

Определение энергии активации сложных релаксационных процессов

© А.И. Слуцкер, Ю.И. Поликарпов*, К.В. Васильева*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Alexander.Slutsker@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 19 октября 2001 г.)

В окончательной редакции 23 октября 2001 г.)

Обсуждаются способы анализа температурных зависимостей интенсивности релаксационных процессов, представляемых в аррениусовской форме. Подчеркивается необходимость учета возможного изменения величины барьера элементарного акта с температурой для корректного определения энергии активации процесса. Приводятся экспериментальные данные по температурно-частотной зависимости диэлектрической релаксации в полимере, демонстрирующие случаи непостоянства барьера, и результаты анализа, позволяющего получить реалистичные значения энергии активации.

Большое число процессов, интенсивность которых имеет резкую (типа экспоненциальной) зависимость от температуры, объединяется общим названием „релаксационные“. К ним относятся диффузия, испарение, вязкое течение, пластическое деформирование, разрушение и многие другие.

Важной характеристикой этих процессов является энергия активации. Феноменологический смысл этой величины состоит в том, что она определяет температурную зависимость интенсивности процессов. Поэтому данная величина используется для описания прогнозирования температурных зависимостей кинетики процессов.

В то же время, поскольку релаксационные процессы представляют собой последовательность элементарных актов за счет локальных флуктуаций тепловой энергии (в классической области), энергия активации имеет смысл барьера, величина которого контролирует вероятность элементарных актов. Тогда надежное (корректное) определение значения энергии активации становится важным при детальном анализе элементарных актов процессов.

В экспериментах при изучении кинетики процессов измеряются зависимости от температуры (T) различных характеристик Φ_i (скорости, частоты, продолжительности, концентрации). При обработке температурных зависимостей распространенным является представление $\Phi_i(T)$ в аррениусовской форме

$$\Phi_i(T) = A_i \exp(\pm U_i/kT). \quad (1)$$

К такому представлению „подталкивают“ и резкая температурная зависимость $\Phi_i(T)$, и серьезные соображения о механизме элементарных актов, опирающиеся на фундаментальные положения флуктуационной динамики [1].

При нешироком как правило, температурном интервале измерений и, следовательно, сравнительно небольшом диапазоне изменения $\Phi_i(T)$ (часто всего 1-2 десятичных порядка) зависимость $\ln \Phi_i(1/T)$ оказывается

близкой к линейной. Это трактуется как свидетельство справедливости применения выражения (1) к анализу экспериментальных результатов, и из наклона $\ln \Phi_i(1/T)$ определяется значение U_i , которое и называют энергией активации.

Отметим, что при подобных обработках значение предэкспоненты (A_i) часто не рассматривается и не обсуждается.

При получении подобным образом значений U_i настораживает то обстоятельство, что они нередко весьма велики: до 5–10 eV и даже более, т. е. существенно выше энергий межатомного (межмолекулярного) взаимодействия в конденсированных системах, которые составляют порядка 1 eV.

Такая ситуация характерна для молекулярных жидкостей в области их отвердения и особенно для полимеров в области их стеклования [2–5]. Полученные высокие значения U_i можно интерпретировать двумя способами.

1) Считать, что такие значения U_i не имеют смысла потенциального барьера элементарного акта, а являются просто температурным коэффициентом интенсивности процесса. Отсюда и предложения называть в этих случаях величину U_i кажущейся энергией активации. Отметим, что и при таком толковании получаемое значение U_i вполне приемлемо для описания температурной зависимости интенсивности процесса (но только в ограниченном температурном интервале).

2) Считать, что высокие значения U_i отражают сложный кооперативный характер элементарных актов, но сохраняют при этом смысл барьера, а затем либо рассматривать значение U_i как сумму барьеров, относящихся к участникам кооперативного акта, либо учитывать не только барьер потенциальной энергии, но и энтропийную составляющую.

Следует подчеркнуть, что само соображение о кооперативности элементарных актов является, безусловно, разумным и правильным. Оперирование же величиной $U_i = k(\Delta \ln \Phi_i(T)/\Delta(1/T))$ просто как некой

суммой „парциальных“ барьеров с последующими количественными заключениями о деталях элементарных актов представляется дискуссионным, что во многом обусловлено игнорированием значения предэкспоненты при нахождении U_i по наклону $\ln \Phi_i(1/T)$.

Анализ экспериментальных данных при использовании выражения (1) подразумевает, что величина U_i (так же как и A_i) не зависит от температуры. В то же время имеется ряд соображений об изменении барьеров элементарных актов с температурой (особенно в области структурно-динамических переходов в телах) и о влиянии этого изменения на температурную зависимость интенсивности процессов [2,3,5]. Однако детально такой подход практически не разрабатывался.

В настоящей работе такой подход используется и на его основе рассматривается способ обработки и анализа зависимости $\Phi_i(T)$, который объясняет повышенное значение наклона $\ln \Phi_i(T)$ и может приводить к более реалистичным результатам. Для обоснования этого способа приводятся экспериментальные данные, полученные на объекте, который можно назвать модельным.

1. Физическое обоснование

Среднее время ожидания локальной (на одном атоме или на малой группе атомов) флуктуации энергии (E_{fl}) в зависимости от температуры тела имеет вид [1]

$$\tau_{fl} \cong \tau_0 \exp E_{fl}/kT, \quad (2)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-13}$ s — период колебания атомов в конденсированных телах.

Выражение (2) для флуктуаций энергии было непосредственно подтверждено методом компьютерного моделирования динамики атомов в твердых телах [6]. Была показана острая локализация флуктуаций во времени ($\sim \tau_0$) и в пространстве (практически на одном атоме) [7].

Преодоление барьера U в элементарном акте происходит при условии $E_{fl} \geq U$. Тогда среднее время ожидания элементарного акта

$$\tau_e \cong \tau_0 \exp U/kT. \quad (3)$$

Поскольку процессы состоят из статистической последовательности элементарных актов, из (3) следует, что 1) скорость процесса имеет вид

$$V = dN/dt \cong N/\tau_e \cong N/\tau_0 \exp(-U/kT),$$

где N — концентрация „частиц“, с которыми в элементарных актах происходят изменения их состояния (или положения); 2) эффективное время прихода системы к состоянию, близкому к равновесному (такое движение системы к равновесности и называется релаксацией), можно представить как

$$\tau_r \cong \tau_e \cong \tau_0 \exp U/kT.$$

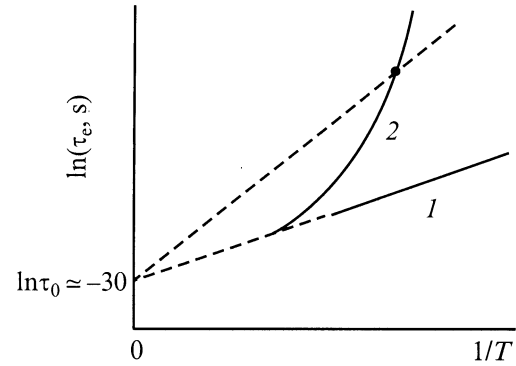


Рис. 1. Схема температурных зависимостей среднего времени ожидания элементарных актов. 1 — при не зависящем от температуры барьере перехода, 2 — при барьере, уменьшающемся с ростом температуры.

Время τ_r в данном случае носит название времени релаксации, но еще раз следует подчеркнуть, что эта „макроскопическая“ характеристика системы близка (с логарифмической точностью) к „микроскопической“ характеристике — среднему времени ожидания элементарных актов.

3) Если же система находится в равновесии, но в ней происходят обратимые локальные переходы „частиц“ между их состояниями или положениями, то средняя частота переходов для „частицы“

$$\nu \cong \tau_e^{-1} \cong (1/\tau_0) \exp(-U/kT),$$

поскольку среднее время ожидания перехода (ожидания соответствующей флуктуации) равно среднему времени между двумя последовательными переходами для одной „частицы“.

Таким образом, характеристики системы V , τ_r , ν (объединенные выше обозначением Φ_i) непосредственно связаны с характеристикой элементарного акта — τ_e . Это и позволяет находить из анализа зависимости $\Phi_i(T)$ при учете выражения (3) значения барьера элементарного акта U и предэкспоненты, которая либо непосредственно равна $\tau_0^{\pm 1}$ (из τ_r и ν), либо может быть получена из V при известном N .

Если в исследуемом температурном интервале барьер элементарного акта сохраняется постоянным ($U = \text{const}$), то зависимость $\ln \tau_e(1/T)$, получаемая из измерений $\Phi_i(T)$, должна иметь вид, показанный на рис. 1 (линия 1), т. е. представлять собой прямую, экстраполируемую к $\sim 10^{-13}$ s при $1/T = 0$. Наклон этой зависимости $d \ln \tau_e/d(1/T)$ отвечает отношению U/k .

Отметим, что подобные зависимости в случае линейности $\ln \tau_e(1/T)$ и, подчеркнем, экстраполяции при $1/T = 0$ именно к значению $\sim 10^{-13}$ s регистрировались неоднократно (см. например, далее и в [4,8,9]). При этом получаемое значение U действительно может рассматриваться как высота потенциального барьера элементарного акта, и тогда справедливы заключения, следующие

из сопоставления U с энергетическими характеристиками межмолекулярных (межмолекулярных) связей.

Обсудим теперь ситуацию, когда барьер не остается постоянным при изменении температуры, т.е. $U = U(T)$.

Такая ситуация может иметь место для тел молекулярного строения, когда в элементарном акте процесса участвует значительное число атомов (т.е. активируемый тепловым движением комплекс имеет значительный объем и большое число внутренних степеней свободы). Тогда можно ожидать, что с понижением температуры активируемый объем становится более „жестким“, укрупняется, и барьер перехода возрастает.

Придерживаясь последовательно представления о флуктуационном механизме элементарного акта, для случая $U = U(T)$ считаем возможным написать

$$\tau_e(T) \cong \tau_0 \exp \frac{U(T)}{kT}. \quad (4)$$

Указания на возможность такой формы записи имеются в [3,5].

Существенным здесь является то, что в выражении для $\tau_e(T)$ сохраняем ту же предэкспоненту (τ_0).

Тогда наклон зависимости $\ln \tau_e(1/T)$ приобретает вид

$$\begin{aligned} \frac{d(\ln \tau_e)}{d(1/T)} &= \frac{d[U(T)/kT]}{d(1/T)} = \frac{U(T)}{k} + \frac{1}{kT} \frac{dU(T)}{d(1/T)} \\ &= \frac{U(T)}{k} - \frac{T}{k} \frac{dU(T)}{dT}. \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, наклон $\ln \tau_e(1/T)$ связан не только с величиной барьера $U(T)$, но и с температурной производной величины барьера. На это обращалось внимание в [5].

Обозначим

$$\frac{d(\ln \tau_e)}{d(1/T)} = \frac{U_f(T)}{k}, \quad \frac{dU(T)}{dT} = U'(T),$$

U_f — „барьер“, получаемый из наклона $\ln \tau_e(1/T)$. Тогда из (5)

$$U_f(T) = U(T) - TU'(T), \quad (6)$$

откуда получаем значение барьера элементарного акта при температуре T

$$U(T) = U_f(T) + TU'(T). \quad (7)$$

Если $U'(T) < 0$ (барьер элементарного акта возрастает с понижением температуры), то из (6) становится ясно, что повышенные значения U_f могут получаться из-за влияния изменения величины барьера.

Если считать, что при достаточно высоких температурах барьер стабилизируется при некотором значении U , а с понижением температуры возрастает, то зависимость $\ln \tau_e(1/T)$ схематически можно представить в виде, показанном на рис. 1 (кривая 2).

Кривизна зависимости $\ln \tau_e(1/T)$ отражает повышение „барьера“ U_f при понижении температуры, т.е. его

зависимость от температуры. Отметим, что при малом температурном интервале изменения τ_e (что, как отмечалось выше, нередко имеет место в экспериментальных исследованиях) может создаваться иллюзия постоянства „барьера“ U_f .

Линейная экстраполяция малого квазилинейного участка кривой $\ln \tau_e(1/T)$ из точки $\ln \tau_e(1/T)$ к $1/T = 0$ дает значение $\ln \tau_f = \ln \tau_e - \frac{U_f(T)}{k} \frac{1}{T}$. Отличие $\ln \tau_f$ от $\ln \tau_0 \cong -30$ (величина τ_0 выражена в секундах) в сторону меньших (!) значений может служить критерием отступления „барьера“ U_f от значения барьера элементарного акта U .

Важное для физики значение барьера $U(T)$ при сделанных допущениях может быть определено по измеренной зависимости $\ln \tau_e(1/T)$, исходя из выражения (4),

$$U(T) = kT \ln \tau_e / \tau_0. \quad (8)$$

Это отвечает наклону прямой, проведенной из каждой точки $\ln \tau_e(1/T)$ к $\ln \tau_0$ (рис. 1).

Для определения $U(T)$ по выражению (7) из значения $U_f(T)$ необходимо знать производную $U'(T)$.

Таким образом, намечено обоснование возможности несоответствия наклонов измеряемых температурных зависимостей барьерам элементарных актов. Для подтверждения высказанных соображений предлагаются экспериментальные данные.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методика. Для исследований релаксационных процессов в настоящей работе используется метод спектроскопии диэлектрических потерь (СДП). Достоинством данного метода является то, что с его помощью можно непосредственно регистрировать частоты обратимых переходов „частиц“, обладающих электрическим моментом, из одного положения в другое. Такая регистрация основана на наблюдении максимумов диэлектрических потерь у полярных диэлектриков как в частотных, так и в температурных (при задаваемых частотах внешнего электрического поля) спектрах потерь. Когда переходы происходят по флуктуационному механизму, максимум потерь отвечает „флуктуационному резонансу“ между частотой приложенного электрического поля (ν) и средней частотой обратимых переходов (перескоков) полярных „частиц“, которая равна зависящей от температуры обратной величине среднего времени ожидания перехода (τ_e^{-1}) (см. выше). Это позволяет по измеренной температурной зависимости частоты ν_m , отвечающей максимуму потерь, находить зависимость $\tau_e(T) = \nu_m^{-1}(T)$.

В настоящей работе измерения характеристики диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) проводились в широкой области частот (10^{-2} – 10^7 Hz) и температур (120–420 K).

2.2. Объект. В качестве объекта был взят полимер поливинилацетат (ПВА). Структурная схема мономерного звена ПВА показана на рис. 2.

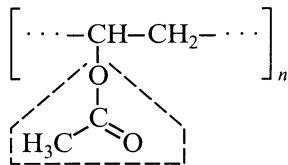


Рис. 2. Структура мономерного звена ПВА.

Выбор ПВА обусловлен его свойствами, благоприятными для решения поставленного вопроса.

1) ПВА является полярным полимером благодаря значительному дипольному моменту бокового „привеска“ ($-\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$). Поэтому для него характерны сравнительно высокие диэлектрические потери, что делает его удобным для метода СДП.

2) Температура „статического“ расстекловывания (стеклования) ПВА $T_s \cong 300 \text{ K}$ [4], т. е. находится в удобной температурной области (в области T_s происходит переход полимера из „твердого“ в высокоэластическое состояние, где начинается конформационная динамика (сегментальная подвижность) полимерных молекул). Поэтому для ПВА удобно измерять диэлектрические потери как в твердом (застеклованном) состоянии полимера (ниже T_s), так и в расстеклованном состоянии (выше T_s).

3) Спектр диэлектрических потерь ПВА (как и ряда других полярных полимеров) по температуре содержит два характерных максимума (ниже и выше T_s), сопоставление данные по которым и позволяет судить об особенностях элементарных актов (переходов).

Образцы для диэлектрических измерений представляли собой пластины толщиной от ~ 1 до нескольких мм.

2.3. Результаты измерений. Примеры зависимостей $\text{tg } \delta$ от температуры при двух частотах приведены на рис. 3. На рис. 3, *a* видны максимумы $\text{tg } \delta$ при

низких (ниже T_s), а на рис. 3, *b* — при высоких (выше T_s) температурах. При увеличении частоты внешнего поля (ν) максимумы сдвигаются в сторону большей температуры (возрастает значение T_m — температуры, отвечающей максимуму $\text{tg } \delta$). Измерения при ряде других частот дают результаты, однотипные с примерами, приведенными на рис. 3.

Поскольку в литературе принято называть переходы при $T < T_s$ β -переходами, а при $T > T_s$ — α -переходами [4,10], обозначим максимум $\text{tg } \delta$ при низких температурах как β -пик, а при высоких температурах — как α -пик.

Из полученных данных по связи частоты (ν) и температуры (T_m) для каждого из пиков находим зависимости $\tau_e \cong \nu^{-1}$ от T , показанные в координатах $\lg \tau_e(1/T)$ на рис. 4. Видно, что зависимости $\lg \tau_e(1/T)$ для β - и α -пиков резко различаются.

Для β -пика зависимость $\lg \tau_e(1/T)$ оказалась линейной (с постоянным наклоном). Важно подчеркнуть, что экстраполяция этой зависимости приводит к значению $\sim 10^{-13} \text{ s}$, т. е. близкому к τ_0 .

Таким образом, для β -пика имеет место зависимость $\tau_e \cong \tau_0 \exp U_\beta/kT$, причем $U_\beta = \text{const}$. Из наклона $\frac{\Delta \lg \tau_e}{\Delta(1/T)}$ находим $U_\beta \cong 0.37 \text{ eV}$.

В соответствии с изложенным выше (опираясь на линейность $\ln \tau_e(1/T)$ и экстраполяционное значение $\tau_0 \cong 10^{-13}$ (рис. 1)) можно считать, что найденное по наклону $\lg \tau_e(1/T)$ значение $U_\beta \cong 0.37 \text{ eV}$ действительно отвечает барьеру элементарного акта в β -переходах. Такое значение U_β является близким к величине энергии активации β -переходов в ПВА, полученной другими методами [4]. Значение U_β показано на рис. 5.

Для α -пика зависимость $\lg \tau_e(1/T)$ оказалась значительно более крутой, чем для β -пика, и, что особенно важно, нелинейной.

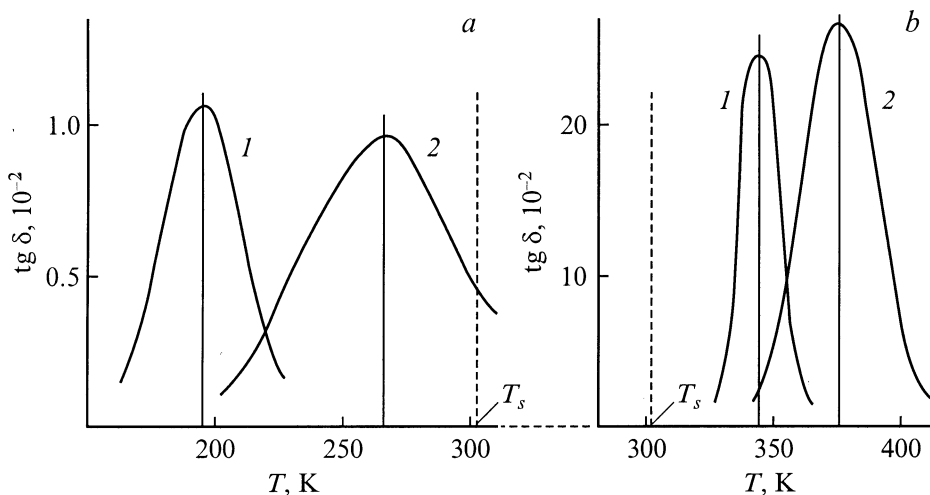


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрических потерь в ПВА. *a* — при $T < T_s$ (β -пик), *b* — при $T > T_s$ (α -пик). 1 — 3.2 kHz, 2 — 1 MHz.

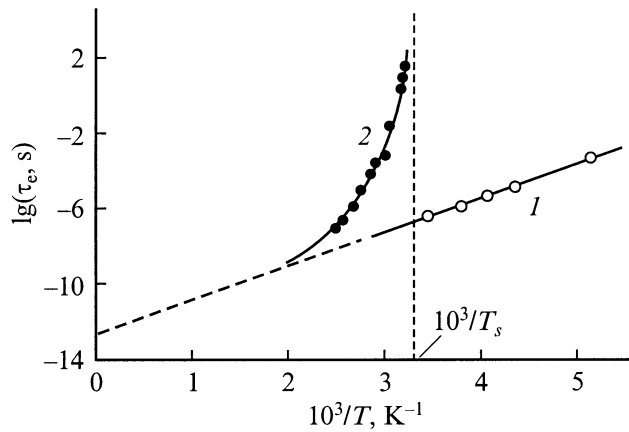


Рис. 4. Температурные зависимости среднего времени ожидания (обратной частоты) элементарных актов релаксационных переходов в ПВА. 1 — β -переходы, 2 — α -переходы.

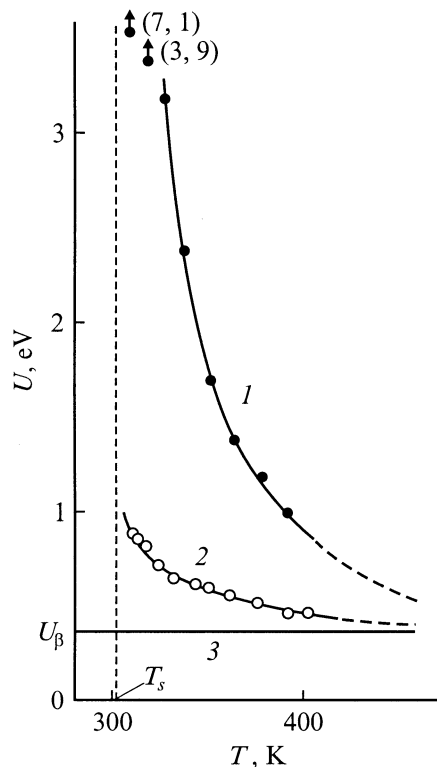


Рис. 5. Температурные зависимости энергетических характеристик релаксационных переходов в ПВА. 1 — $U_{\alpha f}$, 2 — U_{α} , 3 — U_{β} .

При приближении к температуре стеклования T_s (рис. 4) крутизна $\lg \tau_e(1/T)$ резко нарастает. При движении в сторону высоких температур крутизна уменьшается и наклон α -зависимости приближается к наклону β -зависимости.

Таким образом, для α -пика наклон зависимости $\lg \tau_e(1/T)$ оказывается непостоянным. Линейная экстраполяция участков этой зависимости к $1/T = 0$ приводит

к значениям, на много порядков меньшим (!), чем $\tau_0 \cong 10^{-13}$ с.

Если рассчитать значения некоего „барьера“ $U_{\alpha f}$ из наклона $\lg \tau(1/T)$ по формуле $U_{\alpha f} = k \frac{d \ln \tau_e}{d(1/T)}$, то получаем резкую зависимость $U_{\alpha f}(T)$, показанную на рис. 5. Видно, что в области температур $\sim 300\text{--}400$ К имеют место высокие (по сравнению с U_{β}) и при этом резко нарастающие с приближением к T_s значения $U_{\alpha f}$. При повышении температуры $U_{\alpha f}$ приближается к U_{β} . Поэтому необходимо выяснить причину возникновения высоких значений „барьера“ $U_{\alpha f}$ и его температурной зависимости.

3. Обсуждение результатов

Можно отметить, что вид экспериментальных зависимостей на рис. 4 очень похож на схематический график на рис. 1, отражающий влияние изменения величины барьера с температурой. Современные представления о молекулярной динамике в полимерах позволяют считать реальным такое поведение барьера элементарных актов.

Ниже температуры стеклования внутренняя динамика в полимерах, как и в „обычных“ низкомолекулярных твердых телах, заключается в основном в вибрационном движении атомов. Но, так же как и в низкомолекулярных телах, где происходят флуктуационные акты диффузии, движения дислокаций (в кристаллах) и т.п., в застеклованных полимерах возможны флуктуационные же скачкообразные перемещения отдельных небольших участков макромолекул. Подобные перемещения отдельных полярных „привесков“ и вызывают диэлектрические потери — β -пик [5,11]. Барьер таких скачков (переходов) обусловлен взаимодействием полярного „привеска“ с окружающими его атомами (принадлежащими как той же цепной молекуле, так и соседним молекулам). В таком скачкообразном изменении положения „привеска“, естественно, участвует некоторое число атомов (порядка десяти или более). Тем не менее, как это следует из данных рис. 4 для β -пика, подобная коллективность фактически не проявляется в описании перехода. Справедливость выражения (3) для „неоднотомного“ β -перехода позволяет заключить, что переход происходит за счет одной флуктуации энергии и без заметного влияния энтропийного фактора. Таким образом, ситуация в области низких температур ($T < T_s$) представляется достаточно ясной.

При повышении температуры начинается процесс расстекловывания полимера. Он заключается в том, что практически неподвижные до этого скелеты цепных молекул приобретают возможность изменения своего положения и формы (конформационная, сегментальная подвижность). Тогда переходы соседних боковых „привесков“ (полярных, если рассматривать ПВА), вовлеченных в движение „несущей их“ молекулы, оказываются коррелированными. Именно с коррелированными

переходами полярных „привесков“ и связывается α -пик диэлектрических потерь [5,11].

При $T < T_s$ возможность коррелированных переходов отсутствует, и можно принять, что барьер такого перехода бесконечен по высоте. При начале расстекловывания барьер становится конечным, но остается еще сравнительно большим. При дальнейшем росте температуры и повышении интенсивности сегментального движения молекул коррелированность переходов „привесков“ должна уменьшаться, и соответственно будет понижаться барьер коррелированных переходов, стремясь к барьеру перехода одиночного „привеска“.

Разумеется, такое описание является грубой схемой, но оно позволяет определить возможные причины изменения барьера перехода с температурой для α -пика диэлектрических потерь.

Следующее допущение при анализе зависимости $\lg \tau_e(1/T)$ для α -пика (рис. 4) заключается в представлении ее в форме $\tau_e \cong \tau_0 \exp \frac{U_\alpha(T)}{kT}$ (т.е. в соответствии с (4)). Основание для „навязывания“ экспериментальной зависимости $\tau_e(T)$ выражения для элементарного акта (4) состоит в том, что оно оказалось вполне применимым к описанию поведения β -пика. Поскольку уже в β -переходе отмечалось участие целой группы атомов, естественное увеличение числа участников при коррелированном α -переходе, как представляется, не должно радикально изменить возможность описания элементарного акта α -перехода фундаментальным выражением (4) с сохранением величины предэкспоненты $\tau_0 \cong 10^{-13}$ s.

Тогда из зависимости $\lg \tau_e(1/T)$ для α -перехода (рис. 4) по выражению (8) находим барьер элементарного акта α -перехода $U_\alpha = kT \ln \frac{\tau_e}{\tau_0}$.

Зависимость $U_\alpha(T)$ показана на рис. 5. Видно, что барьер U_α имеет существенно меньшие значения, чем „барьер“ $U_{\alpha f}$. С ростом отступления температуры от T_s барьер U_α уменьшается, приближаясь к значению U_β .

Полученная зависимость $U_\alpha(T)$ позволяет найти ее аналитическое описание.

В [12] была предложена эмпирическая зависимость барьера α -перехода от температуры в виде

$$U(T) = U(T \rightarrow \infty) \left(1 - \frac{T_s}{T}\right)^{-1}. \quad (9)$$

В соответствии с (9) построим зависимость $\lg \frac{U_\alpha}{U_\beta}$ от $-\lg(1 - \frac{T_s}{T})$, которая приведена на рис. 6. Эта зависимость является практически линейной, что соответствует выражению (9). Однако наклон графика дает значение ~ 0.3 , а не 1, как следовало бы из (9). Таким образом, из данных рис. 6 для $U_\alpha(T)$ получаем зависимость

$$U_\alpha(T) \cong U_\beta \left(1 - \frac{T_s}{T}\right)^{-0.3}. \quad (10)$$

Производная $U'_\alpha(T) = \frac{dU_\alpha(T)}{dT} \cong -0.3U_\beta \frac{T_s}{T^2} \left(1 - \frac{T_s}{T}\right)^{-1.3}$.

Если использовать функцию $U'_\alpha(T)$ для нахождения зависимости $U_\alpha(T)$ по выражению (7), то получаем те же значения $U_\alpha(T)$, что и с помощью (8).

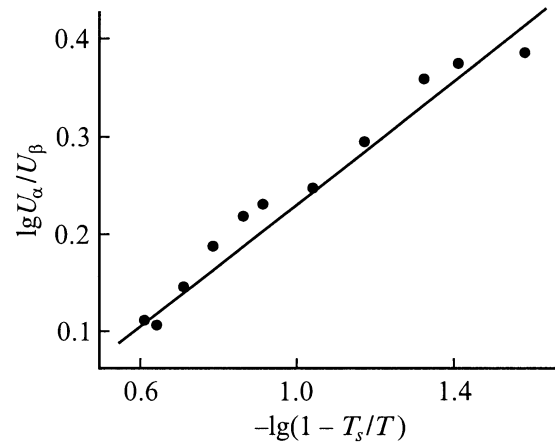


Рис. 6. Проверка выполнения соотношения (9) для $U_\alpha(T)$ в ПВА.

Зависимость (10) также, разумеется, является эмпирической и пока строгого физического обоснования не имеет. Но получение и эмпирической зависимости барьера α -релаксации от температуры (при практической независимости от температуры барьера β -релаксации) представляется полезным.

Таким образом, в настоящей работе обсужден вопрос о влиянии температурной зависимости барьера элементарного акта релаксации на наклон функции $\ln \tau_e(1/T)$ и тем самым на способ определения величины барьера.

Подчеркнуто, что выводы о „простом“ ($U(T) = \text{const}$) или „сложном“ ($U(T) \neq \text{const}$) характере элементарного акта следует делать на основе анализа величины предэкспоненты в температурной зависимости интенсивности процесса релаксации.

Приведена оценка действительной величины барьера „сложного“ элементарного акта процесса и зависимости барьера от температуры для частного случая релаксационного явления — диэлектрических потерь в полярном полимере выше температуры его стеклования (α -релаксации).

Оказалось, что, например, при $T = 320$ К найденное значение барьера α -релаксации ПВА $U_\alpha \cong 0.75$ eV существенно ниже значения „энергии активации“ ПВА при той же температуре $U_{\alpha f} \cong 2.5$ eV [4], полученного без учета „сложного“ характера α -релаксации.

В многочисленных работах по исследованию α -релаксации различными методами [4,10,13] анализ данных выполнялся, как правило, без учета возможной температурной зависимости барьера, без рассмотрения предэкспоненты, что и приводило к неоправданно высоким значениям „энергии активации“.

Представляется, что такое рассмотрение и учет являются необходимыми при детальном анализе кинетики процессов и получении информации о главной физической характеристике кинетики — элементарном акте процесса.

Список литературы

- [1] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, М. (1975). 460 с.
- [2] Г.М. Бартнев, Ю.В. Зеленев. Физика и механика полимеров. Высш. шк., М. (1983). 392 с.
- [3] Ю.С. Лазуркин. Энциклопедия полимеров. М. (1972). Т. 1. С. 62.
- [4] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Химия, Л. (1990). 256 с.
- [5] П.П. Кобеко. Аморфные вещества. Изд-во АН СССР, М.–Л. (1952). 432 с.
- [6] А.И. Слуцкер, А.И. Михайлин, И.А. Слуцкер. УФН **164**, 4, 357 (1994).
- [7] А.И. Слуцкер, А.И. Михайлин, И.А. Слуцкер. Вопросы теоретической физики. Сб. статей. ПИЯФ, СПб (1994). С. 42.
- [8] П.Ф. Веселовский, А.И. Слуцкер. ЖТФ **25**, 5, 939 (1955).
- [9] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
- [10] Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Р. Бойера. Мир, М. (1968). 384 с.
- [11] Т.И. Борисова. Энциклопедия полимеров. М. (1972). Т. 1. С. 743.
- [12] Дж. Ферри. Вязкоупругие свойства полимеров. Мир, М. (1963). 288 с.
- [13] J. Heijboer. Static and Dynamic Properties of the Polymeric Solid State. Reidel Publ. Co., London (1982). P. 197.