УДК 538.9

**ОЦЕНКА ПОЛЯРИЗОВАННОСТИ ПОЛИМЕРОВ ПРИ**

**КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В НЕОДНОРОДНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ**

**Н.С. Камалова, Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, Н.Ю. Евсикова**

Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова

rc@icmail.ru

**Аннотация:** в докладе предложен наиболее вероятный механизм изменения надмолекулярной структуры полимера в процессе кристаллизации в неоднородном температурном поле. В рамках классической термодинамики получено аналитическое выражение для оценки поляризованности кристаллизующегося полимерного пироэлектрика. Продемонстрированы возможности применения физико-математического моделирования к описанию частично самоорганизующихся структур.

**Ключевые слова:** фазовые переходы в полимерах, поляризованность высокомолекулярных соединений, неоднородное температурное поле, кинетика надмолекулярной структуры.

Полимерные пироэлектрики применяются для преобразования тепловых сигналов в электрические. В настоящий момент они широко используются в измерительной цифровой аппаратуре при решении таких задач, как организация проведения аэросъемки пожаров (в частности, подземных) [1-3]. Сравнительно недавно была рассмотрена возможность использования этих материалов (например, пленок полиакрилонитрила) для прямой трансформации энергии солнечного излучения в электрическую. Область их использования в современных технологиях неуклонно расширяется, особенно в цифровой электронике [3-5]. Поэтому исследование механизмов поляризации высокомолекулярных пироэлектриков в условиях неоднородного температурного поля является перспективной фундаментальной задачей.

Сложность проблемы состоит в том, что в отличие от металлов, в которых центры кристаллизации формируются при охлаждении расплава до температуры затвердевания и представляют собой группы атомов, макромолекулы полимера образуют цепи. Кристаллизация полимера является специфичным кооперативным процессом, кинетика которого усложняется тем, что отдельные звенья (фрагменты) длинных цепных молекул не могут перемещаться независимо. Например, полимерный кристалл наряду с характерными для металлов дефектами структуры (пустоты и примеси) содержит только ему присущие дефекты, вызванные непосредственно в процессе формирования конформациями молекул (разветвления макромолекулярных цепей, возникающие при их складывании, «неправильности» и т.п) [5]. При достаточно высокой скорости кристаллизации и сравнительно небольшой концентрации зародышей в структуре полимера из ламелей формируются сферически симметричные образования (сферолиты), которые в результате радиального роста приобретают вид многогранников. В зависимости от степени гомогенности центров ламели комплектуются в сферолиты с вытянутыми (КВЦ) или сложенными (КСЦ) цепями макромолекул, характеризующиеся разной энергией [5, 6]. Поэтому в полимере в одном образце одновременно присутствуют обе эти топологии сферолитов (топоморфизм). Кроме того, кристаллизация полимера осуществляется частично, что подтверждается результатами рентгенографии закристаллизованных полимеров (на рентгенограммах наблюдается характерное для аморфных образований диффузное гало). Плотность *ρ* образца после кристаллизации всегда лежит в интервале *ρк < ρ < ρа* , где *ρк* и *ρа* – плотности полностью кристаллического и чисто аморфного полимеров соответственно [5, 6]. В отличие от монокристаллов плавление закристаллизованных образцов полимеров происходит в достаточно широком интервале температур Δ*Т*к, на величину которого влияют внешние условия и специфика процесса кинетики надмолекулярной структуры. Результаты экспериментов позволяют достаточно обоснованно предположить, что не существует температуры, при которой аморфная и кристаллическая фазы полимера находились бы в равновесии [5, 6]. Таким образом, фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях имеют следующие характерные особенности:

1) в механизме кристаллизации полимеров большое влияние на форму и дефекты ламелей оказывают процессы их самоорганизации (изгиб, закручивание и разветвление) при увеличении скорости изменения температуры;

2) в закристаллизованном состоянии всегда присутствуют и аморфная, и кристаллическая (содержащая сферолиты с вытянутыми (КВЦ) или сложенными (КСЦ) цепями макромолекул) составляющие;

3) аморфная и кристаллическая компоненты не находятся в равновесном состоянии, и степень кристалличности полимеров при различных температурах может быть разной.

Поэтому моделирование кинетики и динамики формирования кристаллических структур в полимерах не приводит к однозначному результату (с некоторыми дефектами, обусловленными наличием в расплаве примесей и т.д.), а во многом определяется внутренними процессами, природа которых уникальна для каждого образца и условий проведения эксперимента.

Целью данной работы является теоретическое обоснование механизма поляризации полимеров при кристаллизации из расплава в неоднородном температурном поле в рамках классической термодинамики с учетом неоднозначности кинетики исследуемого процесса.

Поскольку информации о динамике изменений микроструктуры полимера в образце в процессе кристаллизации недостаточно для формирования ее модельного отображения, то в рамках общего подхода классической термодинамики ее устойчивое (стационарное) состояние соответствует минимуму функций Гиббса (*G*) и Гельмгольца (*F*). Поэтому для бесконечно тонкого слоя полимера толщиной *h* запишем [7]:

 и , (1)

где *dU* – изменение внутренней энергии образца за время кристаллизации; *T*к – температура кристаллизации; *S* – энтропия; *m* – масса образца; *T* и *P* – температура и давление текущего состояния (вместо объема используется его определение через массу и плотность). Из первого равенства в (1) следует, что

 , (2)

где *λ* и *σ* – теплопроводность и площадь исследуемого образца; *τ* – длительность процесса кристаллизации. Второе равенство в (1) с учетом малости изменения объема *V* в установившемся состоянии матрицы (*dV=׀mdρ/ρ2׀*≈0) преобразуется к виду:

. (3)

Физически это означает, что в полимере в условиях кристаллизации в неоднородном температурном поле, в силу невозможности равновесного состояния между аморфной и кристаллической фазами полимера, происходит формирование потенциала силы давления , во многом определяемого энтропией состояний его макромолекул. Из (3) получаем

, (4)

где *χ*= *dP*/*dT* определяется отношением дифференциалов давления и температуры непосредственно в образце в данный момент времени. Предположим, что коэффициент *χ* не зависит от плотности. Тогда зависимость изменения энтропии от плотности будет иметь вид:

, (5)

где *βT* – коэффициент температурного расширения полимера; Δ*T* определяется величиной градиента неоднородного температурного поля .

Плотность полимера будет характеризоваться текущим неустойчивым равновесием кристаллической и аморфной фаз в образце. Поэтому будем моделировать ее как

, (6)

где $\left〈M\right〉$ *–* средняя молекулярная масса полимера; *NA –* число Авогадро, *n*0 – число макромолекул в единице объема; *n* – текущее число сферолитов в единице объема; *Сk* – степень кристалличности полимера. В (6) учтено, что в процессе кристаллизации кристаллическая составляющая в исследуемом интервале температур Δ*Т*к превалирует над аморфной (*n >> n*0 *– n*). С учетом (6) соотношение (5) перепишется в виде:

 (7)

где *μ* = 1/*n0*. Из (2) получаем

. (8)

Из (7) с учетом (8) следует, что

 , (9)

После введения обозначения

 (10)

соотношение (9) преобразуется в дифференциальное уравнение первого порядка, аналитическое решение которого при условии, что число сферолитов *n* = *n\** при температуре T0 = *Т*к + Δ*Т*к , можно записать как

. (11)

Параметр *α* характеризует относительное изменение надмолекулярной структуры полимера при изменении его температуры на один кельвин в исследуемое время процесса кристаллизации.

Кристаллы полимеров, как и полярные кристаллы определенной симметрии, оказываются поляризованными в отсутствие внешнего электрического поля [5, 6]. Такое состояние принято характеризовать спонтанной поляризованностью *Pc*, которая в данной ситуации не равна нулю (*Pc ≠* 0). Для сравнительно небольших интервалов температуры ∆*Т* ее изменение можно определить как

*Рс= pn∆T*, (12)

где *pn* – пироэлектрический коэффициент, являющийся в рассматриваемых материалах суммой коэффициентов первичного *p*1 и вторичного *p*2 пироэлектрических эффектов, экспериментальное разделение которых весьма затруднительно. Учет в модели особенностей конформаций сферолитов приводит к более комплексному подходу к оценке *pn* [5, 6]. Для оценки уровня спонтанной поляризованности запишем выражение:

, (13)

где  – квадратный корень из усредненного квадрата дипольного момента макромолекулы полимера с учетом ее возможных конформаций.

Учитывая (11), соотношение (13) преобразуем к виду:

. (14)

Из (14) следует, что максимальная величина *Рmax* = *pП* /μ = *pП* *n*0будет определяться параметрами, которые зависят от особенностей кинетики надмолекулярной структуры образца в процессе кристаллизации, а температурный интервал Δ*Т*к можно оценить как

. (15)

На рисунке 1 показаны типичные зависимости поляризованности от температуры при охлаждении (нагревании) образцов полидиметилсилоксана (ПДМС) со скоростью *β* = (0,05  0,01) К/с в неоднородном температурном поле, которые были рассчитаны по экспериментальным измерениям плотностей токов поляризации и деполяризации *j*(*T*). Величина градиента температуры варьировалась в пределах (1,2...7,7)⋅104 К/м. Оценка поляризованности *Рс* при фиксированной температуре *Т* определялась численным интегрированием соответствующего участка зависимости *j*(*T*) (рис. 2) [5]:

. (15)

Интеграл в соотношении (15) рассчитывался с помощью рекуррентного соотношения:

,

в котором начальные значения *P*(*T*0), *j*(*T*0) выбирались эмпирически.

|  |  |
| --- | --- |
| *Токи ТСД.jpg* | Метод ТСД.jpg |
| Рис. 1. Температурные зависимости поляризованности ПДМС в области фазовых переходов I рода для величин градиента ∇*Т*: 1 – 1,2⋅104 K/м;2 – 3,8⋅104 K/м; 3 – 6,5⋅104 K/м; 4 – 7,7⋅104 K/м | Рис. 2. Оценка величины *Pc* по участку зависимости *j*(*T*) [5] |

Характер зависимостей *Рс*(*T*) совпадает с полученным соотношением (14). Величина *Рmax* существенно возрастает с увеличением градиента неоднородного температурного поля, что качественно подтверждает адекватность предложенных подходов. Из соотношения (15) на основе экспериментальных данных температурной зависимости токов деполяризации *j*(*T*) можно рассчитать не только *Рс*(*T*), но и оценить параметр *α* в приближении *μn*\*<<1.

Таким образом, в рамках классического термодинамического подхода удалось получить модельное соотношение для оценки спонтанной поляризованности полимера, возникающей в процессе кристаллизации в неоднородном температурном поле.

Литература

1. Синтез и термические свойства полидиметилсилоксанов, модифицированных децильными и метилундециленатными заместителями / Т.А. Пряхина, Д.И. Шрагин, Т.В. Стрелкова, В.М. Котов, М.И. Бузин, Н.В. Демченко, А.М. Музафаров // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2014. – № 6. – С. 1416-1422.

2. Соболевский, М.В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М.В. Соболевский, О.А. Музовская, Г.С. Попелева. – Москва: Химия, 1975. – 296 с.

3. Linear and hyperbranched liquid crystalline polysiloxanes / T. Ganicz, T. Pakula, W. Fortuniak, E. Białecka-Florjańczyk // Pоlymer. – 2005. – Vol. 46, Iss. 25. – P. 11380-11388.

4. Влияние структурных неоднородностей на формирование пироэлектрической фазы в полимерах / Н.Н. Матвеев, O. Farberovich, Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, №. 6. – С. 1131-1133.

5. Матвеев, Н.Н. Поляризационные явления в кристаллизующихся полимерах и биокомпозиционных материалах в неоднородном температурном поле / Н.Н. Матвеев, Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова. – Воронеж: М-во науки и высшего образования РФ. ФГБОУ ВО «ВГЛТУ», 2022. – 311 с.

6. Влияние конформаций гибкоцепных полимеров на изменение поляризованности в неоднородном температурном поле / Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, В.В. Саушкин, Н.С. Камалова // Пластические массы. – 2021. – № 1-2. – С. 44-45.

7. К вопросу о термодинамике процесса поляризации древесины в неоднородном температурном поле/ Н.Н. Матвеев, Н.С. Камалова Н.Ю. Евсикова, В.И. Лисицын, Ю.В. Крутских, А.М. Хворых // Физические основы наукоемких технологий : Материалы Всероссийской научно-методической конференции, Воронеж, 17 апреля 2024 года. – Воронеж: Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, 2024. – С. 10-17.

**ESTIMATION OF POLYMERS POLARIZATION DURING**

**CRYSTALLIZATION IN NON-UNIFORM TEMPERATURE FIELD**

**N.S. Kamalova, N.N. Matveev, V.I. Lisitsyn, N.Yu. Evsikova**

Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov

rc@icmail.ru

**Abstract:** the report proposes the most probable mechanism for changing the supramolecular structure of a polymer during crystallization in a non-uniform temperature field. Within the framework of classical thermodynamics, an analytical expression is obtained for estimating the polarization of a crystallizing polymer pyroelectric. The possibilities of applying physical and mathematical modeling to the description of partially self-organizing structures are demonstrated.

**Keywords:** phase transitions in polymers, polarization of high-molecular compounds, non-uniform temperature field, kinetics of supramolecular structure/