

УДК 541.64 : 539.2

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ
КИНЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ α -РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИМЕРОВ**

В. П. Петросян, А. В. Джанбарянц, Ш. Т. Егуртджян

В работе на основе представлений о жидкоком состоянии вещества разрабатывается модель, при помощи которой можно рассчитать энергию активации α -релаксации полимеров. Результаты расчетов привели к удовлетворительному согласию с опытными данными. Полученная формула для энергии активации диполей удобна для обработки экспериментальных данных.

Экспериментальные данные по исследованию молекулярной подвижности полимеров показали, что существуют два механизма релаксационных переходных процессов [1]. Один из них связывается с локальным перемещением диполей в малых объемах (β -процесс), а второй — с движением группы частиц, занимающих относительно большой объем (α -релаксация полимера). Оценка энергии активации диполей, участвующих в α -релаксации полимера, по наклону кривой зависимости $\lg f_m = (1/T)$ (f_m — частота максимума фактора диэлектрических потерь) с применением формулы Аррениуса приводит к большим значениям, не соответствующим физическому смыслу энергии сил межмолекулярного взаимодействия («кажущаяся» энергия или температурный коэффициент времени релаксации диполей).

В настоящей работе рассмотрена полуэмпирическая модель релаксации диполей в полимерах, при помощи которой оценку энергии активации производили расчетным путем с применением опытных данных по значениям $\lg f_m$ при двух различных температурах, а температурный коэффициент $\lg f_m$ связывали не с энергией, а с энтальпией активации кинетических элементов исследуемого вещества.

В основе модели активации диполей в полимерах лежит представление Френкеля о жидкоком состоянии вещества [2]. Согласно этому представлению, увеличение объема при нагревании образца происходит за счет образования свободного пространства («дырок») между структурными элементами вещества. Общий объем дырок составляет небольшую (до 5–10%) долю всего объема образца. Во всякой однородной жидкости может образоваться спектр распределения всех дырок относительно их размеров. Причем всегда будет существовать какой-то размер дырки, вокруг которого все дырки будут распределяться с наибольшей вероятностью. Значения параметров, характеризующие средние размеры дырки для данной жидкости, определяются видом жидкости и связаны определенным образом с параметрами, характеризующими средние размеры кинетической единицы. Если кинетические единицы достигают своих минимальных размеров, то и дырки по размерам оказываются наименьшими (хотя и их общее число при этом может оказаться наибольшим). Назовем дырки, соответствующие наименьшим размерам кинетических единиц, дырки-1. Такие одиночные кинетические единицы слабо коррелированы.

Реальная жидкость представляет собой смесь одиночных и коррелированных кинетических единиц. К последним относятся кинетические элементы, ориентация которых зависит от положения соседних элементов. Поэтому в жидкости могут существовать два типа дырок. Одни из них соответствуют одиночным, а другие — коррелированным кинетическим единицам. Второй тип дырок по размерам крупнее дырок-1 и может вмещать некоторое число наименьших дырок z . Причем z не обязательно должно быть целым числом, поскольку корреляция между элементами вещества по-

сит вероятностный характер. Ввиду того что с понижением температуры корреляция структурными элементами вещества возрастает, т. е. увеличивается число взаимодействующих частиц, то при этом должно возрастать и число z . В пределе для области высоких температур (выше температуры «вырождения» дипольно-сегментальной поляризации) должно оказаться $z=1$. Общий свободный объем вещества можно представить как $\Delta V = V_0 N(T)$, где $N(T)$ – общее число дырок-1 в жидкости, а V_0 – объем одной дырки. Причем $N(T)$ определяется условием $N(T) = N_\beta(T) + zN_\alpha(T)$ (где $N_\beta(T)$ и $N_\alpha(T)$ – число дырок-1 и дырок- z в веществе соответственно). С понижением температуры общий свободный объем жидкости уменьшается, поэтому $N_\beta(T)$ и $N_\alpha(T)$, а также и $N(T)$ при этом также уменьшаются. Причем понижение $N_\alpha(T)$ происходит быстрее, чем возрастание функции $z(T)$ при охлаждении образца. Отсюда следует, что несмотря на то, что объем каждой дырки- z возрастает, число их уменьшается. Последнее соответствует уменьшению объема образца при его охлаждении.

Активация одиночных кинетических единиц происходит при образовании свободного пространства в непосредственной близости к данной рассматриваемой кинетической единице и при разрыве ее связей с окружающими частицами (в соответствии с представлениями Эйринга). Такой процесс возможен при накоплении в малой локальной области тепловой энергии (при ее флуктуации), достаточной для вытеснения вещества в одну из ближайших к данной кинетической единице дырку-1 и ее перевода в образовавшееся свободное пространство. Энергия активации $U_{0,\beta}$ одиночной кинетической единицы не зависит от температуры потому, что ее размер остается постоянным.

Перемещение коррелированных кинетических единиц заторможено возникшей связью между частицами, поэтому их локальные перемещения или ориентация возможны при разрушении этих связей с последующей активацией одной из образовавшихся при этом одиночных кинетических единиц в новое равновесное состояние. Таким образом, разрушение связей между коррелированными кинетическими единицами эквивалентно процессу расщепления дырки- z на отдельные дырки-1. Поэтому энергию активации кинетической единицы, находящейся в области коррелированных диполей, можно представить в виде

$$U_{0,\alpha} = U_{0,\beta} + B(z-1), \quad (1)$$

где B – энергия, необходимая для отрыва одной дырки-1 из дырки- z , множитель $(z-1)$ возникает, потому что в процессе расщепления дырки- z последняя дырка-1 не участвует, так как уменьшение размеров дырки- z происходит до размера одной дырки-1. Переходные процессы коррелированных кинетических единиц относятся к α -релаксации полимера.

Таким образом, существование области коррелированных диполей связывается с наличием у некоторого числа дырок-1 соседних $(z-1)$ дырок, общее число которых при изобарических испытаниях образца зависит от температуры образца. Изменение числа соседних $(z-1)$ дырок будет определяться как этим числом $(z-1)$, так и изменением температуры, т. е.

$$d(z-1) = -\alpha(z-1)dT, \quad (2)$$

где α – некоторая корреляционная функция, принимаемая нами в первом приближении постоянной. Знак минус указывает на то, что число $(z-1)$ соседних дырок растет с понижением температуры образца.

Решение уравнения (2) представляется в виде

$$z = 1 + C \exp(-\alpha T), \quad (3)$$

где C – постоянная интегрирования. Допустим, что при температуре стеклования T_c $z=z_c$, а при некоторой иной температуре T_0 (причем $T_0 > T_c$) $z=z_0$. Применение этих условий к соотношению (3) приводит к равенству

$$z = 1 + (z_c - 1) \left(\frac{z_c - 1}{z_0 - 1} \right)^{(T_c - T)/(T_0 - T_c)} \quad (4)$$

Учтем, что рассматривается температурная область $T > T_c$, когда z с повышением температуры может уменьшиться вплоть до единицы. Последнее связывается с уменьшением размеров кинетических единиц до наименьших значений. Последнее равенство вместе с равенством (1) приводит к выражению:

$$U_{0,\alpha} = U_{0,\beta} + B(z_c - 1) \left(\frac{z_c - 1}{z_0 - 1} \right)^{(T_c - T)/(T_0 - T_c)} \quad (5)$$

Если применить формулу Аррениуса для частот $f_{m,\beta}$ и $f_{m,\alpha}$ максимумов фактора диэлектрических диполей, соответствующих релаксационным процессам полимеров, то можно получить

$$\lg f_{m,\beta} = \lg f_0 - \frac{U_{0,\beta} \lg e}{RT} \quad (6)$$

и

$$\lg f_{m,\alpha} = \lg f_0 - \frac{U_{0,\alpha} \lg e}{RT} \quad (7)$$

Параметры, входящие в равенство (5), легко определяются экспериментальными данными: энергия активации $U_{0,\beta}$, а также частота f_0 находятся из графика линейной зависимости $\lg f_{m,\beta} = f(1/T)$. В качестве температуры стеклования T_c обычно применяют температуру, при которой $f_{m,\alpha}=1$ гц, поэтому при $T=T_c$ получим

$$\lg f_0 = \frac{[U_{0,\beta} + B(z_c - 1)] \lg e}{RT_c}, \quad (8)$$

откуда легко оценивается величина $B(z_c - 1)$. Если же принять $T=T_0$, то соответствующее значение $\lg f_{m,\alpha}$ при данной температуре, обозначенное через $\lg f_{m,\alpha,0}$, будет представляться равенством

$$\lg f_{m,\alpha,0} = \frac{[U_{0,\beta} + B(z_0 - 1)] \lg e}{RT_0} + \lg f_0 \quad (9)$$

При помощи этого равенства можно найти и число $B(z_0 - 1)$, где B принимаем в обоих случаях постоянным, так как эта величина соответствует энергии диссоциации двух коррелированных частиц, которая определяется их молекулярными константами. Значения этих констант для сильно конденсированного состояния вещества слабо изменяются с температурой образца. Полученные значения $B(z_c - 1)$ и $B(z_0 - 1)$ позволяют оценить и значение отношения $(z_c - 1)/(z_0 - 1)$; следовательно, можно найти и энергию активации диполей $U_{0,\alpha}$ с помощью соотношения (5). Причем для избежания ошибок расчетов за T_0 принимаем такую температуру образца, для которой значение $\lg f_{m,\alpha,0}$ не находилось бы вместе с $\lg f_{m,\alpha}$ при $T=T_c$ (т. е. когда $\lg f_{m,\alpha}=0$) на линейной части графика зависимости $\lg f_{m,\alpha}=f(1/T)$.

Из приведенных формул видно, что криволинейный ход зависимости $\lg f_{m,\alpha}=f(1/T)$ обусловлен существованием зависимости энергии активации диполей, участвующих в α -релаксации полимера, от температуры образца. Экспериментально существование зависимости энергии активации кинетических элементов от температуры образца показано для ряда жидкостей в работах [3, 4], а также отмечено Кобеко [5] и Шишким [7].

Приведенные соотношения позволяют оценить термодинамические функции, характеризующие состояние диполей в выделенной области. Разность значений этих функций, соответствующих двум состояниям (возбужденному и связанному) большого числа молекул, заключенных в данный макроскопический объем вещества и рассчитанных на каждую кинетическую единицу, представляет собой соответствующую функцию ее активации.

К примеру, энергии активации диполей $U_{0,\beta}$ или $U_{0,\alpha}$ являются разностями термодинамических потенциалов Гиббса ($\Delta_{0,\beta}\Phi$ и $\Delta_{0,\alpha}\Phi$), так как активация кинетических элементов сопровождается как разрушением межмолекулярных связей, так и распределением пределов объемов, занимаемых данными кинетическими единицами. Поэтому можно записать: $U_{0,\beta} = \Phi_{\beta,a} - \Phi_{\beta,g} = \Delta_{0,\beta}\Phi$; $U_{0,\alpha} = \Phi_{\alpha,a} - \Phi_{\alpha,g} = \Delta_{0,\alpha}\Phi$ (Φ_a и Φ_g – соответственно потенциалы возбужденного и равновесного состояний диполей). Это условие позволяет рассчитать и энтропию активации молекул с помощью известного из термодинамики соотношения

$$S = -(\partial\Phi/\partial T)_p \quad (10)$$

или

$$\Delta_{0,\beta}S = -(\partial\Delta_{0,\beta}\Phi/\partial T)_p = -(\partial U_{0,\beta}/\partial T)_p$$

и

$$\Delta_{0,\alpha}S = -(\partial\Delta_{0,\alpha}\Phi/\partial T)_p = -(\partial U_{0,\alpha}/\partial T)_p$$

Значение $\Delta_{0,\beta}S=0$, так как энергия $U_{0,\beta}$ не зависит от температуры образца. Идентичность обоих состояний молекулярной системы, согласно предлагаемой модели, обусловлена тем, что при активации диполей β -релаксации полимера происходит «захлопывание» одной дырки и образование новой дырки в непосредственной близости к рассматриваемой кинетической единице. При этом число $N_\beta(T)$ дырок-1 и их размеры сохраняются неизменными.

Для α -релаксации полимера подобное утверждение неприемлемо, так как при этом разрушаются связи коррелированных диполей, чему соответствует расщепление дырки- z на z одиночных дырок-1. Это обстоятельство указывает на то, что энтропия активации α -релаксации полимера всегда должна быть величиной положительной. Такой результат получается при помощи равенства (5) с применением условия (10)

$$\Delta_{0,\alpha}S = \frac{2,3B(z_c - 1)}{T_0 - T_c} \left(\frac{z_c - 1}{z_0 - 1} \right)^{\frac{T_c - T}{T_0 - T_c}} \lg \frac{z_c - 1}{z_0 - 1} \quad (11)$$

Выражение (11) и позволяет оценить температурную зависимость энтропии активации диполей. Помимо того обстоятельства, что значение энтропии активации $\Delta_{0,\alpha}S$ по этой формуле всегда получается положительным, можно показать по данным диэлектрических параметров полимеров, что и численные значения $\Delta_{0,\alpha}S$ оказываются в пределах значений, доступных для их интерпретации. Приведенные рассуждения позволяют установить физический смысл температурного коэффициента времени релаксации диполей данного полимера. Из равенства (7) можно написать

$$\frac{\partial \lg f_{m,\alpha}}{\partial \frac{10^3}{T}} = -\frac{U_{0,\alpha} \lg e}{10^3 R} - \frac{\lg e \partial U_{0,\alpha}}{RT \partial \frac{10^3}{T}} \quad (12)$$

Из равенства (12) следует, что определение энергии активации при помощи температурного коэффициента $\lg f_{m,\alpha}$ возможно лишь в случае независимости $U_{0,\alpha}$ от температуры образца. Пренебрежение этим обстоятельством приводит к ошибочному истолкованию левого члена равенства (12) посредством энергии активации и получению для нее аномально высоких значений. Можно показать, что значение $\partial \lg f_{m,\alpha} / \partial \frac{10^3}{T}$ связано не с энергией, а с энталпией активации диполей ($\Delta_{0,\alpha}H$). Действительно, последнее равенство можно видоизменить

$$\frac{\partial \lg f_{m,\alpha}}{\partial \frac{10^3}{T}} = -\frac{\lg e}{10^3 R} \left(\Delta_{0,\alpha}\Phi + \frac{10^3 \partial \Delta_{0,\alpha}\Phi}{T \partial (10^3/T)} \right)$$

или

$$\frac{\partial \lg f_{m,\alpha}}{\partial (10^3/T)} = -\frac{\lg e}{10^3 R} \left(\Delta_{0,\alpha}\Phi - T \frac{\partial \Delta_{0,\alpha}\Phi}{\partial T} \right) = -\frac{\lg e}{10^3 R} (\Delta_{0,\alpha}\Phi + T\Delta_{0,\alpha}S)$$

Учитывая, что

$$\Delta_{0,\alpha}H = \Delta_{0,\alpha}\Phi + T\Delta_{0,\alpha}S, \quad (13)$$

найдем

$$\frac{\partial \lg f_{m,\alpha}}{\partial (10^3/T)} = -\frac{\lg e}{10^3 R} \Delta_{0,\alpha}H \quad (14)$$

Сам по себе последний вывод известен в литературе. Однако криволинейный характер зависимости $\lg f_{m,\alpha}$ от $1/T$ при этом сводится к изменению энтропии активации диполей, значение которой определяется по предэкспоненциальному множителю кинетических параметров вещества. В этом случае для $\Delta_{0,\alpha}S$ получаются большие значения, а в определенном температурном интервале переходного состояния стеклающихся материалов ее знак становится отрицательным.

В нашем случае значение предэкспоненциального множителя для этих параметров вещества принимается постоянным, а энергия и энтропия активации диполей изменяется с температурой образца. Последнее обстоятельство позволяет при обработке экспериментальных данных избежать получения для указанных двух термодинамических функций аномально высоких значений, а $\Delta_{0,\alpha}S$ при этом всегда является величиной положительной.

Для сравнения полученных выражений с опытными данными были измерены диэлектрические параметры (действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости вещества) при различных

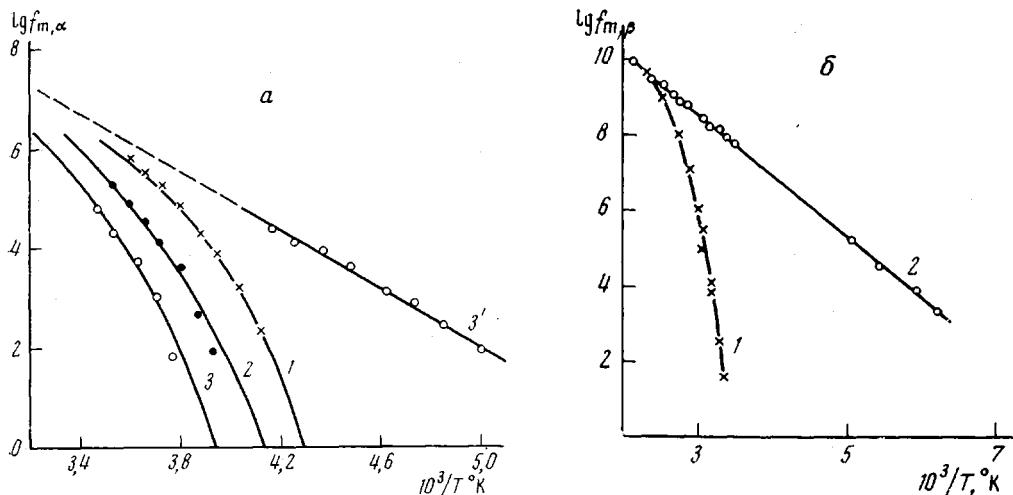


Рис. 1. Расчетные кривые зависимости $\lg f_{m,\alpha}$ (а) и $\lg f_{m,\beta}$ (б) от $1/T$ (точки — экспериментальные данные)

а: 1—3 — СКН-1, -2 и -3 соответственно, 3' — см. текст; б: 1 — экспериментальная и 2 — расчетная кривая для ПММА

частотах внешнего поля и температурах образца для бутадиен-нитрильного сополимера. Всего были исследованы три вида таких сополимеров. Изученные каучуки содержали на 1 моль бутадиена 0,223, 0,364 и 0,670 моля акрилонитрила (СКН-1, -2 и -3 соответственно). Кривые зависимости фактора диэлектрических потерь от частоты содержали максимумы, смещающиеся в область высоких частот при нагревании образца. Данные, полу-

Некоторые динамические параметры исследованных полимеров

Полимер	T_c , °К	$B(z_c - 1)$, ккал/моль	T_0 , °К	$B(z_0 - 1)$, ккал/моль	$\lg f_0$	$U_{0,\beta}$, ккал/моль
СКН-1	232	4,3	278	0,33	16,5	13,4
СКН-2	241	5,0	283	2,10	16,5	13,4
СКН-3	253	5,8	288	2,72	16,5	13,4

ченные для температурного интервала ниже T_c для СКН-3, относились к β -релаксации полимера; в температурном интервале выше T_c проявляется в основном α -релаксация образца. Экспериментальные данные находились в согласии с измерениями диэлектрических параметров для подобных сополимеров, проведенными авторами работы [6].

В таблице приведены значения некоторых параметров, рассчитанных на основании опытных данных, для исследованных каучуков, которые позволили при использовании выражений (5) и (7) построить кривые зави-

симости $\lg f_{m,\alpha}$ от $1/T$ (рис. 1, а). Кривая 3' — экспериментальная и относится к β -поляризации каучука. На этом же рисунке представлены экспериментальные значения $\lg f_{m,\alpha}$ для различных температур образца. Как видно по приведенным кривым, между расчетными и опытными данными существует удовлетворительное согласие. Однако такие кривые получаются при относительно слабом изменении энергий активации диполей. На рис. 2 показаны кривые зависимости $U_{0,\alpha}$ от температуры образца, рассчитанные по формуле (5). Как видно по приведенным кривым, значение $U_{0,\alpha}$ изменяется в относительно малом интервале энергий (от 13,4 до 19 ккал/моль), вполне доступном для интерпретации с точки зрения энергии сил межмолекулярного взаимодействия. Отметим, что если определять энергию активации диполей по наклону кривых рис. 1, а, то получаем значения, изменяющиеся в пределах от 50 до 120 ккал/моль.

На рис. 1, б (кривая 2) показана расчетная кривая зависимости $\lg f_{m,\alpha}$ от $1/T$ для ПМА; точками указаны экспериментальные значения. Кривая 1 этого рисунка построена по опытным данным и относится к β -релаксации полимера. Как видно из рисунка, существует хорошее соответствие между опытными данными и теоретической кривой: энергия активации $U_{0,\alpha}$ изменяется в пределах от 7,48 до 18,4 ккал/моль, тогда как определение энергии активации по наклону зависимости $\lg f_{m,\alpha}$ от обратной температуры дает значения 50 ккал/моль и более.

Таким образом, слабое изменение энергии активации α -релаксации кинетических элементов в полимерах приводит к резкому изменению времени релаксации диполей при охлаждении образца. Температурный коэффициент времени релаксации диполей относится к энталпии их активации.

Ереванский государственный
университет

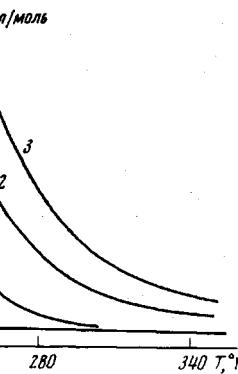


Рис. 2. Зависимость $U_{0,\alpha}$ от температуры для СКН-1 (1), -2 (2) и -3 (3)

Поступила в редакцию
18 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, Сб. Релаксационные явления в твердых телах, «Металлургия», 1968, стр. 76.
- Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
- A. Jobling, J. Chem. Phys., 20, 1296, 1952.
- S. B. Brummer, J. Chem. Phys., 42, 4317, 1965.
- П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
- G. P. Johari, J. Chem. Phys., 58, 1766, 1973.
- Н. И. Шишкин, Ж. эксперим. и теорет. физики, 26, 1461, 1956.