

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНЕ

© 1999 г. В. С. Вощев*, И. В. Попов*, Б. И. Сажин**,
О. В. Вощева*, П. М. Валецкий***, В. С. Папков***

*Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки
394087 Воронеж, ул. Мичурина, 1

**Санкт-Петербургский государственный технический университет
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

***Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 27.05.98 г.

Принята в печать 17.09.98 г.

Показано, что все известные в полидиэтилсилоксане переходы (стеклование, кристалл–кристалл, кристалл–мезофаза, мезофаза–изотропный расплав) сопровождаются ярко выраженными термо-поляризационными эффектами. Охлаждение полимерного образца во внешнем электрическом поле приводит к уменьшению значения поляризации в области стеклования; к изменению соотношения значений поляризации, соответствующих переходам кристалл–кристалл α - и β -модификации полидиэтилсилоксана; к росту значения поляризации в области перехода мезофаза–изотропный расплав. Увеличение температурного градиента по толщине образца при охлаждении вызывает возрастание величины поляризации при переходе кристалл–кристалл в полидиэтилсилоксане.

Ранее [1–3] было показано, что в процессе кристаллизации полидиэтилсилоксана (ПДЭС) при охлаждении в температурном поле происходит его электрическая поляризация. При этом вектор $P_{\text{сп}}$ поляризации, обусловленный температурным полем, направлен в сторону, противоположную направлению вектора градиента температуры. В работе [3] было изучено влияние на поляризационные эффекты внешнего постоянного электрического поля при его воздействии на ПДЭС в области температур мезофазного состояния (0–32°C [4, 5]). Было впервые показано, что степень поляризации ПДЭС весьма существенно зависит от модуля вектора напряженности внешнего электрического поля E_{n} и его направления, а также от температуры, при которой происходит воздействие электрического поля. На основании полученных экспериментальных данных было высказано предположение, что влияние E_{n} на величину $P_{\text{сп}}$ определяется кулоновскими взаимодействиями диполей макромолекул с внешним электрическим полем, приводящими к уменьшению числа возможных конформационных состояний макромолекул в мезофазе полимера, что в конечном счете влияет на характер пространственной ориентации полярных фрагментов макроцепей в кристаллических областях ПДЭС.

Для более глубокого понимания процессов, обуславливающих специфические особенности

поляризации и молекулярной подвижности в ПДЭС в настоящей работе изучены токи термо-стимулированной деполяризации (ТСД) в значительно более широком интервале температур (−160...+90°C), чем в работе [3] (−80...+25°C) для ПДЭС, закристаллизованного как из мезофазного, так и аморфного состояний.

На рис. 1 показана термограмма плотности тока ТСД в интервале −160...+90°C для образца ПДЭС, охлажденного от 90–180°C, т.е. закристаллизованного в процессе охлаждения из аморфного состояния при $E_{\text{n}} = 0$ кВ/м. Исследуемый образец ПДЭС выдерживали при 90°C в течение 30 мин, после чего охлаждали со скоростью 10 к/мин. Так как в области температур мезофазного состояния образец ПДЭС находился менее 5 мин, степень кристалличности этого образца была значительно ниже, чем у того же образца, закристаллизованного в процессе охлаждения с той же скоростью, но выдержанного в течение нескольких часов в мезофазном состоянии [4]. На зависимости $j - t$ наблюдается семь пиков различных интенсивностей и направлений плотности тока ТСД в областях температур, соответствующих различным температурным переходам в ПДЭС. Сравнивая температурные положения пиков на термограммах токов ТСД с положением эндо- и экзотермических пиков на термограммах ДСК [4, 5], можно связать пики с различными температурными

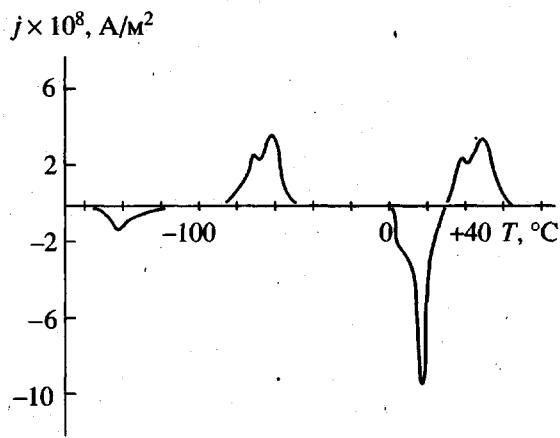


Рис. 1. Термограмма плотности тока деполяризации в интервале $-160\ldots+90^{\circ}\text{C}$ для ПДЭС, полученного охлаждением из аморфного состояния при $E_{\text{п}} = 0$.

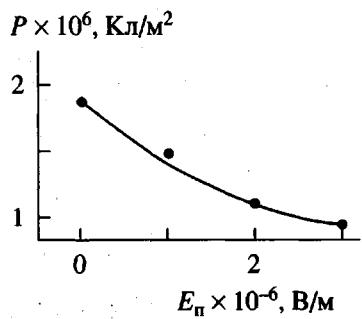


Рис. 2. Зависимость значения поляризации, обусловленной процессом расстекловывания ПДЭС, от величины внешнего поляризующего электрического поля $E_{\text{п}}$, приложенного при охлаждении образца.

переходами в полимере. Пик тока ТСД, наблюдаемый при -140°C , вероятнее всего, обусловлен переходом аморфной фазы ПДЭС из стеклообразного в высокоэластичное состояние; пики при -71 и -62°C – фазовыми переходами кристалл-кристалл $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ и $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ модификаций соответственно; пики при 7 и 17°C – плавлению α_2 и β_2 кристаллических модификаций соответственно; пики при 37 и 49°C – специфическими особенностями перехода ПДЭС из мезофазного состояния в аморфное.

Рассмотрим более подробно особенности отмеченных переходов и их зависимости от предыстории исследуемого образца. Небольшой пик тока ТСД, наблюдаемый при -140°C , прежде всего свидетельствует о формировании, в условиях эксперимента, количества аморфной фазы в ПДЭС, достаточной для образования сплошной аморф-

ной фазы. Так как исследуемый полимер не подвергали предварительной поляризации во внешнем электрическом поле, наличие пика на термограмме тока ТСД не является тривиальным фактом; это, очевидно, характерно только для гибкоцепных полимеров с достаточно высокой степенью кристалличности, у которых кристаллиты обладают пироэлектрическими свойствами. Пироэлектрические материалы обычно имеют доменную структуру и характеризуются спонтанной поляризацией доменов.

В работе [6] установлено, что морфология образцов ПДЭС представляет собой полидоменную структуру. Для ПДЭС, закристаллизованного в температурном поле, незначительная аморфная часть полимера находится между спонтанно поляризованными кристаллическими областями, оказывающими ориентирующее воздействие на полярные элементы участков макромолекул, составляющих аморфную фазу, по крайней мере в слоях, непосредственно прилежащих к доменам. При переходе аморфной фазы ПДЭС из стеклообразного состояния в высокоэластичное происходит изменение величины коэффициента объемного расширения полимера, сопровождающееся перегруппировкой участков макроцепей в аморфной фазе, содержащих не скомпенсированные заряды полярных фрагментов; в результате на термограмме тока ТСД появляется пик с максимумом при -140°C . Это предположение подтверждается также характером зависимости величины поляризации, обусловленной расстекловыванием ПДЭС, от величины внешнего электрического поля, в котором охлаждали образец от 90 до -70°C (рис. 2). Уменьшение величины поляризации, несомненно, связано с ослаблением индуцирующего воздействия на диполи, принадлежащие аморфным областям, со стороны спонтанно поляризованных доменов, в связи с уменьшением составляющей вектора поляризации $P_{\text{сп}}$ этих доменов на направление вектора градиента температуры при увеличении напряженности внешнего поляризующего электрического поля [3].

Превышение на 3°C значения температуры максимума пика тока ТСД по сравнению с температурой стеклования, определенной по термограмме ДСК [5], свидетельствует о том, что проходные цепи находятся в напряженном состоянии. Следует подчеркнуть, что у ПДЭС, закристаллизованного в процессе охлаждения из мезофазного состояния (образец выдерживали при 20°C в течение 1 ч), не обнаруживается пика на термограмме тока ТСД, связанного с переходом полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние, так как для закристаллизованного из мезофазного состояния

ПДЭС степень кристалличности может достигать ~90% [5]. В этом случае содержание в полимере проходных цепей весьма незначительно, и они находятся в столь напряженном состоянии, что не могут образовать сплошной аморфной фазы.

Наблюдаемый на рис. 1 значительно более интенсивный пик плотности тока ТСД, обусловленный фазовым переходом кристалл–кристалл $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ по сравнению с переходом кристалл–кристалл $\beta_1 \rightarrow \beta_2$, указывает на то, что при охлаждении ПДЭС из аморфной фазы преимущественно образуется кристаллическая α -модификация. В то же время, как было показано в работах [3, 4], при кристаллизации ПДЭС из мезофазного состояния образуется в основном кристаллическая β -модификация. Возникновение тока ТСД обусловлено подвижностью в кристаллах электрических диполей в связи с изменением электрической симметрии кристаллов, обладающих пироэлектрическими свойствами, при их переходе из одной кристаллической модификации в другую. Важно отметить, что при многократном охлаждении и последующем нагревании исследуемого образца ПДЭС в интервале $-80\ldots-40^\circ\text{C}$ интенсивность пиков токов ТСД, соответствующая фазовым переходам кристалл–кристалл, практически не изменяется. Поляризация ПДЭС во внешнем электрическом поле напряженностью до 30 кВ/см в диапазоне $-35\ldots-85^\circ\text{C}$, также не влияет на интенсивность пиков токов ТСД. Этот факт указывает на то, что силы межмолекулярных взаимодействий в кристаллической фазе ПДЭС значительно превосходят силы кулоновских взаимодействий полярных фрагментов макромолекул ПДЭС с внешним электрическим полем.

Поляризация ПДЭС во внешнем электрическом поле в области $+90\ldots-160^\circ\text{C}$, т.е. в интервале температур, в котором электрическое поле, воздействуя на ПДЭС, находящийся сначала в аморфном состоянии, а затем в мезофазном, приводит к существенному перераспределению интенсивностей пиков токов ТСД, наблюдавшихся при -71 и -62°C . Образец ПДЭС охлаждали со скоростью 5 к/мин в указанном интервале температур в электрическом поле с напряженностью $E_{\text{н}} = 1 \times 10^6, 2 \times 10^6$ и $3 \times 10^6 \text{ В/м}$. На рис. 3 представлены зависимости величин поляризаций, соответствующих изменениям кристаллических β - и α -модификаций, рассчитанных по методике [3]. Видно, что с увеличением значения напряженности внешнего электрического поля величина поляризации, соответствующая переходу $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$, уменьшается, а величина поляризации, отвечающая переходу $\beta_1 \rightarrow \beta_2$, возрастает; в то же время величина интегральной поляризации

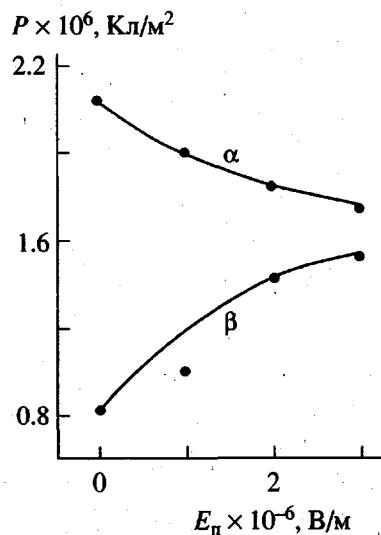


Рис. 3. Зависимости значений поляризации, соответствующих переходам кристалл–кристалл α - и β -модификаций ПДЭС, от величины внешнего поляризующего электрического поля $E_{\text{н}}$, приложенного при охлаждении образца.

почти не изменяется. Особенно сильное влияние на характер формирования той или иной кристаллической модификации внешнее электрическое поле оказывает, если оно воздействует на образец ПДЭС в области температур спирализации макромолекул и формирования полидоменной структуры. Можно предположить, что с увеличением напряженности внешнего электрического поля возникают дополнительные затруднения для внутрицепной молекулярной подвижности, что способствует реализации конформации звеньев основной цепи в мезофазном состоянии ПДЭС, из которых при последующем охлаждении полимера формируются преимущественно кристаллы β -модификации. Таким образом, экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что ПДЭС с заданными значениями поляризации кристаллических модификаций можно получить не только направлению регулируя температурно-временную историю ПДЭС, но и воздействуя на полимер внешним электрическим полем в области температур его мезофазного состояния.

На рис. 4а показана зависимость интегральной величины поляризации, соответствующей переходу кристалл–кристалл, от величины градиента температуры, который поддерживали в процессе охлаждения ПДЭС в области $+50\ldots-35^\circ\text{C}$, т.е. в интервале температур, в котором в основном происходит формирование кристаллической фазы полимера. Видно, что с увеличением численного значения градиента температуры величина поляризации практически линейно возрастает, по

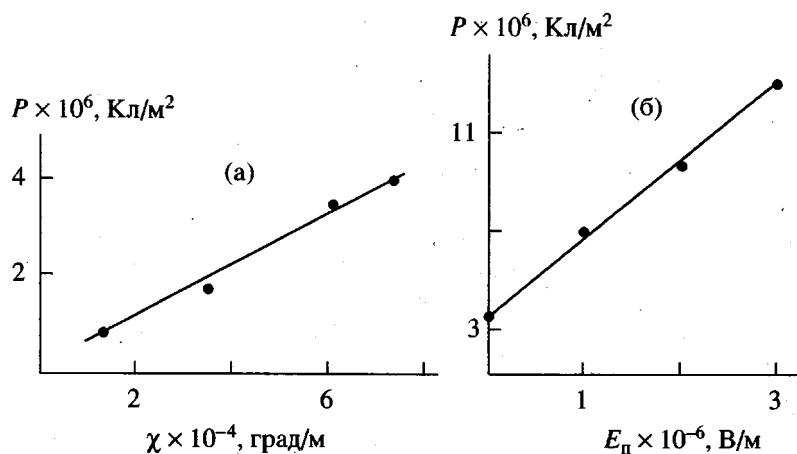


Рис. 4. Зависимость значения суммарной поляризации, соответствующей переходу кристалл–кристалл (а) и мезофаза–изотропный расплав (б) от величины температурного градиента при охлаждении образца (а) и от величины внешнего поляризующего электрического поля E_{Π} , приложенного при охлаждении образца (б).

крайней мере до значения градиента температуры, не превышающего 6×10^4 град/м для образца толщиной 140 мкм. При кристаллизации ПДЭС в равновесных условиях зародыши распределены равномерно по всему объему, и рост кристаллитов в любом из направлений равновероятен, поэтому получаемый в таких условиях поликристаллический образец частично кристаллического полимера имеет хаотическое распределение направлений векторов спонтанной поляризации каждого из доменов и, следовательно, является электрически нейтральным. При охлаждении ПДЭС в температурном поле образование зародышей кристаллитов начинается преимущественно у более холодного электрода, и при достаточно высокой концентрации зародышей дальнейший рост кристаллитов приобретает некоторую упорядоченность в направлении вектора градиента температуры; это приводит к появлению составляющей вектора поляризации на направление вектора градиента температуры. В области температур мезофазного состояния ПДЭС силы дальнодействия, преодолевая дезориентирующее влияние теплового движения, ориентируют рост кристаллитов таким образом, что некоторая часть доменов имеет преимущественную ориентацию составляющих векторов спонтанной поляризации на направление вектора градиента температуры. Вероятнее всего, увеличение градиента температуры приводит к возрастанию числа таких доменов, что находит свое отражение в увеличении значения интегральной поляризации исследуемого образца.

Влияние величины напряженности внешнего электрического поля, прикладываемого к исследуемому образцу при различных температурах в

интервале температур мезофазного состояния ПДЭС, на характер перераспределения пиков плотности тока ТСД при 7 и 17°C (рис. 1) изучено в работе [3], поэтому в настоящей работе детально не рассмотрено. Хотя в свете результатов исследования оптических свойств мезофазы ПДЭС [6] можно сказать, что пик тока ТСД при 7°C обусловлен движением полярных фрагментов макромолекул, сопровождающих фазовый переход первого рода кристалл–мезофаза, а пик тока ТСД при 17°C, очевидно, обусловлен кооперативной перестройкой структуры расплава. В области температур ниже 36.5°C спирализованные цепи имеют жесткую стержнеобразную конформацию и ориентированы вдоль некоторого направления [6], поэтому пик тока ТСД при 37°C (рис. 1) можно связать с подвижностью диполей как в основной, так и боковой цепях ПДЭС, возникающей при полном расщеплении спиралей (межмолекулярном плавлении) и появлении возможности вращения и скольжения спирализованных стержнеобразных участков относительно друг друга. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению доли деспирализированных и соответственно к понижению концентрации спирализованных "ожестченных" участков. В связи с этим пик тока ТСД при 49°C (рис. 1) можно объяснить движением полярных фрагментов макромолекул ПДЭС, происходящим в процессе потери устойчивости мезофазы и завершения перехода спираль–клубок. Обращает на себя внимание линейный характер зависимости величины интегральной поляризации пиков при 37 и 49°C от величины напряженности внешнего электрического поля (рис. 4б).

Таким образом, экспериментально показано, что величину поляризации ПДЭС можно в значительных пределах целенаправленно варьировать путем изменения условий кристаллизации полимера, а именно, задавая величины градиента температуры или напряженности внешнего электрического поля в процессе охлаждения исследуемого образца из аморфного или мезофазного состояний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вощев В.С., Сажин Б.И., Попов И.В. // Тез. докл. Российской науч.-техн. конф. по физике диэлектриков с международным участием "Диэлектрики-93". Санкт-Петербург, 1993. С. 250.
2. Вощев В.С., Матвеев Н.Н., Сажин Б.И., Валецкий П.М. // Тез. докл. 2 Всесоюз. симп. "Жидкокристаллические полимеры". Сузdalь, 1987. С. 39.
3. Вощев В.С., Попов И.В., Даринский Б.М., Папков В.С., Валецкий П.М. // Известия ВУЗов. Физика. 1997. № 1. С. 57.
4. Papkov V.S., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Litvinov V.M., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 7. P. 3617.
5. Литвинов В.М., Лаврухин Б.Д., Папков В.С., Жданов А.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 4. С. 900.
6. Шибанов Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2418.

Thermopolarization Effects in Poly(diethylsiloxane)

V. S. Voischchev*, I. V. Popov*, B. I. Sazhin**, O. V. Voishcheva*,
P. M. Valetskii***, and V. S. Papkov***

*State Agricultural University,
ul. Michurina 1, Voronezh, 394087 Russia

**St. Petersburg State Technical University,
Politekhnicheskaya ul. 29, St. Petersburg, 195251 Russia

***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—It is demonstrated that clearly pronounced thermopolarization effects accompany all the known transitions in poly(diethylsiloxane), including the glass transition and the crystal-crystal, crystal-mesophase, and mesophase-isotropic melt transformations. Cooling the polymer sample in an external electric field leads to a decrease in the value of polarization in the region of glass formation, a change in the ratio of polarizations corresponding to the crystal-crystal transitions in the α and β phases of poly(diethylsiloxane), and a growth in the polarization value in the region of the mesophase-isotropic melt transition. Increasing the temperature gradient across the sample thickness during cooling leads to increasing polarization upon the crystal-crystall transition in poly(diethylsiloxane).