезы тканей (окрашивание гематоксилин-эозином), звездочкой отмечено внутреннее пространство протока; на рис. *c, d* — СЭМ-изображения поверхности. Рисунок публикуется с разрешения издательства Springer Nature.



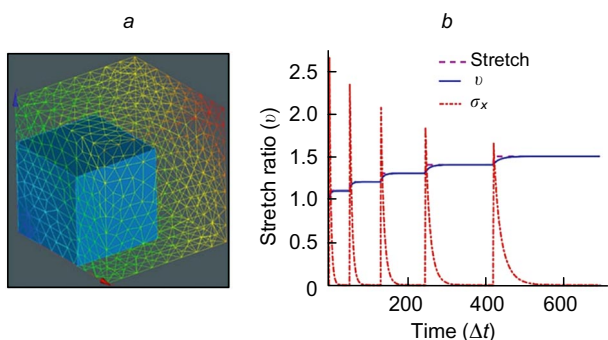


Рис. 37. Моделирование трехосного растяжения фрагмента PVDF-скаффолда методом конечных элементов.³¹⁶ На рис. *a* приведены сжатый (выделен синим цветом) и растянутый (выделен зеленым цветом) скаффолды; на рис. *b* — временные зависимости растяжения (Stretch), степени растяжения (ν) и механического напряжения (σ_x). Рисунок публикуется с разрешения издательства Springer Nature.

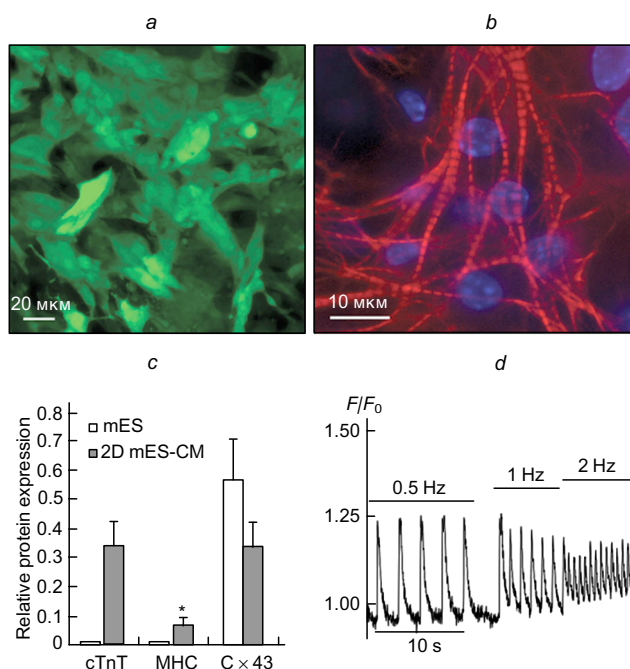


Рис. 38. Влияние электрической стимуляции разной частоты на развитие структуры клеток на PVDF-скаффолдах: *a* — общий вид мышцы (кардиомиоциты); *b* — саркомеры в кардиомиоцитах с хорошо окрашиваемым актином; *c* — биохимическая активность кардиомиоцитов в экспрессии различных белков; mES и 2D mES-CM обозначают различные типы клеток, cTnT — сердечный тропонин T, Cx43 — коннексин-43, MHC — сердечный миозин (тяжелые цепи); *d* — амплитуда электрофизиологического отклика (F/F_0) кардиомиоцитов на различные частоты стимуляции.³¹⁹ Рисунок публикуется с разрешения издательства John Wiley and Sons.

гических свойств. Оптимальная пористость скаффолдов обеспечивает эффективное прорастание в них клеток. Перколяционные параметры скаффолдов управляют просачиванием и диффузией биохимических агентов. Гранулярность скаффолдов и наличие микрошероховатостей, включая сферолиты (и подобные структуры), обеспечивает эффективное распластывание клеток по поверхности, поскольку они лучше распределяются по микрогетерогенной поверхности. Подробно данные вопросы рассмотрены в работах^{301–307}.

Для наиболее эффективного использования свойств PVDF-скаффолдов целесообразно предварительно осуществлять их механическое циклирование и стимуляцию как сегнетоэлектриков под воздействием механических и (или) электрических сигналов. В качестве иллюстрации того, как это сказывается на микроструктуре, необходимой для развития клеток, на рис. 36 представлены микрофотографии поверхностей «стимулированного» и «нестимулированного» скаффолдов.

В работах^{308,309} продемонстрирована совместимость PVDF с аппаратами Илизарова (чрескостный компрессионно-дистракционный аппарат для осуществления остеосинтеза — соединения костей и сращения костных переломов), что говорит о пьезоактивной роли механических напряжений и возможности их использования в дизайне имплантатов на основе пьезоэлектрических PVDF-материалов. Показана возможность создания интрамедуллярных имплантатов,^{310–312} бактериостатический эффект которых достигается посредством плазменной магнетронной обработки.^{313–315} Возможна также механическая пьезостимуляция развития мышечной ткани. Появление искусственных мускулов, сокращающихся в электрическом поле и тем самым стимулирующих развитие мышечной ткани, представляется ближайшим будущим регенеративной медицины.^{316–318} Предпосылки для этого — наличие механических и морфологических особенностей поведения PVDF как пьезоактивного скаффолда (рис. 36 и 37), а также активность претерпевающих морфогенез и дифференцирующихся клеток в условиях данной стимуляции на PVDF (рис. 37, 38).

8.4. Материалы, применяемые в кардиологии

Высшей формой мышечной ткани, активируемой электрическим полем и обладающей сократительным автоматизмом, являются ткани сердечной мышцы, представленные кардиомиоцитами. Скаффолды из PVDF и P(VDF-TrFE), полученные методом электроформования, обладают пьезоэлектрической активностью и могут генерировать электрический заряд при незначительных механических деформациях. Миокард состоит из электроактивной ткани, и это можно использовать в тканевой инженерии сердечно-сосудистой системы. Кардиомиоциты, полученные из эмбриональных стволовых клеток, и эндотелиальные клетки хорошо растут на каркасах из P(VDF-TrFE), адгезивно сцепляются с полимерной матрицей и выравниваются вдоль ее волокон. В случае культивирования на P(VDF-TrFE)-каркасах эти клетки спонтанно сокращались, при этом наблюдали морфогенез саркомеров и биосинтез ряда классических кардиоспецифических маркеров. Кроме того, мезенхимальные стволовые клетки, культивируемые на P(VDF-TrFE)-каркасах, также активно реагировали на экзогенную электрическую стимуляцию и демонстрировали паттерны кальциевого сигналинга, свойственные развивающимся кардиомиоцитам. С учетом сказанного возможно создание кардиоимплантата со встроенным стимулятором на основе PVDF. От подобного имплантата можно регистрировать сигналы активности сердца и использовать их в терапевтической обратной связи. Это можно делать напрямую в кровотоке, поскольку обработка имплантата не происходит, а гемосовместимость у PVDF достаточно высокая. Более подробно эти вопросы рассмотрены в работах^{319–326}.

Отметим также, что с применением PVDF и его сополимеров можно создавать сосудистые имплантаты³²⁷ и гемосовместимые катетеры.^{328–330} Подобные устройства могут влиять на физиологическую функцию организма, а также служить детекторами (такими как игольчатые микрофоны

или аппликативные детекторы) для мониторинга ее эффективности. Поверхностные микрофоны и датчики пульса, кровяного давления и скорости потока легко реализовать, с помощью PVDF. Регистрация аускультативных феноменов сердца без использования слуха и аналогового стетоскопа также возможна при помощи подобных датчиков (сенсоров).^{331, 332} С позиций тераностики анализ гемодинамики с применением актуаторов, сенсоров и трансдюсеров на основе PVDF не ограничивается контролем эндогенных процессов, также возможна реализация экстракорпоральных процессов, которые связаны, например, с улучшением очистки крови и гемодиализа в электрическом поле, создаваемом PVDF.^{333–337} Это обеспечивается высокой гемосовместимостью и низким обрастанием при контролируемой смачиваемости (в частности, регулируемой электрическим полем гидрофобности поверхности при электросмачивании) PVDF-мембран. Детектирование и модифицирование свойств крови в режиме реального времени можно совместить, чередуя процессы фильтрации и измерения или разнеся их в пространстве в распределенных системах.

В настоящее время представляется возможным использование капиллярных волокон PVDF в роли заменителей функций сосудов и капилляров^{338–341} и одновременно в роли искусственных русел для адресной доставки фармакологических препаратов к известным мишеням. При этом может быть задействован как ламинарный, так и возмущаемый на топологических особенностях (неровностях поверхности) микрофлюидный поток, благодаря чему возможна турбулизация потока с изменением его свойств. Свойства потока зависят от реологии его составляющих, что часто используется в микрофлюидике.^{342–346} Активно задействуются также мембранные (мембраномиметические) свойства пленок PVDF, включая наличие пор с контролируемым диаметром (рис. 39) для обмена со средой организма. Разрабатываемые протезы сосудов и гемодинамические преобразователи энергии на основе PVDF типа микрофлюидных биосовместимых систем³⁴⁷ (в том числе преобразующих энергию завихренных потоков на неоднородностях поверх-

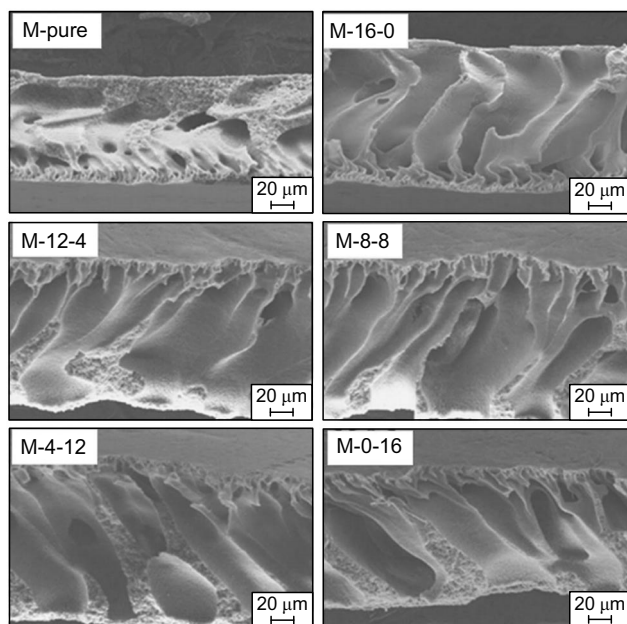


Рис. 39. Примеры пор в PVDF-мембранах, использующихся для изготовления протезов сосудов.³⁴¹ В верхних частях рисунков приведены обозначения образцов, различающихся по составу. Рисунок публикуется с разрешения издательства Elsevier.

ности в энергию теплообмена)^{348–350} позволяют проектировать системы энергообеспечения «умных» протезов с активными элементами без схем «управляемого подведения» и хранения этой энергии в периферическом звене,^{351–353} вынесенном за пределы активного имплантата и мешающего его автономной функции.

8.5. Материалы, применяемые в урологии

Основой многих процессов в регенеративной медицине являются мезенхимальные стволовые клетки, которые успешно прорастивают не на всех потенциально имплантируемых носителях. Пролиферация и потенциал дифференцировки стволовых клеток могут быть значительно увеличены при их культивировании на PVDF-подложках, а еще больше — при культивировании на электроформованном PVDF-TGFβ (где TGFβ — трансформирующий фактор роста, бета-белок, контролирующий пролиферацию, клеточную дифференцировку и другие функции в большинстве клеток). На примере использования стенок мочевого пузыря показана эффективность данного подхода.^{354–356} С точки зрения специалистов в области тераностики, PVDF можно использовать для регистрации сигналов наполнения мочевого пузыря. Быстрое обрастание скаффолда клетками, образующими сплошной слой (с топологическими неоднородностями) иллюстрирует рис. 40.

Почечную недостаточность также можно лечить путем введения PVDF-скаффолдов непосредственно в орган. Установлены высокоэффективные значения параметров электроспиннинга и иных процедур подготовки и изготовления имплантатов для регенеративной медицины и ренальной имплантологии. Так, в работе³⁵⁷ показано, что оптимальными условиями при изготовлении электроформованного каркаса из PVDF являются напряжение 20 кВ, расстояние прядения 100 мм и скорость потока 0.5 мл·ч⁻¹. Показано также статистически большее влияние на результирующий диаметр волокна расстояния прядения и скорости потока, а приложенного напряжения — на размеры пор в материале. Однако в электроформованных каркасах диаметр волокон и размеры пор меньше, чем в нативной ткани почек. Тем не менее в настоящее время подход с использованием PVDF является уникальным и не имеет аналогов в электростимулируемой ренальной регенеративной терапии.

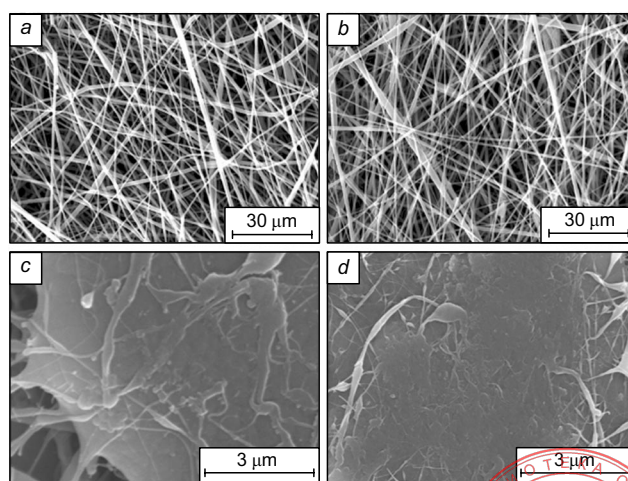


Рис. 40. СЭМ-Изображения скаффолда для протезирования мочевого пузыря, обрастающего клетками.³⁵⁴ a, b — исходное состояние скаффолда; c, d — через две недели обрастания. Рисунок публикуется с разрешения издательства Elsevier.



8.6. Материалы для регенерации соединительной ткани

Возможна пьезостимулируемая регенерация соединительной ткани, в том числе дермы. PVDF-Подложки положительно влияют на активность фибробластов — клеток соединительной ткани организма, синтезирующих внеклеточный матрикс и коллаген.^{358, 359} В силу этого любые процессы регенеративной медицины с использованием PVDF, в которых задействованы фибробласты, могут быть интенсифицированы. В частности, обнаружен позитивный эффект β -фазы PVDF в заживлении ран.

В процессе электроформования непьезоэлектрическая α -фаза структуры PVDF трансформируется в пьезоэлектрическую β -фазу. Фибробласты, культивированные на β -PVDF-каркасах, характеризуются нормальной морфологией и высокоэффективной пролиферацией. Фибробласты, культивированные на пьезоэлектрически возбуждаемых каркасах, также продемонстрировали повышенные миграцию, адгезию и секрецию. Глубина обрастания клетками PVDF-скаффолдов была больше, чем классических скаффолдов из полиуретана (рис. 41). При этом постхирургические и диабетические раны заживают одинаково хорошо. Более подробная информация об этом приведена в работах^{360–365}; новейшие отечественные исследования специалистов из Томска отражены в публикации³⁶⁶.

8.7. Искусственные мышцы

Технологии, обеспечивающие внедрение искусственной мышечной ткани в организм человека или животного, в настоящее время не столь совершенны, чтобы их можно было реализовать на практике.^{367–370} Однако достижения в области создания искусственных мышц и биоподобных актуаторов для робототехнических приложений дают осно-

вание предположить принципиальную возможность и перспективность использования таких объектов в биомедицине. Препятствиями к этому являются отсутствие системы обратных связей и «согласования параметров» отклика биологических тканей и имплантируемых или апплицируемых PVDF-содержащих материалов, которые имитируют мышцу, что приводит к избыточно большим (и разрушительным для организма и имплантата) нагрузкам в области контакта живой ткани и материала.

С учетом сказанного актуально развитие направления использования PVDF, связанное с внедрением в имплантируемую структуру своего рода «энкодеров», или сенсоров обратной связи, которые позволяют взаимно скоррелировать (и даже скомпенсировать) избыточное механическое напряжение искусственной PVDF-мышцы пропорционально сигналу «энкодера», соответствующему нагрузке.^{371–375} Пример такой многослойной конструкции сенсора-актуатора на основе PVDF и ионного металлополимерного композита (IPMC) приведен на рис. 42.

Обзор специальной литературы показал, что в настоящее время PVDF-сенсоры давления, растяжения и импульсных воздействий применяют исключительно вне тела человека или животного либо вне имплантированного «умного» реактивного имплантата.³⁷⁶ Это связано с тем, что пока не до конца изучены возможные последствия и физическая надежность подобных структур при длительной эксплуатации в организме.³⁷⁷ Однако можно найти множество примеров использования таких сенсоров в качестве регуляторов искусственной кожи робототехнического назначения, а также тактильных сенсоров «интеллектуальных» мобильных устройств.^{378–380}

Для механического перемещения частиц и изменения положения структур могут быть перспективны не только пьезоэлектромеханические, но и акустомеханические, электроакустические, акустофлюидные техники на основе PVDF. Акустически активные полимерные сегнетоэлектрики способны гибко перестраиваться по частоте, поэтому могут не только «задавать» модуляцию, но и служить (био)акустической платформой для передвижения жидкостей, т.е. акустофлюидными структурами с «электропрограммируемой»

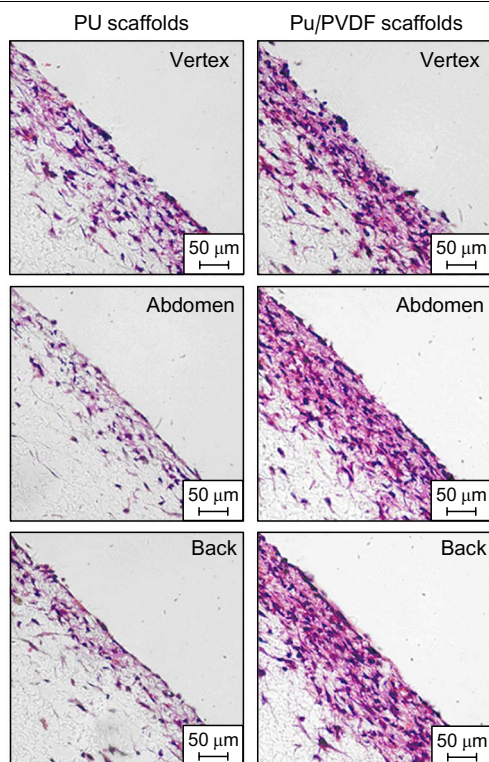


Рис. 41. Глубины обрастания клетками PVDF-скаффолдов (справа) и классических скаффолдов из полиуретана (слева).³⁶⁰ Рисунок публикуется с разрешения издательства Elsevier.

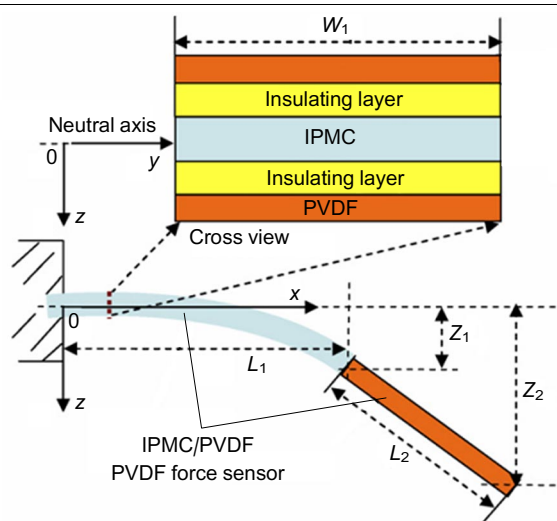


Рис. 42. Схема строения и изгиб как упругой балки электро-механического (механоэлектрического) сенсора-актуатора на основе PVDF, который может быть применен в биомедицине.³⁷¹ L_1 и Z_1 — длина и смещение гнущейся конструкции, L_2 и Z_2 — длина и смещение жесткой балки. Рисунок публикуется с разрешения издательства Elsevier.

перестройкой частоты и модуляцией эффективности и векторной направленности (микро)флюидного переноса.^{381–384}

Понятие «акустофлюидика» интегрирует ряд качественно различных технологических процессов и механизмов воздействия на жидкие или частично упорядоченные среды и дисперсные системы. С помощью таких процессов можно перемещать в акустическом поле микро- и наночастицы,^{385, 386} в том числе живые клетки;³⁸⁷ направлять потоки жидкости,^{388, 389} используя эффекты акустического давления^{390, 391} или акустофореза; создавать полости;³⁹² обволакивать частицы;³⁹³ переносить их на дальние расстояния;³⁹⁴ синтезировать из клеток сфероиды,³⁹⁵ нейросферы^{396–398} и иные конструкции^{399–405} (что нередко используют в экспериментальной онкологии^{406, 407}). С помощью акустофлюидики возможны создание программируемых градиентов на границах,⁴⁰⁸ регулирование реакций во времени,⁴⁰⁹ а также разработка генераторов химических сигналов и волн,^{410, 411} управляющих поведением клеток. В процессах, протекающих в акустофлюидных системах, могут нарабатываться многие важные биологически активные вещества, в том числе в пороговых, но достаточных для хемостимуляции клеток, наноконцентрациях.^{412, 413} Кроме того, акустофлюидика может быть использована для инженерии систем ультрадисперсных частиц, управляемой агрегации и обогащения компонентами, а также наноструктурной самоорганизации, причем как минерально-неорганических, так и полимерных структур.^{414–420}

На основании изложенного можно предположить перспективу реализации на основе PVDF с помощью принципов акустофлюидики сонопорации клеток (в силу этого возможна адресная доставка высокомолекулярных фармацевтических и генно-инженерных конструкций);^{421–425} а также возможность таргетной доставки препаратов, в том числе для диагностики и терапии.^{426–432} В этом смысле PVDF — уникальный биосовместимый материал, который применяют в акустофлюидике и комбинируемых с ней технологиях (например, с электромагнитными материалами, мультiferроиками и метаматериалами^{433–435}). Поэтому он может быть использован на принципах акустофлюидики прямо в имплантируемом формате в организме (либо в контакте с тканями), что отвечает высшей стадии смыкания биомедицины и акустофлюидики.⁴³⁶ Это же может быть использовано в регенеративной медицине.

8.8. Создание полнофункциональных тканевых протезов

Создание биоимплантируемых конструкций на основе PVDF хорошо вписывается в направление, связанное с конструированием полнофункциональных тканевых протезов, т.е. гибридных имплантируемых в организм устройств, способных реагировать на внешние раздражители, в том числе на физиологическую реакцию замещаемого органа, а также ближайшего тканевого окружения (подробнее см.⁴³⁷, стр. 69–84). Базовый систематический критерий, определяющий оптимальную реактивность имплантата, — возможность его активной адаптации к механическим и биологическим факторам (см.⁴³⁷, стр. 53–60). С данных позиций PVDF как сегнетоэлектрический материал, обладающий одновременно биосовместимостью, механической чувствительностью и электрофизиологической активностью, оптимален для конструирования имплантатов.^{438, 439}

Исходя из принципов биомеханики (точнее, биомиметической механики), представляется возможным производство с использованием PVDF сердечных клапанов, вспомогательных движителей гемодинамики, стимуляторов гладкой мускулатуры, имитаторов ритма сокращения тканей (напри-

мер, тканей мочевого пузыря^{354, 355}), систем поддержания дыхательных функций. В соответствии с концепцией создания растяжимых пластических и эластических имплантируемых конструкций, которые, в отличие от жестких имплантатов, можно применять и в детской хирургии (см.⁴³⁷, стр. 15–22), требуются как самозалечивающиеся протезы, так и адаптивно растущие вместе с организмом пористые скаффолды и тканевые конструкции.

В связи с этим представляется целесообразной дискуссия о роли PVDF в качестве возможного материала для получения пористых, в том числе фибриллярных, скаффолдов, которые способны поддерживать пластическую и эластическую деформацию, обеспечивая при этом биомеханическую активность в растущем организме. Для этой цели предложено использовать ряд материалов с памятью формы в качестве «обучаемых» реактивных структур. Требуется обучение активного имплантата не отдельным статическим состояниям, а воспроизведению динамики нормально функционирующего органа при развитии организма человека.⁴⁴⁰ При этом должны воспроизводиться обратимый переход между состояниями и его адаптивный отклик на собственное (эндогенное) состояние ткани органа, степень его заполнения, а также иннервацию, осуществляемую электрофизическим (электрофизиологическим) путем. Для решения данной задачи идеально подходит поляризуемый PVDF:^{441, 442} он реализует такие физические эффекты, которые открывают возможность создания множественных обратных связей и поддержания регулярной динамики на фоне хаотической динамики среды с селективным откликом на ее изменение, воздействующее на конкретное звено обратной связи (электрической, механической или акустической). Подробно эти вопросы рассмотрены в сборнике⁴⁴³.

9. Заключение

В настоящее время технические и биомедицинские приложения PVDF и его сополимеров перешли от лабораторной стадии исследования к активному внедрению. Так, если до 2009 г. в базе данных PubMed (National Library of Medicine, National Institutes of Health, Bethesda, USA) ежегодно индексировали не более сотни публикаций по PVDF, то в 2021 г. их число превысило 560. Однако некоторые из новейших биомедицинских направлений (в частности, большинство из рассмотренных в данном обзоре, а также технические приложения) так и не получили систематического обобщения в публикациях последних лет. В связи с этим необходимо отметить актуальность изложенного материала.

С 2020 г. вышел ряд обзоров, затрагивающих вопросы создания устройств с использованием PVDF для аккумуляции энергии,^{444, 445} начиная с пассивных сепараторов для литий-ионных батарей^{446, 447} и заканчивая пьезоэлектрическими наногенераторами.^{448, 449} Однако эти и ряд последующих работ^{450–455} носят скорее инженерно-технический, чем физико-аналитический характер. Это связано с тем, что их авторы не являются специалистами в области материаловедения, в частности кристаллизующихся полимеров, и полученным ими результатам зачастую не дано строгого физического толкования. Особенно это касается нового состояния рассматриваемых материалов в виде электроформованных микроволокон,^{456–460} а также сенсорных приложений PVDF для измерения параметров жидких и газообразных сред.^{461–463} Поэтому мы поставили перед собой задачу описать в обзоре результаты, которые можно интерпретировать с позиций иерархической структуры кристаллизующихся полимеров. Важная роль отведена структуре полимеров с двумя формами

гетерогенности — структурной и динамической. Такой подход к обсуждению экспериментальных данных ранее никем не использовался.

С этих позиций можно проанализировать материал ряда разделов опубликованного 2022 г. сборника⁴⁴³, в котором описан ряд приложений PVDF, обсужденных и в настоящем обзоре. Так, в разделе 14 указанного сборника рассмотрены данные по композитам на основе сегнетоэлектрических полимеров. Во втором разделе нашего обзора также представлены такие данные, однако в нем обсуждены сами полимеры, причем акцент сделан на возможности перевода фторсодержащих сегнетоэлектрических полимеров в релаксорное состояние, которое потенциально обеспечивает получение высокой запасаемой энергии в конденсаторе. Рассмотрены два основных способа модифицирования полимеров — облучение электронами высокой энергии и собственно химическое модифицирование. Приведены примеры, на которых показано улучшение характеристик запасаемой энергии. В настоящем обзоре впервые подчеркнута, что передаваемая в резистивную нагрузку удельная мощность может достигать $200 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-3}$. Для объяснения таких значений мы учитывали, что цепи аморфной фазы рассматриваемых полимеров при комнатной температуре находятся в жидкоподобном состоянии с временами релаксации $\sim 1 \text{ мкс}$. Это новый вывод, который показывает необходимость учета кооперативной динамики в цепях аморфной фазы. Представлен также новый взгляд на механизм повышения пробойных полей (что крайне важно для емкостных накопителей энергии) в результате модифицирования сегнетоэлектрических полимеров.

В разделе 15 цитированного выше сборника (см.⁴⁴³, стр. 503) рассмотрено применение сегнетоэлектрических полимеров в качестве альтернативы ископаемым источникам энергии. Представленный в нашем обзоре материал на эту тему удачно дополняют результаты, изложенные в сборнике. В частности, мы обсудили малоизвестные работы, в которых экспериментально доказана важная роль площади поверхности активного элемента в повышении эффективности преобразования энергии. Рассмотрены также данные по конструкции источника энергии, работающего за счет того, что в поляризованной текстурированной пленке PVDF пьезокоэффициенты d_{24} и d_{15} (пьезомодули поперечного сдвига) отличны от нуля. Простота конструкции и малые модули при изгибе позволяют рекомендовать подобные источники для использования в ветроэнергетике. Описан вариант практически важного использования пьезопреобразователя для борьбы с биокоррозией днищ судов, а также более подробно проанализированы результаты работ, в которых обсуждены проблемы увеличения площади активного элемента преобразователя за счет перехода от блочной пленки к микроволоконкам.

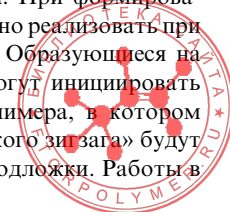
На наш взгляд, информация, приведенная в обзоре, которая посвящена исследованию электрокалорического эффекта, хорошо дополняет результаты, представленные в разделе 16 сборника. В сборнике (см.⁴⁴³, стр. 535) теоретическое предсказание величины электрокалорического эффекта, исходя из феноменологической теории Ландау–Девоншира, определяется соотношениями (16.5)–(16.7). Мы же использовали более практически удобные соотношения (8), (9), из которых следует, что полимерные сегнетоэлектрики потенциально могут иметь более высокие значения параметров ЕСЕ, чем неорганические сегнетоэлектрики. В качестве доказательства справедливости такого вывода проведено сравнение характеристик ЕСЕ для полимерных и неорганических материалов. При рассмотрении механизмов данного эффекта мы попытались установить влияние аморфной

фазы (доля которой может составлять 0.5 и больше) на параметры ЕСЕ. Эта проблема в литературе часто замалчивается и опускается, хотя следует помнить, что при комнатной (и более высокой) температуре эта фаза имеет жидкоподобную динамику. Последнее крайне важно учитывать, так как изменение энтропии под действием внешнего поля в такой фазе может быть очень высоким. Нами приведены экспериментальные результаты, показывающие, как изменение кристалличности сказывается на параметрах ЕСЕ, а также рассмотрены данные о влиянии неорганических наполнителей в сегнетоэлектрических полимерах на эти параметры и более тщательно проанализированы результаты экспериментов (см. рис. 17).

В разделе 17 указанного сборника (см.⁴⁴³, стр. 571) рассмотрены концептуальные аспекты и критерии биосовместимости сегнетоэлектрических полимеров, а также некоторые направления их использования в диагностике и медицине, обладающие существенной фундаментальной новизной, однако не дошедшие до клинической практики. В настоящем обзоре обсуждены преимущественно прикладные аспекты применения сегнетоэлектрических полимеров в медицине и проиллюстрированы существующие или практически внедренные биомедицинские приложения PVDF. Модифицирование структуры PVDF применительно к биомедицинским задачам составляет существенную новизну данного обзора, так как в большинстве аналогичных обзоров по PVDF его структурный аспект игнорируется и не сопрягается с электрофизической активностью и реактивностью биологических тканей. Поэтому иллюстрация зависимости его приложений в биомедицине от структуры и обусловленных ею физических свойств, несомненно, имеет существенную практическую значимость, которая может быть оценена как исследователями в области физики и химии полимеров, так и специалистами в области фундаментальной медицины и прикладной биофизики.

Многофункциональность фторсодержащих полимерных сегнетоэлектриков, отраженная в данном обзоре, позволяет рекомендовать их к использованию в различных технических устройствах. Как показано в обзоре, ценные функциональные свойства таких материалов возникают после предварительной поляризации в электрическом поле. Особенность указанных полимеров связана с тем, что они имеют высокие коэрцитивные поля, поэтому исследование механизмов диэлектрического пробоя в кристаллизующихся полимерах (в частности, в сегнетоэлектрических) является весьма актуальной задачей. Наличие ионогенных примесей в полимерной матрице, появляющихся за счет остатков катализатора и различных добавок, повышает проводимость и снижает пробойные поля. В этой связи довольно остро стоит проблема создания «чистой» технологии полимеризации, например радиационной.

Применяемые в настоящее время процессы полимеризации приводят к продуктам синтеза с широким молекулярно-массовым распределением. Это создает ряд неудобств, например, при приготовлении пленок и микроволокон из раствора полимера. Следовательно, получение продуктов с узким молекулярно-массовым распределением — также актуальная задача. Рассматриваемые сегнетоэлектрические полимеры являются самоорганизующимися системами, что проявляется в эффекте самополяризации. При формировании пленки на подложке этот процесс можно реализовать при ее направленной химической обработке. Образующиеся на поверхности функциональные группы могут инициировать формирование поверхностного слоя полимера, в котором полярные группы с конформацией «плоского зигзага» будут направлены по нормали к поверхности подложки. Работы в



таким направлении представляются очень важными и перспективными.

Применительно к электрохромизму и к фотовольтаическим приложениям весьма полезными могут оказаться ковалентное присоединение ряда хромофорных групп к цепям PVDF, а также нековалентное модифицирование полимерной матрицы различными красителями. Для релаксорных полимерных диэлектриков (с малой остаточной поляризацией) актуально подробное изучение как структурных (методом рентгеновской дифракции на больших и малых углах), так и динамических (методами широкополосной диэлектрической спектроскопии и спектроскопии ЯМР) характеристик.

Наиболее перспективным современным направлением применения PVDF в биомедицине является разработка «умных» имплантируемых устройств с использованием сенсорных свойств и возможностей многофакторного отклика материалов на основе PVDF и его сополимеров. Для достижения этой цели необходимо усовершенствование методики получения пористых и волокнистых материалов с заданными типом структуры и электрофизическими параметрами, а также разработка методов модифицирования таких материалов биологически активными компонентами. Результатом работы в данном направлении станет создание полнофункциональных протезов и биомиметических конструкций с активным откликом, адекватно воспроизводящих свойства биологической ткани.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-12-50344).

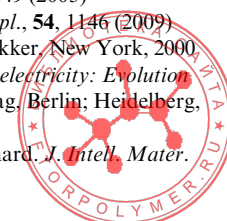
10. Список использованных сокращений и обозначений

BNNS — частицы чешуйчатого (слоистого) нитрида бора,
BOPP — дуосно-ориентированный полипропилен,
BST — сегнетоэлектрическая керамика ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$),
CFE — фторхлорэтилен,
CTFE — трифторхлорэтилен,
ECE — электрокалорический эффект,
HFP — гексафторпропилен,
IPP — изотактический полипропилен,
PE — полиэтилен,
PEMA — полиэтилметакрилат,
PETF — полиэтилентерефталат,
PI — полиимид,
PMMA — полиметилметакрилат,
PMN — оксидная пьезокерамика (PbMnNb),
PMN-PT — сегнетоэлектрик
($1-x$) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$,
PP — полипропилен,
PPENG — пьезо(пиро)электрический наногенератор,
PS — полистирол,
PTFE — политетрафторэтилен,
PVDF — поливинилиденфторид,
PZT — оксидная пьезокерамика (PbZrTi),
TENG — трибоэлектрический наногенератор,
TFE — тетрафторэтилен,
TrFE — трифторэтилен,
VDF — винилиденфторид,
C — емкость,
 C_E — теплоемкость материала,
 d_{ij} , e_{ij} , g_{ij} — пьезокоэффициенты,
D — электрическое смещение,
E — напряженность внешнего электрического поля,
 E_b — поле пробоя,
I — ток,

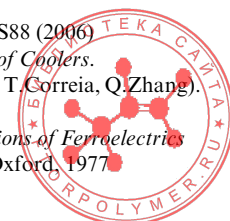
k_{31} — коэффициент электромеханической связи,
n — число повторяющихся единиц между соседними штифтами,
P — поляризация,
 P_0 — спонтанная поляризация,
 P_r — остаточная поляризация,
q — заряд,
Q — теплота реакции,
 Q_m — скрытая молярная теплота плавления,
R — коэффициент отражения при переходе волны из одной среды в другую с разными акустическими импедансами,
t — время,
S — энтропия,
T — температура,
 T_C — температура Кюри,
 T_g — температура стеклования,
 T_m — температура плавления,
V — напряжение,
 v_s — скорость звука,
 W_e — объемная плотность энергии,
 α — характеристическое поле,
 β — коэффициент разложения свободной энергии Гиббса по четным степеням,
Y — модуль Юнга,
Z — акустический импеданс,
 η — эффективность преобразования энергии,
 γ — доля пироотклика, связанная с обратимым изменением кристалличности при изменении температуры,
 ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость среды,
 ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума,
 ρ — плотность среды,
 λ — длина волны,
 ϕ_c — кристалличность.

11. Литература

1. S.Horiuchi, F.Ishii, R.Kumai, Y.Okimoto, H.Tachibana, N.Nagaosa, Y.Tokura. *Nat. Mater.*, **4**, 163 (2005)
2. S.Horiuchi, Y.Tokura. *Nat. Mater.*, **7**, 357 (2008)
3. V.V.Kochervinskii, I.A.Malyshkina. In *Organic Ferroelectric Materials and Applications. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*. (Ed. K.Asadi). Elsevier, 2022. P. 263
4. I.Musevic, R.Blinc, B.Zeks. *The Physics of Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*. World Scientific, Singapore, 2002
5. *The Application of Ferroelectric Polymers*. (Eds T.T.Wang, J.M.Herbert, A.M.Glass). Blackie, Glasgow, 1988
6. H.S.Nalva. *Ferroelectric Polymers — Chemistry, Physics and Applications*. Marcel Dekker, New York, 1995
7. T.Hattori, Y.Takahashi, M.Iijima, E.Fukada. *J. Appl. Phys.*, **79**, 1713 (1996)
8. J.-F.Capsal, E.Dantras, J.Dandurand, C.Lacabanne. *Polymer*, **51**, 4606 (2010)
9. S.Tasaka, K.Miyasata, M.Yoshikawa, S.Miyata, M.Ko. *Ferroelectrics*, **57**, 267 (1984)
10. V.V.Kochervinskii, L.O.Shoranova, S.A.Bondarenko, A.E.Afonkin. *Int. J. Pharm. Technol.*, **8**, 27238 (2016)
11. V.V.Kochervinskii. *Polym. Sci., Ser. C*, **48**, 38 (2006)
12. V.V.Kochervinskii. *Crystallogr. Rep.*, **48** 649 (2003)
13. V.V.Kochervinskii. *Crystallogr. Rep., Suppl.*, **54**, 1146 (2009)
14. K.Uchino. *Ferroelectric Devices*. Marcel Dekker, New York, 2000
15. W.Heywang, K.Lubitz, W.Wersing. *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 2008
16. A.Badel, D.Guyomar, E.Lefevre, C.Richard. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **16**, 889 (2005)



17. M.Ericka, D.Vasic, F.Costa, G.Poulin, S.Tiba. *J. Phys. IV*, **128**, 187 (2005)
18. D.Guyomar, A.Badel, E.Lefevre, C.Richard. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr.*, **52**, 584 (2005)
19. Y.B.Jeon, R.Sood, J.H.Jeong, S.G.Kim. *Sens. Actuators, A*, **122**, 16 (2005)
20. H.W.Kim, S.Priya, K.Uchino, R.Newnham. *J. Electroceram.*, **15**, 27 (2005)
21. S.Kim, W.W.Clark, Q.M.Wang. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **16**, 847 (2005)
22. S.Kim, W.W.Clark, Q.M.Wang. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **16**, 855 (2005)
23. E.Lefevre, A.Badel, C.Richard, L.Petit, D.Guyomar. *Sens. Actuators, A*, **126**, 405 (2006)
24. G.A.Lesieutre, G.K.Ottman, H.F.Hofmann. *J. Sound. Vib.*, **269**, 991 (2004)
25. P.D.Mitcheson, P.Miao, B.H.Stark, E.M.Yeatman, A.S.Holmes, T.C.Green. *Sens. Actuators, A*, **115**, 523 (2004)
26. S.R.Platt, S.Farritor, H.Haider. *IEEE/ASME Trans. Mechatron.*, **10**, 240 (2005)
27. H.A.Sodano, D.J.Inman, G.Park. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **16**, 799 (2005)
28. H.A.Sodano, G.Park, D.J.Inman. *Strain*, **40**, 49 (2004)
29. H.S.Yoon, G.Washington, A.Danak. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **16**, 877 (2005)
30. S.R.Anton, H.A.Sodano. *Smart. Mater. Struct.*, **16**, R1 (2007)
31. G.W.Taylor, J.R.Burns. *Ferroelectrics*, **49**, 101 (1983)
32. P.Pantelis. *Phys. Technol.*, **15**, 230 (1984)
33. G.W.Taylor, J.R.Burns, S.M.Kammann, W.B.Powers, T.Welsh. *IEEE J. Ocean. Eng.*, **26**, 539 (2001)
34. P.S.Schwesinger. In *Proceedings of 2004 International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems*. Banff, 2004. P. 480
35. X.Li, S.Chen, Y.Jiang, F.E.H.Tay. *J. Polym. Sci., Part B*, **47**, 2410 (2009)
36. C.R.Bowen, H.A.Kim, P.M.Weaver, S.Dunn. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 25 (2014)
37. S.Markose, S.S.R.Patange, S.Raja, J.Anjana, B.Elias. *J. Adv. Res. Electr. Electron. Instrum. Eng.*, **2**, 270 (2013)
38. M.Latour, P.V.Murphy. *Ferroelectrics*, **32**, 33 (1981)
39. M.Latour. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **5**, 40 (1998)
40. R.B.Olsen, D.A.Bruno, J.M.Briscoe, E.W.Jacobs. *J. Appl. Phys.*, **58**, 2854 (1985)
41. G.Cha, Y.S.Ju. *Sens. Actuators, A*, **189**, 100 (2013)
42. J.Xie, X.P.Mane, C.W.Green, K.M.Mossi, K.K. Leang. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **21**, 243 (2010)
43. C.R.Bowen, J.Taylor, E.LeBoulbar, D.Zabek, A.Chauhanand, R.Vaish. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3836 (2014)
44. C.Chang, V.H.Tran, J.Wang, Y.K.Fuh, L.Lin. *Nano Lett.*, **10**, 726 (2010)
45. C.M.Wu, M.H.Chou. *Exp. Polym. Lett.*, **14**, 103 (2020)
46. T.Furukawa. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **24**, 375 (1989)
47. V.V.Kochervinskii. *Polym. Sci., Ser. B*, **45**, 326 (2003)
48. U.Khan, R.Hinchet, H.Ryu, S.W.Kim. *Appl. Mater.*, **5**, 073803 (2017)
49. J.W.Lee, B.U.Ye, J.M.Baik. *Appl. Mater.*, **5**, 073802 (2017)
50. T.Huang, C.Wang, H.Yua, H.Wang, Q.Zhang, M.Zhu. *Nano Energy*, **14**, 226 (2015)
51. X.Li, J.Tao, J.Zhu, C.Pan. *Appl. Mater.*, **5**, 074104 (2017)
52. Y.Zi, L.Lin, J.Wang, S.Wang, J.Chen, X.Fan, P.K.Yang, F.Yi, Z.L.Wang. *Adv. Mater.*, **27**, 2340 (2015)
53. S.Wang, L.Lin, Y.Xie, Q.Jing, S.Niu, Z.L.Wang. *Nano Lett.*, **13**, 2226 (2013)
54. G.Zhu, J.Chen, Y.Liu, P.Bai, Y.S.Zhou, Q.Jing, C.Pan, Z.L.Wang. *Nano Lett.*, **13**, 2282 (2013)
55. C.Y.Chen, C.Y.Tsai, M.H.Xu, C.T.Wu, C.Y.Huang, T.H.Lee, Y.K.Fuh. *Exp. Polym. Lett.*, **13**, 533 (2019)
56. W.J.Sarjeant, J.Zirnheld, F.W.MacDougall. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26**, 1368 (1998)
57. B.K.P.Scaife. *Principles of Dielectrics* (Rev. Ed.). Clarendon Press, Oxford, 1998
58. I.Burn, D.M.Smyth. *J. Mater. Sci.*, **7**, 339 (1972)
59. L.A.Dissado, J.C.Fothergill. *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*. P. Peregrinus, London, 1992
60. C.W.Reed, S.W.Cichanowski. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **1**, 904 (1994)
61. В.В.Кочервинский, Е.В.Чубунова, Ю.Ю.Лебединский, Н.А.Шмакова, А.Ю.Хныков. *Высокомо. соединения. Сер. А*, **53**, 1748 (2011)
62. J.L.Nash. *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 862 (1988)
63. P.Karanja, R.Nath. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **28**, 294 (1993)
64. M.Rabuffi, G.Picci. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **30**, 1939 (2002)
65. J.Ho, R.Ramprasad, S.Boggs. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **14**, 1295 (2007)
66. N.Zebouchi, D.Malec. *J. Appl. Phys.*, **83**, 6190 (1998)
67. N.Tu, K.Kao. *J. Appl. Phys.*, **85**, 7267 (1999)
68. T.Umemura, D.Couderc, K.Akiyama. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **21**, 137 (1986)
69. S.S.Guo, S.T.Lau, H.L.W.Chan, X.Z.Zhao, C.L.Choy. *J. Appl. Phys.*, **94**, 5566 (2003)
70. A.J.Lovinger. *Macromolecules*, **18**, 910 (1985)
71. Q.M.Zhang, V.Bharti, X.Zhao. *Science*, **280**, 2101 (1998)
72. I.Klier, A.Vokal. *Radiat. Phys. Chem.*, **38**, 457 (1991)
73. V.Bharti, H.S.Xu, G.Shanthi, Q.M.Zhang, K.Liang. *J. Appl. Phys.*, **87**, 452 (2000)
74. Z.Y.Cheng, Q.M.Zhang, F.B.Bateman. *J. Appl. Phys.*, **92**, 6749 (2002)
75. V.V.Kochervinskii. *Russ. Chem. Rev.*, **65**, 865 (1996) [Ученые химии, **65**, 936 (1996)]
76. B.Chu, X.Zhou, K.Ren, B.Neese, M.Lin, Q.Wang, F.Bauer, Q.M.Zhang. *Science*, **313**, 334 (2006)
77. W.Xia, Z.Zhou, Y.Liu, Q.Wang, Z.Zhang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46306 (2018)
78. X.Zhou, X.Zhao, Z.Suo, C.Zou, J.Runt, S.Liu, S.Zhang, Q.M.Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 162901 (2009)
79. L.Zhu, Q.Wang. *Macromolecules*, **45**, 2937 (2012)
80. Z.Y.Cheng, H.S.Xua, T.Maia, M.Chung, Q.M.Zhang. *Proc. SPIE*, **4329**, 106 (2001)
81. F.Guan, Z.Yuan, E.W.Shu, L.Zhu. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 052907 (2009)
82. F.Guan, J.Wang, L.Yang, J.K.Tseng, K.Han, Q.Wang, L.Zhu. *Macromolecules*, **44**, 2190 (2011)
83. J.Li, S.Tan, S.Ding, H.Li, L.Yang, Z.Zhang. *J. Mater. Chem.*, **22**, 23468 (2012)
84. J.Li, X.Hu, G.Gao, S.Ding, H.Li, L.Yang, Z.Zhang. *J. Mater. Chem. C*, **1**, 1111 (2013)
85. J.Li, H.Gong, Q.Yang, Y.Xie, L.Yang, Z.Zhan. *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 263901 (2014)
86. M.Rahimabady, K.Yao, S.Arabnejad, L.Lu, V.P.W.Shim, D.C.W.Chet. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 252907 (2012)
87. M.Rahimabady, S.Chen, K.Yao, F.E.H.Tay, L.Lu. *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 142901 (2011)
88. V.V.Kochervinskii, I.A.Malyshkina, D.A.Kiselev, T.S.Ilina, N.V.Kozlova, N.A.Shmakova, A.A.Korlyukov, M.A.Gradova, S.A.Bedin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, e49235 (2020)
89. V.V.Kochervinskii, D.A.Kiselev, M.D.Malinkovich, N.A.Shmakova. *Colloid Polym. Sci.*, **296**, 1057 (2018)
90. C.Zhao, M.Guo, Y.Lu, Q.Wang. *Macromol. Symp.*, **279**, 52 (2009)
91. K.H.Stark, C.G.Garton. *Nature (London)*, **176**, 1225 (1955)
92. M.Ieda. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **15**, 206 (1980)
93. R.Bartnikas, R.M.Eichhorn. *Electrical Properties of Solid Insulating Materials*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1983
94. V.V.Kochervinskii, A.S.Pavlov, N.V.Kozlova, N.A.Shmakova. *Polymer Sci., Ser. A*, **56**, 587 (2014) [Высокомо. соединения. Сер. А, **56**, 509 (2014)]
95. V.V.Kochervinskii. *Crystallogr. Rep.*, **51**, S88 (2006)
96. *Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers*. (Ser. Engineering Materials). Vol. 34. (Eds T.Correia, Q.Zhang). Springer, 2014
97. M.Lines, A.Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1977



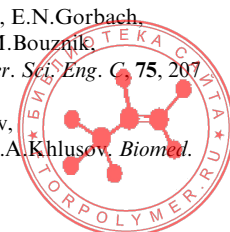
98. S.G.Lu, B.Rožič, Q.M.Zhang, Z.Kutnjak, X.Li, E.Furman, L.J.Gorny, M.Lin, B.Malič, M.Kosec, R.Blinc, R.Pirc. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 162904 (2010)
99. S.G.Lu, B.Rožič, Z.Kutnjak, Q.M.Zhang. *Ferroelectrics*. (Ed. I.Coondoo). IntechOpen, London, 2010
100. A.S.Mischenko, Q.Zhang, J.F.Scott, R.W.Whatmore, N.D.Mathur. *Science*, **311**, 1270 (2006)
101. T.M.Correia, J.S.Young, R.W.Whatmore, J.F.Scott, N.D.Mathur, Q.Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 182904 (2009)
102. M.E.Wood, W.H.Potter. *Cryogenics*, **25**, 667 (1985)
103. A.Kitanovski, J.Tusek, U.Tomc, U.Plaznik, M.Ozbolt, A.Poredos. *Magnetocaloric Energy Conversion: from Theory to Applications*. Springer International Publishing, Switzerland, 2015
104. F.Jona, G.Shirane. *Ferroelectric Crystals*. Dover Publications, New York, 1993
105. B.Neese, B.J.Chu, S.G.Lu, Y.Wang, E.Furman, Q.M.Zhang. *Science*, **321**, 821 (2008)
106. R.L.Moreira. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 152901 (2012)
107. W.Ulmann, J.H.Wendorff. *Compos. Sci. Technol.*, **23**, 97 (1985)
108. В.В.Кочервинский, Д.А.Киселев, М.Д.Малинкович, А.С.Павлов, Н.В.Козлова, Н.А.Шмакова. *Высокомольт. соединения. Сер. А*, **56**, 53 (2014)
109. V.V.Kochervinskii, D.A.Kiselev, M.D.Malinkovich, A.S.Pavlov, I.A.Malyshkina. *Colloid Polym. Sci.*, **293**, 533 (2015)
110. V.V.Kochervinskii, D.A.Kiselev, M.D.Malinkovich, A.A.Korlyukov, B.V.Lokshin, V.V.Volkov, G.A.Kirakosyan, A.S.Pavlov. *Crytallogr. Rep.*, **62**, 324 (2017)
111. X.Li, X.S.Qian, H.Gu, X.Chen, S.G.Lu, M.Lin, F.Bateman, Q.M.Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 132903 (2012)
112. G.Sebald, L.Seveyrat, J.F.Capsal, P.J.Cottinet, D.Guyomar. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 022907 (2012)
113. X.Qian, T.Yang, T.Zhang, L.Q.Chen, Q.M.Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 142902 (2016)
114. P.F.Liu, J.L.Wang, X.J.Meng, J.Yang, B.Dkhi, J.H.Chu. *New J. Phys.*, **12**, 023035 (2010)
115. X.Z.Chen, X.Li, X.S.Qian, M.Lin, S.Wu, Q.D.Shen, Q.M.Zhang. *Polymer*, **54**, 5299 (2013)
116. Q.Li, G.Z.Zhang, X.S.Zhang, S.L.Jiang, Y.K.Zeng, Q.Wang. *Adv. Mater.*, **27**, 2236 (2015)
117. G.Zhang, Q.Li, H.Gu, S.Jiang, K.Han, M.R.Gadinski, M.A.Haque, Q.Zhang, Q.Wang. *Adv. Mater.*, **27**, 1450 (2015)
118. G.Zhang, X.Zhang, T.Yang, Q.Li, L.Q.Chen, S.Jiang, Q.Wang. *ACS Nano*, **9**, 7164 (2015)
119. F.D.Morrison, Y.Luo, I.Szafraniak, V.Nagarajan, R.B.Wehrspohn, M.Steinhardt, J.H.Wendroff, N.D.Zakharov, E.D.Mishina, K.A.Vorotilov, A.S.Sigov, S.Nakabayashi, M.Alexe, R.Ramesh, J.F.Scott. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **4**, 114 (2003)
120. J.F.Scott. *Ferroelectrics*, **316**, 13 (2005)
121. J.Varghese, R.W.Whatmore, J.D.Holmes. *J. Mater. Chem. C*, **1**, 2618 (2013)
122. P.M.Rorvik, T.Grande, M.A.Einarsrud. *Adv. Mater.*, **23**, 4007 (2011)
123. E.Defay, S.Crossley, S.Kar-Narayan, X.Moya, N.D.Mathur. *Adv. Mater.*, **25**, 3337 (2013)
124. X.Li, S.G.Lu, X.Z.Chen, H.Gu, X.S.Qian, Q.M.Zhang. *J. Mater. Chem., C*, **1**, 23 (2013)
125. B.Lin, V.Giurgiutiu. *Smart Mater. Struct.*, **15**, 1085 (2006)
126. K.Lu, W.Huang, J.Guo, T.Gong, X.Wei, B.-W.Lu, S.-Y.Liu, B.Yu. *Nanoscale Res. Lett.*, **13**, 83 (2018)
127. K.H.Baumgärtel, D.Zöllner, K.L.Krieger. *Proc. Technol.*, **26**, 491 (2016)
128. R.H.Brown. *Sens. Actuators, A*, **21–23**, 729 (1990)
129. P.H.Brown. *Ferroelectrics*, **60**, 251 (1984)
130. M.A.P.Gião, N.A.S.Rodrigues, R.Riva, C.Schwab. *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 5213 (2004)
131. J.B.de Matos, N.A.S.Rodrigues. In *Proceedings of the Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases. Vol. 12*. France, 2012
132. J.Xu, M.J.Dapino, D.Gallego-Perez, D.Hansford. *Sens. Actuators, A*, **153**, 24 (2009)
133. H.Xu, J.Hu. *Polymers*, **8**, 299 (2016)
134. A.Bartnik, H.Fiedorowicz, R.Jarocki, J.Kostecki, M.Szczurek, P.W.Wachulak. *Appl. Phys. A*, **106**, 551 (2012)
135. Y.Komaki, S.Ohno, H.Ohtsu, H.Ito, T.Seguchi, M.Iwasaki. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. D*, **11**, 99 (1986)
136. S.Lee, E.V.Bordatchev, M.J.F.Zeman. *J. Micromech. Microeng.*, **18**, 045011 (2008)
137. Y.Zhang. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **17**, 843 (2006)
138. R.S.Wagers. *J. Appl. Phys.*, **51**, 5797 (1980)
139. R.Toda, K.Ikenohira. *J. Appl. Phys.*, **51**, 5657 (1980)
140. V.Wilkins, W.Molkenstruck. *IEEE Trans. Ultrason. Freq.*, **54**, 1784 (2007)
141. G.Yan, Z.H.Shen, J.Lu. *J. Test Measur. Technol.*, **21**, 262 (2007)
142. Z.Lu, D.J.Dorantes-Gonzalez, K.Chen, F.Yang, B.Jin, Y.Li, Z.Chen, X.Hu. *Sensors*, **12**, 10500 (2012)
143. M.Schmitt, S.Tietze, W.Liang, G.Lindner. *AIP Conf. Proc.*, **1433**, 133 (2012)
144. R.S.Dahiya, G.Metta, M.Valle, G.Sandini. *IEEE Trans. Robot.*, **26**, 1 (2009)
145. A.A.Schoenberg, D.M.Sullivan, C.D.Baker, H.E.Booth, C.Galway. *Ferroelectrics*, **60**, 239 (1984)
146. J.Dargahi. *Sens. Actuators, A*, **71**, 89 (1998)
147. L.Seminara, M.Capurro, P.Cirillo, G.Cannata, M.Valle. *Sens. Actuators, A*, **169**, 49 (2011)
148. L.Seminara, L.Pinna, M.Valle, L.Basiricò, A.Loi, P.Cosseddu, A.Bonfiglio, A.Ascia, M.Biso, A.Ansaldo, D.Ricci, G.Metta. *IEEE Sens. J.*, **13**, 4022 (2013)
149. C.Li, P.M.Wu, S.Lee, A.Gorton, M.J.Schulz, C.H.Ahn. *J. Microelectromech. Syst.*, **17**, 334 (2008)
150. A.Simaite, F.Mesnilgrente, B.Tondu, P.Souères, C.Bergaud. *Sens. Actuators, B*, **229**, 425 (2016)
151. D.Friedrich, F.Gao, K.Goetz, G.Lindne. In *Proceedings of the 14th International Meeting on Chemical Sensors*. Nuremberg, 2012. P. 1429
152. R.Marsili. *Int. J. Eng. Sci. Innov. Technol.*, **4**, 75 (2015)
153. D.R.Zilinskis, M.J.Guers, B.R.Tittmann. In *Review of Quantitative Non-destructive Evaluation. Vol. 27*. (Eds D.O.Thompson, D.E.Chimenti). San Diego, 2008. P. 904
154. T.D.Sullivan, J.M.Powers. *J. Acoust. Soc. Am.*, **63**, 1396 (1978)
155. D.Ricketts. *J. Acoust. Soc. Am.*, **70**, 929 (1981)
156. D.Ricketts. *J. Acoust. Soc. Am.*, **77**, 1939 (1985)
157. D.Ricketts. *J. Acoust. Soc. Am.*, **80**, 723 (1986)
158. H.Ohigashi, K.Koga, M.Suzuki, T.Nakanishi, K.Kimura, N.Hashimoto. *Ferroelectrics*, **60**, 263 (1984)
159. K.Kimura, H.Ohigashi. *J. Appl. Phys.*, **61**, 4749 (1987)
160. K.Ornote, H.Ohigashi. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **43**, 312 (1996)
161. A.Decharat, S.Wagle, S.Jacobsen, F.Melandsø. *Sensors*, **15**, 9210 (2015)
162. R.H.Tancrell, D.T.Wilson, D.Ricketts. In *Proceedings of IEEE 1985 Ultrasonic Symposium*. San Francisco, 1985. P. 624
163. B.Granz. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **24**, 499 (1989)
164. G.R.Harris, P.M.Gammell. *J. Acoust. Soc. Am.*, **105**, 725 (1999)
165. P.A.Lewin. *Ultrasonics*, **19**, 213 (1981)
166. R.C.Chivers, P.A.Lewin. *Ultrasonics*, **20**, 279 (1982)
167. H.Crazzolaro, W.von Muench, C.Rose, U.Thiemann. *J. Appl. Phys.*, **70**, 1847 (1991)
168. F.W.Cross, R.K.Aldhahir, P.E.Dyer. *J. Appl. Phys.*, **64**, 2194 (1988)
169. C.Cui, R.H.Baughman, Z.Iqbal, T.R.Kazmar, D.K.Dahlstrom. *Sens. Actuators, A*, **65**, 76 (1998)
170. T.Huang, S.Yang, P.He, J.Sun, S.Zhang, D.Li, Y.Meng, J.Zhou, H.Tang, J.Liang, G.Ding, X.Xie. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 30732 (2018)
171. F.N.Meyers, K.J.Loh, J.S.Dodds, A.Baltazar. *Nanotechnology*, **24**, 185501 (2013)
172. J.Han, D.Li, C.Zhao, X.Wang, J.Li, X.Wu. *Sensors*, **19**, 830 (2019)



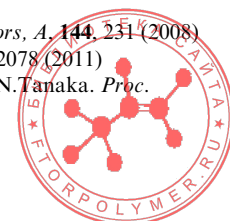
173. I.Graz, M.Krause, S.Bauer-Gogonea, S.Bauer, S.P.Lacour, B.Ploss, M.Zirkel, B.Stadlober, S.Wagner. *J. Appl. Phys.*, **106**, 034503 (2009)
174. V.Bhavanasi, V.Kumar, K.Parida, J.Wang, P.S.Lee. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 521 (2016)
175. X.Yu, R.Rajamani, K.A.Stelson, T.Cui. *Sens. Actuators, A*, **132**, 626 (2006)
176. J.S.Lee, K.Y.Shin, C.Kim, J.Jang. *Chem. Commun.*, **94**, 11047 (2013)
177. H.Ohigashi. *J. Appl. Phys.*, **47**, 949 (1976)
178. R.Gerhard-Multhaupt. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **85**, 133 (1991)
179. S.B.Lang, S.Muensit. *Appl. Phys. A*, **85**, 125 (2006)
180. R.Perez, M.Kral, H.Bleuler. *Sens. Actuators, A*, **183**, 84 (2012)
181. T.R.Dargaville, M.C.Celina, J.M.Elliott, P.M.Chaplya, G.D.Jones, D.M.Mowery, R.A.Assink, R.L.Clough, J.W.Martin. In *Space Mirror Concepts*. Sandia National Laboratories Reports, Albuquerque, 2005
182. S.Egusa, Z.Wang, N.Chocat, Z.M.Ruff, A.M.Stolyarov, D.Shemuly, F.Sorin, P.T.Rakich, J.D.Joannopoulos, Y.Fink. *Nat. Mater.*, **9**, 643 (2010)
183. I.Lubomirsky, O.Stafsudd. *Rev. Sci. Instrum.*, **83**, 051101 (2012)
184. G.Pfister, M.Abkowitz, R.G.Crystal. *J. Appl. Phys.*, **44**, 2064 (1973)
185. H.Burkard, G.Pfister. *J. Appl. Phys.*, **45**, 3360 (1974)
186. S.Bauer, B.Ploss. *J. Appl. Phys.*, **68**, 6361 (1990)
187. L.Ibos, A.Bernesa, G.Teyssedre, C.Lacabanne, S.L.Wu, J.I.Scheinbeim. *Ferroelectrics*, **238**, 163 (2000)
188. E.J.Sharp, L.E.Garn. *J. Appl. Phys.*, **53**, 8974 (1982)
189. E.J.Sharp, L.E.Garn. *J. Appl. Phys.*, **53**, 8980 (1982)
190. V.V.Kochervinskii, I.A.Malyshkina, A.S.Pavlov, N.P.Bessonova, A.A.Korlyukov, V.V.Volkov, N.V.Kozlova, N.A.Shmakova. *J. Appl. Phys.*, **117**, 214101 (2015)
191. V.Kochervinskii, N.Kozlova, I.Malyshkina, V.Astakhov. *Ferroelectrics*, **531**, 1 (2018)
192. V.Kochervinskii, I.Malyshkina, S.Bedin, A.Korlyukov, M.Buzin, R.Shakirzyanov. *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46186 (2018)
193. V.V.Kochervinskii, I.A.Malyshkina, M.A.Gradova, N.V.Kozlova, N.A.Shmakova, M.I.Buzin, A.A.Korlyukov, S.A.Bedin. *Colloid Polym. Sci.*, **297**, 513 (2019)
194. H.G.Zachmann, H.A.Stuart. *Makromol. Chem.*, **49**, 131 (1960)
195. Z.G.Wang, B.S.Hsiao, B.B.Sauer, W.G.Kampert. *Polymer*, **40**, 4615 (1999)
196. Y.Akpalu, L.Kilehorn, B.S.Hsiao, R.S.Stein, T.P.Russell, J.van Egmond, M.Muthukumar. *Macromolecules*, **32**, 765 (1999)
197. Y.K.Kwon, A.Boller, M.Pyda, B.Wunderlich. *Polymer*, **4**, 6237 (2000)
198. C.De Rosa, F.Auriemma, N.Galotto, R.Di Girolamo. *Polymer*, **53**, 2422 (2012)
199. R.Kolb, C.Wutz, N.Striebeck, G.von Krosigk, C.Riekel. *Polymer*, **42**, 5257 (2001)
200. M.Neidhofer, F.Beaume, L.Ibos, A.Bernes, C.Lacabanne. *Polymer*, **45**, 1679 (2004)
201. R.Androsch. *Polymer*, **40**, 2805 (1999)
202. J.Y.Nam, S.Kadomatsu, H.Saito, T.Inoue. *Polymer*, **43**, 2101 (2002)
203. N.Naga, R.Arai, G.Kikuchi, A.Toyota, K.Noguchi, M.Sone, F.Shirae, T.Gotoh, H.Kurosu. *Polymer*, **52**, 4857 (2011)
204. G.Colombe, S.Gree, O.Lhost, M.Dupire, M.Rosenthal, D.Ivanov. *Polymer*, **52**, 5630 (2011)
205. V.V.Kochervinskii, N.V.Kozlova, A.Y.Khnykov, M.A.Shcherbina, S.N.Sulyanov, K.A.Dembo. *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 695 (2010)
206. V.V.Kochervinskii, V.A.Astakhov, S.A.Bedin, I.A.Malyshkina, N.A.Shmakova, A.A.Korlyukov, M.I.Buzin, V.V.Volkov. *Colloid Polym. Sci.*, **298**, 1169 (2020)
207. A.J.Lovinger, G.T.Davis, T.Furukawa, M.G.Broadhurst. *Macromolecules*, **15**, 323 (1982)
208. G.T.Davis, T.Furukawa, A.J.Lovinger, M.G.Broadhurst. *Macromolecules*, **15**, 329 (1982)
209. J.L.Lutkenhaus, K.McEnnis, A.Serghei, T.P.Russell. *Macromolecules*, **43**, 3844 (2010)
210. W.Ma, H.Yuan, X.Wang. *Membranes*, **4**, 243 (2014)
211. J.F.Legrand, P.Delzenne, A.J.Dianoux, M.Bee, C.Poinsignon, D.Broussoux, V.H.Schmidt. In *Proceedings of Workshop Grenoble*. Berlin, 1985. P. 59
212. R.G.Kepler, R.A.Anderson, R.R.Lagasse. *Ferroelectrics*, **57**, 151 (1984)
213. D.-Q.Xiao, S.B.Lang. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **24**, 503 (1988)
214. A.M.Glass, J.H.McFee, J.G.Bergman. *J. Appl. Phys.*, **42**, 5219 (1971)
215. R.J.Phelan, A.R.Cook. *Appl. Opt.*, **12**, 2494 (1973)
216. R.L.Peterson, G.W.Day, P.M.Gruzensky, R.J.Phelan. *J. Appl. Phys.*, **45**, 3296 (1974)
217. G.W.Day, C.A.Hamilton, R.L.Peterson, R.J.Phelan, L.O.Mullen. *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 456 (1974)
218. W.R.Blevin, J.Geist. *Appl. Opt.*, **13**, 2212 (1974)
219. G.W.Day, C.A.Hamilton, K.W.Pyatt. *Appl. Opt.*, **15**, 1865 (1976)
220. M.Hammerich, A.Olafsson. *J. Phys. E*, **21**, 80 (1988)
221. T.M.Lee, A.P.Anderson, F.A.Benson. *Electron. Lett.*, **22**, 200 (1986)
222. T.Iwasaki, T.Inoue, T.Nemoto. *IEEE Trans. Instrum. Measur.*, **28**, 88 (1979)
223. H.Sussner, D.E.Horne, D.Y.Yoon. *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 137 (1978)
224. B.Rashidian, M.G.Allen. *J. Acoust. Soc. Am.*, **92**, 2353 (1992)
225. H.Coufal, W.Lee. *Appl. Phys. B*, **44**, 141 (1987)
226. J.A.Simpson, A.J.Tuzzolino. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 601 (1984)
227. J.A.Simpson, A.J.Tuzzolino. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **236**, 187 (1985)
228. I.Tasaki, K.Iwasa. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **101**, 172 (1981)
229. I.Tasaki, T.Nakaye. *Science*, **227**, 654 (1985)
230. A.Kaneko, T.Tanabe, T.Fumoto, K.Tomii, J.Nishida. *J. Inst. Telev. Eng. Jpn.*, **40**, 878 (1986)
231. N.Osaka, K.Yanagi, H.Saito. *Polym. J.*, **45**, 1033 (2013)
232. В.В.Кочервинский, С.А.Бедин, И.В.Разумовская, М.А.Щербина, М.И.Бузин, И.А.Мальшкіна, А.М.Праздничный, А.С.Павлов, О.И.Васильевский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **58**, 255 (2016)
233. W.Künstler, M.Wegener, M.SeiB, R.Gerhard-Multhaupt. *Appl. Phys. A*, **73**, 641 (2001)
234. J.Sakata, M.Mochizuki. *Thin Solid Films*, **195**, 175 (1991)
235. N.T.Tien, Y.G.Seol, L.H.A.Dao, H.Y.Noh, N.E.Lee. *Adv. Mater.*, **21**, 910 (2009)
236. X.Chen, J.Shao, X.Li, H.Tian. *IEEE Trans. Nanotechnol.*, **15**, 295 (2016)
237. H.Coufal. *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 59 (1984)
238. A.Mandelis. *Chem. Phys. Lett.*, **108**, 388 (1984)
239. P.K.John, L.C.M.Miranda, A.C.Rastogi. *Phys. Rev. B*, **34**, 4342 (1986)
240. J.Song, H.Lu, A.Gruverman, S.Ducharme. *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 192901 (2014)
241. J.Groten, M.Zirkel, G.Jakopic, A.Leitner, B.Stadlober. *Phys. Rev. B*, **82**, 054112 (2010)
242. V.V.Kochervinskii, E.V.Chubunova, Y.Y.Lebedinskii, A.S.Pavlov, N.I.Pakuro. *Adv. Mater. Res.*, **4**, 113 (2015)
243. Y.Wu, X.Du, R.Gao, J.Li, W.Li, H.Yu, Z.Jiang, Z.Wang, H.Tai. *Nanoscale Res. Lett.*, **14**, 72 (2019)
244. J.Parravicini, J.Safioui, V.Degiorgio, P.Minzioni, M.Chauvet. *J. Appl. Phys.*, **109**, 033106 (2011)
245. D.Ehre, H.Cohen. *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 052901 (2013)
246. T.Abidin, Q.Zhang, K.L.Wang, D.J.Liaw. *Polymer*, **55**, 5293 (2014)
247. R.Zhou, W.Liu, J.Kong, D.Zhou, G.Ding, Y.W.Leong, P.K.Pallathadka, X.Lu. *Polymer*, **55**, 1520 (2014)
248. V.V.Kochervinskii, N.V.Kozlova, D.O.Ponkratov, A.A.Korlyukov, D.A.Kiselev, T.S.Ilina, Yu.S.Terekhova, N.A.Shmakova, A.I.Khorokhorin. *Colloid Polym. Sci.*, **297**, 1275 (2019)



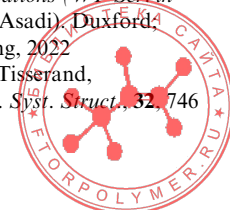
249. J.F.Scott. In *Ferroelectric Memories*. Springer, Heidelberg, 2000. P. 248
250. J.F.Scott, L.D.Bozano. *Adv. Mater.*, **19**, 1451 (2007)
251. R.C.G.Naber, P.W.M.Blom, A.W.Marsman, D.M.de Leeuw. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2012 (2004)
252. V.Kochervinskii, I.Malyshkina, A.Pavlov, N.Pakuro, N.Bessonova, N.Shmakova, S.Bedin, E.Chubunova, Y.Lebedinskii. *J. Appl. Phys.*, **118**, 244102 (2015)
253. В.В.Кочервинский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **47**, 542 (2005)
254. K.Noda, K.Ishida, A.Kubono, T.Horiuchi, H.Yamada, K.Matsushige. *J. Appl. Phys.*, **93**, 2866 (2003)
255. V.Kochervinskii, N.Shmakova, I.Malyshkina, S.Bedin, V.Astakhov. *Ferroelectrics*, **537**, 173 (2018)
256. Y.J.Park, S.J.Kang, B.Lotz, M.Brinkmann, A.Thierry, K.J.Kim, C.Park. *Macromolecules*, **41**, 8648 (2008)
257. K.Asadi, D.M.de Leew, B.de Boer, P.W.M.Blom. *Nat. Mater.*, **7**, 547 (2008)
258. C.W.Choi, A.A.Prabu, Y.M.Kim, S.Yoon, K.J.Kim, C.Park. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 182902 (2008)
259. S.L.Miller, P.J.McWhorter. *J. Appl. Phys.*, **72**, 5999 (1992)
260. R.C.Naber, B.de Boer, P.W.Blom, D.M.de Leeuw. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203509 (2005)
261. S.J.Kang, I.Bae, Y.J.Park, T.H.Park, J.Sung, S.C.Yoon, K.H.Kim, D.H.Choi, C.Park. *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1609 (2009)
262. C.A.Nguyen, S.G.Mhaisalkar, J.Ma, P.S.Lee. *Org. Electron.*, **9**, 1087 (2008)
263. N.Yamauchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 590 (1986)
264. R.A.Surmenev, T.Orlova, R.V.Chernozem, A.A.Ivanova, A.Bartasyte, S.Mathur, M.A.Surmeneva. *Nano Energy*, **62**, 475 (2019)
265. A.Zaszczyńska, A.Gradys, P.Sajkiewicz. *Polymers*, **12**, 2754 (2020)
266. R.A.Surmenev, R.V.Chernozem, I.O.Pariy, M.A.Surmeneva. *Nano Energy*, **79**, 105442. (2021)
267. Y.Xin, C.Guo, X.Qi, H.Tian, X.Li, Q.Dai, S.Wang, C.Wang. *Ferroelectrics*, **500**, 291 (2016)
268. D.M.Shin, S.W.Hong, Y.H.Hwang. *Nanomaterials*, **10**, 123 (2020)
269. J.Li, Y.Long, X.Wang. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **36**, 41 (2020)
270. A.Kaur, G.Sapra, A.Gupta. *J. Circ., Syst. Comput.*, **30**, 2130010 (2021)
271. M.N.Hasan, S.Sahlan, K.Osman, M.S.Mohamed Ali. *Adv. Mater. Technol.*, **6**, 2000771 (2021)
272. G.Zhang, M.Li, H.Li, Q.Wang, S.Jiang. *Energy Technol.*, **6**, 791 (2018)
273. Y.Zeng, L.Jiang, Q.He, R.Wodnicki, Y.Yang, Y.Chen, Q.Zhou. *J. Phys. D*, **55**, 013002 (2022)
274. J.Sun, A.Yang, C.Zhao, F.Liu, Z.Li. *Sci. Bull.*, **64**, 1336 (2019)
275. В.В.Кочервинский. *Применение сегнетоэлектрических полимеров в технике и медицине*. РАР, Кишинев, 2021
276. A.Blázquez-Castro, A.García-Cabañes, M.Carrascosa. *Appl. Phys. Rev.*, **5**, 041101 (2018)
277. B.Hermenegildo, C.Ribeiro, L.Pérez-Álvarez, J.L.Vilas, D.A.Learmonth, R.A.Sousa, P.Martins, S.Lanceros-Méndez. *Colloid. Surf., B*, **181**, 1041 (2019)
278. A.Mirzaei, E.Saburi, S.E.Enderami, M.Barati Bagherabad, S.E.Enderami, M.Chokami, A.Shapouri Moghadam, R.Salarinia, A.Ardeshiryajimi, V.Mansouri, F.Soleimanifar. *Artif. Cells, Nanomed. Biotechnol.*, **47**, 3058 (2019)
279. A.S.Motamedi, H.Mirzadeh, F.Hajiesmaeilbaigi, S.Bagheri-Khoulenjani, M.Shokrgozar. *Prog. Biomater.*, **6**, 113 (2017)
280. B.R.Zineh, M.R.Shabgard, L.Roshangar. *Mater. Sci. Eng. C*, **92**, 779 (2018)
281. M.F.Abazari, F.Soleimanifar, S.E.Enderami, M.Nematzadeh, N.Nasiri, F.Nejati, E.Saburi, S.Khodashenas, B.Darbasizadeh, M.M.Khani, P.Ghoraeian. *J. Cell. Biochem.*, **120**, 16750 (2019)
282. M.Kitsara, A.Blanquer, G.Murillo, V.Humblot, S.D.B.Vieira, C.Nogués, E.Ibáñez, J.Esteve, L.Barrios. *Nanoscale*, **11**, 8906 (2019)
283. R.Bai, L.Li, M.Liu, S.Yan, C.Miao, R.Li, Y.Luo, T.Liu, B.Lin, Y.Ji, Y.Lu. *Anal. Chem.*, **90**, 5825 (2018)
284. E.Esmaili, M.Soleimani, M.A.Ghiass, S.Hatamie, S.Vakilian, M.S.Zomorrod, N.Sadeghzadeh, M.Vossoughi, S.Hosseinzadeh. *J. Cell. Physiol.*, **234**, 13617 (2019)
285. Q.Zhang, V.Bharti, G.Kavarnos. In *Encyclopedia of Smart Materials*. (Ed. M.Schwartz). Wiley-Interscience, 2002. P. 1176
286. B.Mazurek, S.Rózecki, D.Kowalczyk, T.Janiczek. *J. Electrostat.*, **51**, 180 (2001)
287. E.Ghafari, X.Jiang, N.Lu. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **1**, 332 (2018)
288. M.Iqbal, M.M.Nauman, F.U.Khan, P.E.Abas, Q.Cheok, A.Iqbal, B.Aissa. *Electronics*, **9**, 635 (2020)
289. M.Mohseni, S.A.Ahmad Ramazani, F.H.Shirazi, N.H.Nemati. *Int. J. Biol. Macromol.*, **167**, 881 (2021)
290. B.M.Jeon, G.B.Yeon, H.G.Goo, K.E.Lee, D.S.Kim. *Develop. Reprod.*, **24**, 135 (2020)
291. О.В.Градov. *Гены и клетка*, **15**, 157 (2020)
292. Y.Cheng, Y.Xu, Y.Qian, X.Chen, Y.Ouyang, W.E.Yuan. *Nano Energy*, **69**, 104411 (2020)
293. O.Gryshkov, F.Al Halabi, A.I.Kuhn, S.Leal-Marín, L.J.Freund, M.Förthmann, N.Meier, S.A.Barker, K.Haastert-Talini, B.Glasmacher. *Int. J. Mol. Sci.*, **22**, 11373 (2021)
294. R.Zhang, S.Han, L.Liang, Y.Chen, B.Sun, N.Liang, Z.Feng, H.Zhou, C.Sun, H.Liu, J.Wang. *Nano Energy*, **87**, 106192 (2021)
295. M.Li, P.Zhang, D.Zhang. *Med. Hypothes.*, **114**, 55 (2018)
296. J.A.Orkwis, A.K.Wolf, S.M.Shahid, C.Smith, L.Esfandiari, G.M.Harris. *Macromol. Biosci.*, **20**, 2000197 (2020)
297. S.Wu, M.S.Chen, P.Maurel, Y.S.Lee, M.B.Bunge, T.L.Arinzeh. *J. Neur. Eng.*, **15**, 056010 (2018)
298. Y.S.Lee, S.Wu, T.L.Arinzeh, M.B.Bunge. *Biotechnol. Bioeng.*, **114**, 444 (2017)
299. Y.S.Lee, S.Wu, T.L.Arinzeh, M.B.Bunge. *J. Visual. Exp.*, **129**, e56077 (2017)
300. C.Defterali, R.Verdejo, S.Majeed, A.Boschetti-de-Fierro, H.R.Méndez-Gómez, E.Díaz-Guerra, D.Fierro, K.Buhr, C.Abetz, R.Martínez-Murillo, D.Vuluga, M.Alexandre, J.-M.Thomassin, C.Detrembleur, C.Jérôme, V.Abetz, M.Á.López-Manchado, C.Vicario-Abejón. *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **4**, 94 (2016)
301. R.Arumugam, V.Subramanyam, R.K.Chinnadurai, E.S.Srinadhu, B.Subramanian, S.Nallani. *Mater. Lett.*, **236**, 694 (2019)
302. T.Gong, T.Li, L.Meng, Y.Chen, T.Wu, J.Zhou, G.Lu, Z.Wang. *Ceram. Int.*, **48**, 6461 (2022)
303. M.Kitsara, A.Blanquer, G.Murillo, V.Humblot, S.D.Vieira, C.Nogués, E.Ibáñez, J.Esteve, L.Barrios. *Nanoscale*, **11**, 8906 (2019)
304. P.K.Szewczyk, S.Metwally, J.E.Karbowniczek, M.M.Marzec, E.Stodolak-Zych, A.Gruszczynski, A.Bernasik, U.Stachewicz. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **5**, 582 (2018)
305. Y.Dong, L.Suryani, X.Zhou, P.Muthukumaran, M.Rakshit, F.Yang, F.Wen, A.M.Hassanbhai, K.Parida, D.T.Simon, D.Iandolo. *Int. J. Mol. Sci.*, **22**, 6438 (2021)
306. В.Н.Горшенёв, А.А.Ольхов, О.В.Градov, М.А.Градova, П.Л.Александров. *Гены и клетка*, **14**, 69 (2019)
307. P.K.Szewczyk, S.Metwally, Z.J.Krysiak, Ł.Kaniuk, J.E.Karbowniczek, U.Stachewicz. *Biomed. Mater.*, **14**, 065006 (2019)
308. A.V.Popkov, D.A.Popkov, N.A.Kononovich, E.N.Gorbach, S.I.Tverdokhlebov, E.N.Bolbasov, E.O.Darvin. *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, **12**, 2248 (2018)
309. A.V.Popkov, N.A.Kononovich, E.N.Gorbach, D.A.Popkov. *Traumtol. Ortoped. Ross. (Traumatol. Orthoped. Russ.)*, **27**, 37 (2021)
310. E.N.Bolbasov, A.V.Popkov, D.A.Popkov, E.N.Gorbach, I.A.Khlusov, A.S.Golovkin, A.Sinev, V.M.Bouznik, S.I.Tverdokhlebov, Y.G.Anissimov. *Mater. Sci. Eng. C*, **75**, 207 (2017)
311. A.M.Aronov, E.N.Bol'Basov, V.V.Guzeev, M.V.Dvornichenko, S.I.Tverdokhlebov, I.A.Khlusov. *Biomed. Eng.*, **44**, 108 (2010)



312. E.N.Bolbasov, D.A.Popkov, N.A.Kononovich, E.N.Gorbach, I.A.Khlusov, A.S.Golovkin, K.S.Stankevich, V.P.Ignatov, V.M.Bouznik, Y.G.Anissimov, S.I.Tverdokhlebov. *Biomed. Mater.*, **14**, 025005 (2019)
313. A.D.Badaraev, A.L.Nemoykina, E.N.Bolbasov, S.I.Tverdokhlebov. *Mater. Today: Proc.*, **22**, 219 (2020)
314. S.I.Tverdokhlebov, E.N.Bolbasov, E.V.Shesterikov, A.I.Malchikhina, V.A.Novikov, Y.G.Anissimov. *Appl. Surf. Sci.*, **263**, 187 (2012)
315. I.V.Lukiev, L.S.Antipina, S.I.Goreninskii, T.S.Tverdokhlebova, D.V.Vasilchenko, A.L.Nemoykina, D.A.Goncharova, V.A.Svetlichnyi, G.T.Dambaev, V.M.Bouznik, E.N.Bolbasov. *Membranes*, **11**, 986 (2021)
316. M.T.Duong, V.Seifarth, A.Artmann, G.M.Artmann, M.Staat. In *Biological, Physical and Technical Basics of Cell Engineering*. Springer, Singapore, 2018. P. 209
317. K.C.Chinnam, F.Fabiani, I.Giovanna, G.Lanzara. *Proc. ASME*, **51951**, V002T06A006 (2018)
318. M.Nan, D.Bang, S.Zheng, G.Go, B.A.Darmawan, S.Kim, H.Li, C.S.Kim, A.Hong, F.Wang, J.O.Park. *Sens. Actuators, B*, **323**, 128709 (2020)
319. P.Hitscherich, S.Wu, R.Gordan, L.H.Xie, T.Arinzeh, E.J.Lee. *Biotechnol. Bioeng.*, **113**, 1577 (2016)
320. R.Arumugam, E.S.Srinadhu, B.Subramanian, S.Nallani. *Med. Hypothes.*, **122**, 31 (2019)
321. N.Adadi, M.Yadid, I.Gal, M.Asulin, R.Feiner, R.Edri, T.Dvir. *Adv. Mater. Technol.*, **5**, 1900820 (2020)
322. R.Arumugam, R.K.Chinnadurai, B.N.Subramaniam, B.Devaraj, V.Subramaniam, S.E.Sekhar, S.Nallani. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **88**, 270 (2018)
323. S.Kärki, J.Lekkala. *J. Med. Eng. Technol.*, **33**, 551 (2009)
324. K.Y.Shin, J.S.Lee, J.Jang. *Nano Energy*, **22**, 95 (2016)
325. P.Bifulco, G.D.Gargiulo, G.d'Angelo, A.Liccardo, M.Romano, F.Clemente, M.Cesarelli. In *The 20th IMEKO TC4 International Symposium and 18th International Workshop on ADC Modelling and Testing Research on Electric and Electronic Measurement for the Economic Upturn Benevento*, Italy, 2014. P. 786
326. J.J.Im, Y.C.Lim. *J. Inst. Internet, Broadcast. Commun.*, **12**, 57 (2012)
327. Y.Yuriev, S.Goreninskii, A.Runts, E.Prosetskaia, E.Plotnikov, D.Shishkova, Y.Kudryavtseva, E.Bolbasov. *Membranes*, **11**, 690 (2021)
328. T.Sharma, S.S.Je, B.Gill, J.X.Zhang. *Sens. Actuators, A*, **177**, 87 (2021)
329. T.Sharma, K.Aroom, S.Naik, B.Gill, J.X.Zhang. *Ann. Biomed. Eng.*, **41**, 744 (2013)
330. K.Takashima, K.Ota, M.Yamamoto, M.Takenaka, S.Horie, K.Ishida. *ROBOMECH J.*, **6**, 1 (2020)
331. J.P.Tamez, H.Y.Wang, A.Bhalla, R.Guo. *Adv. Electroceram. Mater. II*, **221**, 231 (2010)
332. Y.J.Wang, C.Y.Sue. *J. Automat. Control. Eng.*, **7**, 41 (2019)
333. C.Liu, W.Wang, Y.Li, F.Cui, C.Xie, L.Zhu, B.Shan. *J. Membr. Sci.*, **576**, 48 (2019)
334. F.Ai, H.Li, Q.Wang, W.Z.Yuan, X.Chen, L.Yang, J.Zhao, Y.Zhang. *J. Mater. Sci.*, **47**, 5030 (2012)
335. M.Tenjimbayashi, H.Komatsu, M.Akamatsu, W.Nakanishi, K.Suzuki, J.P.Hill, S.Shiratori, K.Ariga. *RSC Adv.*, **6**, 14261 (2016)
336. В.В.Кочервинский, О.В.Градов, М.А. Градова. *Гены и клетки*, **14**, 122 (2019)
337. J.Guo, X.Lu, C.Wu, J.Liu, Z.Li, C.Wu, C. In *Materials in Environmental Engineering: Proceedings of the 4th Annual International Conference on Materials Science and Environmental Engineering*. (Ed. H.Haeri). De Gruyter, Berlin; Boston, 2017. P. 365
338. T.Y.Liu, W.C.Lin, L.Y.Huang, S.Y.Chen, M.C.Yang. *Polym. Adv. Technol.*, **16**, 413 (2005)
339. F.Yalcinkaya, B.Yalcinkaya, A.Pazourek, J.Mullerova, M.Stuchlik, J.Maryska. *Int. J. Polym. Sci.*, 4671658 (2016)
340. A.Park, Y.Song, E.Yi, B.T.Duy Nguyen, D.Han, E.Sohn, Y.Park, J.Jung, Y.M.Lee, Y.H.Cho, J.K.Kim. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **6**, 6424 (2020)
341. Z.An, Y.Li, R.Xu, F.Dai, Y.Zhao, L.Chen. *Appl. Surf. Sci.*, **457**, 170 (2018)
342. H.M.Xia, Z.P.Wang, Y.X.Koh, K.T.May. *Lab Chip*, **10**, 1712 (2010)
343. S.V.Kathuria, O.Bilsel, S.Chakravarthy, C.R.Matthews. *Biophys. J.*, **112**, 61a (2017)
344. J.M.Kim, J.Lim, T.R.Lee, S.Park. *J. Korean Phys. Soc.*, **73**, 60 (2018)
345. J.Guzmán, J.H.Lozano-Parada, W.B.J.Zimmerman, S.Lain. *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.*, **43**, 29 (2021)
346. A.I.Shallan, Y.Tavares, M.Navvab Kashani, M.C.Breadmore, C.Priest. *Angew. Chem.*, **133**, 2686 (2021)
347. A.Nanda, M.A.Karami. *Proc. ASME*, **50138**, V003T11A015 (2016)
348. С.А.Исаев, М.С.Грицкевич, А.И.Леонтьев, О.О.Мильтман, Д.В.Никущенко. *Теплофизика и аэромеханика*, **26**, 697 (2019)
349. С.А.Бурцев, Н.А.Киселёв, А.И.Леонтьев. *Теплофизика высоких температур*, **52**, 895 (2014)
350. M.S.Kim, S.E.Jo, H.R.Ahn, Y.J.Kim. *Smart Mater. Struct.*, **24**, 065032 (2015)
351. S.K.Si, S.K.Karan, S.Paria, A.Maitra, A.K.Das, R.Bera, A.Bera, L.Halder, B.B.Khatua. *Mater. Chem. Phys.*, **213**, 525 (2018)
352. A.Sasmal, S.K.Medda, P.S.Devi, S.Sen. *Nanoscale*, **12**, 20908 (2020)
353. M.V.Petrovic, F.Cordero, E.Mercadelli, E.Brunengo, N.Ilic, C.Galassi, Z.Despotovic, J.Bobic, A.Dzunuzovic, P.Stagnaro, G.Canu. *J. Alloys Compd.*, **884**, 161071 (2021)
354. A.Ardeshiryajimi, S.M.H.Ghaderian, M.D.Omrani, S.L.Moradi. *Gene*, **676**, 195 (2018)
355. Z.Mokhames, Z.Rezaie, A.Ardeshiryajimi, A.Basiri, M.Taheri, M.D.Omrani. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **70**, 521 (2021)
356. J.Eom, J.Lee, H.Lee, B.Choi. In *The 6th Biomedical Engineering International Conference*. Vietnam, 2013. P. 1
357. J.S.Agueda, J.Madrid, J.M.Mondragon, J.Lim, A.Tan, I.Wang, N.Duguran, A.Bondoc. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2071**, 012005 (2021)
358. R.Prusa, S.Krizkova, R.Adam, J.Kukacka, T.Eckschlager, J.Janatova, R.Kizek. *Clin. Chem.*, **55**, A39 (2009)
359. J.Salber, Z.Ademovic, D.Klee, H.Höcker, B.Hafemann, N.Pallua. *Eur. Cells Mater.*, **6**, 103 (2003)
360. H.F.Guo, Z.S.Li, S.W.Dong, W.J.Chen, L.Deng, Y.F.Wang, D.J.Ying. *Colloids Surf., B*, **96**, 29 (2012)
361. A.Venault, K.H.Lin, S.H.Tang, G.V.Dizon, C.H.Hsu, I.V.B.Maggay, Y.Chang. *J. Memb. Sci.*, **598**, 117648 (2020)
362. F.Amini, D.Semnani, S.Karbasi, S.N.Banitaba. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **68**, 772 (2019)
363. M.Ansarizadeh, S.A.Haddadi, M.Amini, M.Hasany, A.Ramazani SaadatAbadi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 48916 (2020)
364. A.A.Hussein, O.H.Sabr. *J. Mech. Eng. Res. Dev.*, **42**, 23 (2019)
365. M.Mohseni, F.Delavar, H.Rezaei. *J. Macromol. Sci. A*, **58**, 694 (2021)
366. T.S.Tverdokhlebova, L.S.Antipina, V.L.Kudryavtseva, K.S.Stankevich, I.M.Kolesnik, E.A.Senokosova, E.A.Velikanova, L.V.Antonova, D.V.Vasilchenko, G.T.Dambaev, E.V.Plotnikov. *Membranes*, **11**, 21 (2020)
367. J.D.Helmer, K.E.Hughes. *ASAI O J.*, **19**, 382 (1973)
368. G.Gebert, S.M.Friedman. *J. Appl. Phys.*, **34**, 122 (1973)
369. B.Tondu, N.Bardou, S.Mathé. *Adv. Sci. Technol.*, **76**, 264 (2010)
370. Y.Sun, C.Jin, K.Li, Q.Zhang, L.Geng, X.Liu, Y.Zhang. *Exp. Ther. Med.*, **14**, 5289 (2017)
371. Z.Chen, K.Y.Kwon, X.Tan. *Sens. Actuators, A*, **144**, 231 (2008)
372. G.Yang, S.Wang, Y.Chen. *Sens. Lett.*, **9**, 2078 (2011)
373. Y.Kikushima, K.Yuse, Y.Xu, T.Segawa, N.Tanaka. *Proc. SPIE*, **4946**, 88 (2003)



374. Z.Chen, K.Y.Kwon, X.Tan. *Proc. SPIE*, **6932**, 693210 (2008)
375. J.Feng, S.Xuan, L.Ding, X.Gong. *Composites, Part A*, **103**, 25 (2017)
376. S.Goodrich, M.Tawk, W.C.Orr. *Sleep*, **26**, A405 (2003)
377. J.Cuadri, G.Linan, E.Roca, A.Rodriguez-Vazquez, R.Tetzlaff, C.Niederhofer, P.Fischer. *Proc. SPIE*, **5119**, 1 (2005)
378. C.Guigou, C.R.Fuller. *J. Sound Vibrat.*, **220**, 541 (1999)
379. H.He, Y.Fu, W.Zang, Q.Wang, L.Xing, Y.Zhang, X.Xue. *Nano Energy*, **31**, 37 (2017)
380. B.Mahanty, K.Maity, S.Sarkar, D.Mandal. *Mater. Today: Proc.*, **21**, 1964 (2020)
381. S.A.Pullano, I.Mahbub, S.K.Islam, A.S.Fiorillo. *Sensors*, **17**, 850 (2017)
382. Y.Liu, D.Yang, T.Yu, X.Jiang. *Electrophoresis*, **30**, 3269 (2009)
383. S.Liao, J.Sackmann, A.Tollkötter, M.Pasterny, N.Kockmann, W.K.Schomburg. *Microsyst. Technol.*, **23**, 695 (2017)
384. F.Deaghan. Ph.D. University of Saskatchewan, Saskatoon, 2020
385. S.Zhao, M.Wu, S.Yang, Y.Wu, Y.Gu, C.Chen, J.Ye, Z.Xie, Z.Tian, H.Bachman, P.H.Huang. *Lab Chip*, **20**, 1298 (2020)
386. J.C.Hsu, C.L.Chao. *J. Appl. Phys.*, **128**, 124502 (2020)
387. H.Bruus, J.Dual, J.Hawkes, M.Hill, T.Laurell, J.Nilsson, S.Radel, S.Sadhil, M.Wiklund. *Lab Chip*, **11**, 3579 (2011)
388. J.Lei, P.Glynn-Jones, M.Hill. *Microfluid. Nanofluid.*, **21**, 23 (2017)
389. J.Lei, M.Hill, P.Glynn-Jones. *Phys. Rev. Appl.*, **8**, 014018 (2017)
390. S.Liu, G.Xu, Z.Ni, X.Guo, L.Luo, J.Tu, D.Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 043508 (2017)
391. R.O'Rorke, D.Collins, Y.Ai. *Biomicrofluidics*, **12**, 024104 (2018)
392. Q.Tang, S.Zhou, L.Huang, Z.Chen. *Micromachines*, **10**, 803 (2019)
393. B.Ayan, A.Ozcelik, H.Bachman, S.Y.Tang, Y.Xie, M.Wu, P.Li, T.J.Huang. *Lab Chip*, **16**, 4366 (2016)
394. S.Li, L.Ren, P.H.Huang, X.Yao, R.A.Cuento, J.P.McCoy, C.E.Cameron, S.J.Levine, T.J.Huang. *Anal. Chem.*, **88**, 5655 (2016)
395. H.Cai, Z.Wu, Z.Ao, A.Nunez, B.Chen, L.Jiang, M.Bondesson, F.Guo. *Biofabrication*, **12**, 035025 (2020)
396. H.Cai, Z.Ao, L.Hu, Y.Moon, Z.Wu, H.C.Lu, J.Kim, F.Guo. *Analyst*, **145**, 6243 (2020)
397. Z.Ao, H.Cai, Z.Wu, J.Ott, H.Wang, K.Mackie, F.Guo. *Lab Chip*, **21**, 688 (2021)
398. H.Cai, Z.Ao, Z.Wu, S.Song, K.Mackie, F.Guo. *Lab Chip*, **21**, 2194 (2021)
399. T.Ren, W.Steiger, P.Chen, A.Ovsianikov, U.Demirci. *Biofabrication*, **12**, 025033 (2020)
400. S.Maramizonouz, X.Tao, M.Rahmati, C.Jia, R.Tao, H.Torun, T.Zheng, H.Jin, S.Dong, J.Luo, Y.Fu. *Int. J. Mech. Sci.*, **202**, 106536 (2021)
401. W.Messaoudi, Z.I.Shaglwf, P.Glynn-Jones, M.Hill. *J. Acoust. Soc. Am.*, **141**, 3504 (2017)
402. H.G.T.Foster. Ph.D. University of Southampton, Southampton, 2019
403. A.Fornell, C.Johannesson, S.S.Searle, A.Happstadus, J.Nilsson, M.Tenje. *Biomicrofluidics*, **13**, 044101 (2019)
404. H.Liu, Z.Ao, B.Cai, X.Shu, K.Chen, L.Rao, C.Luo, F.B.Wang, W.Liu, M.Bondesson, S.Guo. *Nano Futures*, **2**, 025004 (2018)
405. T.Cacace, P.Memmolo, M.M.Villone, M.De Corato, M.Mugnano, M.Paturzo, P.Ferraro, P.L.Maffettone. *Lab Chip*, **19**, 3123 (2019)
406. B.Chen, Y.Wu, Z.Ao, H.Cai, A.Nunez, Y.Liu, J.Foley, K.Nephew, X.Lu, F.Guo. *Lab Chip*, **19**, 1755 (2019)
407. J.A.De Lora, F.A.Fencil, A.D.Macias Gonzalez, A.Bandegi, R.Foudazi, G.P.Lopez, A.P.Shreve, N.J.Carroll. *ACS Appl. Bio Mater.*, **2**, 4097 (2019)
408. J.Park, G.Destgeer, M.Afzal, H.J.Sung. *Lab Chip*, **20**, 3922 (2020)
409. Z.Liu, A.Fornell, M.Tenje. *Biomicrofluidics*, **15**, 034103 (2021)
410. P.H.Huang, C.Y.Chan, P.Li., Y.Wang, N.Nama, H.Bachman, T.J.Huang. *Lab Chip*, **18**, 1411 (2018)
411. D.Ahmed, H.S.Muddana, M.Lu, J.B.French, A.Ozcelik, Y.Fang, P.J.Butler, S.J.Benkovic, A.Manz, T.J.Huang. *Anal. Chem.*, **86**, 11803 (2014)
412. M.Gong, T.Li, L.Wu, Z.Zhang, L.Ren, X.Duan, H.Cao, M.Pei, J.J.Li, Y.Du. *Catalysts*, **10**, 1347 (2020)
413. M.M.Binkley, M.Cui, W.Li, S.Tan, M.Y.Berezin, J.M.Meacham. *Phys. Fluids*, **31**, 082007 (2019)
414. N.Hao, P.Liu, H.Bachman, Z.Pei, P.Zhang, J.Rufo, Z.Wang, S.Zhao, T.J.Huang. *ACS Nano*, **14**, 6150 (2020)
415. Z.Mao, P.Li, M.Wu, H.Bachman, N.Mesyngier, X.Guo, S.Liu, F.Costanzo, T.J.Huang. *ACS Nano*, **11**, 603 (2017)
416. R.Tao, G.McHale, J.Reboud, J.M.Cooper, H.Torun, J.Luo, J.Luo, X.Yang, J.Zhou, P.Canyelles-Pericas, Q.Wu. *Nano Lett.*, **20**, 3263 (2020)
417. P.H.Huang, S.Zhao, H.Bachman, N.Nama, Z.Li, C.Chen, S.Yang, M.Wu, S.P.Zhang, T.J.Huang. *Adv. Sci.*, **6**, 1900913 (2019)
418. M.Akella. Ph.D. Iowa State University, Ames, 2019
419. M.Akella, J.J.Juarez. *ACS Omega*, **3**, 1425 (2018)
420. S.Zhao, P.H.Huang, H.Zhang, J.Rich, H.Bachman, J.Ye, W.Zhang, C.Chen, Z.Xie, Z.Tian, P.Kang. *Lab Chip*, **21**, 2453 (2021)
421. P.Szuromi. *Science*, **368**, 727 (2020)
422. J.N.Belling, L.K.Heidenreich, Z.Tian, A.M.Mendoza, T.T.Chiou, Y.Gong, N.Y.Chen, T.D.Young, N.Wattanatorn, J.H.Park, L.Scarabelli. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **117**, 10976 (2020)
423. A.Kamenac, F.L.Schilberth, E.Wagner, A.Wixforth, U.Lächelt, C.Westerhausen. *Processes*, **9**, 913 (2021)
424. Y.Gong. *Mol. Ther.*, **28**, 191 (2020)
425. C.Centner, C.Holton, K.Yaddanapudi, T.Roussel, J.A.Kopechek. *J. Acoust. Soc. Am.*, **148**, 2519 (2020)
426. H.Alsadiq, K.Tupally, R.Vogel, G.Kokil, H.S.Parekh, M.Veidt. *Phys. Eng. Sci. Med.*, **44**, 79 (2021)
427. R.K.Patel, M.Priddy, E.Murphy, B.Stamp, C.Centner, P.Bates, K.Yaddanapudi, J.A.Kopechek. *J. Acoust. Soc. Am.*, **148**, 2801 (2020)
428. C.S.Centner, E.M.Murphy, B.F.Stamp, M.C.Priddy, J.T.Moore, P.J.Bates, M.A.Menze, K.Yaddanapudi, J.A.Kopechek. *J. Visual. Exp.*, **167**, 62035 (2021)
429. N.Bose, X.Zhang, T.K.Maiti, S.Chakraborty. *Biomicrofluidics*, **9**, 052609 (2015)
430. Y.Gong, J.Belling, J.Park, T.T.Chiou, N.Chiang, S.De Oliveira, P.S.Weiss, S.Jonas. *Abstr. Papers Am. Chem. Soc.*, **258** (2019)
431. I.K.Zervantonakis, C.D.Arvanitis. *Small*, **12**, 2616 (2016)
432. A.Salari, S.Appak-Baskoy, I.R.Coe, J.Abousawan, C.N.Antonescu, S.S.Tsai, M.C.Kolios. *Lab Chip*, **21**, 1788 (2021)
433. V.Revathi, S.D.Kumar, V.Subramanian, M.Chellamuthu. *Eur. Phys. J., Appl. Phys.*, **72**, 20402 (2015)
434. P.Saha, T.Debnath, S.Das, S.Chatterjee, S.Sutradhar. *Mater. Sci. Eng. B*, **245**, 17 (2019)
435. M.Saadatzai, M.N.Saadatzai, S.Banerjee. *Proc. ASME*, **59438**, V006T06A015 (2019)
436. T.J.Huang. *J. Acoust. Soc. Am.*, **145**, 1786 (2019)
437. *National Research Council. Smart Prosthetics: Exploring Assistive Devices for the Body and Mind: Task Group Summaries*. National Academies Press, Washington, 2007
438. O.V.Gradov, M.A.Gradova, I.A.Maklakova S. N.Kholuiskaya. *Mater. Res. Proc.*, **21**, 370 (2022)
439. O.V.Gradov, M.A.Gradova, S.N.Kholuiskaya, A.A.Olkhov. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **50**, 178 (2022)
440. K.Jorner, A.Tomberg, C.Bauer, C.Sköld, P.O.Norrby. *Nat. Rev. Chem.*, **5**, 240 (2021)
441. C.Adams, D.Tate. *IFIP Adv. Inform. Commun. Technol.*, **304**, 27 (2009)
442. D.Y.Shi, S.Liu. *Key Eng. Mater.*, **450**, 145 (2011)
443. *Organic Ferroelectric Materials and Applications (WP Ser. in Electronic and Optical Materials)*. (Ed. K.Asadi). Duxford, Cambridge, Elsevier; Woodhead Publishing, 2022
444. S.Sukumaran, S.Chatbourni, D.Rouxel, E.Tisserand, F.Thiebaud, T.Ben Zineb. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **32**, 746 (2021)



445. X.Zhang, L.Zhang, M.Li, W.Chen, J.Chen, Y.J.Liu, Y.Wang. *Membranes*, **12**, 274 (2022)
446. C.M.Costa, S.Lanceros-Mendez. *Curr. Opin. Electrochem.*, **29**, 100752 (2021)
447. K.Bicy, A.B.Gueye, D.Rouxel, N.Kalarikkal, S.Thomas. *Surfaces Interfaces*, **31**, 101977 (2022)
448. C. Lee, H.Park, J.H.Lee. *Actuators*, **9**, 57 (2020)
449. Y.Wang, L.Zhu, C.Du. *Micromachines*, **12**, 1278 (2021)
450. H.H.Gong, Y.Zhang, Y.P.Cheng, M.X.Lei, Z.C.Zhang. *Chin. J. Polym. Sci.*, **39**, 1110 (2021)
451. A.Gebrekrstos, T.S.Muzata, S.S.Ray. *ACS Appl. Nano Mater.*, **5**, 7632 (2022)
452. H.Abriyanto. *J. Memb.Mater.*, **1**, 1 (2021)
453. L.Wu, Z.Jin, Y.Liu, H.Ning, X.Liu, N.Hu. *Nanotechnol. Rev.*, **11**, 1386 (2022)
454. L.Xie, G.Wang, C.Jiang, F.Yu, X.Zhao. *Crystals*, **11**, 644 (2021)
455. P.Saxena, P.Shukla. *Adv. Comp. Hybrid Mater.*, **4**, 8 (2021)
456. G.Kalimuldina, N.Turdakyn, I.Abay, A.Medeubayev, A.Nurpeissova, D.Adair, Z.Bakenov. *Sensors*, **20**, 5214 (2020)
457. A.Sanyal, S.Sinha-Ray. *Polymers*, **13**, 1864 (2021)
458. K.Reshma, B.Indumathy, R.Gunasekhar, A.P.Arun. *ECS Trans.*, **107**, 13289 (2022)
459. V.H.Malini, B.Indumathy, R.Gunasekhar, A.A.Prabu. *ECS Trans.*, **107**, 14675 (2022)
460. Z.He, F.Rault, M.Lewandowski, E.Mohsenzadeh, F.Salaün. *Polymers*, **13**, 174 (2021)
461. S.A.Pullano, C.D.Critello, M.G.Bianco, M.Menniti, A.S.Fiorillo. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **68**, 2324 (2021)
462. M.A.Al-Harhi, M.Hussain, H.Afzal. *Polymer-Plastics Technol. Mater.*, **60**, 1719 (2021)
463. D.Zou, Y.M.Lee. *Prog. Polym. Sci.*, **128**, 101535 (2022)

