

К ВОПРОСУ ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ АКТИВАЦИИ СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Р. М. КЕССЕНИХ, А. В. ПЕТРОВ, Л. А. КОРШУНОВА,
Л. Г. СВЕТЛАКОВА

(Представлена научным семинаром кафедры электроизоляционной
и кабельной техники)

Одной из основных величин, характеризующих диэлектрическую релаксацию, является энергия активации. В работе [1] показано, что в случае сегментальной диэлектрической релаксации применение существующих различных методов расчета энергии активации дает завышенные значения, сравнимые с величиной энергии разрыва химических связей. Большие величины энергии активации сегментальной диэлектрической релаксации часто объясняют кооперативностью сегментального движения [2]. В литературе по химической кинетике указывается на ограниченную применимость уравнений Аррениуса и Эйринга к кооперативным процессам в конденсированных системах. Однако при обработке экспериментального материала по диэлектрической релаксации используется весьма распространенный метод расчета энергии активации с помощью указанных уравнений. Поэтому часто полученные значения энергии активации имеют условный характер. Однако в целом ряде случаев удается получить информацию о характере изменения энергии активации кинетических релаксационных процессов и установить связь этой энергии с изменением межмолекулярного взаимодействия. Так, например, полезную информацию может дать анализ величин энергетических параметров активации при изучении влияния модификации на полимерные системы, а также и в случае изучения различных гомологических рядов полимеров.

При использовании уравнения Эйринга можно считать, что скорость установления релаксационной поляризации определяется скоростью, с которой активированный комплекс переходит через вершину барьера. Время нахождения релаксатора в активированном состоянии определяется выражением [3]

$$\tau = \frac{h}{k \cdot T} \cdot e^{\Delta F/RT}, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка;

R — универсальная газовая постоянная;

k — постоянная Больцмана;

ΔF — свободная энергия активации при образовании активированного комплекса, отнесенная к молю вещества;

τ — наивероятнейшее время релаксации, определяемое из

$$\tau = \frac{11}{2 \cdot \pi \cdot f_{\max}}$$

Строя график зависимости $\lg f_{\max}$ от обратной температуры, находим ΔH как тангенс угла наклона соответствующей прямой. Свободная энергия активации ΔF зависит от теплоты активации ΔH и энтропии активации ΔS . Как известно, эти три энергетических параметра связаны термодинамическим уравнением [4]

$$\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (2)$$

Таким образом, вычислив свободную энергию ΔF из выражения (1) и определив ΔH , можно найти энтропию активации (ΔS). В этом случае энтропия активации представляет разность энтропии активированного и исходного состояния. Известно, что энтропия активации является функцией термодинамической вероятности системы и связана со взаимным расположением ее структурных элементов. Поэтому, если на структуру системы воздействовать различными внешними факторами (тепловое поле, электрическое, механическое и др.), можно зарегистрировать либо положительное значение энтропии активации, либо ее отрицательное значение. Первый случай означает разупорядочивание структуры, а второй — ее упорядочивание [4].

Для иллюстрации сказанного в табл. 1 приведены результаты расчета энергетических параметров по уравнению (2) для температур, рав-

Результаты расчета энергетических параметров
для модифицированных эпоксидных полимеров

Таблица 1

Количество модификаторов на 100 весовых частей эпоксидного полимера	ΔH ккал/моль	ΔF ккал/моль	ΔS кал/моль·град
ДБФТ* — 10	90,00	16,70	186,5
—, — — 30	70,50	15,40	151,8
—, — — 40	53,60	15,10	108,0
МГФ-9** — 10	47,60	14,60	95,4
—, — — 30	63,00	15,40	131,0
—, — — 40	61,30	15,10	129,0
ДЭГ*** — 1—10	57,50	14,75	127,5
ДЭГ — 1—30	78,70	15,80	164,5
ДЭГ — 1—50	94,70	15,52	211,8
	102,00	14,60	248,0

* — дибутилфталат

** — полиэфир

*** — алифатическая эпоксидная смола

ных температурам стеклования исследуемых модифицированных эпоксидных полимеров. Модификаторами служили ДБФТ, МГФ-9 и ДЭГ-1. Эпоксидные полимеры горячего отверждения изготавливались на основе смолы ЭД-6 и метилтетрагидрофталевого ангидрида. Как следует из приведенной таблицы, свободная энергия активации монотонно снижается с увеличением весового содержания ДБФТ, МГФ-9 и ДЭГ-1 в эпоксидном полимере. Причем абсолютные значения ΔF лежат в пределах 14,6—16,7 ккал/моль. Теплота активации ΔH с увеличением весовых частей пластификаторов также снижается, что можно интерпретировать как уменьшение межмолекулярных взаимодействий. Обращает внимание тот факт, что для композиции с химической модификацией (ДЭГ-1 — 30 в. ч. и 50 в. ч.) теплота активации повышается.

В отличие от ДБФТ и полиэфира ДЭГ-1 вступает в химическую связь с отвердителем эпоксидной композиции, следовательно, в структуре появляются новые связи. Если проследить за изменением величины энтропии активации ΔS , то здесь наблюдается следующая закономерность: прежде всего энтропия активации положительна для физически модифицированных систем и снижается с увеличением весовых частей ДБФТ и полиэфира в объеме эпоксидного полимера; для химически модифицированного эпоксидного полимера характерно увеличение энтропии активации.

Обнаруженный нами эффект уменьшения положительной энтропии активации диэлектрической релаксации от концентрации модификаторов для эпоксидных полимеров с физической модификацией свидетельствует о том, что по мере увеличения весовых частей модификаторов (ДБФТ и МГФ-9) в объеме эпоксидного полимера происходит изменение степени организованности надмолекулярных структур. Наше предположение подтверждается экспериментальными исследованиями структуры модифицированных эпоксидных полимеров. Надмолекулярные структуры изучали с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100. Введение ДБФТ и МГФ-9 в объем эпоксидного компаунда существенно изменяет его надмолекулярную структуру. Размеры глобул увеличиваются от 300—1000 Å до 5000—10000 Å, а температуры стеклования резко снижаются [5]. Вместе со снижением энтропии активации уменьшается и теплота активации, что также свидетельствует об уменьшении межмолекулярных взаимодействий.

Как уже указывалось ранее, для химически модифицированного эпоксидного полимера алифатической смолой ДЭГ-1 теплота и энтропия активации увеличиваются с увеличением ее концентрации. Повышение теплоты активации, по-видимому, связано с появлением новых химических связей, обусловленных химической реакцией между модификатором ДЭГ-1 и метилтетрагидрофталевым ангидридом. Увеличение энтропии активации предположительно можно связать с наличием в структуре полимера значительного количества алифатических групп, обуславливающих заметную эластичность эпоксидного полимера. В результате наблюдается монотонное снижение температур стеклования с увеличением весового содержания модификатора ДЭГ-1, а надмолекулярная структура изменяется незначительно [5]. Очевидно, алифатические звенья вносят значительную разупорядоченность в надмолекулярную структуру.

В табл. 2 приведены результаты расчета энергетических параметров для гомологического ряда карбазолов, из которых следует одновременное снижение теплоты и энтропии активации по мере увеличения длины алкильного радикала. Указанное обстоятельство, так же как и в случае физически модифицированных эпоксидных полимеров, свидетельствует об уменьшении межмолекулярного взаимодействия и разрыхлении структуры гомологов. При этом температуры стеклования закономерно снижаются. Исключением из указанного ряда является поли-3-винил-9-изопропилкарбазол, у которого теплота активации и энтропия активации возрастают, а температура стеклования имеет повышенное значение по сравнению с близлежащими гомологами. Такая особенность изомера гомологического ряда карбазолов обусловлена наличием более сильных межмолекулярных взаимодействий.

Следует обратить внимание, что при расчете энтропии активации для полимерных систем (табл. 1 и 2) ее абсолютные значения лежат в пределах 95—315 кал/моль · град. Такие большие энтропии активации не могут быть объяснены в рамках теории переходного состояния, поскольку энтропия активации переходного комплекса оценивается порядком 10—20 кал/моль · град [6, 7]. Вероятно, сложность структуры вы-

сокополимерных органических аморфных соединений может обуславливать такие большие значения энтропии активации: для полимерных кристаллических структур величина энтропии активации сегментальной релаксации может принимать значения порядка $64 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [8].

Известно также, что для ряда неорганических стекол энтропия вязкого течения может составлять $500 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [9].

Таблица 2

Результаты расчета энергетических параметров для гомологического ряда карбазолов

Полимер	ΔH ккал/моль	ΔF ккал/моль	ΔS ккал/моль·град
Поли-9-винилкарбазол (П9ВК)	177	23,48	298
Поли-3-винил-9-метилкарбазол (ПЗВ9МК)	161	21,80	296
Поли-3-винил-9-этилкарбазол (ПЗВ9ЭК)	141	21,50	257
Поли-3-винил-9-пропилкарбазол (ПЗВ9ПК)	118	20,22	224
Поли-3-винил-9-изопропилкарбазол (ПЗВ9ИПК)	173	22,20	315
Поли-3-винил-9-бутилкарбазол (ПЗВ9БК)	111,5	18,90	220
Поли-3-винил-9-изоамилкарбазол (ПЗВ9АК)	88,8	18,20	190
Полистирол	101,0	18,80	206

Из изложенного следует, что применение метода расчета активационных параметров дает возможность получать дополнительную полезную качественную информацию об изменениях структуры и межмолекулярном взаимодействии в жесткоцепных модифицированных полимерах и гомологических рядах при температурах стеклования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Кессених, А. В. Петров. Известия вузов СССР, «Физика», № 9, 1969, стр. 7.
2. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова. УФН, 83, 1, 1964.
3. С. Глестон, К. Лейдер, Т. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1948.
4. Я де Бур. Введение в молекулярную физику и термодинамику. М., ИЛ, 1962.
5. Л. А. Коршунова. Кандидатская диссертация. Томск, 1971.
6. Н. М. Шишкин. ЖТБ, 26, 1461, 1956.
7. В. Г. Левин. Вестник АН СССР, № 7, 18, 1968.
8. А. А. Арьев, А. В. Сотников. Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. М., «Наука», 1972.
9. С. В. Немилов. ЖПХ, 37, 293, 1964.