

- [5] Алимпов А.И., Букин Г.В., Матросов В.Н., Пестряков Е.В. и др. // Квантовая электроника. 1986. № 16. С. 579.
 [6] Барышников В.И., Дорохов С.В., Колесникова Т.А. // [3]. С. 220–221.
 [7] Baryshnikov V.I., Sarukura N., Segawa Y. // Abstracts Radiation effects in insulators-7. Nagoya, Japan, 1993, PA-36.

Научно-исследовательский институт
 прикладной физики при Иркутском
 государственном университете
 Иркутск

Поступило в Редакцию
 18 ноября 1993 г.
 В окончательной редакции
 11 апреля 1994 г.

УДК 537.226

© Физика твердого тела, том 36, № 9, 1994
 Solid State Physics, vol. 36, N 9, 1994

ТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПЕРЕХОДАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ–ПЛАВЛЕНИЕ

Н.Н.Матвеев, А.С.Сидоркин

При изучении пироэлектрических свойств высокомолекулярного полидиметилсилоксана (ПДМС) [1] было показано, что эти свойства проявляются при кристаллизации и плавлении. Возникновение пироэлектрического тока здесь при фазовом переходе I рода связывалось нами с изменением поляризации в направлении вектора градиента температуры. Очевидно, что быстрая изменения поляризации $\partial P/\partial t$ пропорциональна скорости кристаллизации, которая в свою очередь является функцией многих параметров, в частности молекулярной массы \bar{M} .

В настоящей работе изучались пироэлектрические свойства кремнийорганических полимеров — олигодиметилсилоксанов (ОДМС) — различной степени полимеризации $p = 21, 42$ и 74 , что соответствует молекулярным массам $1540, 3130$ и 5560 kg/kmol. Интерес к изучению зависимости пироэлектрических свойств ОДМС от их молекулярной массы обусловлен тем, что существуют экспериментальные данные [2] о зависимости скорости кристаллизации от степени их полимеризации. В этой работе представлены все параметры уравнения Авраами

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n),$$

где α — степень кристалличности, k — константа скорости кристаллизации, n — показатель Авраами, а также время полупериода кристаллизации τ , характеризующее скорость и особенности процесса кристаллизации. Эта информация дает возможность говорить о механизмах поляризации в исследуемых температурных интервалах. Кроме того, в работах В.Ю.Левина выявлена роль массы молекул в процессе кристаллизации ОДМС. В частности, в работе [3] показано, что при переходе от полимера с $\bar{M} = 4 \cdot 10^5$ к полимеру с $\bar{M} = 10^3$ скорость кристаллизации существенно уменьшается. В области молекулярных масс

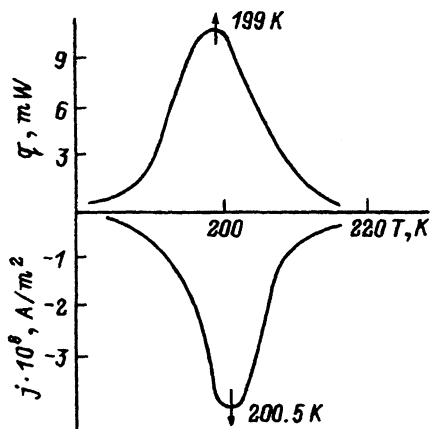


Рис. 1. Термограммы плотности пироэлектрического тока $j(T)$ и ДСК — $q(T)$ при кристаллизации ОДМС с $\bar{M} = 5560 \text{ Kg/kmol}$.

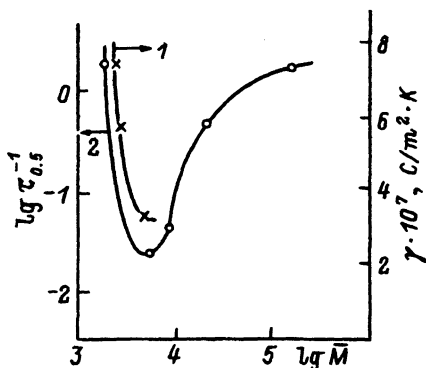


Рис. 2. Зависимости максимального пироэлектрического коэффициента γ_{\max} (1) и скорости кристаллизации $\lg \tau^{-1}$ (2) [3] от логарифма молекулярной массы ОДМС.

$(5 \div 6) \cdot 10^3$ наблюдается минимум скорости кристаллизации, а дальнейшее уменьшение \bar{M} приводит к резкому возрастанию скорости кристаллизации. Наличие экстремума авторы [3] объясняют тем, что при $\bar{M} > 6 \cdot 10^3$ образуются кристаллы складчатой модификации, а при $\bar{M} < 6 \cdot 10^3$ — кристаллы с полностью выпрямленными цепями. Оптические наблюдения [2] показали, что при кристаллизации низкомолекулярных кремнийорганических полимеров возникают отдельные сферолитные образования, рост которых продолжается до встречи с соседними сферолитами. При кристаллизации высокомолекулярных диметилсилоксанов, напротив, возникает много мелких зародышей, образующих сплошное кристаллическое поле. Крупные сферолиты растут гораздо быстрее мелких, поэтому авторы [2] считают, что резкое увеличение скорости кристаллизации при $\bar{M} < 6 \cdot 10^3$ происходит не за счет увеличения числа зародышей, а только за счет увеличения скорости их роста. При $\bar{M} > 6 \cdot 10^3$ увеличение скорости кристаллизации обусловлено как увеличением числа зародышей, так и скоростью их роста.

Используемая в настоящей работе методика измерения пироэлектрических токов в неоднородном температурном поле, что соответствует третичному пироэлектрическому эффекту, описана в работе [4]. Термограммы дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) получены на калориметре 912 DC DSC фирмы «Дю Понт».

На рис. 1 в качестве примера представлены термограммы плотности пироэлектрического тока $j(T)$ и ДСК — $q(T)$ для ОДМС с $\bar{M} = 5560 \text{ kg/kmol}$. Измерения этих зависимостей проводились с одинаковой скоростью изменения температуры $\beta = 0.05 \text{ K/s}$. При измерении плотности пироэлектрического тока температурное поле имело градиент температуры $\partial T / \partial z = 1.2 \cdot 10^4 \text{ K/m}$. В таблице приведены основ-

	Молекулярная масса, kg/kmol					
	1540		3130		5560	
	пиро	ДСК	пиро	ДСК	пиро	ДСК
Температура начала кристаллизации или появления пироэлектрического тока, К	205	205.5	207	208	212	213
Температурное положение максимума при кристаллизации, К	198	193.7	198	192.8	200.5	199
Окончание плавления или исчезновение пироэлектрического тока, К	235	238	238	243	243	243
Температурное положение максимума при плавлении, К	230	230.8	233	233.2	234	235
Максимальная поляризация, C/m^2	$3.2 \cdot 10^{-6}$		$2.05 \cdot 10^{-6}$		$1.8 \cdot 10^{-6}$	
Максимальный пирокоэффициент, C/m^2K	$8 \cdot 10^{-7}$		$5 \cdot 10^{-7}$		$3.5 \cdot 10^{-7}$	
Тепловой эффект кристаллизации, J/g	40.1		33.8		38.5	
Тепловой эффект плавления	42.7		42.8		42.0	

ные пироэлектрические и тепловые характеристики всех исследуемых ОДМС, рассчитанные из экспериментальных термограмм.

Анализ полученных результатов говорит о температурном гистерезисе процессов кристаллизации и плавления в зависимости от молекулярных масс ОДМС. Так, с уменьшением \bar{M} температурное положение максимума кристаллизации и плавления сдвигается в низкотемпературную область, что хорошо объясняется механизмом кристаллизации и образованием сферолитов различных размеров [2]. Также важно отметить, что температурные положения максимумов плотностей пироэлектрических токов и экзо- и эндотермических пиков ДСК-термограмм практически совпадают. Это дает возможность утверждать, что изменение поляризации, приводящее к появлению пироэлектрического тока, осуществляется в температурных областях кристаллизации и плавления исследуемых ОДМС.

Количественной характеристикой пироэлектрического эффекта является пироэлектрический коэффициент $\gamma = \partial P / \partial T$ [5]. Поскольку в условиях эксперимента температура изменяется по линейному закону

$$T = T_0 + \beta t,$$

$$\gamma(T) = \beta^{-1} \partial P / \partial t = \beta^{-1} j(T).$$

На рис. 2 представлены зависимости максимальных пироэлектрических коэффициентов γ_{\max} и логарифма скорости кристаллизации $\lg \tau^{-1}$ от величины логарифма молекулярной массы $\lg \bar{M}$. С уменьшением молекулярной массы ($\bar{M} < 5560 \text{ kg/kmol}$) наблюдается существенное увеличение γ_{\max} . Зависимость $\gamma_{\max} = f(\lg \bar{M})$ подобна зависимости $\lg \tau^{-1} = f(\lg \bar{M})$, характеризующей возрастание скорости кристаллизации с уменьшением $\lg \bar{M}$. Это позволяет связать возрастание величины пироэлектрического коэффициента (равно как и поляризации при кристаллизации) с увеличением скорости кристаллизации при изменении молекулярной массы ОДМС в интервале $1540 \leq \bar{M} \leq 5560$.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что пироэлектрические токи в исследуемых ОДМС обусловлены изменением поляризации при фазовых переходах кристаллизация–плавление, величина которой определяется кинетическими процессами при кристаллизации.

Авторы выражают благодарность В.М.Локтионову за оказанную помощь при получении ДСК-термограмм.

Работа выполнялась в рамках программы Фонда интеллектуального сотрудничества «Фуллерены и атомные кластеры», поддержанной Министерством науки и технической политики.

Список литературы

- [1] Матвеев Н.Н. // Автореф. канд. дис. Воронеж, 1987. 172 с.
- [2] Олигоорганосилоксаны / Под ред. Я.В.Соболевского. М.: Химия, 1985. 264 с.
- [3] Левин В.Ю., Андриянов К.А., Слобилеский Г.М. // Высокомолекул. соединения. 1975. Т. Б17. № 3. С. 244–246.
- [4] Воишев В.С., Матвеев Н.Н., Валецкий П.М., Коршан В.В. // ДАН СССР. 1983. Т. 273. С. 647–649.
- [5] Барфкрт Д., Тейлор Д. Полярные диэлектрики и их применения. М.: Мир, 1981. 280 с.

Воронежский государственный университет

Поступило в Редакцию
12 апреля 1994 г.