

УДК 544.163.2

## ФОРМАЛИЗОВАННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ПОЛЯРИЗОВАННОСТИ ЛИНЕЙНОГО ПИРОЭЛЕКТРИКА В НЕОДНОРОДНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ

© 2019 г. Н. Н. Матвеев<sup>1</sup>, Н. Ю. Евсикова<sup>1</sup>, Н. С. Камалова<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова”, Воронеж, Россия

\*E-mail: rc@icmail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 27.05.2019 г.

На основе экспериментально-измеренной зависимости изменения поляризованности ПЭО-100 от температуры предложен принцип построения формализованной модели, позволяющей оценить параметры, характеризующие рост кристаллитов в линейных кристаллизующихся полимерах в неоднородном температурном поле при кристаллизации из расплава.

DOI: 10.1134/S0367676519090151

При переходе в кристаллическую фазу некоторые гибкоцепные полимеры проявляют пироэлектрические свойства. В сравнении с твердотельными пироэлектриками это дает технологические преимущества при изготовлении детекторов и приемников ИК-излучения различной формы и геометрических размеров [1, 2].

Пироэлектрические свойства обнаруживаются у большого ряда кремнийорганических полимеров при кристаллизации из расплава и переходах “решетка-решетка” [3, 4]. Пироэлектрический отклик является особенностью, связанной с кинетикой надмолекулярной структуры полимеров при воздействии внешних физических факторов, поскольку за каждым наблюдаемым изменением измеряемой характеристики высокомолекулярной системы стоят процессы определенной перестройки ее структуры [5]. Взаимосвязь между характеристиками надмолекулярной структуры и основными физико-химическими свойствами различных классов микрокристаллических полимеров исследовали в работе [6]. Оценка относительного изменения вольт-ваттной чувствительности тонкой полимерной пленки на основе анализа изменений ее надмолекулярной структуры в неоднородном температурном поле проведена в [7]. В [8] рассмотрена связь между степенью кристаллическости целлюлозы в древесине и ее пироэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами, в [9] – влияние фазовых переходов типа “кристалл–кристалл” в целлюлозе на ее тепловые свойства. Очевидно, что по отклику полимера на

внешнее воздействие можно исследовать изменение его надмолекулярной структуры.

В настоящей работе предлагается принцип построения формализованной модели оценки изменений поляризованности линейного пироэлектрика в неоднородном температурном поле при кристаллизации из расплава на основе измерения экспериментальной зависимости изменения поляризованности полиэтиленоксида с молекулярной массой  $M = 100 \cdot 10^3$  (ПЭО-100) от температуры. Формализованное моделирование изменения поляризованности линейных пироэлектриков в неоднородном температурном поле на базе сравнения с данными эксперимента поможет систематизировать информацию об особенностях кинетики кристаллизации полимеров, которая необходима для выбора тепловых режимов получения бездефектных изделий при кристаллизации полимера из расплава.

Методика создания неоднородного температурного поля по толщине образца изложена в [10]. Толщину образцов задавали ограничительным полиимидным кольцом ( $l = 70$  мкм), зажатом между массивными латунными электродами измерительной ячейки. Температура нижнего электрода с течением времени уменьшалась по линейному закону. По толщине образца возникал градиент температуры, величина которого определялась скоростью охлаждения нижнего электрода. Используемые в работе значения температурного градиента по толщине образца лежали в интервале  $\nabla T = (0.5–2.74) \cdot 10^3$  К/м.

Экспериментально изменение поляризованности полиэтиленоксида  $\Delta P$  при любой фиксированной температуре нижнего электрода  $T$  определяли численным интегрированием соответствующих участков кривых поляризационных токов, методика измерения которых изложена в работе [11]. На рис. 1 в виде точек представлена экспериментальная зависимость изменения поляризованности ПЭО-100 от температуры нижнего электрода при кристаллизации из расплава. Особенность зависимости  $\Delta P(T)$  для ПЭО при кристаллизации в неоднородном температурном поле состоит в том, что при охлаждении ниже некоторого значения температуры поляризованность стремится к насыщению. При этом относительное отклонение поляризованности от среднего значения не превышает 3% для измерений в диапазоне 299–301 К.

Экспериментальные исследования показывают, что величина изменения поляризованности ПЭО при кристаллизации из расплава в неоднородном температурном поле прямо пропорциональна изменению концентрации кристаллитов [12]. Относительное изменение концентрации кристаллитов полимера  $dn/n$  зависит от процесса прироста кристалла на величину  $dx$ , в стационарном состоянии можно считать, что [13]:

$$dn/n = -dx/x_k, \quad (1)$$

где  $x_k = G/k_D$  – средний размер кристаллита, характеризуемый отношением скорости его нарастания  $G$  к коэффициенту диффузии некристаллизующихся элементов  $k_D$ . В неоднородном температурном поле будем определять  $dx$  в линейном приближении как:

$$dx = x_k(\delta - kn)dT, \quad (2)$$

где  $\delta$  и  $k$  – константы, характеризующие особенности кинетики образования кристаллитов в полимере. Соотношение (1) с учетом (2) преобразуется в дифференциальное уравнение первого порядка:

$$dn/dT = -(\delta - kn)n, \quad (3)$$

решение которого с начальным условием  $n = n_0$  при  $T = T_0$  ( $T_0$  – начальная температура полимера,  $n_0$  – начальная концентрация кристаллитов) дает зависимость изменения поляризованности полимера  $\Delta P$  от изменения температуры в образце  $\Delta T = T - T_0$ :

$$\Delta P = C_1 \exp(-\delta \Delta T) / (1 + C_2 \exp(-\delta \Delta T)), \quad (4)$$

где  $C_1 = k \Delta P_m n_0 / (\delta - kn_0)$ ,  $C_2 = kn_0 / (\delta - kn_0)$ ,  $\Delta P_m$  – максимальное значение изменения поляризованности образца.

Соотношение (4) является аксиомой для формализованного моделирования зависимости  $\Delta P(T)$ . Сравнение модели с экспериментом было выпол-

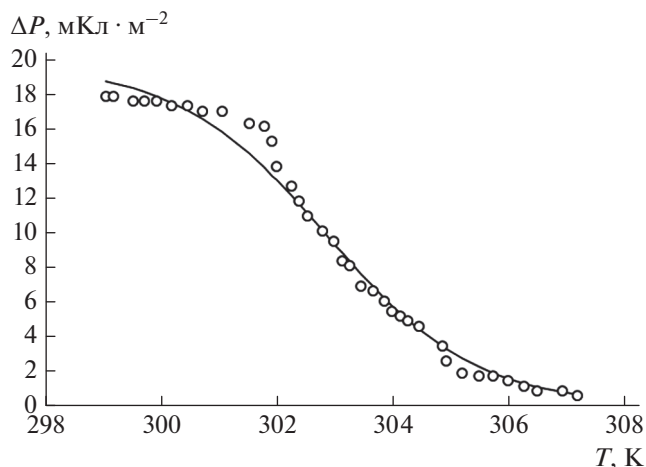


Рис. 1. Сравнение результатов моделирования (представлены сплошной линией) зависимости изменения поляризованности линейного полиэтиленоксида ПЭО-100 от температуры при кристаллизации из расплава с экспериментальной зависимостью (изображена точками).

нено на основе анализа экспериментальной зависимости изменения поляризованности ПЭО-100 от  $T$  путем подбора параметров  $C_1$ ,  $C_2$  и  $\delta$  методом минимизации относительного отклонения результатов моделирования от экспериментальных данных. Результат моделирования показан на рисунке сплошной линией (максимальная относительная ошибка составила 15%).

Таким образом, предложенный метод построения формализованной модели дает возможность оценивать параметры, характеризующие рост кристаллитов в линейных кристаллизующихся полимерах в неоднородном температурном поле при кристаллизации из расплава. Для конкретизации параметров построения модельных зависимостей необходимы дальнейшие исследования.

В заключение отметим, что разработка формализованных моделей может стать основой нового метода исследования микроструктуры полимеров, биоккомпозитов и гетероструктур и способствовать систематизации информации об особенностях образования надмолекулярной структуры макромолекул пироэлектрического полимера, которая необходима при выборе технологических режимов изготовления материалов с заданными свойствами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Струков Б.А. // Соросовский обр. журн. 1998. № 5. С. 96.
2. Матвеев Н.Н., Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Коротких Н.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 8. С. 1185; Matveev N.N., Evsikova N.Y., Kamalova N.S.,

- Korotkikh N.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. № 8. P. 1076.
3. *Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С.* // ФТТ. 1994. Т. 36. № 9. С. 2791; *Matveev N.N., Sidorkin A.S.* // Phys. Sol. St. 1994. V. 36. № 9. P. 1526.
4. *Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С.* // ФТТ. 1994. Т. 36. № 8. С. 2440; *Matveev N.N., Sidorkin A.S.* // Phys. Sol. St. 1994. V. 36. № 8. P. 1326.
5. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия. 1990. 432 с.
6. *Котельникова Н.Е., Панарин Е.Ф., Кудина Н.П. и др.* // ЖОХ. 1999. № 69. С. 1376.
7. *Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Фарберович О.* // ФТТ. 2015. Т. 57. № 6. С. 1131; *Matveev N.N., Kamalova N.S., Evsikova N.Y., Farberovich O.* // Phys. Sol. St. 2015. V. 57. № 6. P. 1148.
8. *Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Матвеев Н.Н., Постников В.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 9. С. 1373; *Evsikova N.Yu., Kamalova N.S., Matveev N.N., Postnikov V.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. T. 74. № 9. P. 1317.
9. *Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю.* // Пласт. массы. 2015. № 3–4. С. 30.
10. *Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н. и др.* Материалы X Межд. конф. “Физика диэлектриков “Диэлектрики-2004”. (Санкт-Петербург, 2004). С. 295.
11. *Матвеев Н.Н., Постников В.В., Саушкин В.В.* Поляризационные эффекты в кристаллизующихся полимерах. Воронеж: ВГЛТА, 2000. 170 с.
12. *Коротких Н.И., Матвеев Н.Н., Камалова Н.С.* Поляризация полиэтиленоксида при фазовых переходах. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co, 2011. 89 p.
13. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. Т. 3. М.: Мир, 1984. 484 с.