

04,11,14

## Термополяризационный эффект в линейном полиэтиленоксиде при кристаллизации из расплава

© Н.Н. Матвеев<sup>1</sup>, Н.И. Борисова<sup>2</sup>, Н.С. Камалова<sup>1</sup>, Н.Ю. Евсикова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина, Воронеж, Россия

E-mail: rc@icmail.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2018 г.)

Исследуется наличие корреляции между изменениями структуры кристаллитов и поляризационными свойствами линейного кристаллизующегося полимера — полиэтиленоксида  $[-CH_2CH_2O-]_n$ . Проведено исследование зависимости среднего радиуса сферолитов и поляризованности полиэтиленоксида от молекулярной массы полимера и от температуры при кристаллизации из расплава в неоднородном температурном поле.

Работа выполнена при поддержке гранта „Развитие инновационных идей «Точки роста — 2017»“ Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования „Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова“.

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46517.124

### 1. Введение

Электрофизические свойства пироэлектрических материалов определяют возможность их широкого применения для создания детекторов и приемников излучений, датчиков теплотеметрических приборов, сенсорных устройств различного назначения, термоэлектрических преобразователей энергии [1]. Среди разнообразных материалов, проявляющих пироэлектрические свойства, важное место занимают гибкоцепные кристаллизующиеся полимеры, дающие технологические преимущества при изготовлении пироэлектрических детекторов большой площади и сложной формы [2]. Таким образом, задача поиска новых полимерных пироэлектрических материалов является актуальной и стимулирует фундаментальные исследования по выявлению влияния надмолекулярной структуры высокомолекулярных соединений на их электрофизические свойства. Например, в работах [3–5] показывается, что большой ряд кремний-органических полимеров проявляет пироэлектрические свойства при кристаллизации из расплава и переходах „решетка—решетка“. В работе [6] рассматривается влияние структурных неоднородностей на формирование пироэлектрической фазы в полимерах.

Целью настоящей работы является исследование наличия корреляции между изменениями структуры кристаллитов и термополяризационным эффектом в полиэтиленоксиде  $[-CH_2CH_2O-]_n$  (ПЭО) при кристаллизации из расплава в неоднородном температурном поле. Ранее в [7] была опубликована информация о пироэлектрических свойствах ПЭО и получена величина его пироэлектрического коэффициента  $\gamma = 2.9 \cdot 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , что оказалось больше, чем

пироэлектрический коэффициент поливинилиденфторида PVF<sub>2</sub>, для которого  $\gamma = 0.3 \cdot 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , и примерно равно пироэлектрическому коэффициенту триглицинсульфата, для которого  $\gamma = 4 \cdot 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ .

### 2. Объекты исследования и методика эксперимента

Для исследования были выбраны образец ПЭО-100 с молекулярной массой  $M = 100 \cdot 10^3$  и полиэтиленгликоли (ПЭГ) (группа ПЭО с  $M < 10^5$ ): ПЭГ-2, ПЭГ-4, ПЭГ-6, ПЭГ-15, ПЭГ-20 и ПЭГ-40 с молекулярными массами  $M$ :  $2 \cdot 10^3$ ,  $4 \cdot 10^3$ ,  $6 \cdot 10^3$ ,  $15 \cdot 10^3$ ,  $20 \cdot 10^3$  и  $40 \cdot 10^3$  соответственно.

Изучение термополяризационного эффекта в исследуемых образцах ПЭО проводилось методом поляризационных токов [8], сущность которого заключается в том, что при наличии градиента температуры по толщине образца в полярном диэлектрике при структурных переходах изменяется поляризованность, приводящая к возникновению тока связанных зарядов. При варьировании градиента температуры изменяется величина поляризованности, что дает возможность экспериментального наблюдения поведения исследуемых материалов в неоднородном температурном поле. Для создания неоднородного температурного поля и измерения поляризационных токов использовалась установка с универсальной ячейкой [5], основным инструментом измерительной части которой является плоский конденсатор с исследуемым образцом. Схема основного элемента измерительной ячейки представлена на рис. 1.

Исследуемый образец (1) в виде пленки помещается между латунными массивными измерительными элек-

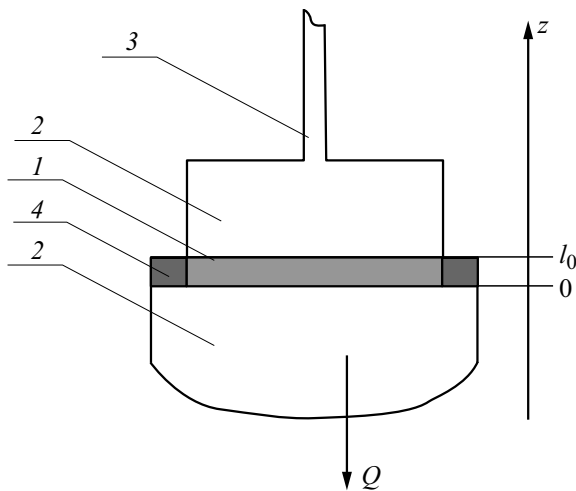


Рис. 1. Схема основного элемента измерительной ячейки экспериментальной установки.

тродами (2). Верхний электрод имеет теплоотвод (3). Толщина образца ( $l_0 = 70 \mu\text{m}$ ) задается высотой ограничительного полиимидного кольца (4), которое также играет роль теплоизолятора боковой поверхности исследуемого полимера. Температура нижнего электрода  $T$  изменяется с течением времени  $t$  по линейному закону  $T = T_0 \pm \beta t$ , где  $\beta$  — скорость изменения температуры,  $T_0$  — начальная температура образца. Поскольку боковая поверхность теплоизолирована, возникающий при охлаждении (нагревании) нижнего электрода тепловой поток направлен от верхнего электрода к нижнему (от нижнего электрода к верхнему) перпендикулярно границам раздела „полимер-электрод“. Вследствие низкой теплопроводности полимера [9] по толщине образца создается неоднородное температурное поле со средним значением градиента температуры  $\nabla T = \Delta T/l_0$ , где  $\Delta T$  — разность температур верхнего и нижнего электродов. Теоретическое решение задачи о распространении тепла в рассматриваемом тонком слое полимера приведено в работе [10], получена зависимость градиента температуры от скорости изменения температуры нижнего электрода  $\beta$  в виде

$$\nabla T = \beta \frac{c_{\Sigma} m_{\Sigma}}{\lambda_0 S} \left( 1 + \frac{m_0 c_0}{2m_{\Sigma} c_{\Sigma}} \right), \quad (1)$$

где  $\lambda_0$  — коэффициент теплопроводности полимера,  $S$  — площадь полимерной пленки,  $c_0$  и  $c_{\Sigma}$  — удельные теплоемкости образца и материала электродов,  $m_0$  и  $m_{\Sigma}$  — масса образца и верхнего электрода соответственно. Таким образом, соотношение (1) показывает, что, изменяя скорость  $\beta$  охлаждения (нагрева) нижнего электрода и массу верхнего электрода, можно создавать в образце неоднородное температурное поле с заданной степенью неоднородности. Значения температурного градиента по толщине образца  $z$ , используемые в работе, лежали в интервале  $\nabla T_z = (0.5-2.74) \cdot 10^3 \text{ K/m}$ .

Методика подготовки образцов ПЭО к измерению подробно изложена в [5]. Для электроочистки к образцу прикладывалось электрическое поле напряженностью  $E = 3 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  в течение 20–30 min, отрицательный потенциал подавался на верхний электрод (рис. 1). После электроочистки для исключения объемного заряда электрических примесей верхний и нижний электроды закорачивались и заземлялись. Известно, что полимеры способны сорбировать из окружающей среды пары воды, молекулы кислорода,  $\text{CO}_2$  и других газов, и это может привести к значительным изменениям их электрических свойств. Поэтому перед измерениями образцы полимеров вакуумировали непосредственно в измерительной ячейке, а для улучшения теплопроводности объем ячейки заполнялся аргоном, который осушался путем пропускания через колонны с  $\text{CaCl}_2$  и силикагелем. Потом образец нагревали в ячейке до температуры плавления.

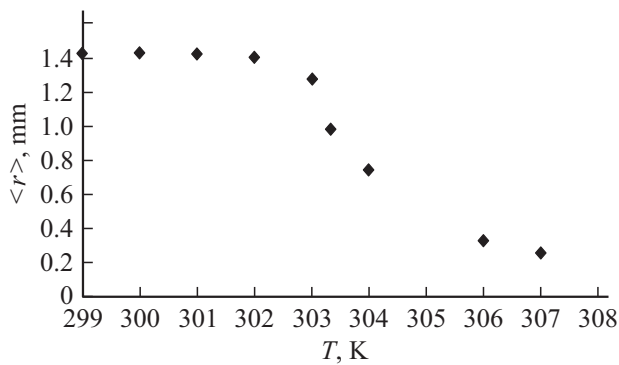
При охлаждении нижнего электрода по толщине образца возникало неоднородное температурное поле с градиентом, направленным перпендикулярно границе раздела „нижний электрод–пленка ПЭО“. Наличие такого градиента температуры приводило к появлению перпендикулярного к нему фронта направленной кристаллизации ПЭО и электрического поля термического происхождения, индукцию которого можно теоретически оценить методом, предложенным в [11]. В результате происходила ориентация полярных кинетических фрагментов молекул полимера перпендикулярно фронту кристаллизации, которая „замораживалась“ при кристаллизации, создавая нескомпенсированный поверхностный заряд. По мере кристаллизации поляризованность образца  $P$  нелинейно возрастала, во внешней цепи возникал поляризационный ток плотностью  $j$ , величина которого зависела от скорости изменения  $\beta$  температуры нижнего электрода. Поляризованность при любой фиксированной температуре  $T$  определялась путем численного интегрирования соответствующего участка кривой поляризационного тока [5]

$$P(T) = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^{\infty} j(T) dT. \quad (2)$$

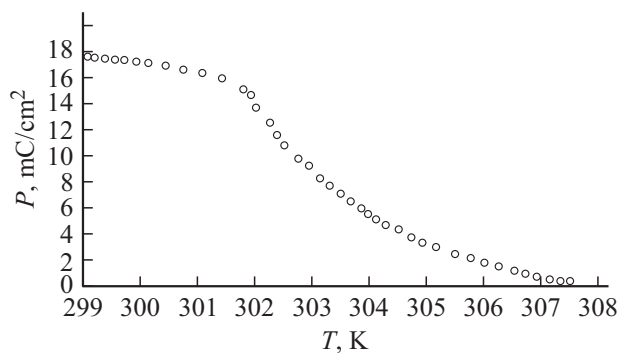
Для визуального наблюдения изменения структуры полиэтиленгликолей при кристаллизации использовалась цифровая камера OLYMPUS SP-590 UZ.

### 3. Результаты и их обсуждение

Результаты визуального наблюдения кинетики кристаллизации из расплава образцов ПЭО показали, что при кристаллизации указанного полимера в процессе охлаждения, как это было описано в [12,13], в его структуре при небольшой концентрации зародышей образуются сферолиты — сферически симметричные образования, составленные из ламелей. В работе [7] приво-



**Рис. 2.** Зависимость среднего радиуса сферолитов от температуры при кристаллизации ПЭГ-2 в неоднородном температурном поле с градиентом  $\nabla T_z = 2.74 \cdot 10^3$  K/m.



**Рис. 3.** Термограмма поляризованности при кристаллизации образца ПЭГ-2 в неоднородном температурном поле с градиентом  $\nabla T_z = 2.74 \cdot 10^3$  K/m.

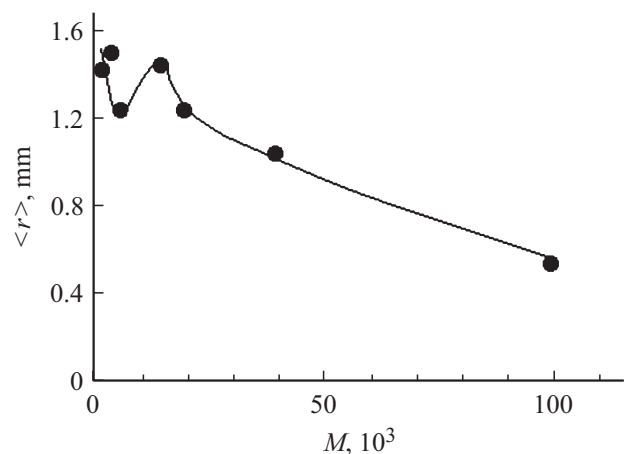
дятся фотографии, иллюстрирующие рост сферолитов с уменьшением температуры при кристаллизации ПЭГ-2 в неоднородном температурном поле. Аналогичные картины были получены для ПЭГ-4, ПЭГ-6, ПЭГ-15, ПЭГ-20, ПЭГ-40, ПЭО-100.

Зависимость среднего радиуса сферолитов  $\langle r \rangle$  для одного из образцов ПЭГ-2 от температуры показана на рис. 2, она характеризуется ростом  $\langle r \rangle$  на начальном этапе кристаллизации и последующим выходом на насыщение при достаточном удалении от точки перехода. Соответствующий результат измерения зависимости поляризованности  $P$  этого образца ПЭГ-2 от температуры представлен на рис. 3. Сопоставление рис. 2 и 3 позволяет утверждать, что зависимость поляризованности от температуры  $P(T)$  подобна зависимости среднего радиуса сферолитов от температуры  $\langle r \rangle(T)$ . Сходство графиков  $P(T)$  и  $\langle r \rangle(T)$  доказывает, что механизм образования интегральной поляризованности связан с размерами сферолитных образований кристаллической фазы.

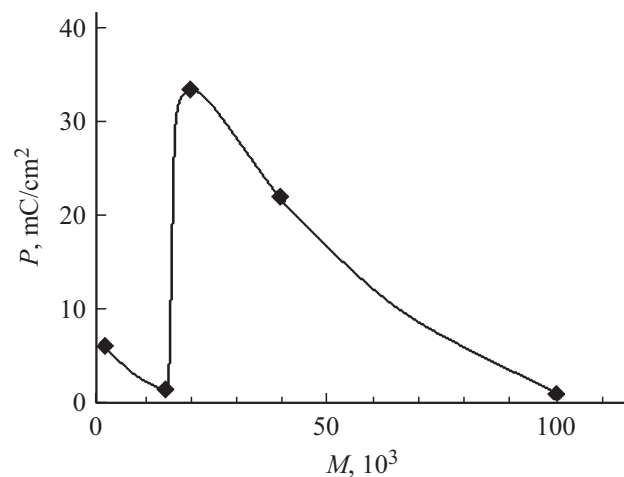
График зависимости среднего радиуса кристаллитов от молекулярной массы ПЭО приводится на рис. 4. Зависимость поляризованности  $P$  закристаллизованной области, возникающей в неоднородном температурном поле с градиентом  $\nabla T_z = 0.5 \cdot 10^3$  K/m, от молекулярной

массы  $M$  полиэтиленоксида показана на рис. 5. Необходимо отметить, что полученная в настоящей работе для образца с молекулярной массой  $M = 100 \cdot 10^3$  величина поляризованности  $P \sim 1$  mC/m<sup>2</sup> хорошо коррелирует с результатами измерений авторов [14], которые наблюдали в ПЭО такой же молекулярной массы максимум тока термостимулированной деполяризации в области кристаллизации, величина аккумулированного заряда составила 1.1 mC/m<sup>2</sup>. На графиках зависимостей  $\langle r \rangle(M)$  и  $P(M)$  имеются сингулярности, соответствующие области молекулярных масс  $M = (5-20) \cdot 10^3$ .

Известно [15], что за каждым наблюдаемым процессом изменения измеряемой характеристики (в нашем случае поляризованности  $P$ ) высокомолекулярной системы стоят процессы определенной перестройки ее структуры, которую далеко не всегда можно наблюдать прямыми методами. Таким образом, график зависимости поляризованности  $P$  от молекулярной массы  $M$  полиэтиленоксида (рис. 5), имеющий скачкообразное



**Рис. 4.** Зависимость среднего радиуса сферолитов ПЭО от молекулярной массы.



**Рис. 5.** Зависимость поляризованности от молекулярной массы полиэтиленоксида в неоднородном температурном поле.

изменение величины  $P$  в области молекулярных масс  $M = (5-20) \cdot 10^3$ , безусловно свидетельствует об изменении механизма кристаллизации в этой области.

Предлагаем трактовать полученные нами результаты следующим образом. Согласно [12], сферолиты могут образовываться как ламелями с вытянутыми цепями (КВЦ), так и ламелями со сложенными цепями (КСЦ). Процесс кристаллизации в общем случае происходит с образованием двух типов полимерных кристаллов — КСЦ и КВЦ. Кристаллизация гибкоцепных полимеров из недеформируемых расплавов происходит, как правило, со складыванием цепей. Однако, при малых молекулярных массах вязкости расплавов полимеров малы, поэтому зародыши КВЦ растут быстрее зародышей КСЦ [16], и в условиях нашего эксперимента роль „вытяжки“ выполняет электрическое поле термического происхождения. Таким образом, полагаем, что при малых молекулярных массах в ПЭО образуются сферолиты с КВЦ. Согласно [12] радиус кристаллита  $r_k$  в сферолитообразующих полимерах зависит от градиентов концентрации, вызванных отбрасыванием некристаллизующихся элементов (процесс диффузии, характеризующийся коэффициентом  $k_D$ ) и собственно процессом увеличения поверхности кристаллита (его ростом), происходящим практически с постоянной скоростью  $G$ :  $r_k = k_D/G$ . Очевидно, что с увеличением скорости роста кристаллита его радиус будет уменьшаться. Интенсивный рост кристаллитов нашел свое отражение на рис. 4 для полимеров с невысоким уровнем полимеризации, затем с увеличением молекулярной массы ПЭО происходит замедление скорости роста кристаллитов, что отражается на увеличении их среднего радиуса. Далее, при увеличении молекулярной массы ПЭО скорость роста кристаллитов возрастает, и их радиус опять уменьшается. Это можно объяснить сменой механизма кристаллизации в области молекулярных масс  $M = (5-20) \cdot 10^3$ : при направленной кристаллизации образование сферолитов с вытянутыми цепями (КВЦ) сменяется образованием сферолитов со сложенными цепями (КСЦ). По кинетическим соображениям смена механизма происходит вследствие преимущественного взаимодействия с собственными сегментами цепи макромолекулы.

График зависимости  $P(M)$  (рис. 5), полученный методом поляризационных токов, показывает аналогичные результаты. При кристаллизации ПЭО с небольшими молекулярными массами цепи макромолекулы энергетически выгоднее кристаллизоваться с образованием сферолитов с вытянутыми цепями. При этом на графике зависимости  $P(M)$  происходит уменьшение значения поляризованности с увеличением молекулярной массы, что свидетельствует о росте длины цепи и увеличении межмолекулярных взаимодействий, затрудняющих кристаллизацию. В области молекулярных масс  $M = (5-20) \cdot 10^3$  наступает момент, когда цепи энергетически выгоднее кристаллизоваться с образованием сферолитов со сложенными цепями, о чем свидетельствует возрастание поляризованности. Затем

наблюдается уменьшение значения поляризованности с ростом молекулярной массы, что объясняется взаимной компенсацией диполей внутри полимерной цепи. Таким образом, метод поляризационных токов с большей (контролируемой электроизмерительными приборами) точностью измерений, чем метод визуального наблюдения за кинетикой кристаллизации, показывает, что в области молекулярных масс  $M = (5-20) \cdot 10^3$  механизм кристаллизации осуществляет переход от образования сферолитов с вытянутыми цепями к образованию сферолитов со сложенными цепями.

#### 4. Заключение

Полученные в работе результаты позволяют сделать следующие выводы. При кристаллизации ПЭО из расплава в неоднородном температурном поле увеличение поляризованности образцов связано с увеличением размеров полярных фрагментов сферолитов, образующих кристаллическое поле. Метод поляризационных токов можно использовать для наблюдения за кинетикой кристаллизации линейных полимеров и определения области молекулярных масс, соответствующей точке смены механизма кристаллизации от образования сферолитов КВЦ к образованию сферолитов с КСЦ, без использования электронных или атомно-силовых микроскопов.

Систематизированная информация о особенностях образования надмолекулярной структуры макромолекул пирозлектрического полимера необходима при выборе материалов для термоэлектрических преобразователей с максимальной вольт-ваттной чувствительностью. Кроме того, полученные зависимости среднего радиуса сферолитов и поляризованности от температуры и от молекулярной массы могут лечь в основу формализованного моделирования кинетики кристаллизации линейных полимеров.

#### Список литературы

- [1] Б.А. Струков. Сорос. образоват. журн. **5**, 96 (1998).
- [2] С.А. Муравов, Н.А. Гордийко, С.А. Воронов, Л.П. Перверзева, Ю.М. Поплавко. Изв. вузов. Радиоэлектроника **46**, 2, 23 (2003).
- [3] Н.Н. Матвеев, А.С. Сидоркин. ФТТ **36**, 2791 (1994).
- [4] Н.Н. Матвеев, А.С. Сидоркин. ФТТ **36**, 2440 (1994).
- [5] Н.Н. Матвеев, В.В. Постников, В.В. Саушкин. Поляризационные эффекты в кристаллизующихся полимерах. ВГЛТА, Воронеж (2000). 170 с.
- [6] Н.Н. Матвеев, О. Farberovich, Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова. ФТТ **57**, 1131 (2015).
- [7] Н.И. Коротких, Н.Н. Матвеев, А.С. Сидоркин. ФТТ **51**, 1215 (2009).
- [8] В.С. Воищев, Н.Н. Матвеев, П.М. Валецкий, В.В. Коршак. Докл. АН СССР **282**, 637 (1985).
- [9] Ю.А. Годовский. Теплофизика полимеров. Химия, М. (1982). 280 с.

- [10] Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова, В.В. Постников, Н.Н. Матвеев. *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения* **7**, 3, 99 (2007).
- [11] В.С. Румянцев, А.А. Богомолов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **45**, 9, 1691 (1981).
- [12] Б. Вундерлих. *Физика макромолекул*. Мир, М. (1976). Т. 1. 624 с.
- [13] *Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров*. Химия, М. (1980). 280 с.
- [14] Г.А. Луцейкин, О.Н. Ходько, О.А. Серенко, А.М. Музафаров. *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения* **12**, 2, 17 (2012).
- [15] Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель. *Физика полимеров*. Химия, Л. (1990). 432 с.
- [16] Г.С. Фаршян, В.Г. Баранов, С.Я. Френкель. *Высокомолекуляр. соединения А* **12**, 7, 1574 (1976).

*Редактор Т.Н. Василевская*