

## Формирование поляризованного состояния в полидиэтилсилоксане при структурных фазовых переходах

© Н.Н. Матвеев, А.С. Сидоркин, А.Ф. Клиньских

Воронежский государственный университет,  
394693 Воронеж, Россия

(Поступила в Редакцию 30 апреля 1996 г.  
В окончательной редакции 11 июля 1996 г.)

Исследуется взаимосвязь структурных перестроек и стабильного индуцированного поляризованного состояния в полидиэтилсилоксане (ПДЭС). Показано, что в температурных областях кристаллизации и переходов кристалл–кристалл в ПДЭС наблюдаются термополяризованные токи, температурные зависимости которых определяются величиной поляризующего поля и выбором температурного интервала поляризации. Это указывает на существование мезофазного состояния ПДЭС.

Среди новых материалов электронной промышленности одно из ведущих мест в последнее время занимают полимерные материалы. Не обладая, как правило, спонтанно поляризованным состоянием, полимеры с полярными структурными единицами могут приобретать ориентационную поляризацию. Это приводит к изменению поляризованности, в результате чего на поверхности полярного полимера возникают некомпенсированные электрические заряды. "Замороженные" в этом состоянии, они способны сохраняться долгое время [1,2]. Возможность использования этого эффекта на практике ставит задачи определения механизма формирования поляризованного состояния в полимерах и выяснения оптимальных условий его сохранения.

Существенное влияние на формирование и сохранение поляризованного состояния в полимерах оказывают структурные перестройки. В этом случае возможно изменение степени ориентации полярных кинетических фрагментов материала за счет структурной неустойчивости (ориентационная поляризация) или изменение размеров и плотности расположения дипольных единиц (упругая поляризация). В обоих случаях это приводит к изменению величины поляризованности  $P$  и времени ее распада  $\tau$ .

В связи с этим целью настоящей работы является выяснение роли структурных перестроек в формировании устойчивого полярного состояния в полимерных материалах с полярными фрагментами структуры. В качестве модельного объекта для таких исследований выбран полидиэтилсилоксан (ПДЭС), являющийся линейным гибкоцепным полимером с дипольным моментом связи  $d_{\text{Si-O}} = 2.8 \text{ D}$  [3]. Известно, что ПДЭС обнаруживает ряд фазовых превращений [4,5]: переход в стеклообразное состояние ниже 134 К, переходы типа кристалл–кристалл в интервале температур 190–270 К, плавление кристаллической фазы с переходом в жидкокристаллическое мезофазное состояние выше 280 К и переход из мезофазы в изотропное жидкое состояние при

305 К. Кроме того, в кристаллической фазе при наличии неоднородного температурного поля структура ПДЭС при переходах кристалл–кристалл проявляет пьезоэлектрические свойства, что соответствует третичному пьезоэлектрическому эффекту [6]. Отметим, что третичный пьезоэлектрический эффект присущ многим кремнийорганическим соединениям при их структурных перестройках [7,8].

### 1. Эксперимент

Поляризованное состояние в ПДЭС формировалось внешним электрическим полем при наличии неоднородного температурного поля. Электрическое поле прикладывалось в различных температурных областях, соответствующих наличию или жидкокристаллического состояния, или изотропной фазы.

Для всех режимов поляризации постоянное поляризующее поле с напряженностью  $E_p$  от 5 до 40 кВ/см прикладывалось к образцу при определенной температуре  $T_1$ , после чего образец охлаждался в этом поле до температуры  $T_2$  и выдерживался в этом поле в течение часа. После этого поляризующее поле отключалось и образец охлаждался в неоднородном температурном поле с градиентом температуры  $\nabla T \sim 10^4 \text{ K/m}$  со скоростью изменения температуры  $\beta \sim 4 \text{ K/min}$  до температуры 170 К.

В режиме I напряженность поляризующего поля варьировалась от 5 до 40 кВ/см и прикладывалась в мезофазе, при этом температура  $T_1$  выбиралась на верхней границе мезофазы и равнялась 305 К, а температура  $T_2$  в зависимости от серии эксперимента была равной 299, 293, 287 и 281 К и принадлежала мезофазной области.

В режимах II и III температуры  $T_1$  и  $T_2$  выбирались попадающими в область расплава, т. е. в температурную область изотропной жидкости. При этом в режиме II для всей серии экспериментов ширина температурного интервала поляризации  $\Delta T_p = T_1 - T_2$  сохранялась постоянной:  $309 \leq \Delta T_p \leq 333 \text{ K}$ , а величина

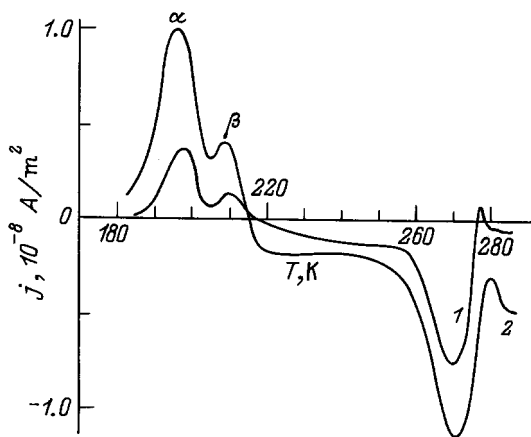


Рис. 1. Термограммы плотностей токов поляризации при охлаждении ПДЭС при различных температурных интервалах поляризации в мезофазе; поляризующее поле  $E_p = 40 \text{ kV/cm}$ . 1 —  $299 \leq \Delta T_p \leq 305 \text{ K}$ , 2 —  $281 \leq \Delta T_p \leq 305 \text{ K}$ .

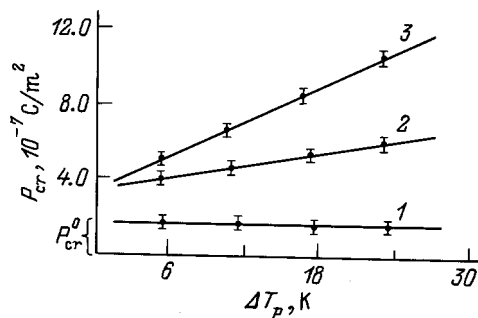


Рис. 2. Зависимость изменения поляризованности ПДЭС при его кристаллизации от ширины температурного интервала поляризации в мезофазе при различных значениях поляризующего поля.  $E_p$  (kV/cm): 1 — 25, 2 — 30, 3 — 40.

поляризующего поля изменялась от 5 до 40 kV/cm. В режиме III ширина температурного интервала поляризации  $\Delta T_p$  варьировалась от  $330 \leq \Delta T_p \leq 333 \text{ K}$  до  $309 \leq \Delta T_p \leq 333 \text{ K}$  при неизменной величине поляризующего поля  $E_p = 40 \text{ kV/cm}$ .

Экспериментальные зависимости термограмм плотностей поляризации токов  $j(T)$  при различных режимах поляризации ПДЭС, а также расчетные зависимости изменения поляризованности в процессе кристаллизации, проведенные по методике [9], приведены на рис. 1, 3, 5 и 2, 4, 6 соответственно.

Как видно из рис. 1, 3 и 5, на температурных зависимостях  $j(T)$  наблюдаются экстремумы при температуре  $T \approx 272 \text{ K}$ . Эта температура, по данным дифференциально-сканирующей калориметрии [4], попадает в температурный интервал кристаллизации ПДЭС. Кроме того, при температурах 197 и 205 K на зависимостях  $j(T)$  также существуют экстремумы, природа которых связана с пере-

ходами типа кристалл–кристалл [5] и обусловлена изменением параметров элементарной ячейки областей кристаллической фазы. Наличие двух экстремумов при этих температурах связано, вероятно, с существованием двух кристаллических фаз, отличающихся друг от друга условиями получения (так называемые  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы [5]) в исследуемом интервале. Отметим, что экстремумы в области кристаллизации ПДЭС и в областях переходов кристалл–кристалл в условиях эксперимента имеют противоположные знаки. При изменении режима поляризации ПДЭС меняются абсолютные значения этих экстремумов, в то время как их температурные положения в пределах ошибки измерений остаются постоянными.

Влияние величины температурного интервала поляризации  $\Delta T_p$  в мезофазе на величину поляризованности ПДЭС можно проследить по рис. 1, 2. Как видно из рис. 1, с увеличением температурного интервала поляризации в мезофазе величина плотности поляризационного тока как в области кристаллизации, так и при переходах кристалл–кристалл увеличивается. При этом величина плотности токов на зависимостях  $j = j(T)$ , соответствующая  $\alpha$ -модификации, при кристаллизации из мезофазы всегда больше, чем у

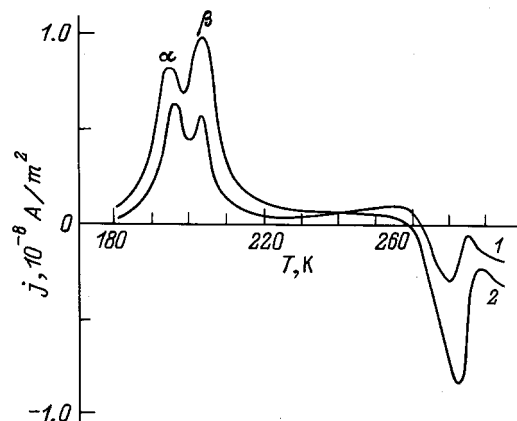


Рис. 3. Термограммы плотностей токов поляризации при охлаждении ПДЭС из расплава для различных величин поляризующего поля.  $E_p$  (kV/cm): 1 — 5, 2 — 40.

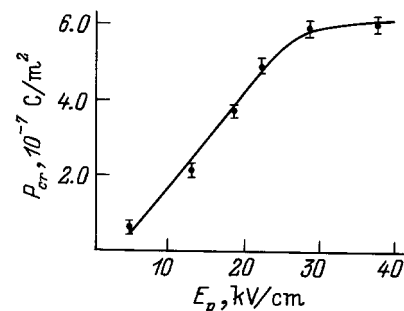


Рис. 4. Зависимость изменения поляризованности ПДЭС при его кристаллизации из расплава от величины поляризующего поля.

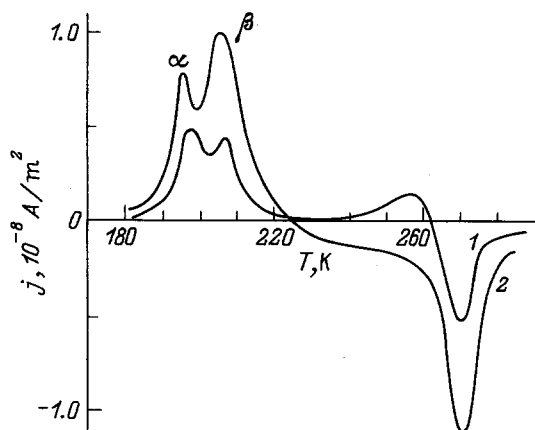


Рис. 5. Термограммы плотностей токов поляризации при охлаждении ПДЭС из расплава для различных температурных интервалов поляризации. 1 —  $330 \leq \Delta T_p \leq 333$  К, 2 —  $315 \leq \Delta T_p \leq 333$  К.

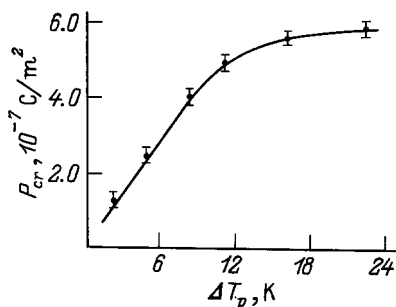


Рис. 6. Зависимость изменения поляризованности ПДЭС при его кристаллизации из расплава от ширины температурного интервала поляризации при  $E_p = 40$  кВ/см.

$\beta$ -модификаций. Это дает возможность предполагать, что  $\alpha$ -модификация образуется в основном в мезофазе, в то время как  $\beta$ -модификация зарождается в расплаве. На рис. 2 представлена зависимость величины изменения поляризованности при кристаллизации ПДЭС от ширины температурного интервала поляризации  $\Delta T_p$  в мезофазе  $P_{cr}(\Delta T_p)$ , в пределах которого образцы ПДЭС подвергались воздействию поляризующего поля. Как видно из рис. 2, влияние поляризующего поля наблюдается только для полей с напряженностью  $E_p \geq 25$  кВ/см. Для значений  $E_p \leq 25$  кВ/см величина изменения поляризованности при кристаллизации не зависит ни от ширины температурного интервала поляризации, ни от величины напряженности поляризующего поля и составляет  $P_{cr}^0 \approx 1.5 \cdot 10^{-7}$  С/см<sup>2</sup> (рис. 2).

При кристаллизации из расплава (рис. 3, 5) происходит перераспределение интенсивностей плотностей поляризационных токов, соответствующих  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациям, что подтверждает предположение о температурных областях образования этих модификаций. Зависимости изменения поляризованности при

кристаллизации ПДЭС из расплава от величины напряженности поляризующего поля  $P_{cr}(E_p)$  (рис. 4) и от величины температурного интервала поляризации  $P_{cr}(\Delta T_p)$  (рис. 6) имеют характер насыщения.

## 2. Обсуждение результатов

Основные экспериментальные результаты могут быть интерпретированы в рамках следующих представлений. Плотность тока, регистрируемого в эксперименте  $j_e(T)$ , обусловлена как поляризационным током  $j_p = \partial P / \partial t$  во внешнем поляризующем поле  $E_p$ , так и током проводимости  $j_f = \sigma E_f$ , вызываемым флуктуационными полями. Источниками этих полей могут быть структурные дефекты, обусловленные конформационной подвижностью полярных фрагментов (Si-O) цепи макромолекулы ПДЭС. Динамика заселения локальных конформационных минимумов, разделенных барьерами внутреннего вращения, приводит к случайному изменению локальных дипольных моментов участков цепи и как следствие к макроскопическим флуктуациям напряженности электрического поля  $E_f$ . При этом в среднем по конформациям  $\langle E_f \rangle = 0$ , но  $\langle E_f^2 \rangle \neq 0$ . Примеры такого рода дефектов приведены в монографии Вундерлиха [10]. Заметим, что влияние конформационных барьеров внутреннего вращения различно для состояния расплава и мезофазы. Для расплава такие барьеры не влияют на релаксационные моды и подвижность сегментов [11], поэтому влиянием флуктуационных полей на релаксационный распад поляризации можно пренебречь. Для мезофазы ситуация иная.

Таким образом, плотность тока, регистрируемого в эксперименте при кристаллизации ПДЭС из мезофазы, равна

$$j_e = \frac{\partial P}{\partial t} + \sigma E_f. \tag{1}$$

Рассчитанная из зависимостей  $j_e(t)$  величина плотности релаксирующего заряда есть

$$q_e(t) = \int_0^t j_e(t') dt'. \tag{2}$$

Она практически не зависит от величины  $E_p$  при  $E_p < E_c = 25$  кВ/см ( $P_{cr}^0$  из рис. 2), где  $E_c$  определяет верхний предел напряженности флуктуационных полей  $E_f$ , при которых плотность флуктуационного тока  $j_f = \sigma E_f$  не превышает  $10^{-9}$  А/м<sup>2</sup> (предел измерения по плотности тока в эксперименте). Величина флуктуационной составляющей  $q_f(t)$  может быть оценена следующим образом.

По аналогии с выражением (2) имеем

$$q_f(t) = \int_0^t j_f(t') dt' = \sigma \int_0^t E_f(t') dt'. \tag{3}$$

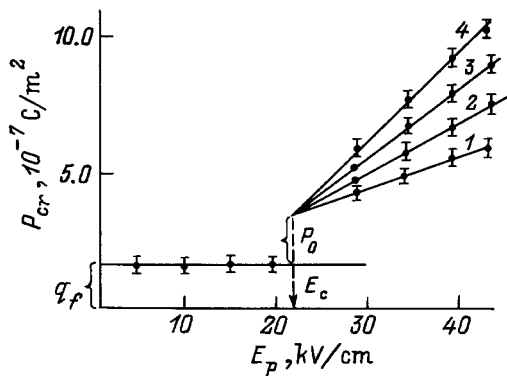


Рис. 7. Зависимость изменения поляризованности ПДЭС при его кристаллизации из мезофазы от величины поляризующего поля. 1 —  $299 \leq \Delta T_p \leq 305$  К, 2 —  $293 \leq \Delta T_p \leq 305$  К, 3 —  $287 \leq \Delta T_p \leq 305$  К, 4 —  $281 \leq \Delta T_p \leq 305$  К.

Величина удельной электропроводности  $\sigma$  определяется как верхний предел по кривым  $j_e(t)$  (рис. 1), т. е.  $\sigma \leq 4 \cdot 10^{-16} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ , что достаточно хорошо согласуется со значениями удельной электропроводности для полимеров сходного строения цепи [12]. Зная скорость изменения температуры  $\beta = 4 \text{ K/min}$  и температурный интервал существования плотности тока при кристаллизации (рис. 1)  $\Delta T \simeq 14 \text{ K}$ , можно оценить время изменения плотности релаксирующего заряда  $\tau \simeq 210 \text{ s}$ . Таким образом, сделанная для  $q_f = 2.1 \cdot 10^{-7} \text{ C/m}^2$  оценка достаточно близка к полученной для экспериментально определенной величины  $P_{cr}^0$  из рис. 2 (кривая 1).

С учетом этого при  $E_p > E_c$  ориентационная поляризованность, не наблюдаемая при меньших полях, равна

$$P = P_0 + \alpha_{or} n (E_p - E_c) = q_e(t) - q_f(t), \quad E_p > E_c, \quad (4)$$

где  $\alpha_{or}$  — ориентационная поляризуемость ПДЭС, а  $P_0$  — спонтанная поляризованность образца. Используя выражение (4), график на рис. 2 можно представить в координатах  $P = P(E)$  (рис. 7). Из рис. 7 видно, что значение спонтанной поляризованности в кристаллическом состоянии ПДЭС составляет величину  $P_0 = 1.9 \cdot 10^{-7} \text{ C/m}^2$ . Определенная из этого графика величина верхнего предела флуктуационных полей составляет  $E_c \simeq 22.5 \text{ kV/cm}$ , что близко к значениям, полученным экспериментально ( $E_c \simeq 25 \text{ kV/cm}$ ).

При кристаллизации ПДЭС из расплава рассмотрим интерпретацию полученных результатов в рамках традиционной для физики полимеров модели процессов диэлектрической релаксации, основанной на представлениях о заторможенном вращении диполей основной или боковой цепей. Термостимулированные переходы, связанные с преодолением соответствующего потенциального барьера, могут быть описаны релаксационным уравнением для электриче-

ской поляризованности

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} [P(t) - P_{or}], \quad (5)$$

где  $P_{or} = \frac{n\mu^2}{3kT} E(t) = \alpha_{or} n E(t)$  — значение поляризованности, соответствующее мгновенному значению напряженности электрического поля  $E(t)$ ,  $\mu$  — дипольный момент релаксатора,  $n$  — число релаксаторов в единице объема.

Активационная зависимость времени релаксации

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta U}{kT}\right), \quad (6)$$

где величина потенциального барьера  $\Delta U$  и изменяющаяся при температурном сканировании величина  $n$  приводят к наблюдаемой в эксперименте особенности диэлектрической релаксации в ПДЭС. Так, величина  $n$  зависит и от времени выдержки образца  $\Delta t$  в расплаве, и от величины интервала поляризации  $\Delta T_p$

$$n = n_{\max} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{ms}}\right) \right\} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\alpha \Delta T_p}{\Delta T_{\max}}\right) \right\}, \quad (7)$$

где  $\tau_{ms}$  — релаксационное время упорядочения релаксаторов в расплаве. Очевидно, что  $n = n_{\max}$  реализуется при бесконечно большом времени выдержки ( $\Delta t \rightarrow \infty$ ) в расплаве при максимальном интервале поляризации  $\Delta T_{\max} = \Delta T_p$ .

Поскольку  $P_{cr} \sim n$ , зависимость  $n(\Delta T, \Delta t \rightarrow \infty)$  достаточно точно характеризует результаты экспериментов по кристаллизации из расплава, представленные на рис. 4, 6. Физический смысл параметра  $\alpha$  состоит в том, что он определяет величину ориентационной упорядоченности в расплаве при малых интервалах поляризации  $\Delta T_p$ .

Подводя итоги обсуждения экспериментальных результатов, подчеркнем, что влияние барьеров внутреннего вращения имеет две особенности: 1) эффект ориентации в мезофазе начинает проявляться в электрических полях с напряженностями  $E_p > E_c \simeq 22.5 \cdot 10^5 \text{ V/m}$  (соответствующая энергия  $E_p \cdot d_{Si-O} \simeq 0.013 \text{ kJ/mol}$ ); 2) проявляется конформационный полиморфизм — существование  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, определенно различающихся по энергии и как следствие величиной гибкости цепи, непосредственно определяющей ориентационную поляризацию ПДЭС в расплаве.

Таким образом, на основании экспериментальных данных по поляризации ПДЭС в различных тепловых и электрических режимах, а также в результате их обсуждения можно сделать вывод о том, что, при изменении условий предварительной поляризации ПДЭС выше температуры кристаллизации, существует возможность получения и формирования устойчивого поляризованного состояния этого полимера.

## Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [2] Г.А. Лушейкин. Полимерные электреты. Химия, М. (1983). 180 с.
- [3] К.А. Андрианов. Кремнийорганические соединения. Госхимиздат, М. (1955). 520 с.
- [4] V.S. Papkov, Yu.K. Godovsky, V.S. Svistunov. et al. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. **22**, 3617 (1984).
- [5] D.Ya. Tzvankin, V.S. Papkov. et al. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. **23**, 1043 (1985).
- [6] Н.Н. Матвеев. Автореф. канд. дис. Воронеж (1987).
- [7] Н.Н. Матвеев, А.С. Сидоркин. ФТТ **36**, 8, 2440 (1994).
- [8] Н.Н. Матвеев, А.С. Сидоркин. ФТТ **36**, 9, 2791 (1994).
- [9] Ю.А. Гороховатский. Основы термодеполяризованного анализа. Наука, М. (1981). 174 с.
- [10] Б. Вундерлих. Физика макромолекул. Мир, М. (1978). Т. 1. 572 с.
- [11] П. деЖен. Идеи скейлинга в физике полимеров. Мир, М. (1982). 368 с.
- [12] Олигоорганосилоксаны / Под ред. М.Б. Соболевского. Химия, М. (1985). 264 с.