

УДК 541.64:536.7:539.199

СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭНТРОПИИ АКТИВАЦИИ α -ПРОЦЕССА РЕЛАКСАЦИИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1999 г. Г. М. Бартенев

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 02.04.98 г.
Принята в печать 27.07.98 г.

Молекулярно-термодинамический анализ процесса α -релаксации в линейных гибкоцепных полимерах, основанный на представлении о двойственном молекулярном механизме сегментальной подвижности, привел к оценке численных значений двух составляющих энтропии активации $\Delta S^* = S_1 + S_2$. Выяснена их роль в процессе стеклования, где первая составляющая S_1 принимает отрицательное значение и относится к акту перехода сегмента из основного в ориентированное состояние (конформационный механизм подвижности сегмента), а вторая составляющая S_2 принимает положительное значение и относится к процессу образования в корреляционном объеме флуктуационного свободного объема, куда перемещается сегмент (трансляционный механизм подвижности сегмента). Величина S_1 (~ -10 Дж/моль К) не зависит от температуры и поэтому дает вклад в предэкспоненциальный коэффициент B_α характеристического времени релаксации τ_α α -релаксации, увеличивая его в ~40 раз по сравнению с соответствующим коэффициентом B_β для β -релаксации. Составляющая S_2 зависит от температуры и дает вклад в эффективную энергию активации U_α , следовательно, энтропия активации несущественно влияет на кинетику α -релаксации линейных полимеров.

Для линейных полимеров процесс α -релаксации, ответственный за стеклование, определяется сегментальным механизмом молекулярной подвижности. Последний относится к крупномасштабной молекулярной динамике полимеров, так как кинетическая единица – сегмент – включает как минимум 20–30 связей С–С главной цепи и, следовательно, относительно большое число вращательных степеней свободы, участвующих в кооперативном движении. Процессу α -релаксации предшествует более быстрый мелкомасштабный процесс β -релаксации, обусловленный как правило однобарьерным переходом связи С–С при одновременном крутильном движении соседних связей главной цепи в пределах потенциальной ямы [1, 2].

Здесь, как и в предыдущей работе [3], в которой рассмотрены составляющие энергии активации α -релаксации, под β -релаксацией для определенности будем понимать процессы, связанные с внутренним вращением фрагментов повторяющихся единиц главных цепей. Явление внутреннего вращения приводит не только к мелкомасштабной β -релаксации при температуре перехода

T_β , но и к сегментальной подвижности и гибкости цепей при переходе в высокоэластическое состояние при температуре T_α .

Подвижность боковых групп в тех полимерах, где они имеются, в наших обозначениях относится к проявлениям процессов γ -релаксации. Такой тип молекулярной подвижности не является причиной возникновения процессов β -релаксации, хотя и может влиять на их кинетику. В полимерах, где нет боковых групп, процессы γ -релаксации отсутствуют. Так, в линейном ПБ боковых групп нет и наблюдается поэтому только β -релаксация.

Наиболее распространенными линейными полимерами являются карбоцепные полимеры с метиленовыми группами CH_2 в главных цепях. Наличие таких групп приводит к существованию низкотемпературных процессов релаксации $\beta = \beta_{\text{CH}_2}$ [4, 5].

Таким образом, процессы α - и β -релаксации имеют общую мелкомасштабную динамику (конформационные переходы и вращение связей С–С),

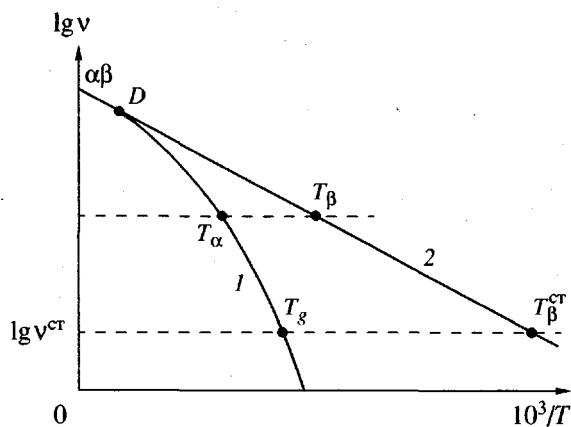


Рис. 1. Схема частотно-температурных зависимостей процессов α - (1) и β -релаксации (2) для линейных полимеров. Стандартная частота $v^{ct} = 5.3 \times 10^{-3}$ Гц соответствует $\tau^{ct} = 3 \times 10^2$ с. T_g – стандартная температура стеклования. D – точка слияния α - и β -процессов.

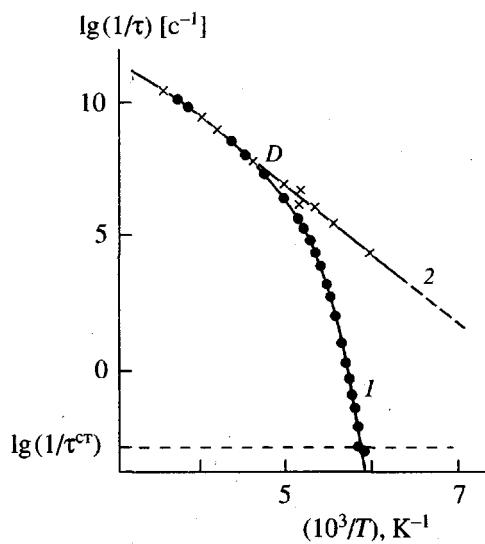


Рис. 2. Частотно-температурные зависимости процессов α - и β -релаксации в 1,4-ПБ ($T_g = 170$ К): 1 – α -релаксация по данным механических и диэлектрических измерений, 2 – β -релаксация по данным нейтронной спектроскопии [8]; $T_D = 220$ К.

но у β -процесса отсутствует сегментальная – крупномасштабная динамика. У α -релаксации последняя связана с сегментальным движением, обеспечивающим микроброуновское движение и вязкое течение при высоких температурах. Поэтому механизм α -релаксации имеет более сложный характер, чем механизм β -релаксации.

При низких и средних частотах оба процесса наблюдаются раздельно (рис. 1) в соответствии с

их разными механизмами. Но эксперимент показывает, что с увеличением частоты v температуры переходов T_α и T_β сближаются. В области больших частот и высоких температур ($v > 10^7$ Гц, $T > T_D$) происходит слияние этих процессов в единый процесс $\alpha\beta$ -релаксации [5–8]. Это иллюстрируется для линейного 1,4-ПБ (рис. 2) данными нейтроноскопии и диэлектрических измерений, приведенными в работе [8].

Согласно теории взаимодействующих мод [8–11], а также более ранним теоретическим работам Готлиба [6], выше температуры стеклования T_g и температуры T_D процессы α - и β -релаксации сливаются в $\alpha\beta$ -процесс, который имеет двухстадийный характер [8, 12] (рис. 3). Для 1,4-ПБ и других полимеров показано [12–15], что в области $\alpha\beta$ -релаксации функция рассеяния нейtronов $S(Q, t)$ является бимодальной и, следовательно, процесс релаксации проходит в две стадии. Так, для 1,4-ПБ (рис. 3) при 280 К, т.е. выше $T_D = 220$ К и $T_g = 170$ К, на первой стадии происходит быстрая релаксация (кривая 1), а на второй – медленная (кривая 2).

На первой стадии релаксация следует экспоненциальному закону, что характерно для β -релаксации, наблюдаемой ниже T_D при частотах $v < 10^7$ Гц. На второй стадии релаксация идет по закону протяженной экспоненты (функция Колърауша–Вильямса–Уоттса), что характерно для α -релаксации. При температурах ниже точки слияния $T_D = 220$ К оба процесса разделяются, как это видно из рис. 2. Из этого рисунка следует, что возникновение $\alpha\beta$ -релаксации не означает исчезновения β - или α -процесса; имеет место лишь их сближение, делающее невозможным разрешить близкие α - и β -максимумы механических и диэлектрических потерь. При высоких частотах выше точки слияния T_D близкие максимумы потерь образуют единый $\alpha\beta$ -максимум.

ДВОЙСТВЕННЫЙ МЕХАНИЗМ α -РЕЛАКСАЦИИ

В настоящей работе рассматриваются главным образом особенности процесса α -релаксации, наблюдавшегося в области низких и средних частот раздельно от β -релаксации.

С точки зрения молекулярной динамики полимеров [16] слияние α - и β -релаксаций связано с двойственным механизмом α -релаксации, при которой последовательно идут два процесса – процесс конформационной перестройки и процесс появления флуктуационных свободных объемов

или "дырок", необходимых для размещения сегментов в новых положениях.

Двойственный механизм сегментального движения является причиной двойственной природы стеклования полимеров [17–20].

Так как сегмент представляет собой подсистему, состоящую из большого числа вращательных степеней свободы, то его ориентационная подвижность может приближенно рассматриваться в термодинамических терминах. То же можно сказать и о трансляционной подвижности сегмента как кинетической единицы. В расплаве структура полимера подвижна и в результате флюктуаций плотности непрерывно разрыхляется с ростом температуры, образуя все больше свободного объема, куда сегмент может перемещаться, реализуя процесс трансляционной подвижности и броуновское движение.

При каждом таком акте перемещения сегмент вначале переходит в возбужденное (активированное) состояние, а затем под действием механических сил или электрических полей переходит в новое положение. Динамическое состояние окружающего данный сегмент микрообъема, состоящего из относительно большого числа сегментов, влияет на скорость трансляционного перемещения сегмента. Именно в этом активационном объеме флюктуации плотности образуют свободный объем, куда перемещается сегмент [21, 22]. Корреляционный или активационный объем V_a , по данным [21], составляет для полимеров 30–40 нм³. Так как он включает большое число сегментов (объем сегмента ~1 нм³), и здесь применимы термодинамические понятия, такие как свободная энергия, энтропия и т.д.

В предыдущей работе [3] нами рассмотрены составляющие энергии активации α -релаксации: $U_\alpha = U_1 + U_2$, где U_1 – энергия, необходимая для перехода сегмента в активированное ориентированное состояние, а U_2 – энергия, необходимая для образования свободного объема, в который может переместиться сегмент.

Такая двойственная модель процесса стеклования согласуется с известным выражением Фогеля–Фульчера–Таммана для энергии активации U_α α -релаксации

$$U_\alpha = U_\infty / \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (1)$$

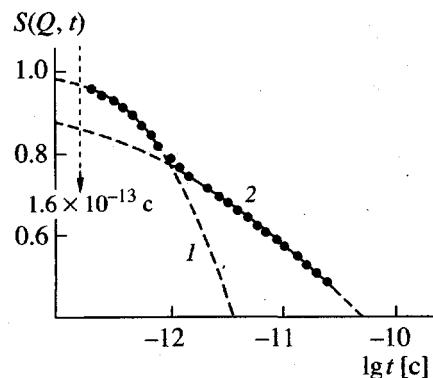


Рис. 3. Нормированная функция рассеяния нейтронов [8] $S(Q, t)$ для 1,4-ПБ ($T_g = 170$ К) при 280 К и волновом числе $Q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$: 1 – быстрая дебаевская релаксация (экспоненциальный β -процесс), 2 – медленная колъраушевская релаксация (протяженная экспонента, характерная для α -процесса релаксации).

После преобразования получим

$$U_\alpha = U_\infty + \frac{T_0 U_\infty}{T - T_0} = U_1 + U_2(T) \quad (2)$$

Из работ [23–26] следует, что конформационные переходы и внутримолекулярные взаимодействия в линейных полимерах мало чувствительны к межмолекулярным взаимодействиям; внутримолекулярные взаимодействия в расплаве полимера практически не отличаются от таковых в изолированной полимерной цепи. Это значит, что в уравнении (2) первую составляющую $U_1 = U_\infty$, которая не зависит от температуры, следует отнести к переходу сегмента в ориентированное активированное состояние.

В работе [27] методом Монте-Карло рассмотрена динамика расплава полимера выше температуры стеклования. В модель динамики вводится движение цепи типа "скользящая змея", что аналогично рептационному движению. Алгоритм "скользящая змея" применяется для получения стартовой конфигурации при переходе сегмента в соседний свободный микрообъем. Стартовая конфигурация соответствует переходу сегмента в ориентированное активированное состояние на первом этапе сегментального перехода в новое положение.

Известная функция релаксации Колърауша–Вильямса–Уоттса, называемая протяженной экспонентой, характерна для α -релаксации полимеров [8–12]. Теоретическое рассмотрение приводит к выводу, что неэкспоненциальная релаксация (типа протяженной экспоненты) возникает в

результате межмолекулярной корреляции или, иначе говоря, из-за кооперативного процесса сегментального движения в корреляционном объеме V_a . Чем сильнее межмолекулярное взаимодействие, тем сильнее выражен неэкспоненциальный характер процесса α -релаксации и тем шире распределение времен релаксации, а параметр ширины распределения $0 < b \leq 1$ ближе к нулю. При $b = 1$ функция Кольрауша–Вильямса–Уоттса переходит в экспоненциальную зависимость.

Как показано в работе [28], явление кооперативности, приводящее к функции релаксации в виде протяженной экспоненты, не обязательно связано только с межмолекулярной кооперативностью. Анализ данных по диэлектрической релаксации и квазиупругому рассеянию света привел к выводу, что параметр b в уравнении Кольрауша–Вильямса–Уоттса для линейных полимеров не стремится при высоких температурах (выше T_g) к единице. Следовательно, внутримолекулярные взаимодействия (кооперативность конформационных переходов) дают главный вклад в неэкспоненциальный процесс α -релаксации, когда межсегментальные взаимодействия малы (например, при высоких температурах в массе полимера или в случае растворов полимеров). В этих случаях вторая составляющая энергии активации $U_2(T) = 0$ и сегментальная динамика определяется первой составляющей $U_1 = U_\infty$.

Анализ поведения отдельной цепи в расплаве полимера по методу Монте-Карло [27] показал, что для нее релаксация следует протяженной экспоненте. Это подтверждает предыдущий вывод о влиянии внутрицепной кооперативности на неэкспоненциальный характер сегментальной релаксации.

Энергия и энтропия активации процесса α -релаксации не являются температурными инвариантами, так как структура полимера, и в частности свободный объем, выше T_α изменяются с температурой. Поэтому их можно назвать “эффективными”. Следует, однако, отличать данное понятие от термина “эффективная энергия активации”, часто применяемого для обозначения величины, которая находится по наклону касательной к температурно-временной или температурно-частотной кривым α -релаксации.

Такой метод определения энергии активации U_α некорректен. При его использовании получается некая кажущаяся энергия активации, не имеющая точного физического смысла и превышающая истинное значение U_α в несколько раз. Поэтому в наших работах [4] энергия актива-

ции α -релаксации рассчитывается прямо по уравнению релаксационной спектрометрии:

$$U_\alpha = 2.3kT_\alpha \lg [c_i/2\pi\nu B_\alpha],$$

где T_α – температура α -перехода при частоте ν , B_α – известная константа, которая, например, для линейных полимеров составляет 5×10^{-12} с ($\pm 20\%$).

Энергия активации U_α может быть определена и по уравнению (1), если известна температура Фогеля T_0 для данного полимера. Так, из наклона прямой в координатах $\lg \nu - 1/(T - T_0)$ находится константа U_∞ в уравнении

$$\lg \nu = \lg \nu_0 - \left(\frac{U_\infty}{2.3k} \right) / (T - T_0)$$

Данные для U_α , полученные обоими методами, хорошо согласуются между собой и имеют вполне определенный физический смысл.

МОЛЕКУЛЯРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ α -РЕЛАКСАЦИИ

Характеристические времена релаксации τ_α и τ_β процессов α - и β -релаксации соответствуют максимумам механических или диэлектрических потерь на температурных зависимостях $\text{tg}\delta$ при частотах $\nu = \text{const}$. Характеристическим временам релаксации соответствуют температуры релаксационных переходов T_α и T_β , зависящие от частоты. Температурные зависимости τ_α и τ_β следуют известным уравнениям типа Больцмана–Аррениуса

$$\tau_\alpha = B_\alpha \exp[U_\alpha(T)/kT], \quad \tau_\beta = B_\beta \exp[U_\beta(kT)], \quad (3)$$

где B_α и B_β – предэкспоненциальные коэффициенты, не зависящие или слабо зависящие от температуры; $U_\alpha(T)$ – энергия активации α -релаксации, зависящая от температуры по закону (1); U_β – энергия активации β -релаксации, практически независящая для линейных полимеров от температуры.

В уравнениях (3) значения $U_\alpha(T)$ и U_β выражены в кДж на одну кинетическую единицу, участвующую в релаксационном процессе, следовательно, в случае α -релаксации отнесены к одному сегменту. Обычно для удобства численные значения энергии активации приводятся в расчете на 1 моль кинетических единиц, т.е. $U_\alpha(T)$ выражается в кДж/моль.

Согласно релаксационной спектрометрии [4], условие наблюдения максимума потерь имеет вид $2\pi\nu\tau_i = c_i$, где ν – частота, τ_i – характеристическое

время релаксации i -го процесса релаксации. Для α -релаксации $\tau_i = \tau_\alpha$ и $c_i = c_\alpha = 10$, а для β -релаксации, например β_{CH_2} , $\tau_i = \tau_\beta$ и $c_i = c_\beta = 1$. После подстановки в уравнения (3) $\tau_\alpha = c_\alpha/2\pi\nu$ и $\tau_\beta = c_\beta/2\pi\nu$ получим соответственно

$$\nu = v_0^{(\alpha)} \exp[-U_\alpha(T)/kT], \quad (4)$$

$$\nu = v_0^{(\beta)} \exp[-U_\beta/kT]$$

или уравнения

$$\lg \nu = \lg v_0^{(\alpha)} - U_\alpha(T)/2.3kT, \quad (5)$$

$$\lg \nu = \lg v_0^{(\beta)} - U_\beta/2.3kT,$$

которым соответствуют кривая 1 и прямая 2 на рис. 1. В этих уравнениях $v_0^{(\alpha)} = c_\alpha/2\pi B_\alpha$ в случае α -релаксации и $v_0^{(\beta)} = c_\beta/2\pi B_\beta$ для β -релаксации.

Для однобарьерного перехода (случай β -релаксации) физический смысл B_β по Френкелю – это время, затрачиваемое кинетической единицей на одну попытку перехода через потенциальный барьер, которое равно периоду θ крутильного колебания связи С–С. Для сегментальной подвижности (случай α -релаксации) физический смысл B_α не является простым.

По хорошо проверенным данным релаксационной спектрометрии для гибкоцепных полимеров [4] $B_\beta \approx 1.6 \times 10^{-13}$ с ($\pm 20\%$) для β_{CH_2} -релаксации и $B_\alpha = 5 \times 10^{-12}$ с ($\pm 20\%$) для α -релаксации.

С другой стороны, период θ крутильного колебания связи С–С в потенциальной яме может быть рассчитан из данных колебательной спектроскопии. Так, по данным ИК-спектроскопии [1] крутильные колебания связей С–С находятся в интервале волновых чисел 100–200 см⁻¹, что соответствует значению $\theta = (1.65–3.3) \times 10^{-13}$ с, по порядку величины совпадающему с релаксационными данными для коэффициента B_β .

Более точные данные ИК-спектроскопии полимеров имеются в работах [29, 30]. Полоса поглощения наблюдалась для полимеров в интервале волновых чисел 160–260 см⁻¹, что соответствует периодам θ крутильных колебаний связей С–С от 1.3×10^{-13} с до 2.1×10^{-13} с. Среднее значение $\theta = 1.7 \times 10^{-13}$ с ($\pm 20\%$), что хорошо согласуется с приведенным выше результатом релаксационной спектрометрии для B_β .

Молекулярно-термодинамическое рассмотрение явления релаксации связано с теорией акти-

вационных молекулярных процессов Эйринга, которая в классической форме приводит к уравнению [31–33]

$$\nu = v_0 \exp[-\Delta G^*/kT] = \\ = v_0 \exp(-\Delta H^*/kT) \exp(\Delta S^*/k) \quad (6)$$

Здесь ν – характеристическая частота данного релаксационного процесса; ΔG^* – активационная свободная энталпия; ΔH^* и ΔS^* – энталпия и энтропия активации, рассчитанные на одну кинетическую единицу; v_0 – частота активации, которая в случае β -релаксации есть частота крутильных колебаний С–С связей $v_0^{(\beta)} = c_\beta/2\pi B_\beta$.

При атмосферном давлении (1 бар) практически можно считать, что ΔH^* равна энергии активации процесса релаксации. Для β -релаксации ΔH^* равна постоянной величине U_β , а энтропия активации $\Delta S^* = 0$ [34], что приводит к одному из уравнений (3).

Для α -релаксации $\Delta H^* = U_\alpha(T) = U_1 + U_2(T)$, а энтропия активации ΔS^* состоит из двух частей $\Delta S^* = S_1 + S_2$.

Первая составляющая S_1 относится к переходу сегмента из основного свернутого состояния в ориентированное с энергией активации U_1 . В свернутом состоянии сегмент из-за стерических препятствий не может трансляционно перемещаться в соседнее положение. Ему легче проскользнуть (рептационный механизм) и реализовать трансляционную подвижность в ориентированном состоянии [34, 35], которое характеризуется меньшей энтропией, чем исходное неактивированное состояние. Отсюда следует, что первая составляющая энтропии активации есть отрицательная величина. Согласно литературным данным, отрицательная энтропия активации встречается во многих релаксационных процессах [23, 36–40].

Исходя из уравнения (6) и учитывая, что $v_0 = v_0^{(\beta)} \approx 1.0 \times 10^{12}$ Гц, можно получить уточненное соотношение для α -релаксации

$$\nu = v_0^{(\beta)} e^{-|S_1|/k} \exp[-U_\alpha(T)/kT] \exp[S_2(T)/k], \quad (7)$$

где S_1 – отрицательная величина, не зависящая от температуры, а S_2 – положительная величина, зависящая от температуры. После подстановки условия $\nu = c_\alpha/2\pi\tau_\alpha$, получим

$$\tau_\alpha = \left[\frac{c_\alpha}{2\pi v_0^{(\beta)}} e^{+|S_1|/k} \right] \exp\left(\frac{U_\alpha(T)}{kT}\right) \exp\left(-\frac{S_2(T)}{k}\right) \quad (8)$$

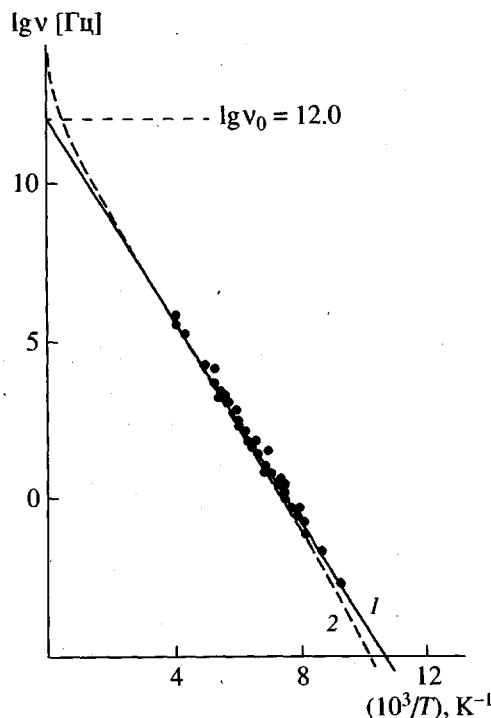


Рис. 4. Частотно-температурные зависимости β_{CH_2} -релаксации: 1 – по экспериментальным данным для ПЭ, ПЭО, ПВХ и 1,4-ПБ, 2 – по уравнению Эйринга (13) с $U_\beta = 30 \text{ кДж/моль}$.

Здесь при сравнении с уравнением (3) для τ_α раскрывается физический смысл коэффициента B_α

$$B_\alpha = \frac{c_\alpha}{2\pi v_0^{(\beta)}} e^{|S_1|/k} \quad (9)$$

($c_\alpha \approx 10$ и $v_0^{(\beta)} = 1.0 \times 10^{12} \text{ Гц}$).

Для β -релаксации $S_1 \approx 0$ и $c_i = c_\beta = 1$, поэтому

$$B_\beta = c_\beta / 2\pi v_0^{(\beta)}$$

Отсюда следует, что

$$B_\alpha = \frac{c_\alpha}{c_\beta} B_\beta e^{|S_1|/k} \quad (10)$$

Собственно уравнение Эйринга дано им в квантовой форме и без достаточного анализа применяется многими исследователями для любых релаксационных процессов. В уравнении Эйринга частота активации $v_0 = kT/2\pi h$, где h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана.

Учитывая, что $v = c_i/2\pi\tau_i$, уравнение (6) можно записать в виде

$$\tau_i = \left(\frac{hc_i}{kT} \right) \exp[\Delta G^*/kT] \quad (11)$$

Здесь предэкспоненциальный коэффициент принимает значение

$$B_i = (c_i h/kT) \quad (12)$$

Выражение (12) имеет определенные недостатки, если применять его ко всем релаксационным процессам в полимерах. Как известно [4], коэффициент B_i для различных процессов релаксации принимает значения в широких пределах от $\sim 10^{-14} \text{ с}$ до $\sim 1 \text{ с}$, т.е. от периодов колебаний в ИК-диапазоне до периодов инфразвуковых колебаний. Кроме того, для крупномасштабных кинетических единиц с большой массой, участвующих в релаксационном процессе, формула для B_i не применима.

Но для β -релаксации коэффициент B_i , рассчитанный по формуле (12), при $c_i \approx 1$, близок к полученному из релаксационной спектрометрии ($1.6 \times 10^{-13} \text{ с}$) и даже совпадает с ним при $T = 300 \text{ К}$.

Хотя это согласие между экспериментальными данными и расчетом B_i по формуле (12) для β -релаксации впечатляет, оно имеет случайный характер. Например, при $T \rightarrow \infty B_i = h/kT \rightarrow 0$, а при $T \rightarrow 0 B_i \rightarrow \infty$, что не согласуется с экспериментальными данными по релаксационной спектрометрии полимеров. Такой же расчет B_i , сделанный для α -релаксации, не согласуется с экспериментальными данными для B_α . Кроме того, следует учесть, что коэффициент B_β , трактуемый как период колебания, должен очень слабо зависеть от температуры, как и частоты колебаний атомов в кристаллической решетке и связей С–С в полимерных цепях.

Для β_{CH_2} -релаксации, учитывая, что $\Delta S^* = 0$, $U_\beta = 30 \text{ кДж/моль}$ и $v_0 = v_0^{(\beta)} = kT/2\pi h$, получим следующее уравнение Эйринга:

$$\lg v = \lg(kT/2\pi h) - U_\beta/2.3kT \quad (13)$$

На рис. 4 сопоставлены частотно-температурные зависимости β_{CH_2} -релаксации: построенная по экспериментальным данным для ПЭ, ПЭО, ПВХ и 1,4-полибутиадиена [4, 5] (прямая 1) и рассчитанная по уравнению (13) (кривая 2). Видно, что экспериментальная зависимость для этой группы линейных полимеров, не имеющих боковых

групп, выражается единой прямой, соответствующей $U_\beta = 30 \text{ кДж/моль}$. Зависимость, найденная по уравнению (13), не является линейной, но в интервале частот $10\text{--}10^7 \text{ Гц}$ она практически совпадает с экспериментальной прямой. Расхождение заметно лишь при высоких и при низких температурах. При $T \rightarrow \infty$ расчетная частота ν стремится к бесконечности, что не имеет физического смысла. Напротив, экспериментальная прямая стремится при этом к $\lg \nu_0 = 12.0$ или к $\nu_0^{(\beta)} = 1 \times 10^{12} \text{ Гц}$; это отвечает $B_\beta = 1.6 \times 10^{-13} \text{ с}$ – величине, совпадающей с периодом крутильных колебаний связей С–С полимеров.

СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭНТРОПИИ АКТИВАЦИИ α -РЕЛАКСАЦИИ

Первая составляющая энтропии активации S_1 относится к корреляционному участку цепи – сегменту, включающему n связей С–С. Вторая составляющая S_2 – к корреляционному объему V_a , включающему z сегментов.

Рассмотрим вначале первую составляющую энтропии активации S_1 . Она связана с изменением конформаций и зависит от структуры полимерной цепи и ее термодинамической гибкости. Поэтому есть основания считать S_1 постоянной или слабо зависящей от температуры. Кроме того, S_1 отрицательная величина, о чём было сказано выше. Отрицательная энтропия активации наблюдается и в других релаксационных процессах [28, 36–40], а в термодинамической теории вязкого течения расплавов неорганических стекол [41, 42] допускается как положительная, так и отрицательная энтропия активации.

Как в β -релаксации, так и в α -релаксации участвуют те же связи С–С (группы CH_2) с тем же периодом крутильных колебаний $\theta_i = B_\beta = 1.6 \times 10^{-13} \text{ с}$. Так как S_1 – постоянная величина, ее можно присоединить к предэкспоненциальному коэффициенту, как это видно из уравнения (8). Из экспериментальных данных [4] следует, что $B_\alpha = 5 \times 10^{-12} \text{ с}$, а $B_\beta = 1.6 \times 10^{-13} \text{ с}$. Подстановка значений в формулу (10) приводит к значению $S_1 = -9.5 \text{ Дж/моль К}$ при расчете на 1 моль кинетических единиц. Наиболее типичные значения отрицательных энталпий активации у линейных полимеров для различных релаксационных процессов составляют от 0 до -30 Дж/моль К [31–35, 39].

Найденные ранее значения U_1 и U_2 также рассчитаны на 1 моль сегментов. Следовательно, и $S_2(T)$ должна быть рассчитана на 1 моль сегментов.

Известны оценки размеров активационных областей V_a в полимерах. По данным [21], $V_a^{1/3} = 3.3\text{--}3.6 \text{ нм}$ при температуре стеклования. Для дальнейшего расчета $S_2(T)$ при $T = T_g$ примем $V_a^{1/3} = 3.5 \text{ нм}$ и, следовательно, $V_a = 43 \text{ нм}^3$. Длина статистического сегмента l_s для гибкоцепных полимеров составляет 1.5–3.0 нм [1]. Межмолекулярное расстояние, например у ПЭ, равно 0.45 нм. Отсюда объем сегмента V_s получается примерно равным $0.3\text{--}0.6 \text{ нм}^3$, а число сегментов z в объеме V_a – от 70 до 140; в среднем $z = 105$. Отметим, что по Немилову [41, 42] область разупорядочения V_a для стекол состоит из $z \sim 100$ атомов или других структурных единиц.

Для полимерно-цепочечных структур Немилов приводит энтропию активации, рассчитанную на 1 моль активационных областей, которая находится в пределах 1250–2500 Дж/моль К. При этом энтропия как аддитивная величина пропорциональна числу сегментов $z = 105$ в активационной области V_a . Таким образом, на 1 моль сегментов приходится $S_2 = 12\text{--}23 \text{ Дж/моль К}$. Поэтому, например, при $T = T_g = 300 \text{ К}$ получим $TS_2 = 3.6\text{--}7.2 \text{ кДж/моль}$ или в среднем 5.4 кДж/моль. Сравнивая с величиной $U_\alpha(T_g) \sim 50\text{--}100 \text{ кДж/моль}$, видим, что вторая составляющая энтропии активации вносит только небольшую поправку к энергии активации. Для ПЭ $T_g = 193 \text{ К}$ и $T_g S(T_g) \sim 3.5 \text{ кДж/моль}$, что по сравнению с $U_\alpha(T_g) = 51.5 \text{ кДж/моль}$ является только малой поправкой.

Температурная зависимость второй составляющей энтропии активации объясняется тем, что структура расплава полимера непрерывно изменяется с температурой. С повышением температуры она становится более рыхлой и неупорядоченной, что приводит к увеличению составляющей $S_2(T)$. При этом в отличие от первой составляющей S_1 вторая составляющая S_2 положительна, а по величине она не превышает первую составляющую.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
- Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
- Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 583.
- Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.

5. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 993.
6. Готлиб Ю.Я. // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. № 12. С. 2938; J. Polym. Sci. C. 1967. V. 16. Pt. 6. P. 3365.
7. Gotlib Yu. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 172–174. P. 855.
8. Richter D. // Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. № 47. P. 9177.
9. Goetze W. Liquids, Freezing and the Glass Transition. Amsterdam: North Holland, 1991.
10. Colmenero J., Arbè A., Alegria A. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. P. 2603.
11. Ngai K.L. // Comments Solid State Phys. 1979. V. 9. P. 128.
12. Richter D., Zorn B., Farago B., Frick B., Fetter L.J. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. № 1. P. 71.
13. Kanaya T., Kaji K., Inoue K. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. С. 1826.
14. Kanaya T., Kawaguchi T., Kaji K. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 10. С. 4342.
15. Baschnagel J. // Transport Theory and Statistical Physics. 1995. V. 24. № 6–8. P. 1249.
16. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1989. С. 180.
17. Бартенев Г.М. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 110. № 5. С. 805.
18. Бартенев Г.М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 6. С. 1401.
19. Бартенев Г.М., Савранский С.Д. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 2. С. 385.
20. Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 535.
21. Donth E. Glasübergang. Berlin: Academie-Verlag, 1981.
22. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986.
23. Diaz-Calleja R., Saiz E., Riande E., Gargallo L., Radic D. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 15. P. 3795.
24. Diaz-Calleja R., Riande E., San Roman J. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 18. P. 4848.
25. Choe S., Kim H. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 18. P. 4860.
26. Jenekhe S.A., Roberts M.F. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 18. P. 4981.
27. Okun K., Wolfgardt M., Baschnagel J., Binder K. // Macromolecules, 1997. V. 30. № 10. P. 3075.
28. Bahar I., Fytas G., Steffen W., Erman B. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 18. P. 5200.
29. Берштейн В.А., Рыжов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 7. С. 495; Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 4. С. 890.
30. Рыжов В.А., Берштейн В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1852; 1989. Т. 31. № 3. С. 451.
31. David L., Etienne S. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 17. P. 4489.
32. Diaz-Calleja R. // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. P. 3281.
33. Meseguer Duñas J.M., Gomez Ribbeles J.L., Diaz Calleja R. // J. Appl. Polym. Sci., 1989. V. 37. P. 1645.
34. Siesler H.W., Hayes C., Bokobza L., Monnerie L. // Macromolecules. 1994. V. 15. № 6. P. 467.
35. Borisova T., Fridrikh S., Gotlib Yu., Medvedev G., Nikonorova N., Skorokhodov S., Zuev V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 72. P. 67.
36. Starkweather H.W., Avakian P., Fontanella J.J., Wintergill M.C. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 19. P. 5084.
37. Жиженков В.В., Пахомов П.М., Егоров Е.А., Корсуков В.Е. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 8. С. 1349.
38. Жиженков В.В. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР. 1980.
39. Diaz-Calleja R., Riande E., San Roman J. // J. Polym. Sci. B. 1992. V. 30. № 11. P. 1239.
40. Diaz-Calleja R., Riande E., San Roman J. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 16. P. 6843.
41. Немилов С.В. // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 662.
42. Немилов С.В. // Физика и химия стекла. 1992. Т. 18. № 1. С. 3.

The Components of Activation Entropy of α -Relaxation in Linear Polymers

G. M. Bartenev

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia*

Abstract—Molecular and thermodynamic analysis of the α -relaxation process in linear flexible-chain polymers was carried out. This analysis is based on the dual molecular mechanism of segmental mobility and allows one to obtain quantitative estimates of the two components of activation entropy $\Delta S^* = S_1 + S_2$. The roles of both components in the glass transition process are discussed. It was found that the first component S_1 is negative, and this component is associated with the transition of a-segment from a basic to oriented state (the conformational mechanism of segmental mobility). On the contrary, the second component S_2 is positive, and this component is related to the development of the fluctuation free volume in the correlation volume, into which a segment is moved (the translational mechanism of segmental mobility). The value of S_1 [$\sim -10 \text{ J/(mol K)}$] is independent of temperature and provides the contribution to the pre-exponential coefficient B_α of the characteristic relaxation time τ_α of α -relaxation. As compared with the corresponding coefficient B_β of β -relaxation, B_α increases by about 40 times. Component S_2 depends on temperature and contributes to the effective activation energy of α -relaxation, which equals 5–10% of the activation energy U_α . Hence, the activation entropy slightly affects the kinetics of the α -relaxation of linear polymers.