

УДК 538.911

ОЦЕНКА ИНТЕГРАЛА СОСТОЯНИЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПОЛИМЕРА В
НЕОДНОРОДНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ

Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Лисицын В.И., Евсикова Н.Ю.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Воронежский государственный лесотехнический
университет им. Г.Ф. Морозова»

E-mail: rc@icmail.ru

Аннотация: Высокомолекулярные материалы находят применение в различных областях техники. Свойства таких материалов определяются флуктуациями их надмолекулярной структуры. Поэтому неизменный интерес вызывают исследования отклика полимеров на внешние воздействия. В работе предлагается рассмотреть процесс формирования поляризованного состояния при фазовых переходах в полиэтиленоксиде в неоднородном температурном поле с позиций термодинамики.

Ключевые слова: интеграл состояний, спонтанная поляризованность, термодинамическое равновесие, неоднородное температурное поле

ESTIMATION OF THE INTEGRAL STATE OF THE POLYMER MACROMOL-
ECULE IN AN INHOMOGENEOUS TEMPERATURE FIELD

Matveev N.N., Kamalova N.S., Lisitsyn V.I., Evsikova N.Yu.

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Voronezh State
University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov»

E-mail: rc@icmail.ru

Summary: Polymer materials are used in various fields of technology. The properties of these materials are determined by fluctuations in their supramolecular structure. Therefore, studies of the response of polymers to external influences are of continuous interest. The paper proposes to consider the process of formation of a polarized state in polyethylene oxide during phase transitions in an inhomogeneous temperature field from the position of thermodynamics.

Keywords: state integral, spontaneous polarization, thermodynamic equilibrium, inhomogeneous temperature field.

Высокомолекулярные диэлектрические материалы находят широкое применение в настоящее время. Поэтому изучение отклика этих материалов на воздействие внешних факторов, таких как неоднородные температурные, электрические и магнитные поля, является актуальной задачей. Например, известно, что у ряда кремнийорганических полимеров при кристаллизации из расплава обнаруживаются пироэлектрические свойства, что дает технологические преимущества при изготовлении приемников ИК-излучения и детекторов сложной формы [1-4]. На пироэлектрические и пьезоэлектрические свойства природного полимерного композита – древесины влияет изменение степени кристалличности целлюлозы [5-6]. Тепловые свойства целлюлозы существенно изменяются при фазовых переходах типа «кристалл-кристалл» [7].

Очевидно, что за появление пироэлектрических свойств в высокомолекулярных материалах ответственны процессы определенной перестройки их надмолекулярной структуры, поэтому в целях разработки методов формирования высокомолекулярных материалов с определенными пироэлектрическими свойствами необходимо создать фундаментальные модели отклика молекулярной структуры на изменение внешних факторов.

В настоящей работе предлагается рассмотреть процесс формирования спонтанной поляризованности при фазовом переходе в полиэтиленоксиде в неоднородном температурном поле с позиций термодинамики. Согласно [1-3] изменение поляризованности полиэтиленоксида в рассматриваемом случае связано с процессом кристаллизации (нарастанием кристаллической фазы в полимере) и изменением параметров кристаллической решетки. Эти процессы, в свою очередь, обусловлены конформацией молекул в неоднородном температурном поле. Полагая, что температура фазового перехода меняется в узком интервале, можно оценить элементарное изменение энтропии макромолекул полимера как:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta A}{T}. \quad (1)$$

Согласно формуле Больцмана

$$dS = k \frac{dZ}{Z}, \quad (2)$$

где Z – интеграл состояний отдельной макромолекулы в поле спонтанной поляризации напряженностью \vec{E} , $\frac{dZ}{Z}$ – вероятность обнаружить макромолекулу в малом интервале состояний dZ . Работа δA по ориентации макромолекул в неоднородном температурном поле приведет к изменению потенциальной энергии dW

диполей в макромолекуле: $\delta A = -dW$. Откуда с учетом соотношений (1) и (2) получим, что

$$-\frac{dW}{T} = k \frac{dz}{Z} . \quad (3)$$

Поскольку потенциальная энергия сформированного электрического поля определяется как скалярное произведение (\vec{p}, \vec{E}) , то после интегрирования соотношения (3) имеем:

$$-\frac{(\vec{p}, \vec{E})}{kT} = \ln(Z) - C , \quad (4)$$

где константа C является безразмерной величиной, которая связана с начальным состоянием макромолекулы. Из физических соображений $C = \sum_l \frac{\varepsilon_l^0}{kT}$, где суммирование проводится по всем конформационным состояниям макромолекулы с энергией ε_l^0 . Перепишем соотношение (4) с учетом этого предположения в виде

$$\ln(Z) = \sum_l \left(\frac{\varepsilon_l^0}{kT} - \frac{(\vec{p}, \vec{E})}{kT} \right) , \quad (5)$$

откуда получаем, что

$$Z = \exp\left(\sum_l \frac{\varepsilon_l^0 - (\vec{p}, \vec{E})}{kT}\right) . \quad (6)$$

Если рассматривать дипольный момент \vec{p} макромолекулы в системе координат, ось OZ которой направлена по вектору напряженности образовавшегося электростатического поля, то его величина будет определяться соотношением:

$$\vec{p} = \sum_n q_n \vec{r}_n , \quad (7)$$

где суммирование происходит по всем узлам макромолекулы n , q_n и \vec{r}_n – заряд и радиус-вектор каждого атома в результате поляризации.

После подстановки (7) в (6) с учетом малости суммарной энергии спонтанно ориентированных диполей по сравнению с тепловой можно получить соотношение для интеграла состояний макромолекулы при поляризации в неоднородном температурном поле:

$$Z = \exp\left(\sum_l \frac{\varepsilon_l^0}{kT} \left(1 - \frac{\sum_n q_n r_n E \cos(\theta)}{\varepsilon_l^0}\right)\right) . \quad (8)$$

где θ – угол между векторами \vec{E} и \vec{r}_n .

Соотношение (8) позволяет из термического уравнения состояния оценить равновесное значение поляризованности для линейных полимеров любой

структуры. В рамках такого подхода можно исследовать влияние особенностей расположения атомов в молекуле на величину спонтанной поляризованности в неоднородном температурном поле, учитывать влияние конформаций на свойства полимеров и оценивать характер зависимости диэлектрических свойств высокомолекулярных материалов от внешних условий, например от температуры окружающей среды.

Исследования проведены в рамках гранта, выделенного ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет имени Г.Ф. Морозова» на проект «Разработка фундаментальной концепции методов измерения термополяризационных электрических полей в стволах древесных растений».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Клиньских, А. Ф. Поляризационный эффект при кристаллизации полимерных пирозлектриков / А. Ф. Клиньских, Н. Н. Матвеев // Высокомолекулярные соединения. – 1995. – Т. 37, № 2. – С. 320-323.

2 Матвеев, Н. Н. Поляризационные эффекты в кристаллизующихся полимерах / Н. Н. Матвеев, В. В. Постников, В. В. Саушкин. – Воронеж : ВГЛТА, 2000. – 170 с.

3 Коротких, Н. И. Поляризация полиэтиленоксида при фазовых переходах / Н. И. Коротких, Н. Н. Матвеев, Н. С. Камалова. – Saarbrucken: LAP LAMBERT Academic Publishing Gmbh & Co, 2011. – 89 с.

4 Influence of Structural Inhomogeneities on the Formation of the Pyroelectric Phase in Polymers / N. N. Matveev, N. S. Kamalova, N. Yu. Evsikova, O. Farberovich // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57, № 6. – P. 1148-1150.

5 Role of Cellulose Crystallites in the Polarization of a Biopolymer Composite: Wood in a Nonuniform Temperature Field / N. N. Matveev, N. Yu. Evsikova, N. S. Kamalova, N. I. Korotkikh // Bulletin of the Russian Academy of Sciences : Physics. – 2013. – Vol. 77, № 8. – P. 1076-1077.

6 Исследование надмолекулярной структуры целлюлозы по отклику на воздействие неоднородного температурного поля / Н. Н. Матвеев, Н. Ю. Евсикова, Н. С. Камалова, В. В. Саушкин // Лесотехнический журнал. – 2014. – Т. 4, № 4 (16). – С. 106-115.

7 Матвеев, Н. Н. Аномалии тепловых свойств целлюлозы при переходах кристалл-кристалл / Н. Н. Матвеев, Н. С. Камалова, Н. Ю. Евсикова // Пластические массы. – 2015. – № 3-4. – С. 30-32.