

УДК 537.226

©1994

## ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ–ПЛАВЛЕНИЕ

*Н.Н.Матвеев, А.С.Сидоркин*

Исследуется поляризованное электрическое состояние в полимерных материалах, созданное неоднородным температурным полем. Предлагается механизм, связанный с ориентацией полярных сегментов на фронте кристаллизации.

В настоящее время природа пироэлектричества в полимерах надежно не установлена и не объяснена. Обычным способом получения пироэлектрического состояния в полимере является воздействие на него сильным электрическим полем, поляризующим материал [1]. В настоящей работе рассматривается иной способ получения выделенного направления в полимерном материале с исходно полярными звеньями — создание градиента температуры в образце в процессе его кристаллизации. По классификации [2], возникающие здесь токи относятся к третичному пироэлектрическому эффекту.

В качестве полимерного материала в настоящей работе исследуются олигодиметилсилоксаны марки ПМС линейного строения. Олигоорганосилоксаны, представителем которых являются олигодиметилсилоксаны ПМС, представляют собой обширную группу высокоэффективных олигомерных веществ с комплексом свойств, не повторяющихся ни в одном из других известных в настоящее время природных или синтетических полимерных материалов [3].

Они обладают низкими температурами стеклования (до 150 К) и одновременно высокой термостойкостью (до 600 К), малой зависимостью вязкости, диэлектрических и реологических свойств от температуры, значительной сжимаемостью, малым поверхностным натяжением (18–26 мН/м), высокой гидрофобностью и лиофильностью (растворимостью) [4].

Отмеченные особенности свойств олигоорганосилоксанов определяют и области возможного применения этих соединений. В частности, высокие диэлектрические свойства и малая их зависимость от температуры определили использование олигоорганосилоксанов в качестве жидких диэлектриков в приборах, конденсаторостроении, а сочетание этих свойств с гидрофобностью — в приборах радиоэлектроники.

В настоящей работе по методике, предложенной в [5], исследован ряд олигодиметилсилоксанов с кинематической вязкостью  $\nu = 10, 20,$

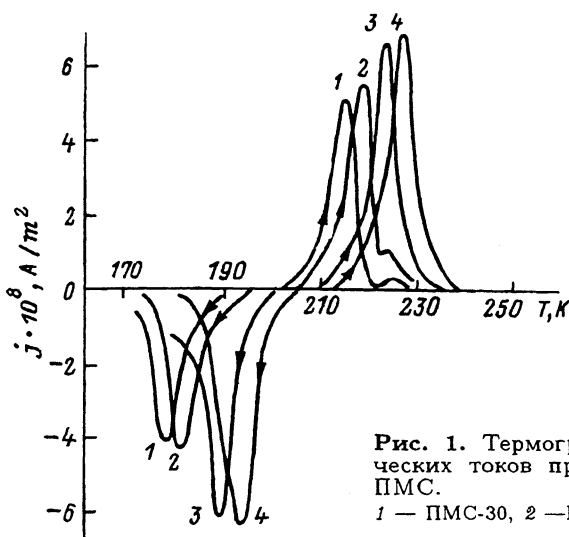


Рис. 1. Термограммы плотностей пироэлектрических токов при кристаллизации и плавлении ПМС.

1 — ПМС-30, 2 — ПМС-40, 3 — ПМС-50, 4 — ПМС-100.

30, 40, 50, 100, 400 и 1000  $\text{mm}^2/\text{s}$ . На рис. 1 представлены плотности пироэлектрических токов исследуемых ПМС при охлаждении и нагревании со скоростью изменения температуры 3 K/min. Хорошо видно, что в области плавления (кристаллизации) наблюдаются максимумы пироэлектрических токов, знаки которых обратны для плавления и кристаллизации. Положение максимума пироэлектрического тока в наблюдаемом температурном интервале зависит от величины кинематической вязкости и сдвигается (как максимум при плавлении, так и максимум при кристаллизации) с ростом кинематической вязкости в сторону более высоких температур. При этом величина гистерезиса, характеризующего расстояние между максимумами пироэлектрического тока при плавлении и кристаллизации, в первом приближении не зависит от величины вязкости.

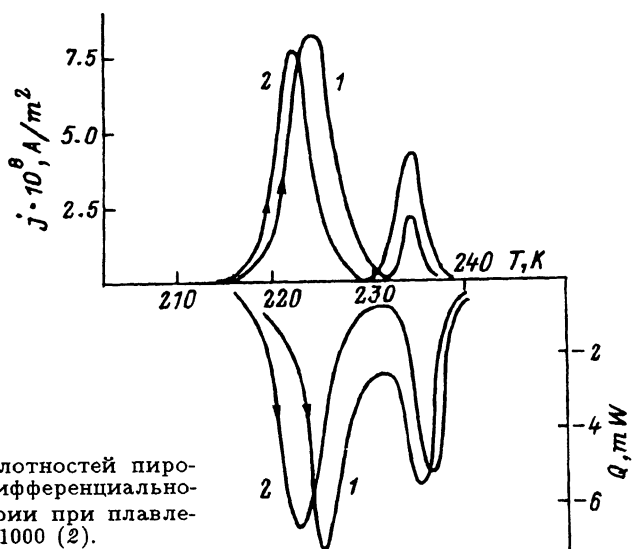


Рис. 2. Термограммы плотностей пироэлектрических токов и дифференциально-сканирующей калориметрии при плавлении ПМС-400 (1) и ПМС-1000 (2).

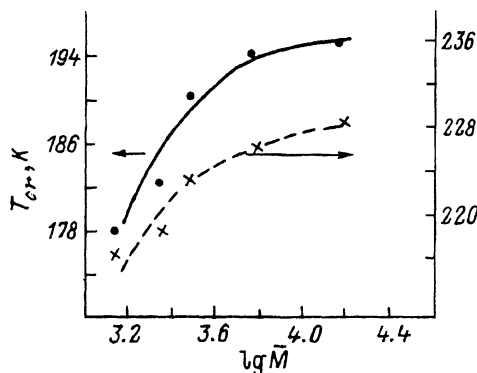


Рис. 3. Зависимости температур кристаллизации  $T_{cr}$  и плавления  $T_m$  от логарифма молекулярной массы.

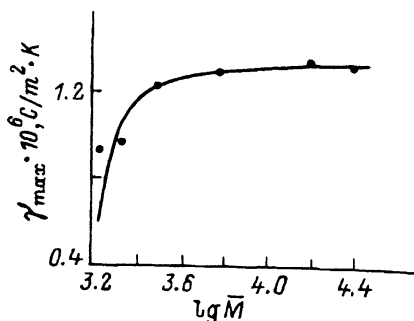


Рис. 4. Зависимость максимального пироэлектрического коэффициента  $\gamma_{max}$  при кристаллизации ПМС от логарифма молекулярной массы.

Доказательством того, что возникновение пироэлектрического тока в исследуемых полимерах связано с изменением агрегатного состояния, являются эксперименты по дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 2 в качестве примера показаны ДСК-термограммы и температурные зависимости плотностей пироэлектрических токов для ПМС-400 и ПМС-1000 (классификация по величине вязкости) при нагревании со скоростью 3 K/min образцов, предварительно охлажденных до азотных температур. Видно, что начало изменения теплового потока и появления пироэлектрического тока совпадает по температуре. Температурные положения максимумов этих термограмм также совпадают.

Для объяснения полученных результатов перейдем от макроэлектрической характеристики — кинематической вязкости — на микроуровень, для чего воспользуемся связью кинематической вязкости с молекулярной массой  $\bar{M}$  согласно уравнению Берри [4]

$$\lg \nu = 1.00 + 0.0123 \sqrt{\bar{M}}.$$

Это позволяет построить зависимости температурного положения максимума пироэлектрического тока при охлаждении и нагревании, а также величины пироэлектрического коэффициента от логарифма  $\bar{M}$  (рис. 3 и 4 соответственно).

Видно, что обе указанные зависимости характеризуются первоначальным ростом и дальнейшим выходом на насыщение при больших значениях массы макромолекулы. Природу указанных эффектов, на наш взгляд, можно объяснить следующим образом. Аналогично тому, как это происходит в случае приложения электрического поля, взаимодействующего с дипольными моментами полярных фрагментов цепей макромолекул полимеров, наличие градиента температуры  $\nabla T = 1.2 \cdot 10^4$  K/m создает здесь свой ориентирующий фактор. Действительно, наличие градиента температуры определенного направления приводит к появлению перпендикулярного к нему фронта кристаллизации. Как известно [6,7], из-за различия в коэффициентах захвата примеси разного знака и других причин перпендикулярно фронту

кристаллизации возникает сопровождающее его электрическое поле, которое может ориентировать «замораживаемые» затем за счет кристаллизации диполи. Ориентация последних может быть обусловлена и механическими причинами. Фронт кристаллизации является областью контакта ячеек твердой фазы и протоячеек, формирующихся на нем со стороны жидкой фазы. Из-за теплового расширения размеры таких ячеек, очевидно, будут разными, что приводит к деформации пограничных ячеек и приданию им трапецеидальной формы с основаниями, параллельными фронту кристаллизации. Поскольку естественно предположить, что заряженные частицы отрицательного и положительного концов полярных фрагментов молекул помимо разных зарядов имеют еще и различные размеры, они будут стремиться занять разные положения в трапецевидной ячейке: ион большего размера ближе к большему основанию, и наоборот. В результате этого произойдет и ориентация полярных фрагментов перпендикулярно фронту кристаллизации, которая сохранится в твердой фазе.

Различная масса полярных фрагментов является причиной различия у них в тепловом дезориентирующем факторе. Очевидно, что у молекул с большей массой он меньше, поэтому температура их плавления выше, и мы наблюдаем рост температуры кристаллизации с увеличением  $\bar{M}$ . Выход зависимости  $\gamma_{\max}(\lg \bar{M})$  на насыщение коррелирует с выводом Флори [3] об изменении типа кристаллов олигодиметилсилоксанов по мере увеличения молекулярной массы от кристаллизации со складчатыми цепями к кристаллизации с выпрямленными цепями. С ростом  $\bar{M}$  выше 3300 (критической массы, соответствующей точке излома на зависимостях рис. 3, 4) в высокомолекулярных полимерах появляется пространственная сетка узлов, закрепляющих макромолекулы.

В заключение отметим большие потенциальные возможности исследуемых материалов в качестве пироэлектриков. Несмотря на то что пироэлектрический коэффициент для ПМС на 3 порядка меньше, чем у широко используемого кристаллического пироэлектрика ТГС, вольт-ваттная чувствительность ПМС  $R_p = 0.9 \cdot 10^{-10}$  В/Вт всего в 8–10 раз меньше, чем у ТГС. Однако меньшая гигроскопичность и возможность получения практически неограниченных площадей и форм материала дает возможность преимущественного применения ПМС в ряде случаев в качестве пироэлектрического датчика ИК-излучения.

### Список литературы

- [1] Kepler R.G., Anderson R.A. // *Advances in Physics*. 1992. V. 41. N 1. P. 1–57.
- [2] Желудев И.С. *Физика кристаллических диэлектриков*. М.: Наука, 1968. 164 с.
- [3] Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. *Свойства и области применения кремнийорганических продуктов*. М.: Химия, 1975. 296 с.
- [4] *Олигоорганосилоксаны* / Под ред. А.С.Соболевского. М.: Химия, 1985. 264 с.
- [5] Воищев В.С., Матвеев Н.Н., Валецкий П.М., Коршак В.В. // *ДАН СССР*. 1985. Т. 281. № 6. С. 1390–1392.
- [6] Чернов А.А., Мельникова А.М. // *Кристаллография*. 1971. Т. 16. С. 477–487.
- [7] Darinskii V.M., Sidorkin A.S., Milovidova S.D. // *Ferroelectrics*. 1993. V. 142. P. 45–50.

Воронежский государственный университет

Поступило в Редакцию  
21 февраля 1994 г.