

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ АКТИВАЦИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРОВ

Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов

В работах [1—6] при исследовании спин-решеточной и диэлектрической релаксации в поверхностных слоях полимеров на поверхности твердых тел малой и большой поверхностной энергии, было установлено, что изменение молекулярной подвижности в поверхностных слоях относительно мало зависит от того, взаимодействует ли полимер энергетически с поверхностью. Отсюда следует, что изменение молекулярной подвижности на гра-

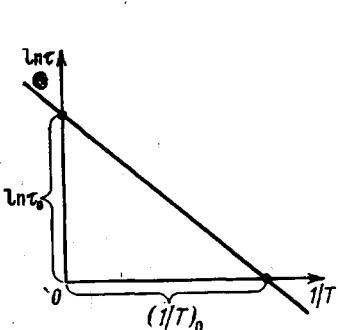


Рис. 1. См. текст

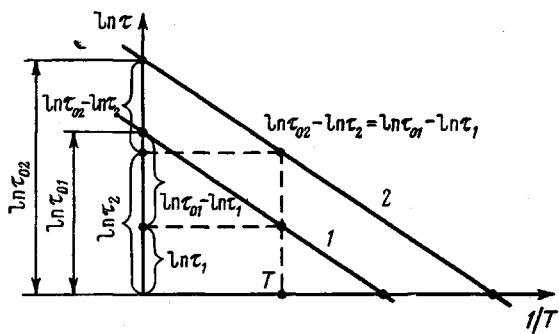


Рис. 2. См. текст

нице раздела определяется преимущественно уменьшением числа возможных конформаций, которые макромолекула может принять в поверхностных слоях.

Данные вышеупомянутых работ позволяют количественно разделить вклад в свободную энергию активации процесса релаксации энталпии и энтропии активации.

Расчет изменения термодинамических функций процесса активации может быть проведен предлагаемым ниже методом.

Исходя из соотношения

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta F / RT}, \quad (1)$$

имеем

$$RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} = \Delta F, \quad (2)$$

где ΔF — свободная энергия активации релаксационного процесса, τ — время корреляции (релаксации) процесса и τ_0 — значение времени корреляции при $1/T = 0$ (рис. 1), T — температура, R — универсальная постоянная.

К уравнению (2) мы приходим и из соотношения для изобарного потенциала, т. е. из определения свободной энергии любого термодинамического процесса и исходя из константы скорости протекания этого процесса k_n [7]

$$\Delta F = -RT \ln k_n = -RT \ln \frac{1}{\tau} A = RT \ln \frac{\tau}{A}$$

Так как при $1/T = 0$ $A = \tau_0$ (рис. 1), получаем соотношение свободной энергии активации процесса релаксации (уравнение (2)). Из уравнения (1) имеем

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\Delta F}{RT},$$

$$\frac{\partial \ln \frac{\tau}{\tau_0}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta F}{R} + \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta F}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta F}{R} - \frac{T}{R} \frac{\partial \Delta F}{\partial T} = \frac{\Delta F}{R} - \frac{T \Delta S}{R} = \frac{\Delta H}{R} \quad (3)$$

или

$$\Delta H = R \frac{\partial \ln \frac{\tau}{\tau_0}}{\partial (1/T)}, \quad (4)$$

где ΔH — энталпия активации процесса релаксации.

Если $\tau_0 = \text{const}$, то

$$\Delta H = R \frac{\partial \ln \tau}{\partial (1/T)} = -RT^2 \frac{\partial \ln \tau}{\partial T} \quad (5)$$

Наконец

$$T \Delta S = -\Delta F + \Delta H = -RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} - RT^2 \frac{\partial \ln \tau}{\partial T} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left[RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right] \quad (6)$$

и энтропия активации процесса релаксации

$$\Delta S = -\frac{\partial}{\partial T} \left[RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right] \quad (7)$$

ΔF , ΔH и ΔS , определенные таким образом, являются характеристиками активации процесса релаксации.

Зависимости $\ln \tau = \varphi(1/T)$ и их наклон дают возможность найти параметры, необходимые для определения этих активационных характеристик. Следует заметить, что если наклон прямой характеризует энергию активации процесса — энталпию активации ΔH , то положение и наклон ее характеризуют свободную энергию активации релаксационного процесса ΔF . Из уравнения (2) видно, что свободная энергия активации зависит не только от температуры релаксационного процесса, но и является функцией параметров τ и τ_0 , а уравнение (6) явно свидетельствует о том, что значения τ_0 , а значит и относительное положение прямой зависимости $\ln \tau = \varphi(1/T)$ в системе координат $\ln \tau - 1/T$ характеризует энтропию активации системы. Отсюда следует, что предэкспоненциальный коэффициент τ_0 в уравнении (1) зависит в основном от состояния системы и что он определяется значением ее энтропии.

Даже в тех случаях, если изменение энтропии для двух различных систем одинаково (при заданной температуре $\ln \tau_{02} - \ln \tau_2 = \ln \tau_{01} - \ln \tau_1$) (рис. 2), значение τ_0 для этих двух систем, как правило, различное. Это указывает на то, что истинные энтропии имеют также различные значения. Поэтому для более точной характеристики положения прямой $\ln \tau = \varphi(1/T)$ по наклону и относительному расположению нужно учитывать как величину ординаты, так и величину абсциссы. Произведение их $\lg \tau_0 (1/T)_0 = M'$ — величина, которая, по-видимому, будет одним из аргументов функциональных зависимостей, определяющих значения характеристик активации процесса релаксации. Это следует из уравнения в отрезках (рис. 1)

$$\begin{aligned} \frac{1/T}{(1/T)_0} + \frac{\ln \tau}{\ln \tau_0} &= 1 \\ \frac{1}{T} \ln \tau_0 + \left(\frac{1}{T} \right)_0 \ln \tau &= \frac{1}{T_0} \ln \tau_0 \end{aligned} \quad (8)$$

Используя уравнения (1) и (8), мы приходим к следующему выражению для свободной энергии

$$\Delta F = -R \frac{1}{(T)_0} \ln \tau_0 \quad (9)$$

Из этого уравнения также видно, что свободная энергия активации зависит от τ_0 , $(1/T)_0$.

Вышеизложенное справедливо и в случае, когда зависимость $\ln \tau = \varphi(1/T)$ отклоняется от прямолинейной. В этом случае по касательной в исследуемой точке можно определить характеризующие ее величины.

Рассматривая зависимости ΔH и ΔS от толщины поверхностного слоя (рис. 3), видно, что в поверхностных слоях по сравнению с объемом энтропия активации увеличивается достаточно заметно, а энталпия незначительно уменьшается, что свидетельствует о том, что в изменение свойств

Таблица 1

Значения энталпии и энтропии активации в поверхностных слоях полимеров

Аэросил и фторопласт, %	Сополимер метилметакрилата и стирола		Полиуретаны на основе полизефира			
			сложного		простого	
	ΔH , ккал/моль	ΔS , кал/моль·град	ΔH , ккал/моль	ΔS , кал/моль·град	ΔH , ккал/моль	ΔS , кал/моль·град
Подвижность сегментов						
8,83 н. а	13,3	1,10	—	—	—	—
—	12,0	1,52	—	—	—	—
24,9 н. а	11,5	1,81	—	—	—	—
26,5 ф	12,0	1,50	—	—	—	—
75,0 ф	11,4	1,82	—	—	—	—
—	—	—	2,0	0,13	—	—
13,3 н. а	—	—	1,8	0,20	—	—
13,3 н. а	—	—	1,8	0,21	—	—
—	—	—	—	—	4,38	1,15
14,8 н. а	—	—	—	—	3,8	1,79
Подвижность узлов физической сетки						
—	—	—	4,3	0,35	—	—
13,3 н. а	—	—	5,72	0,65	—	—
13,3 м. а	—	—	6,0	0,61	—	—

Примечание. Индексы н. а., м. а. и ф обозначают немодифицированный аэросил, модифицированный аэросил и фторопласт соответственно.

Таблица 2

Изменение параметра M' в поверхностных слоях полимеров

Аэросил и фторопласт, %	Коэффициент $M' = \tau_0 \cdot (1/T)_0$				
	сополимер метилметакрилата и стирола	полиметилметакрилат	полиуретан на основе простого полизефира	полизефир	
				сложный	простой
—	$1,6 \cdot 10^{-17}$	$0,3 \cdot 10^{-17}$	$50 \cdot 10^{-13}$	$2,2 \cdot 10^{-17}$	$20 \cdot 10^{-17}$
8,83а	$6,95 \cdot 10^{-17}$	$34 \cdot 10^{-17}$	—	—	—
13,3	—	—	—	—	—
(28,8)а	—	—	$116 \cdot 10^{-13}$	$37 \cdot 10^{-17}$	$109 \cdot 10^{-17}$
23,08а	—	$276 \cdot 10^{-17}$	—	—	—
24,9а	$32,2 \cdot 10^{-17}$	—	—	—	—
26,5ф	$10,5 \cdot 10^{-17}$	—	—	—	—
49,5ф	—	$22,1 \cdot 10^{-17}$	—	—	—
75,0ф	$26,9 \cdot 10^{-17}$	$122 \cdot 10^{-17}$	—	—	—

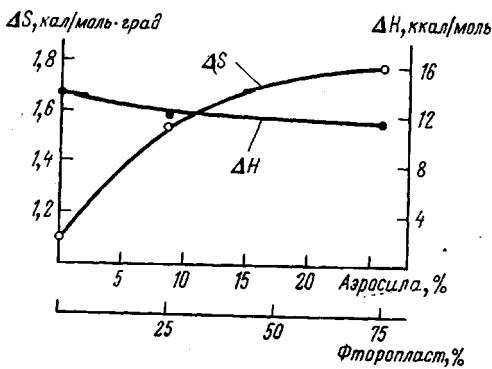


Рис. 3. Зависимость величины изменения энтропии и энталпии активации от процентного содержания наполнителей для образцов сополимера

Это увеличение энтропии активации в поверхностных слоях может быть объяснено тем, что для перехода макромолекулы из одного положения в другое при релаксации цепи, которая, ожесточена в результате ее адсорбции на поверхности, требуется большее изменение конформационного набора по сравнению с аналогичными движениями в объеме.

Авторы выражают благодарность В. А. Пасечнику за помощь и замечания, сделанные по этой работе.

Выводы

Показано, что в поверхностных слоях полимеров энтропия активации релаксационных процессов заметно увеличивается, в то время как энталпия незначительно уменьшается.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
3 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
2. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 7, 1430, 1965.
3. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., А10, 1605, 1968.
4. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Поверхностные явления в полимерах, изд-во «Наукова думка», 1969.
5. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., А11, 724, 1969.
6. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А12, 738, 1970.
7. Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. П. Еремин, А. В. Киселев и др., Курс физической химии, т. I, 1964, стр. 268.

полимеров и подвижность цепей в поверхностных слоях основной вклад вносит энтропийный фактор (табл. 1).

Для этих случаев наблюдается также увеличение параметра (коэффициента) M' (табл. 2), что также подтверждает факт возрастания энтропии активации в поверхностных слоях полимеров, так как энталпия системы достаточно мало изменяется. Отсюда следует, что основной вклад в изменение подвижности цепей в границе раздела и в изменение свойств полимеров вносит энтропийный фактор.