

На правах рукописи

Васильева Ксения Викторовна

**Особенности термоактивационных переходов
в полимерах**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Санкт-Петербург

2002 г.

Работа выполнена на кафедре прикладной физики и оптики твердого тела
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор А.И. Слуцкер

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор А.И. Мелькер

доктор физико-математических наук, профессор А.М. Лексовский

Ведущая организация: Институт высокомолекулярных соединений
Российской Академии Наук

Защита состоится « ___ » _____ 2002 г. в ___ часов на заседании диссер-
тационного Совета Д 212.229.08 при Санкт-Петербургском государственном
политехническом университете по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политех-
ническая ул., д.29, к.2, ауд. 265.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке СПбГПУ.

Автореферат разослан “ ___ ” _____ 2002 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета, доцент

Т.В. Воробьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы. Процессы, имеющие термоактивационную природу, то есть процессы, состоящие из последовательности элементарных актов локальной перегруппировки атомов или молекул с преодолением потенциальных барьеров, чрезвычайно распространены (испарение, диффузия, химические реакции, вязкое течение, пластическое деформирование, разрушение и т.д.) и имеют большое значение в определении многих свойств конденсированных тел.

В полимерах, в силу их специфического молекулярного строения (длинные цепные молекулы), выступают характерные элементарные акты: локальные изменения положения отдельных небольших участков молекулы (масштаба одного мономерного звена) – β -переходы и изменения конформации более крупных участков (сегментов) – α -переходы. Эти переходы происходят с преодолением барьеров межмолекулярного взаимодействия и внутреннего вращения за счет локальных флуктуаций тепловой энергии.

Важнейшей характеристикой термоактивационных переходов является энергия активации – величина барьера переходов. Эта величина определяет температурную зависимость интенсивности переходов и тем самым позволяет описывать и рассчитывать поведение полимерного тела при различных скоростных и частотных воздействиях. Наряду с этим знание энергии активации имеет то физическое значение, что позволяет вести разработку детализации элементарных актов термоактивационной динамики в полимерах. Таким образом, надежное определение энергии активации выступает важной задачей при анализе термоактивационных процессов в полимерах (как и для всех других конденсированных тел).

Определение энергии активации ведется из экспериментальных данных по температурным зависимостям различных характеристик (скоростных, частотных, временных). Поэтому вопросы анализа экспериментальных данных, обоснованного пути извлечения надежных величин энергии активации – барьеров переходов, имеют серьезное значение.

Особенностями термоактивационных переходов в полимерах является резкая разница в температурных зависимостях частот β - и α -переходов.

Достаточно распространенные на практике оценки энергии активации α -переходов (сегментальной подвижности) в полимерах в области их расстеклования просто по наклонам температурно-частотных и температурно-скоростных аррениусовских зависимостей часто приводят к нереалистически высоким значениям, что порождает целый ряд вопросов и определяет дискуссионную ситуацию в настоящее время. В связи с этим, исследования, направленные на дальнейшую разработку термоактивационной динамики в полимерах, следует признавать актуальными.

Цель работы состоит в выяснении условий корректного определения значений энергии активации – барьеров переходов, при исследовании полимеров методами спектроскопии диэлектрических (СДП) потерь и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), получении реалистических значений энергии активации α -переходов и информации о факторах, влияющих на величину барьеров.

Конкретные задачи работы:

- формулирование критериев корректного определения энергии активации
- проведение экспериментальных исследований (методом СДП) термоактивационных переходов на полимере, который может выступать в роли модельного, обладая переходами разного вида. Сравнение их характеристик способствует выяснению дискуссионных вопросов о барьерах переходов.
- проведение экспериментальных исследований (ДСК и УФ-спектроскопия) на модельной серии полимеров с тонкой вариацией их структуры для выявления факторов, влияющих на величину барьеров переходов

Научная новизна. 1. Получение новых экспериментальных данных по существенному расширению частотного диапазона наблюдения диэлектрических потерь и по влиянию тонкой структуры звена полимера на термоактивационные переходы

2. Формулирование критериев корректного определения энергии активации при анализе экспериментальных данных по термоактивационным процессам
3. Последовательное применение соображения о зависимости барьеров переходов от температуры для объяснения особенностей температурно-частотных и температурно-скоростных аррениусовских зависимостей α -переходов в полимерах
4. Получение реалистических значений энергии активации α -переходов и нахождение зависимости величины барьера α -переходов от температуры
5. Оценка влияния стерических и электронных факторов на барьер α -перехода в полимере.

Положения, выносимые на защиту:

1. Распространенное определение энергии активации α -переходов в полимерах по наклонам температурно-частотных и температурно-скоростных аррениусовских зависимостей является неправомерным вследствие имеющегося резкого (на десятки порядков) отступления предэкспоненты от теоретического значения, основанного на фундаментальных положениях флуктуационной динамики.
2. Основной причиной особенностей аррениусовских зависимостей для α -переходов в полимерах (нелинейность зависимостей, отступление предэкспонент от теоретического значения) выступает уменьшение высоты барьера перехода с ростом температуры, что связано с уменьшением кинетической единицы вследствие интенсивных структурных перестроек при расстекловывании полимера.
3. Энергию активации α -переходов в полимерах предлагается определять опираясь на теоретическое значение предэкспоненты, что позволяет найти и температурную зависимость барьера.
4. На величину барьера перехода в полимере влияют как стерические, так и электронные факторы, выявление которых в настоящей работе стало возможным только при корректном определении величины барьеров α -переходов.

Практическая значимость работы. Надежное определение энергии активации и установление ее зависимости от температуры позволяет описывать и рассчитывать важные для техники характеристики полимеров: температуру стеклования, диэлектрические и механические потери в широкой области частот и температур, релаксацию механических напряжений, кинетику деформирования, а также – более уверенно прогнозировать эксплуатационные ресурсы полимерных материалов.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на: Межвузовских научных конференциях (Санкт-Петербург, 2000г., 2001г., 2002г.); Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика-99» (Санкт-Петербург, 1999г.); IX Международной конференции «Физика диэлектриков» («Диэлектрики-2000») (Санкт-Петербург, 2000г.); X Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2001г.); 4-th International Symposium “Molecular Order and Mobility in Polymer Systems” (St. Petersburg, 2002); III Международной научно-технической конференции «Электрическая изоляция-2002» (Санкт-Петербург, 2002г.); Санкт-Петербургском семинаре «Механика, материаловедение и технология полимерных и композиционных материалов и конструкций» (Санкт-Петербург, 2002г.).

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ.

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, общих итогов работы, списка используемых литературных источников. Работа изложена на 194 стр. текста, включая 62 рисунка и 4 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность темы работы, формулируются цель и задачи, новизна результатов, отмечается практическая значимость работы, приводятся основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит изложение литературных данных и их анализ. Рассматриваются вопросы физики термоактивационных процессов в конденсированных телах и особенно – в полимерах.

Элементарными актами термоактивационных процессов являются локальные перегруппировки сравнительно небольшого числа атомов, происходящие за счет локальных же флуктуаций тепловой энергии. Поэтому обработка и анализ экспериментальных данных по термоактивационным процессам должны проводиться на основе фундаментальных положений флуктуационной динамики, что далеко не всегда выполняется. Важнейшая роль в теории флуктуационной динамики принадлежит выражению для среднего времени ожидания (или средней частоты) флуктуаций величиной $E_{\text{фл}}$: $\tau = \tau_0 \exp(E_{\text{фл}}/kT)$, где $\tau_0 \cong 10^{-13}$ с (формула Я.И.Френкеля).

Резкая температурная зависимость скорости (частоты) термоактивационных процессов и понимание флуктуационного механизма их элементарных актов обуславливают распространенное представление температурно-частотных и температурно-скоростных зависимостей в аррениусовской форме: $V = A \exp(-U/kT)$. Главным интересом в этих исследованиях выступает определение энергии активации (U)–величины барьера перехода в элементарном акте.

В общих исследованиях термоактивационных процессов сложилась такая ситуация, что для одной части случаев зависимости $\lg V(1/T)$ линейны и, что особенно важно, предэкспонента A непосредственно связана с теоретической величиной $\tau_0 \cong 10^{-13}$ с. Тогда определение энергии активации по наклону $\lg V(1/T)$ правомерно и дает разумные значения (1 – 2 эВ). В другой же части случаев эти зависимости нелинейны, а предэкспоненты резко (на десятки порядков) отличаются от теоретических. Определение энергии активации по наклонам $\lg V(1/T)$ приводит к нереалистически высоким значениям (5 – 10 эВ и более).

Такая ситуация особенно ярко выступает для полимеров, когда для одного и того же полимерного образца проявляются оба случая. Ниже температуры стеклования термоактивационные переходы (β -переходы), для которых теоретические требования выполняются. В области же расстекловывания полимера

наблюдаются другие переходы (α -переходы), для которых имеет место отступление от теоретических условий (нелинейность $\lg V(1/T)$ и резкое несоответствие предэкспонент теоретическому значению). Такие «аномалии» как для полимеров, так и для различных конденсированных тел являлись и являются предметом дискуссий. Высказаны различные соображения о причинах «аномалий»: участие энтропийного фактора (Эйринг); кооперативность переходов (Е. Бюхе); действительно высокие значения барьеров переходов (П. Линденмейер и др.) и, наконец, влияние непостоянства величины барьера по температуре (Я.И. Френкель, П.П. Кобеко и др.). Вопрос остается дискуссионным, а его выяснение является достаточно важным, так как от этого зависят способы анализа экспериментальных данных, ведущие к корректному определению энергии активации – барьеров элементарных актов термоактивационных процессов как для полимеров, так и для различных конденсированных тел.

Продвижение в разработке этого вопроса требует дальнейших, целенаправленных исследований. Полимеры в данной общей проблеме выступают удобными, в известной мере – модельными объектами, поскольку включают термоактивационные процессы обоих видов: «нормальные» и «аномальные».

В конце главы формулируется цель и задачи работы, посвященной анализу термоактивационных процессов именно в полимерах.

Вторая глава содержит описание методов и объектов исследования.

В данной работе использовались методы:

1. Спектроскопия диэлектрических потерь (СДП). Метод применен для непосредственной регистрации частот обратимых термоактивационных «перескоков» полярных групп в полимере по наблюдению максимумов потерь в частотных и температурных спектрах. Широкий диапазон частот (10^{-2} – 10^7 Гц) был перекрыт использованием ряда приборов: лабораторная автоматизированная установка на инфранизких частотах; мост Шеринга, Q-метр, лабораторная ультравысокочастотная установка. Температура варьировалась в интервале 120–420 К.

2. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Метод применен для измерения температур термоактивационных переходов в полимерах по немонотонностям в температурной зависимости теплоемкости, при вариации скорости сканирования температуры. Измерения проводились на дифференциальном калориметре DSC–2 “Perkin-Elmer” в атмосфере сухого азота. Температурный диапазон измерений: 280–450 К. Скорость сканирования температуры: 0,042–0,33 К/с.
3. Ультрафиолетовая спектроскопия (УФС). Метод применен для обнаружения изменений в электронной структуре молекулы полистирола при различных замещениях в бензольном кольце. Измерения спектров поглощения проводились на спектрофотометре СФ–26 в области длин волн 240–280 нм.

Объекты исследования:

1. Поливинилацетат (ПВА). Был выбран в качестве модельного объекта для выяснения причины аномалии аррениусовской зависимости для α -переходов. Удобен тем, что является полярным полимером, имеет температуру статического стеклования (T_C) около 300 К, в спектрах диэлектрических потерь проявляет два характерных пика: ниже T_C – β -пик; выше T_C – α -пик. Исследовался методами СДП и ДСК.
2. Полистирол (ПС) и его модификации (моно-, ди-, три- и тетразамещенные стирола в бензольном кольце – всего 11 модификаций). Эта серия модификаций была выбрана для выяснения факторов, влияющих на величину барьеров термоактивационных переходов. Структура бензольного кольца варьировалась путем контролируемого замещения атомов водорода в различных точках кольца метильными группами ($-\text{CH}_3$) и атомами хлора ($-\text{Cl}$). Серия исследовалась методами ДСК и УФС.

В третьей главе излагаются результаты исследований термоактивационных переходов, проведенных, главным образом, на ПВА методом СДП.

Измерялись пики потерь (максимумы $\text{tg}\delta$) ниже T_C (β -пики) и выше T_C (α -пики) в частотных и температурных спектрах.

Различная природа β - и α -потерь была подтверждена опытами со введением сшивок молекул и пластификацией ПВА. Оба этих фактора практически не влияли на β -пик, но вызывали частотное и температурное смещения α -пика. Отсюда следовало заключение, что β -пик потерь связан с перескоками отдельных полярных боковых привесков, а α -пик – с прыжковым движением сравнительно крупных участков цепных молекул: сегментов.

Измерения β - и α -пиков для ПВА при широкой вариации частоты переменного электрического поля и температуры выявили зависимость частоты и β - , и α - пиков потерь (ν_m) от температуры. Для пути анализа зависимости $\nu_m(T)$ действуют следующие соображения:

Термоактивационные переходы происходят за счет локальных флуктуаций тепловой энергии $E_{фл}$ при условии $E_{фл} \geq U$ – потенциальный барьер перехода. Частота переходов соответствует частоте флуктуаций. Поэтому пики потерь отвечают выполнению «флуктуационного резонанса» - совпадению среднего периода переходов (τ_e) с периодом переменного электрического поля (ν_m^{-1}).

Фундаментальные положения флуктуационной динамики (Я.И. Френкель) устанавливают выражения для среднего времени ожидания флуктуаций $\tau_e = \tau_0 \exp(E_{фл}/kT)$, где $\tau_0 = 10^{-13}$ с, откуда для термоактивационных переходов должно следовать: $\tau_e = \nu_m^{-1} = \tau_0 \exp(E_{фл}/kT)$ (1).

Поэтому флуктуационный механизм потерь дает основание для рассмотрения полученных зависимостей $\tau_e(T)$ в аррениусовских координатах: $\lg \tau_e - 1/T$.

Результаты такого представления полученных экспериментальных данных показаны на рис.1. можно видеть резкую разницу в зависимостях $\lg \tau_e (1/T)$ для β - и α -пиков.

Для β -пика зависимость линейна и, что важно подчеркнуть, экстраполируется при $1/T=0$ к $\sim 10^{-13}$ с, т. е. вполне отвечает положениям флуктуационной динамики. Наклон зависимости $\lg \tau_e (1/T)$ правомерно дает значение барьера β -перехода (0,4 эВ).

Для α -пика зависимость нелинейна, очень крутая и лишь при высоких температурах приближается к зависимости для β -пика. Линейная экстраполяция уча-

стков этой зависимости к $1/T=0$ приводит к значениям, на много порядков меньших, чем 10^{-13} с. Если определять барьеры по наклонам этой зависимости, то будут получаться (особенно вблизи T_C) нереалистически высокие значения (5 – 10 эВ и более), что ставит вопрос о правомерности определения величины барьера по наклону $\lg \tau (1/T)$.

Для выяснения причины отмеченной аномалии поведения α -пика и обоснования пути определения реальной величины барьера α -перехода рассмотрена возможная ситуация с барьером: 2 варианта.

1. Барьер постоянен по температуре ($U=\text{const}$). В этом случае зависимость (1) выполняется, и ее схематический график имеет вид линии 1 на рис.2, экстраполирующейся при $1/T=0$ к $\sim 10^{-13}$ с. Наклон $\frac{d \ln \tau_e}{d(1/T)} = \frac{U}{k}$, и определение величины барьера по наклону является обоснованным.

2. Барьер непостоянен по температуре ($U=U(T)\neq\text{const}$). Соображения об изменении барьера с температурой и о влиянии этого изменения на кинетику термоактивационных процессов высказывались Я.И. Френкелем, П.П. Кобе-

ко. В этом случае $\tau_e = \tau_0 \exp[U(T)/kT]$, и наклон $\frac{d \ln \tau_e}{d(1/T)} = \frac{U(T)}{k} - \frac{T}{k} \cdot \frac{dU(T)}{dT}$

связан не только с величиной барьера $U(T)$, но и с температурной производной $dU(T)/dT = U'(T)$.

Если назвать фиктивным «барьером» $U_f = \frac{d \ln \tau_e}{d(1/T)}$, то выражение для реально-

го барьера принимает вид: $U(T) = U_f(T) + T \cdot U'(T)$.

Если принять, что с понижением температуры барьер возрастает ($U'(T)<0$), то схематически график зависимости $\lg \tau_e (1/T)$ изобразится кривой 2 на рис.2.

Экспериментальные зависимости $\lg \tau_e (1/T)$ для β - и α -пиков подобны схематическим зависимостям. Это позволяет относить поведение β -пика к случаю постоянства барьера, а поведение α -пика к случаю зависимости величины барьера от температуры: уменьшению барьера с ростом температуры.

Свидетельством непостоянства барьера по температуре при измерениях в

Свидетельством непостоянства барьера по температуре при измерениях в

Свидетельством непостоянства барьера по температуре при измерениях в

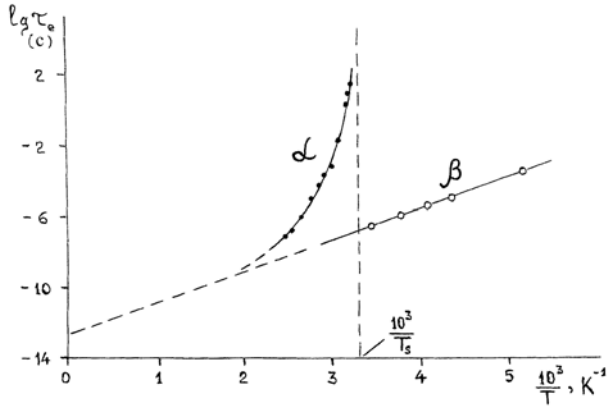


Рис.1

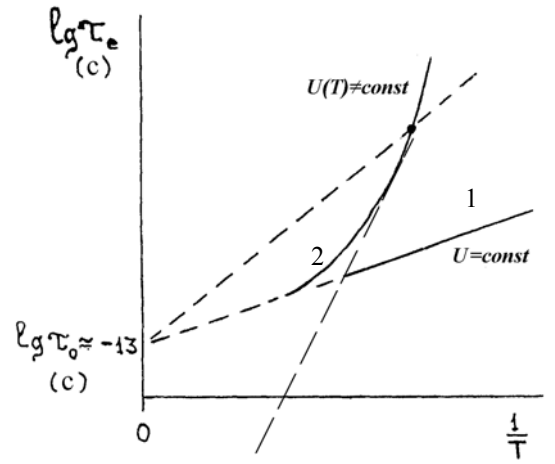


Рис.2

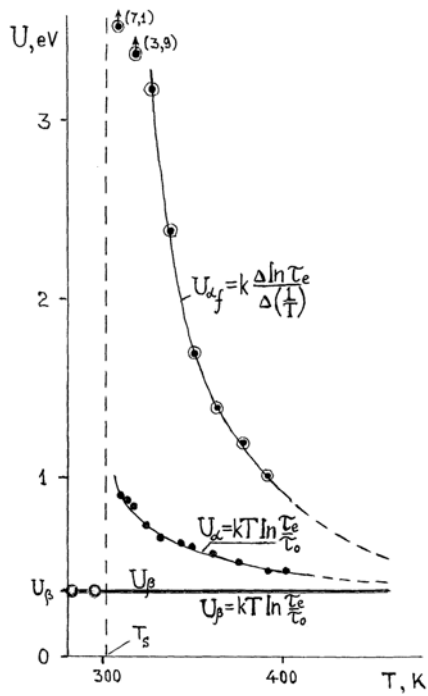


Рис.3

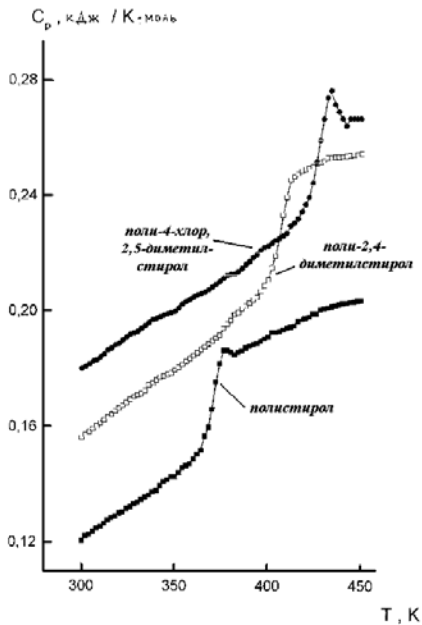


Рис.4

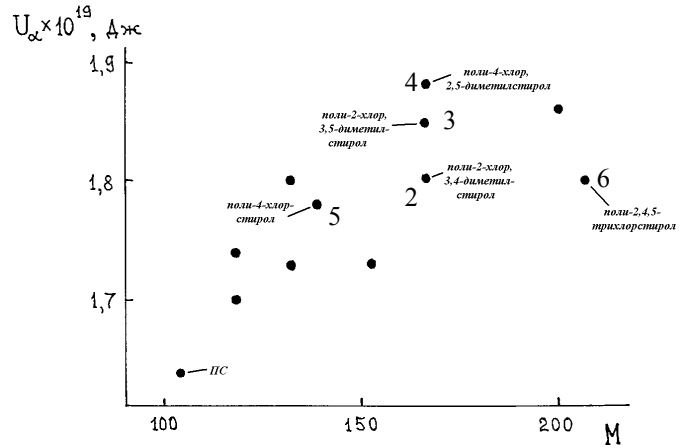


Рис.5

широком интервале частоты и температуры выступает криволинейность зависимости $\lg \tau_e(1/T)$. Если же интервал мал (что очень часто встречается) и отрезок зависимости $\lg \tau_e(1/T)$ выглядит квазилинейным, то тогда свидетельством непостоянства барьера является отступление предэкспоненты (экстраполяционного значения $\lg \tau_e$ при $1/T=0$) в зависимости $\tau_e(1/T)$ от ее теоретического значения $\tau_0 \cong 10^{-13}$ с.

Т.о. в случае существенных отклонений экспериментальных зависимостей от зависимости типа линии 1 на рис.2 можно заключить о непостоянстве барьера с температурой и признать определение величины барьера по наклону $\lg \tau_e(1/T)$ неправомерным. Часто на значение предэкспоненты не обращается внимания (ее отступление от теоретического значения игнорируется) и вычисляемым по наклону значениям барьера, которые оказываются нереалистически высокими, придают буквальный смысл, что представляется необоснованным.

Определение величины энергии активации – барьеров переходов, отвечающее фундаментальным положениям флуктуационной динамики, следует проводить не по наклону $\lg \tau_e(1/T)$, а по выражению (1), откуда: $U(T) = kT \ln \tau_e / \tau_0$.

Основанием для применения выражения (1) к анализу α -переходов служит выполнение его для β -переходов, в которых уже участвует достаточно много атомов. Представляется, что увеличение числа атомов в α -переходе (реально – в несколько раз) не может так радикально изменить флуктуационную ситуацию, что фундаментальное выражение (1) окажется неприменимым.

На рис.3 показаны результаты обработки экспериментальных данных из рис.1. Показан барьер β -перехода U_β ; фиктивный «барьер» α -перехода $U_f(T)$ и реальный барьер α -перехода $U_\alpha(T)$. $U_\alpha(T)$ значительно меньше, чем $U_f(T)$, и только при высоких температурах значения $U_\alpha(T)$, $U_f(T)$ и $U_\beta(T)$ сближаются. Причиной уменьшения высоты барьера α -переходов с температурой является уменьшение кинетической единицы сегментальной подвижности полимера (П.П. Кобеко, Г.М. Бартенев и др.). В застеклованном состоянии у ПВА такой единицей фактически является боковой полярный привесок. При расстеловывании ПВА начинается движение сегментов, вызывающее коррелированные

перемещения боковых привесков: здесь кинетическая единица сравнительно велика. При дальнейшем росте температуры коррелированность перемещений привесков снижается; размер кинетической единицы уменьшается и приближается к размеру звена. В результате барьер α -перехода с ростом температуры падает и приближается к барьеру β -перехода.

Т.о. анализ диэлектрических потерь ПВА в широкой области частоты и температуры, сравнения температурно-частотных зависимостей для β - и α -пиков потерь приводят к заключению о температурном непостоянстве барьеров α -переходов, влиянии этого непостоянства на аррениусовские зависимости, неправомерности определения энергии активности – барьеров переходов по наклонам аррениусовских зависимостей в усложненных случаях. Найдены реальные значения барьера α -переходов и его зависимости от температуры.

Далее в главе аналогичная ситуация с энергией активации β - и α -переходов в полимерах рассмотрена для результатов, получаемых методом ДСК.

Измерения температурной зависимости теплоемкости полимеров при разных скоростях сканирования температуры V_T приводят к установлению связи температур β - и α -переходов: T_β и T_α со скоростью сканирования. Из теоретической работы М.В. Волькенштейна и О.Б. Птицына следует выражение для этой связи: $V_T = V_0 \exp(-U_i/kT_i)$, где $V_0 \cong 10^{13} - 10^{14}$ К/с (теоретическая предэкспонента). Построение экспериментальных зависимостей $T_i(V_T)$ в аррениусовских координатах $\lg V_T - 1/T_i$ (в методе ДСК диапазон V_T невелик: $\sim 1 - 1,5$ десятичных порядка) дает для β -переходов теоретическое значение $V_0 \cong 10^{14}$ К/с и из наклона $\lg V_T (1/T_i)$ – реалистическое значение барьеров β -переходов U_β .

Для α -переходов предэкспонента оказывается на много порядков выше теоретического значения (показывая $10^{50} - 10^{60}$ К/с и более), а значения барьеров, вычисленные из наклонов $\lg V_T (1/T_\alpha)$ – нереалистично высокими. Т.е. для температурно-скоростных зависимостей в методе ДСК имеет место та же ситуация, что и для температурно-частотных зависимостей в методе СДП.

Сделано заключение, что и в методе ДСК причиной аномалий аррениусовских зависимостей для α -переходов выступает тот же фактор: изменение барье-

ра α -переходов с температурой. По аналогии с данными метода СДП и для данных метода ДСК можно признать определение энергии активации – барьеров α -переходов по наклонам аррениусовских зависимостей неправомерным. Реальные барьеры α -переходов и здесь следует находить не по наклонам $\lg V_T (1/T_\alpha)$, а по значениям $V_T(1/T_\alpha)$ пользуясь теоретическим значением предэкспоненты $V_0 \cong 10^{13} - 10^{14}$ К/с.

Ключевым моментом в данной главе выступает соображение о том, что при анализе экспериментальных температурно-частотных (СДП) и температурно-скоростных (ДСК) аррениусовских зависимостей следует особое внимание обращать на значение предэкспоненты. Значительное отклонение предэкспонент от их теоретического значения, что характерно для α -переходов, указывает на неправомерность определения энергии активации по наклону аррениусовских зависимостей. Определение энергии активации следует проводить, пользуясь фундаментальным выражением для среднего времени ожидания флуктуаций энергии и теоретическим значением предэкспоненты.

Четвертая глава содержит результаты по выяснению факторов, определяющих высоту барьеров термоактивационных переходов в полимерах.

Исследования проведены на серии производных полистирола с контролируемой вариацией структуры бензольного кольца путем различных замещений атомов водорода – метильными группами и атомами хлора.

Проведены измерения температурной зависимости теплоемкости методом ДСК, которые показали сдвиги ступенек на зависимостях $C_p(T)$ к большим температурам при введении заместителей. Примеры подобных результатов показаны на рис.4. Сдвиги ступенек означают возрастание температуры стеклования (T_C). Результаты измерений зависимостей $C_p(T)$ при различных скоростях сканирования температуры (V_T), выраженные в аррениусовских координатах $\lg V_T - 1/T_C$, показали, что наклоны $\lg V_T(1/T_C)$ для различных модификаций практически одинаковы. Предэкспоненты зависимостей $\lg V_T(1/T)$ оказались на много порядков выше теоретического значения $V_0 \cong 10^{13} - 10^{14}$ К/с, т.е. имеет место обычная ситуация для α -переходов (глава III). Поэтому определение барьеров

переходов произведено не по наклону $\lg V_T(1/T)$, а, в соответствии с заключением в главе III, по выражению: $U_\alpha = kT \ln (V_0/V_T)$. Полученные значения барьеров для всей серии в зависимости от молекулярной массы звена (M) показаны на рис.5. Видно, что в общем происходит возрастание барьера с увеличением массы звена. Это означает естественное действие стерического фактора: увеличение массы, а следовательно – и размера движущихся кинетических единиц, что требует большей энергии для их флуктуационного перемещения. Однако, этот фактор неоднозначно определяет высоту барьера. Так для трех полимеров (точки 2,3,4 на рис.5) с одинаковой массой звена $M=166,5$ барьеры различаются, а для двух полимеров (точки 5 и 6 на рис.5) при резко отличающихся массах (138,5 и 207) барьеры почти одинаковы.

Проведены измерения спектров поглощения методом УФС исходного ПС и модификаций, обозначенных точками 2,3,4,5,6 на рис.5. При введении заместителей полосы «бензольного поглощения» (при длинах волн 260 нм и 270 нм) сдвигаются в сторону низких частот, а главное – возрастает интенсивность (экстинкция) полос. Обнаружилась корреляция между высотой барьеров переходов и экстинкцией полос: для образцов 2,3,4 (рис.5) экстинкция возрастает, как и барьер; а для образцов 5,6 – практически одинакова (как и барьеры). Экстинкция коррелирует с дипольным моментом модифицируемого бензольного кольца и тем самым характеризует взаимодействие кинетической единицы с окружением.

Т.о. показано, что барьеры переходов определяются как стерическим фактором, так и электронной подсистемой полимера.

ИТОГИ РАБОТЫ

1. Проведено экспериментальное исследование термоактивационных переходов (в области β - и α -релаксации) для ряда модельных полимерных объектов методами спектроскопии диэлектрических потерь (СДП) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

2. Показаны особенности температурно-частотных (СДП) и температурно-скоростных зависимостей среднего времени ожидания элементарных актов α -релаксации по сравнению с β -релаксацией:

- резкое отступление значений предэкспонент (в зависимостях аррениуссовского типа) от их теоретических значений
- явная нелинейность аррениуссовских зависимостей (в данных СДП).

3. Сделано и обосновано заключение о неправомерности определения энергии активации (величины барьеров переходов) α -релаксации в полимерах по наклонам аррениуссовских зависимостей при игнорировании значения предэкспонент.

4. На основе соображения о непостоянстве величины барьера α -переходов по температуре объяснены особенности аррениуссовских зависимостей α -релаксации. Предложены и применены способы определения реалистических значений энергии активации (величины барьеров переходов) α -релаксации. Оценены температурные зависимости величины барьеров α -переходов.

5. На серии полимерных объектов (полистирол и стирол-замещенные) с контролируемой тонкой вариацией структуры бензольного кольца-привеска методами ДСК и УФ-спектроскопии установлено, что величина барьера α -переходов зависит не только от массы (объема), но и от электронной структуры модифицируемого замещениями бензольного кольца.

Общим итогом проведенного исследования является определенное продвижение в разработке сложной проблемы значений и физического смысла важнейшей характеристики термоактивационных процессов в полимерах – энергии активации (величины потенциальных барьеров переходов в элементарных актах процессов).

Основные материалы диссертации опубликованы в работах:

1. Васильева К.В., Докукина А.Ф., Питеркин Б.Д., Смирнова З.А. Электронные спектры поглощения полимеров замещенных стирола. // Материалы Междуна-

родной конференции молодых учёных и специалистов «Оптика - 99». С-Петербург. 1999. - С.170.

2. Васильева К.В., Докукина А.Ф., Питеркин Б.Д., Смирнова З.А. УФ-спектры полимерных диэлектриков – замещенных стирола. // Материалы девятой Международной конференции «Физика диэлектриков» («Диэлектрики-2000»). С-Петербург. 2000. - Т.2. - С.22.

3. Васильева К.В., Докукина А.Ф., Питеркин Б.Д., Смирнова З.А. Анализ состава стиролсодержащих оптических полимерных диэлектриков методом УФ-спектроскопии. // Материалы девятой Международной конференции «Физика диэлектриков» («Диэлектрики-2000»). С-Петербург. 2000. - Т.2. - С.21.

4. Васильева К.В., Егоров В.М., Слуцкер А.И. Особенности теплофизических характеристик стиролзамещённых полимеров. // Материалы десятой Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Казань. 2001. – С.82.

5. Слуцкер А.И., Поликарпов Ю.И., Васильева К.В. Определение энергии активации сложных релаксационных процессов. // Физика твердого тела. – 2002. - Т. 44. - № 7. - С. 1529-1535.

6. Слуцкер А.И., Поликарпов Ю.И., Васильева К.В. К определению энергии активации релаксационных переходов в полимерах методом ДСК. // Журнал технической физики. - 2002. - Т.72. - № 7. - С. 86-91.

7. A.I.Slutsker, Yu.I.Polikarpov, K.V.Vasilyeva. On the activation energy of the α -relaxation definition in polymers. // The Materials of the 4-th International Symposium “Molecular Order and Mobility in Polymer Systems”. St-Petersburg. - June 3 – 7. - 2002. - P-050.

8. Слуцкер А.И., Поликарпов Ю.И., Васильева К.В. К определению энергии активации релаксации диэлектрических потерь в полярных полимерах. // Материалы третьей Международной научно-технической конференции «Электрическая изоляция - 2002». 18 – 21 июня 2002г. – С. 95-96.