

К.В.Васильева (асп., каф. ПФОТТ), А.И.Слущер, д.ф.-м.н., проф.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

ABSTRACT: The analysis questions of the relaxation processes intensity temperature dependence are discussed. It's emphasize that the allowance for possible change of elementary act barrier value with the temperature for the correct determination of the activation energy must be made. The experimental data on the temperature-frequency relationship of the dielectric relaxation in polymer and their analysis are adduced.

В данной работе рассматривается частный случай релаксационного явления – температурная зависимость диэлектрических потерь для полярного полимера в областях выше и ниже температуры стеклования (соответственно α - и β -переходы).

Исследования проводились методом спектроскопии диэлектрических потерь (СДП). По измеренной зависимости частоты ν_m , отвечающей максимуму потерь, от температуры, находилась зависимость $\tau_e(T) = \nu_m^{-1}(T)$, где τ_e – среднее время ожидания элементарного акта.

Измерения характеристики диэлектрических потерь проводились в широкой области частот (10^{-2} – 10^7 Гц) и температуры (120 – 420 К).

Объектом исследования был выбран ПВА (поливинилацетат), который является полярным полимером с высокими значениями диэлектрических потерь, с удобной температурной областью стеклования ($T_s \cong 300$ К). Спектр диэлектрических потерь ПВА по T содержит два характерных максимума (α - и β -пики), сопоставление данных по которым и позволяет судить об особенностях элементарных переходов. Образцы для диэлектрических измерений брались в виде пластин толщиной от ~ 1 до нескольких мм.

В ходе работы получены зависимости $\lg \tau_e(1/T)$ для α - и β -пигов.

Показано, что для β -пика зависимость $\lg \tau_e(1/T)$ является линейной с экстраполяцией при $1/T=0$ к значению $\sim 10^{-13}$ с. Вычислено значение барьера элементарного акта β -перехода:

$U_\beta \cong 0,37$ eV. Данное значение, как следует из литературы, является близким значению энергии активации β -перехода в ПВА, полученному другими методами.

Зависимость $\lg \tau_e(1/T)$ для α -пика оказалась значительно более крутой и при этом - нелинейной. Обсуждается влияние температурной зависимости барьера α -релаксации на наклон $\lg \tau_e(1/T)$. Рассматривается способ определения величины барьера U_α с учетом зависимости $U_\alpha(T)$.

Известно, что α -пик диэлектрических потерь связан с коррелированными переходами полярных привесков полимера, которые активизируются в процессе расстекловывания. При начале расстекловывания барьер коррелированных переходов становится, в отличие от области $T < T_s$, конечным по высоте. При дальнейшем повышении температуры и интенсивности сегментального движения молекул, коррелированность переходов уменьшается и, соответственно, понижается барьер коррелированных переходов, стремясь к барьеру перехода одиночного привеска. В ходе работы было найдено аналитическое описание зависимости $U_\alpha(T)$. Пока данная зависимость барьера α -релаксации от температуры остается эмпирической.

Итогом работы является обоснование необходимости учета значений предэкспоненты в зависимости $\tau_e(1/T)$ для корректного определения величины барьеров элементарных актов релаксационных процессов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Наука, М. (1975).
2. Лазуркин Ю.С. Энциклопедия полимеров. Т. 1, с. 62, М. (1972).
3. Heijboer J. Static and Dynamic Properties of the Polymeric Solid State. P.197, Reidel Publ. Co., London (1982).