

# Конформационный подход к механизмам кристаллизации кремнийорганических жидкостей марки ПМС в неоднородном температурном поле

## Conformational approach to the crystallization mechanisms of organosilicon liquids of PMS brand in a non-uniform temperature field

Н.Н. МАТВЕЕВ, В.И. ЛИСИЦЫН, Н.С. КАМАЛОВА, Н.Ю. ЕВСИКОВА, С.В. ВНУКОВА

N.N. MATVEEV, V.I. LISITSYN, N.S. KAMALOVA, N.YU. EVSIKOVA, S.V. VNUKOVA

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education

«Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», Voronezh, Russia

vnukovasv@vgtu.ru

В статье на примере кремнийорганических жидкостей марки ПМС показана возможность применения конформационного подхода для описания кинетики кристаллизации при фазовых переходах расплав–кристалл в неоднородном температурном поле и определения области молярных масс, соответствующей изменению механизма кристаллизации. Установлено, что кривая зависимости среднего квадрата дипольного момента макромолекулы от средней молярной массы кремнийорганического полимера содержит три участка, на каждом из которых действует свой механизм кристаллизации.

**Ключевые слова:** конформационный подход, полиметилсилоксановые жидкости, макромолекула, механизм кристаллизации

The possibility of using the conformational approach to describe the crystallization kinetics during melt-crystal phase transitions in an inhomogeneous temperature field and to determine the molar mass range corresponding to a change in the crystallization mechanism is shown using the example of PMS brand organosilicon liquids. It is established that the curve of dependence of the mean square of the dipole moment of a macromolecule on the average molar mass of an organosilicon polymer contains three sections, each of which has its own crystallization mechanism.

**Keywords:** conformational approach, polymethylsiloxane fluids, macromolecule, crystallization mechanism

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-36-38

Конформационный подход к решению задач о влиянии геометрии цепи макромолекулы на различные свойства полимеров широко применяется в физике и химии полимеров. Например, в работе [1] рассматривается влияние молекулярных конформаций на оптоэлектронные свойства сопряженных полимеров. В работах [2, 3] конформационный подход используется для получения полимерных материалов с необходимыми механическими свойствами. Влияние порядка конформации на газоразделительные свойства полиэфиримидных пленок и возможность выбора структурных критериев, отражающих все конформационные изменения в элементарном звене, показаны в работе [4]. В статье [5] показано, что количественное описание отклоняющихся от равновесия конформаций цепей позволяет установить связь между изменениями на молекулярном уровне и макроскопическим поведением полимерных продуктов. В работе Т.М. Бирштейн [6] сделан обзор конформаций и рассмотрены теории конформационных переходов различных типов в макромолекулах.

Важнейшей информацией при практическом использовании гибкоцепных полимеров является изменение структуры при наличии внешних воздействий.

Цель настоящей работы – на примере кремнийорганических жидкостей рассмотреть возможность применения конформационного подхода для определения области молярных масс, соответствующей изменению механизма кристаллизации при фазовых переходах расплав–кристалл в неоднородном температурном поле.

Полиметилсилоксановые жидкости (ПМС) представляют собой полимеры линейного строения общей формулы



с различной степенью полимеризации  $n$  [7]. В зависимости от величины  $n$  вязкость ПМС может меняться в широком интервале

значений от  $0,65 \text{ мм}^2/\text{с}$  до  $10^6 \text{ мм}^2/\text{с}$ . Отличием этого ряда полимеров от других кремнийорганических жидкостей является слабая зависимость их вязкости от температуры [8]. Спиралеобразные молекулы ПМС образуют клубки по мере понижения температуры, при этом тепловое движение молекулярных цепей замедляется, межмолекулярное взаимодействие изменяется вследствие внутренней компенсации диполей и наружной ориентации  $\text{CH}_3$ -групп [8–10]. Такая структурная особенность ПМС в значительной мере объясняет слабую зависимость их физических свойств от температуры и определяет широкую область применения [7, 8]. Но все это справедливо для областей температур  $T > 210 \text{ К}$ . В работах [11, 12] показано, что в области температур  $T < 210 \text{ К}$  жидкости ПМС переходят в частично кристаллическое состояние, образуя кристаллическую ячейку моноклинной сингонии, что является основанием отнести эти материалы к пироэлектрикам [13]. Кроме того, нахождение любого полимера в реальных условиях предполагает различие температур в разных частях его объема, т.е. возникает неоднородное температурное поле, приводящее к возникновению электрического поля термического происхождения [14, 15].

Основной кинетический фрагмент в цепи макромолекулы ПМС представляет собой диполь Si–O, конформационный скелет которого рассматривается в монографии П. Флори [16] (рис. 1). Попадая в электрическое поле, в конформации цепи макромолекулы углы  $\theta_a$  изменяются в результате ориентационной поляризации, следовательно, изменяются проекции дипольных моментов на направление вектора напряженности электрического поля  $E$ , приводя к изменению поверхностной плотности связанных зарядов, т.е. поляризованности  $P$ .

В работах [14, 15] построена модель, позволяющая определить напряженность внутреннего электрического поля в полимерах,

находящихся в неоднородном температурном поле. Особенностью этой модели является то, что полимерные структуры могут находиться одновременно в нескольких фазовых состояниях [13, 16]. Исходя из этого, концентрация  $n_1$  кристаллитов на расстоянии  $x$  от центра кристаллизации определяется выражением [17]

$$n_1 = n_0 \exp\left(-\frac{G}{R} x\right), \quad (1)$$

где  $n_0$  – максимально возможная концентрация кристаллитов в образце;  $G$  – скорость роста кристаллитов;  $R$  – коэффициент диффузии аморфной части полимера.

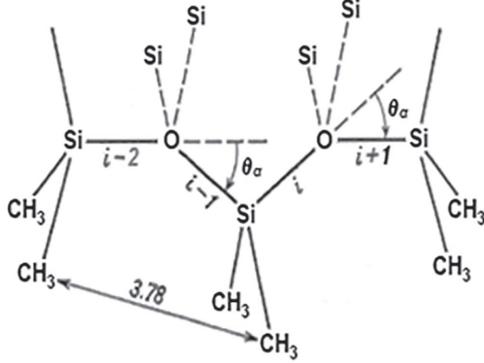


Рис. 1. Конформация цепи ПМС.

В неоднородном температурном поле происходит тепловое расширение, приводящее к деформациям:

$$\alpha \Delta T = \frac{\Delta x}{x}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплового расширения;  $\Delta T$  – интервал температур, обеспечивающий необходимый градиент.

Степень кристалличности для интервала температур  $\Delta T$  определяется из соотношения

$$\eta = \frac{n_1}{n_0}, \quad (3)$$

тогда с учетом (1) и (2) получим

$$\eta = \exp\left(-\frac{G}{R} x(1 + \alpha \Delta T)\right) = \eta_0 \exp\left(-\frac{G}{R} x \alpha \Delta T\right), \quad (4)$$

где  $\eta_0 = \exp\left(-\frac{G}{R} x\right)$ .

В монографии [13] показано, что при деформации кристаллитов вследствие теплового расширения для большинства кремнийорганических полимеров в области спонтанной поляризованности возникает электрическое поле термического происхождения, напряженность  $E$  которого определяется соотношением

$$E = \eta_0 \exp\left(-\frac{G}{R} x \alpha \Delta T\right) \gamma \frac{\Delta T}{(\epsilon - 1) \epsilon_0}, \quad (5)$$

где  $\gamma$  – пирозлектрический коэффициент;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная.

Полагая, что степени кристалличности  $\eta$  кремнийорганических жидкостей различных вязкостей имеют близкие значения, будем считать, что  $\eta \approx 0,89$ , тогда из (5) с учетом (4) следует

$$E = \eta \gamma \frac{\Delta T}{(\epsilon - 1) \epsilon_0}. \quad (6)$$

В работах [18, 19] на основе конформационного подхода получено выражение для среднего значения квадрата дипольного момента  $\langle \vec{p}^2 \rangle$  макромолекулы:

$$\langle \vec{p}^2 \rangle = \frac{3kTP}{N_A \rho E} \langle M \rangle, \quad (7)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $P$  – поляризованность при температуре  $T$ ;  $\langle M \rangle$  – средняя молярная масса;  $N_A$  – число Авогадро;  $\rho$  – плотность полимера.

Подставляя (6) в (7), получим

$$\langle \vec{p}^2 \rangle = \frac{3kTP(\epsilon - 1)\epsilon_0}{N_A \rho \eta \Delta T} \langle M \rangle. \quad (8)$$

В таблице 1 в рамках нашей модели приведена численная оценка среднего квадрата дипольного момента макромолекул для различных марок ПМС при кристаллизации из расплава в неоднородном температурном поле с градиентом  $\nabla T = 0,5 \cdot 10^3$  К/м для образцов толщиной 70 мкм с учетом значений величин, входящих в формулу (8) [7, 8, 11, 12]. Соответствующий график зависимости среднего квадрата дипольного момента макромолекулы от средней молярной массы кремнийорганических жидкостей различных марок ПМС в неоднородном температурном поле представлен на рис. 2.

Таблица 1. Значения величин, характеризующих процесс кристаллизации кремнийорганических жидкостей различных марок ПМС.

Марка ПМС	$\gamma, 10^{-6}$ Кл/( $\text{м}^2 \cdot \text{К}$ )	$\rho,$ кг/м <sup>3</sup>	$T \cdot P, 10^{-2}$ К·Кл/м <sup>2</sup>	$\epsilon$	$\langle M \rangle,$ кг/моль	$\langle \vec{p}^2 \rangle, 10^{-51}$ Кл <sup>2</sup> ·м <sup>2</sup>
ПМС-30	0,79	960	4,8	2,7	2792	6,1047
ПМС-40	0,85	970	4,8	2,7	2879	5,5704
ПМС-50	1,12	970	5,5	2,8	2967	5,5828
ПМС-100	1,15	980	7,5	2,9	3238	8,0866
ПМС-400	1,26	980	5,9	2,9	3817	6,7745
ПМС-1000	1,27	990	5,3	3,0	4230	7,0431

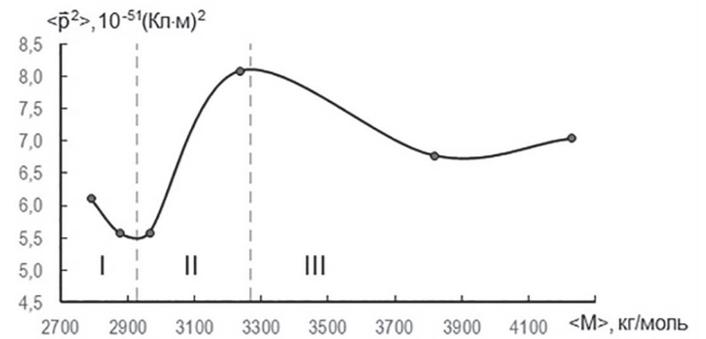


Рис. 2. Зависимость среднего квадрата дипольного момента макромолекулы от средней молярной массы кремнийорганических жидкостей марки ПМС.

График имеет ярко выраженные экстремумы, которые логично объяснить сменой механизма кристаллизации. Аналогичное поведение было получено для зависимости поляризованности полиэтиленоксида при кристаллизации из расплава в неоднородном температурном поле от молекулярной массы в работе [20]. Полученную зависимость можно разбить на три участка, которые описывают кинетику кристаллизации:

- I – кристаллизация с вытянутыми цепями (КВЦ) – уменьшение величины среднего квадрата дипольного момента связано с увеличением вязкости и уменьшением подвижности кинетических фрагментов;
- II – в точке  $\langle M \rangle \approx 2900$  кг/моль (критическая масса [7]) происходит смена механизма кристаллизации от КВЦ к кристаллизации со сложными цепями (КСЦ);
- III – при значениях  $\langle M \rangle > 3200$  кг/моль появляется физическая сетка узлов зацепления, что приводит к уменьшению подвижности фрагментов цепи макромолекулы.

В результате проведенных исследований получено, что зависимость среднего квадрата дипольного момента макромолекулы от молярной массы наглядно отражает изменение механизма кристаллизации линейных полимеров от кристаллизации с выпрямленными цепями к кристаллизации со сложными цепями. Показано, что критической массой для ПМС является  $\langle M \rangle = 2900$  кг/моль, что согласуется с данными работы [7]. При молярных массах, больших 3200 кг/моль, уменьшение величины среднего квадрата дипольного момента обусловлено образующейся физической сеткой узлов зацепления.

Таким образом, предложенный подход можно использовать для описания кинетики кристаллизации полимеров линейного строения и определения области молярных масс, соответствующей изменению механизма кристаллизации.

## Литература

1. Botiz, I. Influence of Molecular Conformations and Microstructure on the Optoelectronic Properties of Conjugated Polymers / I. Botiz, N. Stingelin // *Materials*. – 2014. – Vol. 7, №3. – P. 2273–2300. – DOI 10.3390/ma7032273.
2. Macromolecule conformational shaping for extreme mechanical programming of polymorphic hydrogel fibers / X.Q. Wang, K.H. Chan, W. Lu [et al.] // *Nat Commun*. – 2022. – Vol. 13, №1. – Art. No. 3369. – DOI 10.1038/s41467-022-31047-3.
3. Hansoge, N.K. Effect of Polymer Chemistry on Chain Conformations in Hairy Nanoparticle Assemblies / N.K. Hansoge, S. Ketten // *ACS Macro Letters*. – 2019. – Vol. 8, №10. – P. 1209–1215. – DOI 10.1021/acsmacrolett.9b00526.
4. The Effect of Conformation Order on Gas Separation Properties of Polyetherimide Ultem Films / J. Kostina, S. Legkov, A. Kolbeshin [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12, №7. – Art. No. 1578. – DOI 10.3390/polym12071578.
5. Reiter, G. The memorizing capacity of polymers / G. Reiter // *J. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 152, №15. – Art. No. 150901. – DOI 10.1063/1.5139621.
6. Бирштейн, Т.М. Конформации макромолекул и внутримолекулярные конформационные переходы / Т.М. Бирштейн // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2019. – Т. 61. – №6. – С. 542–552. – DOI 10.1134/S2308112019060014.
7. Соболевский, М.В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М.В. Соболевский, О.А. Музовская, Г.С. Попелева. – Москва: Химия, 1975. – 296 с.
8. Скороходов, И.И. Поведение жидкостей марок ПМС при низких температурах / И.И. Скороходов, З.В. Шуралева, С.Ф. Чистов. – Черкасск, 1976. – Деп. в ОНИИТЭХ 12.07.1976 №103.
9. Манделькерн, Я. Кристаллизация полимеров / Я. Манделькерн. – Ленинград: Химия, 1966. – 336 с.
10. Марихин, В.А. Надмолекулярная структура полимеров / В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. – Ленинград: Химия, 1977. – 238 с.
11. Matveev, N.N. Pyroelectric properties of polymer materials in crystallization – melting phase transitions / N.N. Matveev, A.S. Sidorkin // *Physics of the Solid State*. – 1994. – Vol. 36, №8. – P. 1326–1328.
12. Матвеев, Н.Н. Термополяризация кремнийорганических полимеров при переходах кристаллизация-плавление / Н.Н. Матвеев, А.С. Сидоркин // *Физика твердого тела*. – 1994. – Т. 36. – №9. – С. 2791–2794.
13. Матвеев, Н.Н. Поляризационные явления в кристаллизующихся полимерах и биоконпозиционных материалах в неоднородном температурном поле. / Н.Н. Матвеев, Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова; М-во науки и высшего образования РФ. ФГБОУ ВО «ВГЛТУ». – Воронеж, 2022. – 311 с. – ISBN 978-5-7994-0970-8.
14. Коротких, Н.И. Электрические поля термического происхождения в кристаллизующихся полимерах / Н.И. Коротких, Н.Н. Матвеев, Н.С. Камалова // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2010. – Т. 74. – №9. – С. 1370–1372.
15. Методика получения неоднородного температурного поля для исследования поляризационных эффектов в кристаллизующихся полимерах / Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова, Н.Н. Матвеев [и др.] // *Физика диэлектриков (Диэлектрики – 2004) : материалы X международной конференции, Санкт-Петербург, 23–27 мая 2004 года* / Ответственный редактор: Гороховатский Ю.А. – Санкт-Петербург: Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 2004. – С. 295–297.
16. Флори, П. Статистическая механика полимерных молекул / П. Флори. – Москва: Мир, 1971. – 440 с.
17. Ельяшевич, Г.К. Равновесная степень кристалличности и температура плавления полимерных тел / Г.К. Ельяшевич, В.Г. Баранов, С.Я. Френкель // *Физика твердого тела*. – 1974. – Т. 16. – №7. – С. 2075–2077.
18. Влияние конформаций гибкоцепных полимеров на изменение поляризованности в неоднородном температурном поле / Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, В.В. Саушкин, Н.С. Камалова // *Пластические массы*. – 2021. – №1–2. – С. 44–45. – DOI 10.35164/0554-2901-2021-1-2-44-45.
19. Средний квадрат дипольного момента макромолекулы как функция упорядоченности ее мономерных единиц / Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, В.В. Саушкин, Н.С. Камалова // *Пластические массы*. – 2021. – №9–10. – С. 30–33. – DOI 10.35164/0554-2901-2021-9-10-30-33.
20. Термополяризационный эффект в линейном полиэтиленоксиде при кристаллизации из расплава / Н.Н. Матвеев, Н.И. Борисова, Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова // *Физика твердого тела*. – 2018. – Т. 60. – №10. – С. 1911–1915. – DOI 10.21883/FTT.2018.10.46517.124.