

10. *Dzhejms T. H.* Teorija fotograficheskogo protsessa. L.: Himija, 1980. 672 s.
11. *Kartuzhanskij A. L.* Superionnye soli serebra i ih znachenie dlja fotografii // Zh. nauchn. i prikl. fotogr. i kinematogr. 1989. T. 34. No 1. S. 70–76.
12. *Kehva T. E., Kavetskij A. G., Kiselev A. P., Plachenov B. T.* Elektronnye vozбуzhdenija i relaksatsionnye protsessy v kristallah galogenidov serebra // Fizicheskie protsessy v svetochuvstvitel'nyh sistemah na osnove solej serebra. Kemerovo: KemGU, 1986. S. 29–44.
13. *Mihajlov V. N., Stasel'ko D. I.* Osvobozhdenie i zahvat nositelej zarjadov pri vozбуzhdenii mikrokrystallov galoidoserebrjanyh emul'sij impul'sami aktinichnogo i neaktinichnogo izlucheni // Opt. i spektr. 1993. T.75. No 5. S. 1001–1008.
14. *Novikov G. F., Rabenok E. V., Alfimov M.V.* Issledovanie elementarnyh stadij fotoliza galogenidov serebra metodom mikrovolnovoj fotoprovodimosti // Him. vysokih energij. 2005. T.39. No 3. S. 204–212.
15. *Falens P.* Obrazovanie skrytogo izobrazhenija v fotograficheskikh emul'sijah pri vysokih intensivnostjah ekspozitsii // Zh. nauchn. i prikl. fotogr. i kinematogr. 1986. T. 31. No 3. S. 230–239.
16. *Corish J.* Calculated and experimental defect parameters for silver halides // J. Chem. Soc., Farad. Trans. II. 1989. V. 85. № 5. P. 437–456.
17. *Gahler S., Roewer G.* // J. Inf. Rec. Mater. 1990. V. 18. № 4. P. 285–296.
18. *Hamilton J. F.* The silver halide photographic protsess // Advances in Physics. 1988. V.37. № 4. P. 359–441.
19. *Mitchell J. W.* The basic contsepts of the photoaggregation theory // J. Imag. Sci. Techn. 1995. V. 39. № 3. P. 193–204.
20. *Schreiber E., Stolz H., Osten W. von der.* Picosecond resonance flurestsentse and energy transfer of localized electron states in silver halides // J. Luminescence. 1987. V. 38. № 1–6. P. 173–175.
21. *Zhelev V., Malinowski J.* Transfer of latent image tsenters // J. Imag. Sci. 1987. V. 31. № 1. P. 47–49.

P. A. Кастро, Е. Н. Лушин, П. В. Петреков

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗОЛА

Представлено исследование диэлектрических свойств и молекулярной подвижности в поли-N-метилаллил-5-винилтетразоле (МПВТ-А). Измерения проведены с использованием диэлектрического спектрометра Novocontrol в широком диапазоне частот и температур и детально проанализированы с целью выявления зависимости релаксационного поведения от структуры.

Ключевые слова: тетразол, релаксационные процессы, диэлектрическая спектроскопия.

Rene A. Castro, E. Lushin, P. Petrekov

Dielectric Properties of Polymeric Composites Based on Tetrazol

A research of the dielectric properties and molecular mobility in the poly-N-methylallyl-5-viniltetrazol (MPVT-A) is presented. The measurements have been conducted with the aid of Dielectric Spectroscopy in the broad band of the frequencies and temperatures. They have been analyzed in detail with the aim of identifying the dependence of relaxation behaviour on the structure.

Keywords: tetrazole, relaxation processes, dielectric spectroscopy.

Первые полимерные производные тетразолов были синтезированы еще в начале 60-х годов прошлого столетия. Учитывая высокие энергетические характеристики тетразола, наряду с относительно низкой чувствительностью к удару, к трению, с относительно вы-

сокой термостабильностью, с малой токсичностью и с большим газообразованием, полимеры и сополимеры на основе винилтетразолов рассматриваются как перспективные компоненты конденсированных энергоёмких систем [1]. В настоящее время имеется информация о структуре и физико-механических свойствах данного класса материалов, но до сих пор недостаточно изученными остаются диэлектрические свойства и их связь со структурными особенностями. Поэтому целью данной работы явилось исследование особенностей диэлектрической релаксации в композитах на основе тетразола.

Объектом наших исследований явился тетразолсодержащий полимер поли-N-метиллаллил-5-винилтетразол (МПВТ-А), модифицированный KCl (70%).

Измерения проводились на установке "Concept 41" компании NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co, которая состоит из частотного анализатора импеданса, измерительной ячейки, системы термостатирования, системы автоматического сбора данных и сосуда дьюара с системой испарения и подачи газообразного азота. Установка "Concept 41" включает в себя плату сопряжения с персональным компьютером и программное обеспечение для сбора данных. Измерение температурных и частотных зависимостей диэлектрических параметров полимерных пленок проводилось в широком интервале частот ($f = 10^0 - 10^6$ Гц) и температур ($T = 0 - 120$ °C).

В ходе эксперимента обнаружено существование трех релаксационных процессов (рис. 1, 2), обусловленных различными видами молекулярной подвижности, которые могут быть реализованы в полимере. Проявление каждого вида молекулярного движения, которое приводит к существенным изменениям температурной зависимости диэлектрических свойств, обычно трактуют как температурный переход. В аморфных полимерах температурные переходы носят релаксационный характер [2].

В данном сообщении остановимся на особенностях β -релаксации. Большинство авторов согласно с тем, что диэлектрическая β -релаксация возникает из-за подвижности малых участков полимерной цепи — звеньев (β -группа). Процессы этой группы протекают в аморфной фазе полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, когда сегментальная подвижность еще заморожена.

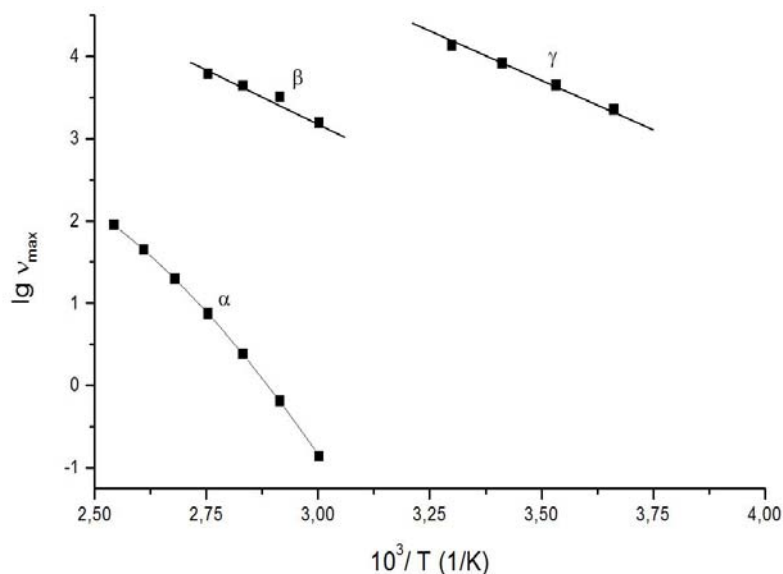


Рис. 1. Обнаруженные релаксационные процессы в образце с KCl(70%)

С точки зрения реакции на действие электрических переменных полей (диэлектрическая релаксация), β -процесс — это локальное движение полярных групп, связанное с изгибными колебаниями малых групп в основной цепи (дипольно-групповые β -процессы).

LUSH_010_28.01.2011_LUSH_004(DMF+KCl-70%)_U=3.0V
AC Volt [Vrms]=3.0000e+00

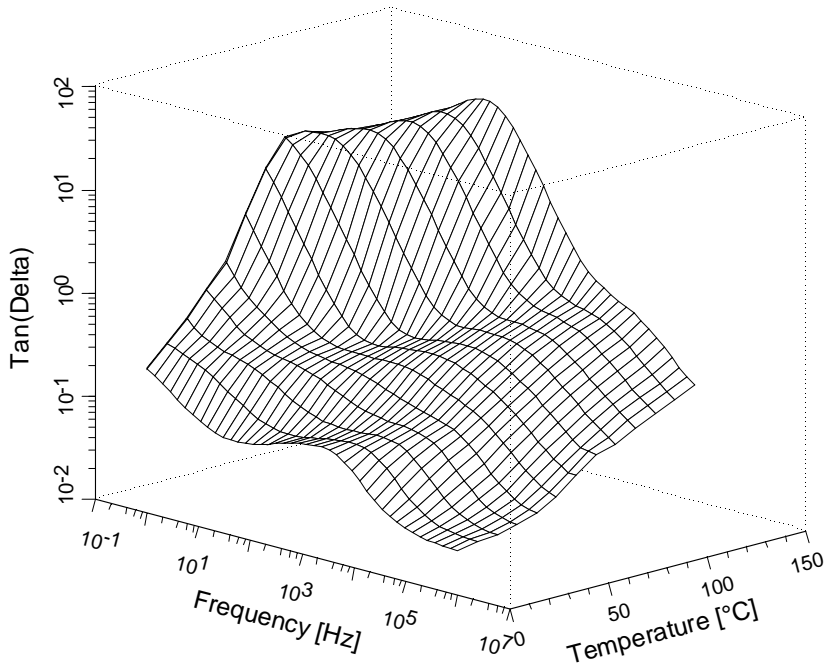


Рис. 2. Температурно-частотная зависимость диэлектрических потерь

Параметр релаксации. Температурная зависимость параметра релаксации $\nu_{p\beta}$ (или времени релаксации) для случая β -релаксации описывается законом Аррениуса (рис. 1):

$$\nu_{p\beta} = \nu_{\infty\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right),$$

где $\nu_{\infty\beta}$ — предэкспоненциальный множитель. Для процессов, связанных с локальной подвижностью, значения параметра $\nu_{\infty\beta}$ лежат в пределах 10^{12} – 10^{13} Гц. Энергия активации E_A зависит как от внутренних барьеров, так и от окружения колеблющихся структур. Типичные значения E_A для полимеров составляют от 20 до 50 кДж*моль⁻¹. В случае нашего композита получаем энергию активации равной 19.38 кДж*моль⁻¹ (0.20 эВ).

Диэлектрическая сила. Для большинства полимеров обнаружено, что диэлектрическая сила β -релаксации намного меньше диэлектрической силы α -процесса, т. е. $\Delta\epsilon_\beta \ll \Delta\epsilon_\alpha$. Обычно $\Delta\epsilon_\beta$ увеличивается с ростом температуры. Согласно теории Онзагера, которая предсказывает зависимость

$$\Delta\epsilon \sim F_{\text{Onsager}} g \frac{\mu^2 N_p}{k_B T V},$$

где $F_{\text{Onsager}} \approx 1$ — внутреннее поле или фактор Onsager, по величине диэлектрической силы можно оценить концентрацию диполей N_p .

Функция релаксации. В общем, ширина релаксационной функции измерена для половины ширины пика потерь и составляет от 4 до 6 декад, но она симметрична. С увеличением температуры ширина β -пика уменьшается. Предполагается, что форма функции релаксации для случая β -релаксации связана с распределением как по энергии активации, так и по предэкспоненциальному множителю, т. е. связана с молекулярным окружением релаксирующих диполей. Обычно сложно получить информацию о преобладающем механизме подвижности, исходя из анализа таких широких релаксационных пиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоусов А. М., Пазников Е. А., Орлова Н. А. Исследование процессов структурирования тетразолсодержащих полимеров различными системами отверждения // Известия высших учебн. завед.: Сер. «Хим. и хим. технология». 2006. Т. 49. № 8. С. 3–9.
2. Kremer K., Schonhals A. (Eds.). Broadband dielectric spectroscopy, Springer, Berlin Heidelberg, 2003. 729 с.

REFERENCES

1. Belousov A. M., Paznikov E. A., Orlova N. A. Issledovanie protsessov struktirovaniya tetrazolso-derzhashchih polimerov razlichnymi sistemami otverzhdeniya // Izv. vyssh. uchebn. zaved.: Ser. "Him. i him. Tehnologija". 2006. T. 49. № 8. S. 3–9.
2. Kremer K., Schonhals A. (Eds.). Broadband dielectric spectroscopy, Springer, Berlin Heidelberg, 2003. 729 с.

*D. Rodionov, A. Belyaev, M. Guitou,
A. Spielfiedel, N. Feautrier, P. Barklem*

EXTENDED STUDY OF LOW-ENERGY INELASTIC MAGNESIUM-HYDROGEN COLLISIONS

Quantum calculations of cross sections for inelastic processes in Mg + H and Mg⁺ + H collisions are improved. It is shown that the largest cross section among the endothermic processes, with a value of approximately 100 Å², corresponds to the process of ion-pair formation: Mg(3s4s ¹S) + H → Mg⁺ + H. The mechanism of the process is based on nonadiabatic transitions between the MgH(²Σ⁺) molecular states, which provide the main mechanism for inelastic processes in Mg + H collisions. On the other hand, nonadiabatic transitions between MgH(²Π) states affect some cross sections rather significantly. For example, transitions between the MgH(²Π) states increase the cross section for the excitation process Mg(3s3p ¹P) + H → Mg(3s3d ¹D) + H by almost an order of magnitude as compared to the cross section obtained within the MgH(²Σ⁺) symmetry.

Keywords: atomic collisions, nonadiabatic transitions, inelastic cross sections.