

УДК 537.9

## ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛЯРИЗОВАННОСТИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО ГИБКОЦЕПНОГО ПОЛИМЕРА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В НЕОДНОРОДНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ

© 2020 г. Н. С. Камалова<sup>1</sup>, \*, Н. Н. Матвеев<sup>1</sup>, Н. Ю. Евсикова<sup>1</sup>, Н. А. Саврасова<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования “Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил “Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина” Министерства обороны Российской Федерации, Воронеж, Россия

\*E-mail: rcamel@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований изменения поляризованности полидиметилсилоксана с добавлением 0.5% метилвиниловых групп (СКТВ-1) методом поляризационных токов при кристаллизации в неоднородном температурном поле. На основе анализа экспериментальных результатов было предложено соотношение, связывающее поляризованность гибкоцепных полимеров с параметрами процесса кристаллизации в неоднородном температурном поле.

DOI: 10.31857/S0367676520090173

В настоящее время полимерные диэлектрики находят широко применяются в различных областях техники [1–3]. Электрические и другие свойства полимеров во многом определяются их надмолекулярной структурой [4, 5]. Таким образом, задача определения отклика надмолекулярной структуры полимеров на внешние воздействия является актуальной.

Ранее [6] на примере полиэтиленоксида нами было показано, что для изучения кинетики кристаллизации гибкоцепных полимеров можно применять метод поляризационных токов. В [7–9] методом поляризационных токов изучали процессы изменения поляризованного состояния при фазовых переходах первого рода в неоднородном температурном поле в кремнийорганических полимерах. Целью данной работы является получение аналитической зависимости поляризованности гибкоцепных полимеров от параметров кинетики кристаллизации, которая может стать основой для определения этих параметров по результатам экспериментальных зависимостей.

В качестве объекта исследования был выбран гибкоцепный полимер СКТВ-1  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}]_n[\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH})\text{Si}-\text{O}]_m$ , представляющий собой полидиметилсилоксан с добавлением 0.5% метилвиниловых групп. Этот полимер кристаллизуется, имеет высокую подвижность

цепей, радикальные и концевые группы и слабые двойные связи в цепи.

Кристаллизации СКТВ-1 сопровождается возникновением поляризованного состояния [7, 8]. Измерение поляризованности проводили методом поляризационных токов в условиях неоднородного температурного поля с градиентом  $\nabla T = (10^4 - 10^5)$  К/м. Методика эксперимента описана в [6–8]. Термограмма плотности поляризационных токов  $j(T)$ , полученная при кристаллизации СКТВ-1 в температурном поле с градиентом  $\nabla T = 7.7 \cdot 10^4$  К/м, представлена на рис. 1.

Значения поляризованности  $P_{\text{СКТВ-1}}$  в исследуемом интервале температур были рассчитаны методом численного интегрирования зависимости  $j(T)$  [6–8]. На рис. 2 приведены графики зависимости поляризованности  $P(T)$  при кристаллизации для двух значений градиента температуры.

Наличие двух максимумов на температурной кривой плотности поляризационного тока  $j(T)$  при кристаллизации СКТВ-1 из расплава (см. рис. 1) может быть связано с существованием у данной модификации полидиметилсилоксана двух кристаллических модификаций – низкотемпературной и высокотемпературной, обусловленных добавлением 0.5% метилвиниловых групп. Отметим, что исследуемая область температур с достаточной степенью точности совпадает с областью

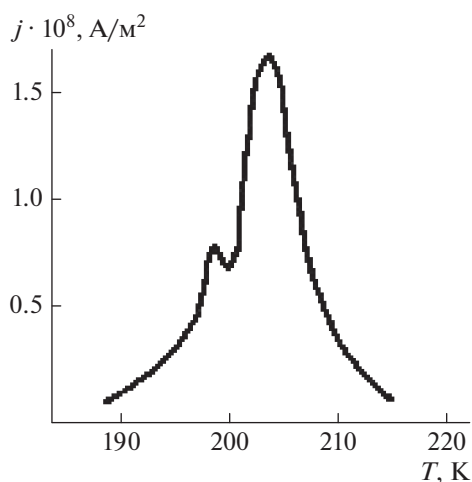


Рис. 1. Термограмма плотности поляризационных токов при кристаллизации СКТВ-1 ( $\nabla T = 7.7 \cdot 10^4$  К/м).

изменения теплового потока на соответствующих процессах кристаллизации СКТВ-1 ДСК-термограммах [7, 8]. Однако локальные максимумы, свидетельствующие о двухстадийном процессе кристаллизации СКТВ-1 на ДСК-термограммах отсутствуют. Возможно, это связано с более высокой скоростью нагрева  $0.08 \pm 0.01$  К/с при калориметрических измерениях, или с тем, что метод поляризационных токов более чувствителен, чем ДСК [10].

График зависимости  $P(T)$  (см. рис. 2) свидетельствует о том, что при уменьшении температуры в процессе нарастания закристаллизованной области поляризованность сначала возрастает, а потом достигает насыщения. При этом, чем больше величина градиента температуры, зависящая от скорости охлаждения, тем больше скорость направленной кристаллизации в неоднородном температурном поле [11], и, как это было показано в [7, 8], выше максимальное значение поляризованности  $P_{max}$ .

Известным является факт, что в высокомолекулярных системах любое изменение измеряемых характеристик обусловлено процессами перестройки их структуры [12], которые не всегда можно наблюдать визуально. Таким образом, характер зависимости  $P(T)$  доказывает, что при охлаждении СКТВ-1 в области фазового перехода «расплав–кристалл» происходит изменение его надмолекулярной структуры. И метод поляризационных токов можно применять для изучения кинетики кристаллизации гибкоцепных полимеров.

Очевидно, нарастание кристаллической фазы в области фазового перехода «расплав–кристалл» связано с изменением термодинамической вероятности  $dW$  кристаллической фазы в полимере.

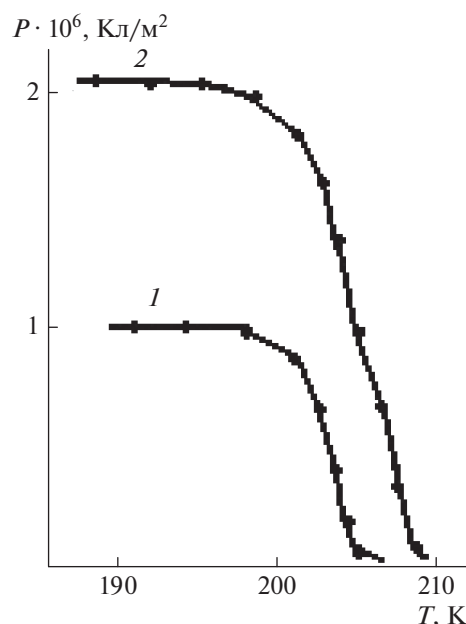


Рис. 2. Зависимость поляризованности СКТВ-1 от температуры при кристаллизации для различных значений градиента температуры  $\nabla T = 1.2 \cdot 10^4$  (1),  $7.7 \cdot 10^4$  К/м (2).

Согласно формуле Больцмана ( $S = k_B \ln W$ ) приращение энтропии  $S$  определяется как

$$dS = k_B dW / W. \quad (1)$$

Термодинамическую вероятность образования кристаллической фазы в нашем случае можно оценить через отношение молекул в кристаллической фазе  $N$  к полному числу молекул  $N_m$

$$W = N / N_m. \quad (2)$$

При охлаждении полимера вблизи  $T_k$  — температуры, соответствующей основному максимуму на зависимости  $j(T)$ , при наличии неоднородности температуры по толщине образца из (1) с учетом (2) получаем, что

$$T_k dS = T_k k_B dN / N = C_\mu dT, \quad (3)$$

где  $C_\mu$  — теплоемкость полимера. Из (3) следует, что

$$\frac{dN}{N} = \chi_N dT, \quad (4)$$

где  $\chi_N = C_\mu / (k_B T_k)$  — параметр, отражающий скорость относительного нарастания кристаллической фазы, определяемый отношением энергии, характеризующей внешнее воздействие, к внутренней энергии образца при кристаллизации.

Обнаружено, что с уменьшением температуры скорость нарастания поляризованности уменьшается. Это позволяет предположить, что скорость относительного нарастания кристаллической фазы

$\chi_N$  уменьшается с увеличением объема кристаллической фазы. В линейном приближении ее можно записать

$$\chi_N = \chi - \beta N, \quad (5)$$

где  $\chi$  и  $\beta$  – параметры кинетики изменения надмолекулярной структуры полимера, величина которых зависит от особенностей структуры кристаллитов и их химического состава. Соотношение (4) с учетом (5) является дифференциальным уравнением первого порядка, аналитическое решение которого с начальным условием  $N = N_0$  при  $t = 0$  имеет вид

$$N = \frac{N_0 e^{\chi t}}{1 + \eta(e^{\chi t} - 1)}, \quad (6)$$

где  $\eta = \beta N_0 / \chi$ . Соотношение (6) показывает физический смысл величины  $\chi$ . Очевидно, что  $\chi$  является величиной, обратно пропорциональной характерному времени релаксации при переходе системы в равновесное состояние.

Можно полагать, что величина поляризованности  $P$  исследуемого кристаллизующегося полимера изменяется пропорционально нарастанию кристаллической фазы, поэтому

$$P = \frac{P_0 e^{\chi t}}{1 + \eta(e^{\chi t} - 1)}, \quad (7)$$

где  $P_0$  – поляризованность полностью закристаллизованного образца.

Соотношение (7) может лечь в основу модели для вычислительного эксперимента по определению параметров  $\chi$  и  $\beta$  кинетики кристаллизации гибкоцепных полимеров по результатам экспериментальных зависимостей их поляризованности от температуры в неоднородном температурном поле.

В заключение отметим, что на основе анализа экспериментальной зависимости поляризованности гибкоцепного полимера СКТВ-1 от температуры при кристаллизации из расплава в неоднород-

ном температурном поле предложено соотношение, связывающее поляризованность гибкоцепных полимеров с параметрами кинетики кристаллизации.

Исследования проведены в рамках локального гранта ФГБОУ ВО “Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова”, выделенного на проект “Разработка принципа работы цифрового устройства для измерения разности потенциалов в ксилеме стволов древесных растений”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee F.Y., Navid A., Pilon L. // Appl. Therm. Engin. 2012. № 37. P. 30.
2. Du B. Polymer dielectrics: properties and applications of. London: IntechOpen, 2017. 150 p.
3. Барфут Дж., Тейлор Д. Полярные диэлектрики и их применения. М.: Мир, 1981. 526 с.
4. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
5. Бартнев Г.М., Зелнев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983. 391 с.
6. Матвеев Н.Н., Борисова Н.И., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 10. С. 1911; Matveev N.N., Borisova N.I., Kamalova N.S., Evsikova N.Yu. // Phys. Sol. St. 2018. V. 60. № 10. P. 1953.
7. Матвеев Н.Н., Постников В.В., Саушкин В.В. Поляризационные эффекты в кристаллизующихся полимерах. Воронеж: ВГЛА, 2000. 170 с.
8. Матвеев Н.Н., Саушкин В.В., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. // Пласт. массы. 2018. № 7–8. С. 32.
9. 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.
10. Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981. 174 с.
11. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. 236 с.
12. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.