

# Релаксационные процессы в полимерах

# Основные определения

***Релаксация*** – переход системы от неравновесного к равновесному состоянию в результате движения кинетических единиц.

Примеры релаксационных процессов: намагничивание и размагничивание, ориентация диполей в электрическом поле, тепловое расширение, изменение формы макромолекул под действием внешних сил, деформация полимеров.

**Основные типы кинетических единиц в полимерах:** атомы, группы атомов, звенья, сегменты, макромолекулы, группы макромолекул (НМО).

Элементарный релаксационный процесс описывается уравнением:

$$\Delta X = |\Delta X_0| e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где  $\Delta X$  – величина отклонения от равновесного значения характеристики (свойства) в момент времени  $t$ ,  $|\Delta X_0|$  – величина отклонения от равновесной характеристики при  $t=0$ ,  $\tau$  - **время релаксации**.

Время релаксации характеризует скорость релаксационного процесса.

# Время релаксации

Время релаксации элементарного релаксационного процесса определяется вероятностью перехода из одного состояния в другое:

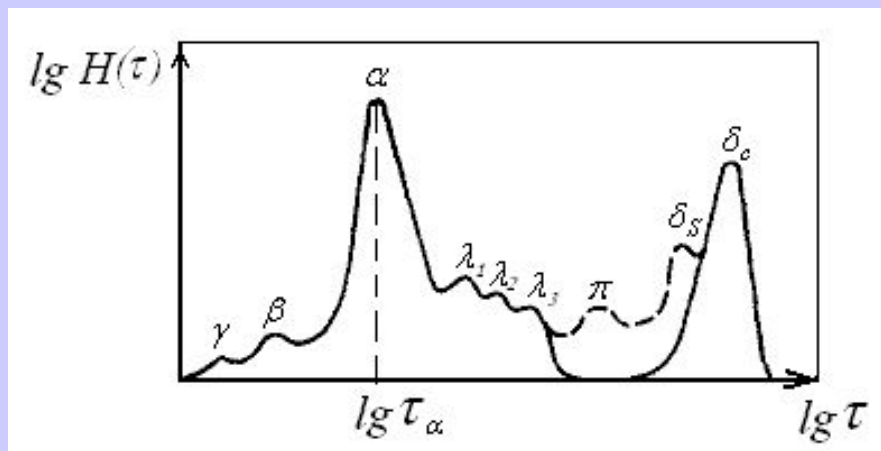
$$\tau_i = \tau_0 e^{\frac{U_i}{KT}} \quad \text{или} \quad \tau_i = B_i e^{-\frac{U_i}{KT}}$$

где  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  *ек* (величина близкая к периоду тепловых колебаний атомов),  $B_i$ -коэффициент, зависящий от размера кинетических единиц,  $U_i$  – энергия активации процесса,  $K$  – константа Больцмана,  $T$  – температура.

В полимерах существуют различные по подвижности кинетические единицы, участвующие в релаксационных процессах (атомы, небольшие группы атомов, элементарные звенья, группы элементарных звеньев, сегменты, макромолекулы, группы макромолекул). Каждый тип кинетических единиц характеризуется своим временем релаксации, зависящем от температуры.

# Спектр времен релаксации

**Релаксационный спектр (спектр времен релаксации)** – характеризует относительное количество структурных элементов с различным временем релаксации.



Типичный релаксационный спектр полимера ( $T = \text{const}$ ).

$H(\tau)$  - относительное содержание релаксаторов с данным временем  $\tau$ .

Форма спектра зависит от вида и количества релаксирующих единиц. Основные релаксационные переходы в полимерах:

**$\alpha$ -переход** - процессы, обусловленные сегментальным движением,  $U_\alpha \approx 30-40$  кДж/моль;

**$\gamma$ -переход** - процессы, связанные с подвижностью боковых привесков,  $U_\gamma \approx 10-20$  кДж/моль;

**$\beta$ -переход** - процессы, связанные с подвижностью небольших участков цепей,  $U_\beta \approx 30$  кДж/моль;

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  – процессы релаксации, связанные с подвижностью крупных структурных элементов (макромолекул и НМО).  $U_\lambda$  равна энергии активации вязкого течения  $\approx 30-40$  кДж/моль;

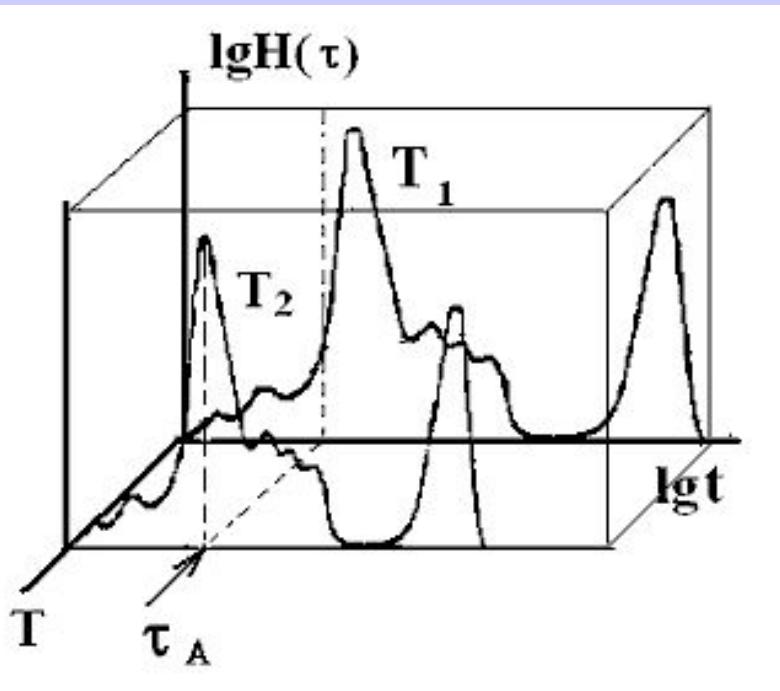
**$\delta_c$**  - процессы, связанные с разрывом химических связей (химическая релаксация, связанная с развитием молекулярного движения в результате разрыва химических связей);

**$\pi$**  - процессы, связанные с разрушением физических (адгезионных) связей между молекулами полимера и частицами наполнителя;

**$\delta_s$**  - процессы, связанные с обратимым разрывом и рекомбинацией поперечных поперечных химических связей S-S в сетчатых полимерах, сшитых серой.

# Влияние температуры на релаксационный спектр

В соответствии с формулой Больцмана, увеличение температуры приводит к изменению релаксационного спектра (сдвиг в сторону меньших времен). Интенсивность смещения релаксационных максимумов зависит от величины энергии активации элементарного процесса.



Условие полноты протекания релаксационного процесса: время внешнего воздействия, вызывающего процесс должно быть больше времени релаксации:  $\tau_A > \tau$

При определенных температурах и временных условиях внешних воздействий, полимеры могут находиться в неравновесном состоянии. Примеры неравновесных состояний (низкомолекулярные жидкости при больших скоростях деформирования, силикатные стекла, стеклование, процессы деформирования и течения полимеров)

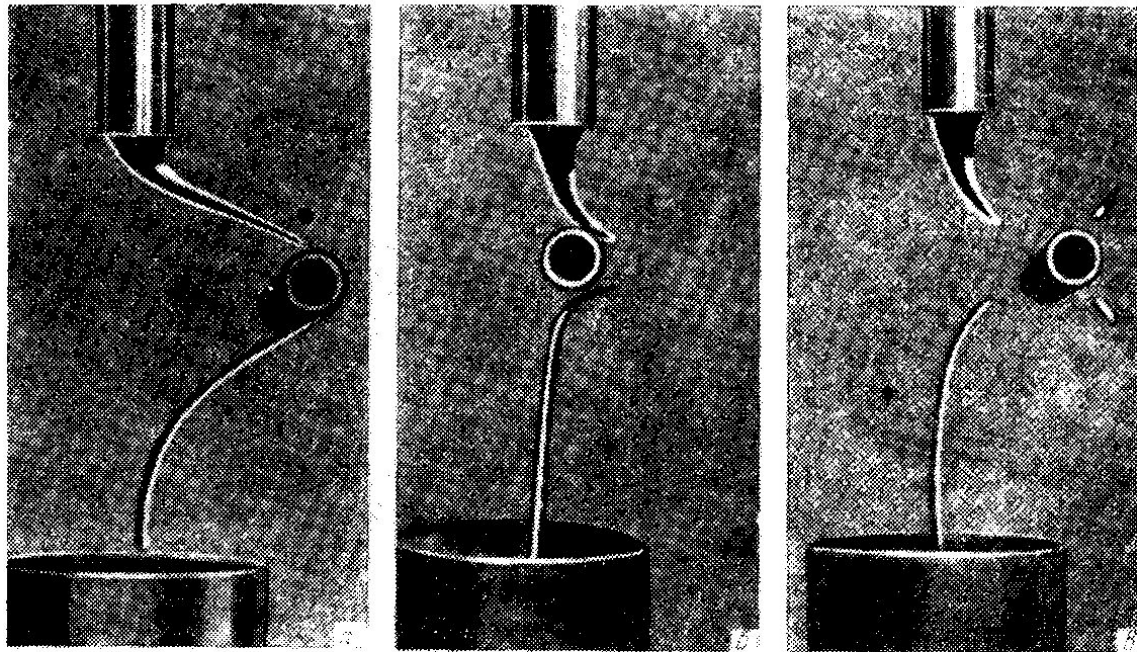
Характерные времена релаксации для различных процессов:

*Движение молекул в низкомолекулярных жидкостях*  $\tau \sim 10^{-8} - 10^{-10} \text{ с.}$

*Движение отдельных групп атомов в макромолекулах*  $\tau \sim 10^{-8} - 10^{-10} \text{ с}$

*Движение сегментов*  $\tau \sim 10^{-1} - 10^{10} \text{ с}$  (в зависимости от температуры)

## Влияние скорости деформации на поведение жидкости



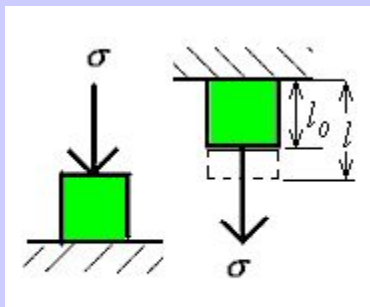
Струя жидкости при ударе по ней бойком с разной скоростью:

*a* — вязкость 5000 нз, скорость удара 19 м/сек; *б, в* — вязкость 300 нз, скорость удара 23 м/сек.

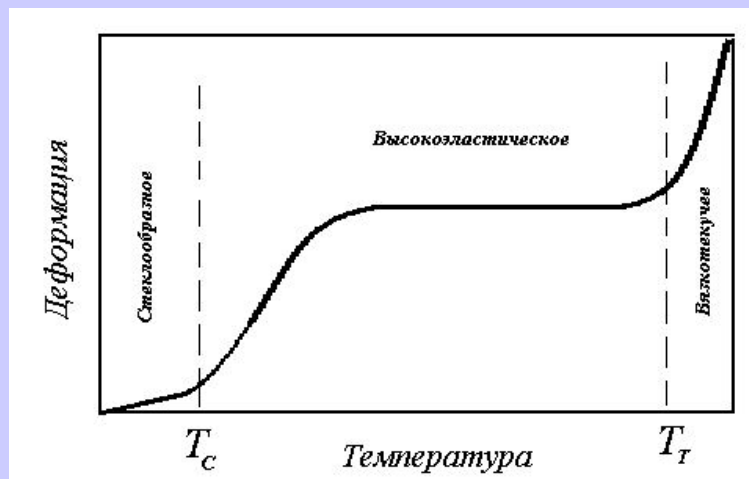


# Физические (релаксационные) и фазовые состояния полимеров

Полимеры могут находиться в двух фазовых (*аморфное и кристаллическое*) и в трех физических состояниях (*стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее*).



$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\%$$



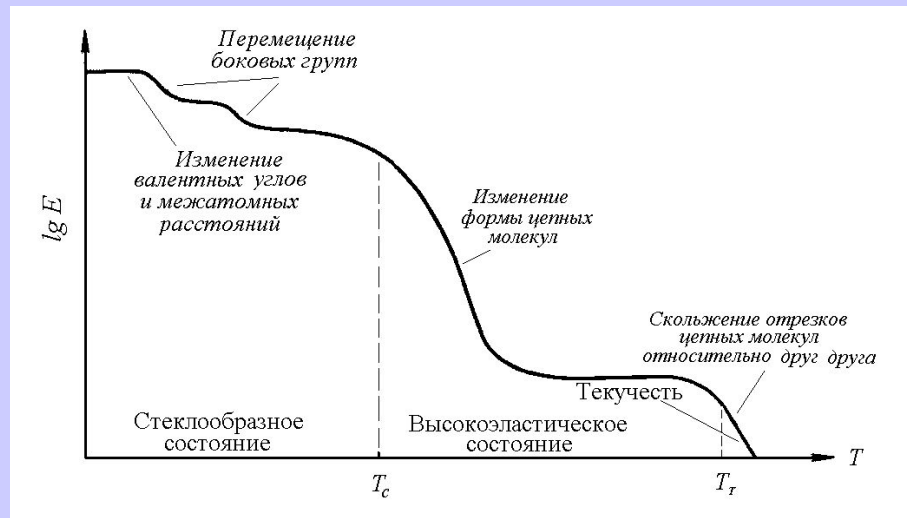
Термомеханическая кривая линейного аморфного полимера :  
 $T_c$  – температура стеклования,  
 $T_T$  – температура текучести;

Деформация в стеклообразном состоянии имеет обратимый упругий характер, величина деформации не превышает 3-4%. Механизм деформирования аналогичен механизму деформации низкомолекулярных твердых тел и связан с изменением межмолекулярных расстояний и межатомных расстояний. Развитие деформации происходит очень быстро.

Деформация в высокоэластическом состоянии также обратима, величина деформации составляет десятки и сотни %. Механизм деформирования связан с изменением формы макромолекул в результате движения сегментов. Развитие деформации происходит во времени. Деформация в вязкотекучем состоянии необратима. Развитие необратимых деформаций связано с движением макромолекул, как самостоятельных кинетических единиц. Необратимая деформация сопровождается упругой и высокоэластической деформацией.

# Практическое значение $T_c$ и $T_T$

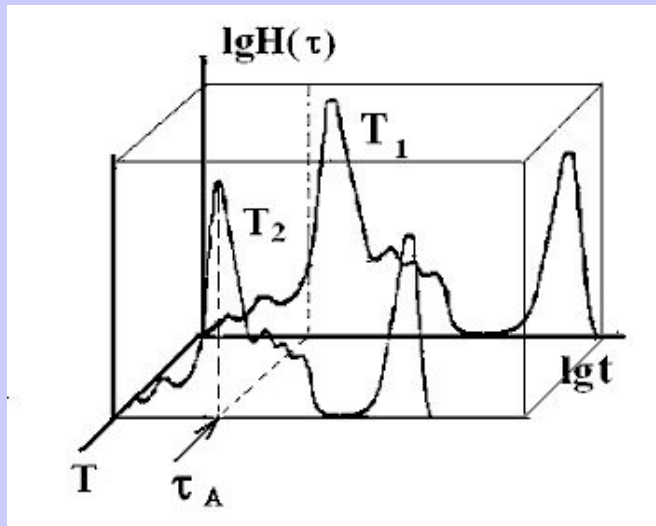
**Температуры стеклования и текучести** являются важнейшими характеристиками полимеров. Величины  $T_c$  и  $T_T$  определяют характер влияния температуры на деформационные и прочностные свойства полимерного материала. В зависимости от требований к материалу, он может эксплуатироваться в стеклообразном или высокоэластическом состоянии. Переработка полимеров проводится при  $T > T_T$ , когда материал находится в вязкотекучем состоянии.



Влияние температуры на модуль упругости линейного полимера



# Механизмы стеклования



## Кинетическая релаксационная теория стеклования (релаксационный механизм).

Расстекловывание при повышении температуры связано с уменьшением времени релаксации. Развитие высокоэластической деформации в результате сегментального движения возможно при  $\tau < \tau_A$ . При  $T = T_c$   $\tau \approx \tau_A$ .

Механизм структурного стеклования связан с замедлением релаксационных процессов при уменьшении температуры. При снижении температуры ниже температуры стеклования, время релаксации становится настолько большим, что равновесное состояние не может быть достигнуто. В этом случае полимер переходит в стеклообразное состояние и его свойства, связанные со структурой, (например, плотность, теплоемкость) будут отличаться от равновесных величин. Время структурной релаксации  $\tau^*$  зависит от скорости охлаждения. При  $T = T_c$   $\tau^* = C^*/q$ , где  $C^*$  - константа,  $q$  - скорость охлаждения. Увеличение скорости охлаждения в 10 раз приводит к увеличению температуры стеклования на 3-10 град. Температура стеклования повышается также с ростом давления.

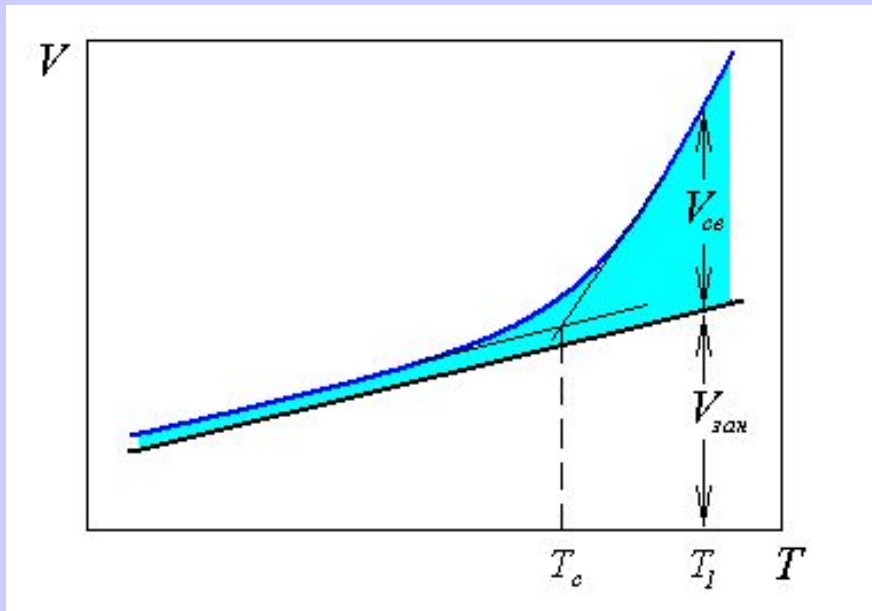
# Механизмы стеклования

**Теория свободного объема.** Удельный объем вещества  $V$  является суммой занятого и свободного объемов:

$$V = V_{зан} + V_{св}$$

Доля свободного объема:

$$f = \frac{V_{св}}{V}$$



Зависимость удельного, свободного и занятого объема от температуры

Тепловое движение сегментов прекращается при уменьшении доли свободного объема до величины  $f_e = 0,025$  (величина  $f_e$  не зависит от типа полимера).

# Структурное стеклование

Структурное стеклование – образование неравновесных «замороженных» структур при понижении температуры.

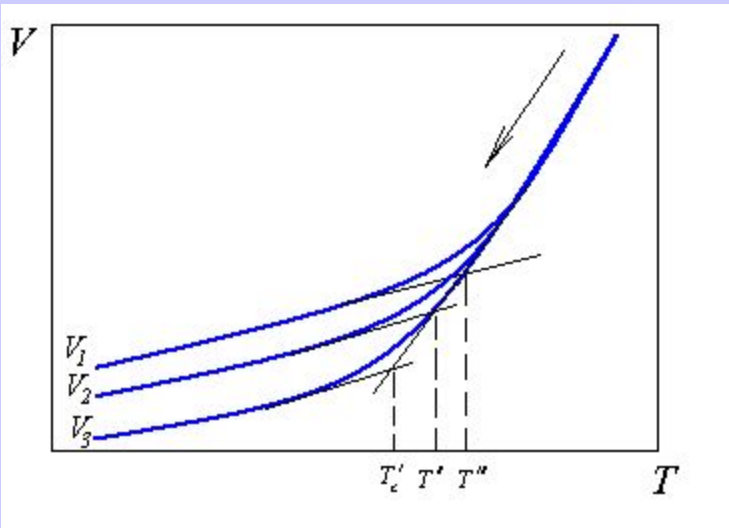
Уменьшение температуры приводит к увеличению времени релаксации:

$$\tau_{\alpha} = \tau_0 e^{\frac{U_{\alpha}}{KT}}$$

При  $T=T_c$   $U_i \approx KT$ , при  $T < T_c$  показатель экспоненты

$$\frac{U_{\alpha}}{KT} > 1 \quad \text{Время}$$

релаксации становится настолько большим, что система переходит в неравновесное состояние.



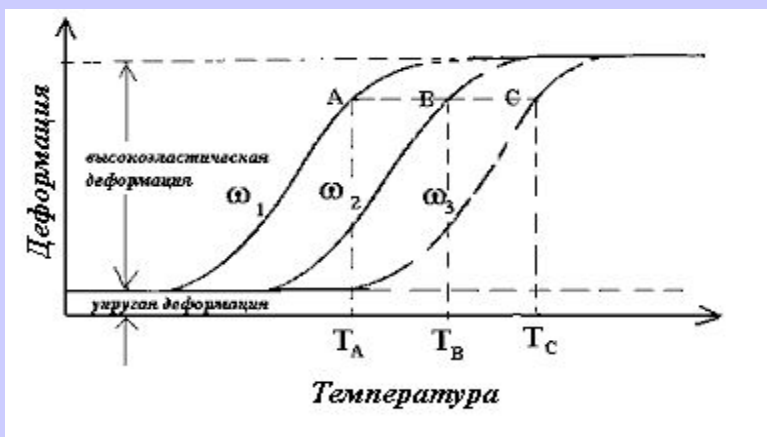
Влияние скорости охлаждения на величину удельного объема ( $V_1 > V_2 > V_3$ ).

# Механическое стеклование

Механическое стеклование, характеризующее поведение полимера в переменном механическом поле, связано с изменением характера отклика системы на внешнее воздействие в результате увеличения скорости или частоты этого воздействия. Релаксационный процесс не успевает пройти в том случае, если время релаксации больше времени внешнего воздействия.

Условие механического стеклования:  $\tau_A \leq \tau$

Чем меньше  $\tau_A$  (чем выше скорость или частота механического поля), тем выше температура механического стеклования  $T_{с. мех}$



Зависимость амплитуды деформации полимера от температуры при различных частотах ( $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$ ) синусоидального напряжения с постоянной амплитудой

*Изменение частоты механического поля на 2-3 порядка изменяет температуру механического стеклования  $T_{с, мех}$  на 20-40 градусов.*

# Механическое стеклование

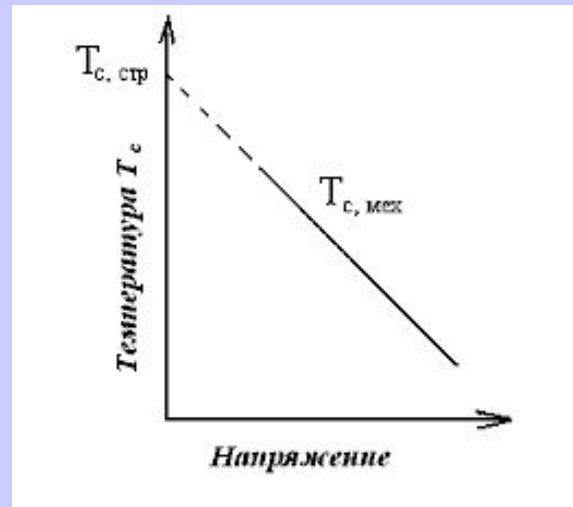
## Механическое стеклование при действии постоянного механического поля

Скорость изменения конформации макромолекул при действии механических нагрузок зависит не только от температуры, но и напряжения:

де  $\sigma$  - напряжение,  $\alpha$  - эмпирический коэффициент, учитывающий влияние структуры полимера.

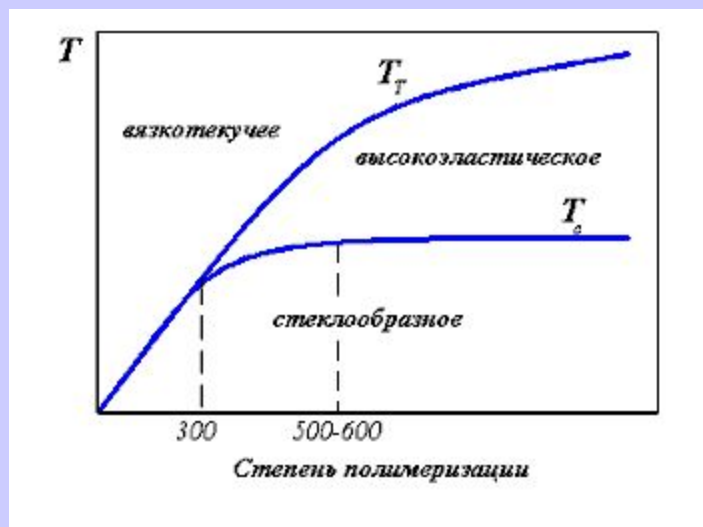
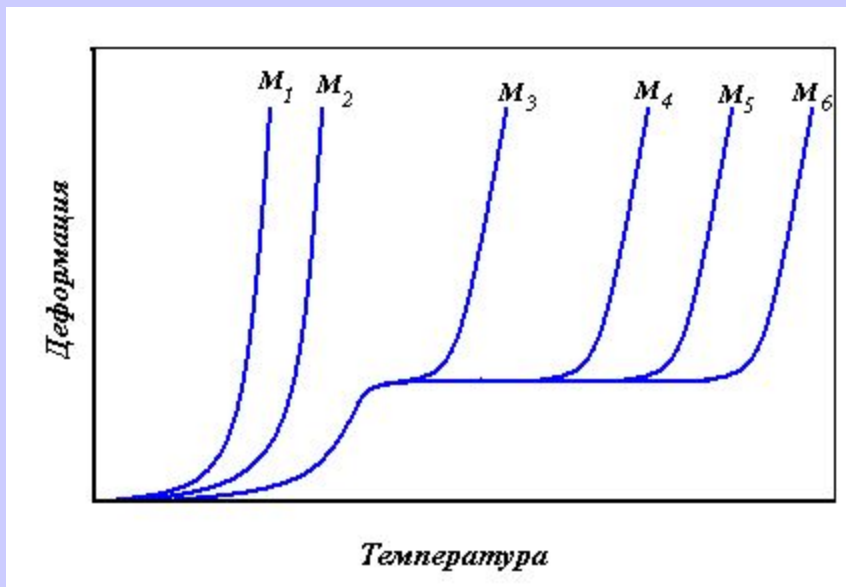
$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_i - \alpha\sigma}{KT}} \quad \Gamma$$

При температуре стеклования  $\tau_A = \tau_\alpha$ . Это условие выполняется, если  $U_i - \alpha\sigma \approx KT$ . Поэтому при увеличении напряжения происходит уменьшение времени релаксации и снижение температуры механического стеклования.



Влияние напряжения на температуру механического стеклования

# Влияние молекулярной массы полимера на температуры стеклования и текучести



Увеличение степени полимеризации приводит к монотонному росту температуры текучести  $T_m$ , в то же время температура стеклования  $T_c$  увеличивается только в области умеренных степеней полимеризации (до  $\sim 300$ ), соответствующих величине механического сегмента молекулы полимера. При меньших степенях полимеризации высокоэластичность отсутствует.

Длина механического сегмента не равна длине термодинамического сегмента Куна и зависит от сил межмолекулярного взаимодействия, влияющих на энергию активации релаксационного процесса, а так же от характеристик механического поля.

Увеличение молекулярной массы полимера приводит к расширению температурного интервала высокоэластичности.

## Влияние химического строения макромолекул на температуру стеклования

Химическое строение элементарного звена определяет термодинамическую и кинетическую гибкость макромолекул. Спектр времен релаксации зависит не только от гибкости индивидуальной макромолекулы, но и сил межмолекулярного взаимодействия (дисперсионные силы, диполь-дипольное взаимодействие, водородные связи). Скорость изменения конформации макромолекул в полимерном теле зависит как от свойств самой молекулы, так и от свойств окружающей среды, влияющей на молекулярную подвижность.

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$
Полиизобутилен	- 74	Полиметилакрилат	7
Полибутадиен	- 80	Полиметилметакрилат	100
Полиизопрен	- 74	Нитрат целлюлозы	$> T_{\text{разл}}$
Полихлоропрен	- 40	Zn-соль полиакриловой кислоты	400
Поливинилхлорид	80		



# Влияние химического строения макромолекул на температуру стеклования

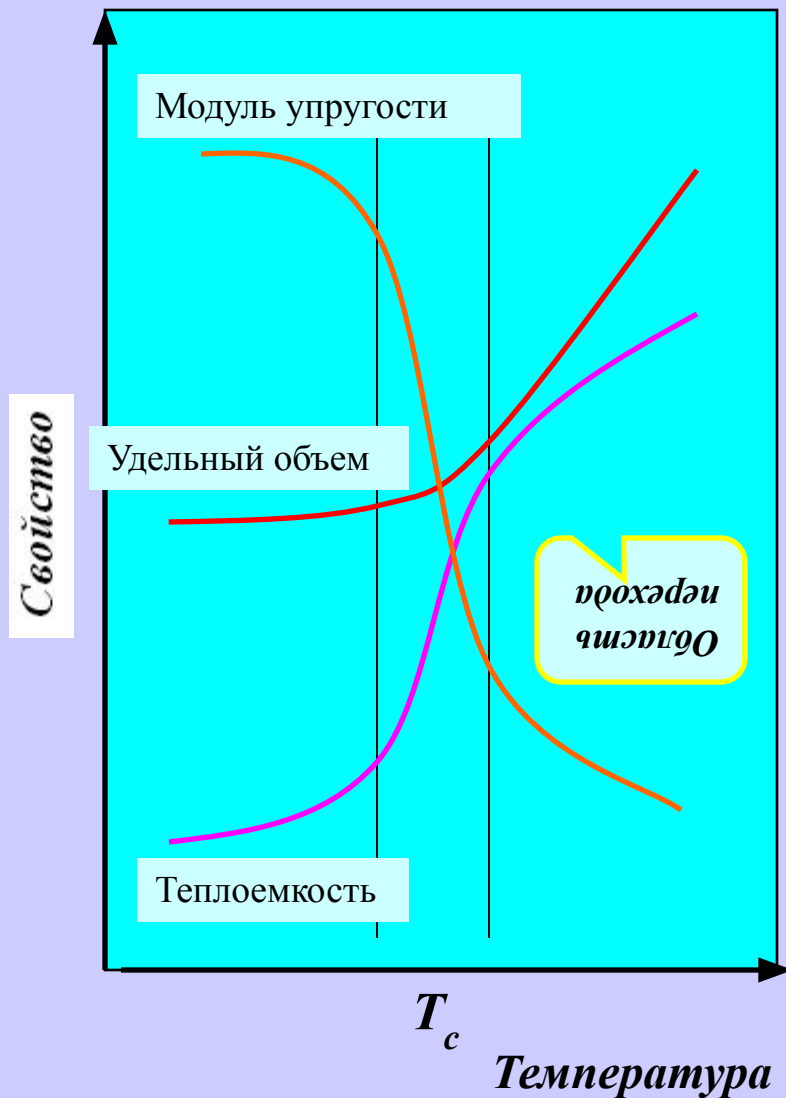
Неполярные полимеры обладают высокой кинетической гибкостью и сохраняют гибкость вплоть до очень низких температур ( $T_c = -70 \div -100^\circ\text{C}$ ).

Наличие полярных групп увеличивает межмолекулярное взаимодействие и повышает  $T_c$ .

При симметричном расположении полярных групп их влияние на  $T_c$  уменьшается в результате взаимной компенсации электрических полей (ПВХ:  $T_c = 80^\circ\text{C}$ , поливинилиденхлорид:  $T_c = -17^\circ\text{C}$ ).

Наличие больших по размеру заместителей, затрудняющих вращение звеньев увеличивает  $T_c$  (см. полистирол, полиметилметакрилат).

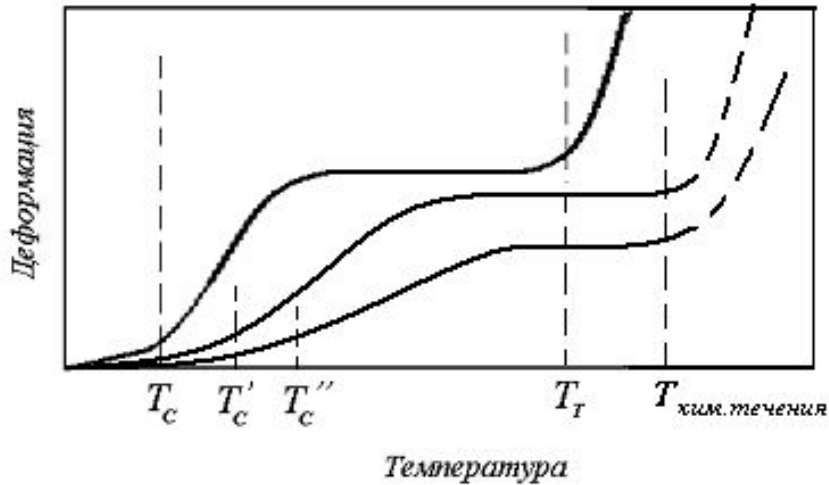
# Методы экспериментального измерения температур релаксационных и фазовых переходов



Большинство методов определения  $T_c$  основаны на измерении свойств полимеров, зависящих от молекулярной подвижности. При переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние увеличивается молекулярная подвижность полимера, связанная с развитием сегментального движения. В соответствии с этим, в области перехода происходит характерное изменение таких свойств полимера, как теплоемкость, теплопроводность, плотность (удельный объем), коэффициенты линейного и объемного расширения, диэлектрическая проницаемость, деформационные свойства, например, модуль упругости и др.

# Термомеханические методы

Основаны на измерении температурных зависимостей деформационных свойств полимеров (величина деформации или модуля). Используют разнообразные условия нагружения и режимы испытаний (статическое и динамическое сжатие и растяжение, сдвиг, изгиб и др.).



Достоинства методов: простота, высокая чувствительность. Метод применяют не только для измерения температур переходов, но и для изучения разнообразных химических и физико-химических процессов в полимерных материалах, вызывающих изменение деформационных свойств.

Термомеханические кривые (ТМК) линейного и сшитого полимеров. Пунктир — область разрушения пространственной сетки в результате протекания химических процессов термодеструкции..

# Термический анализ (ДСК и ДТА)

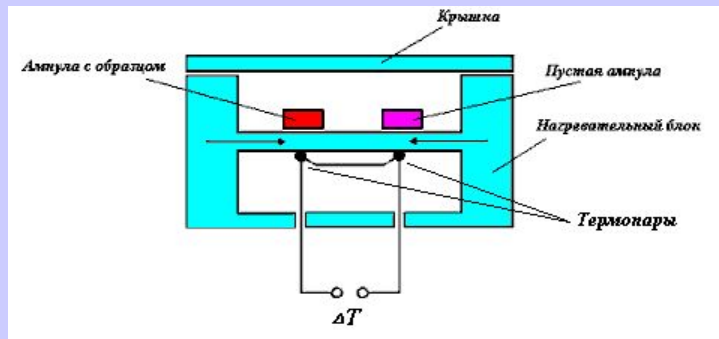
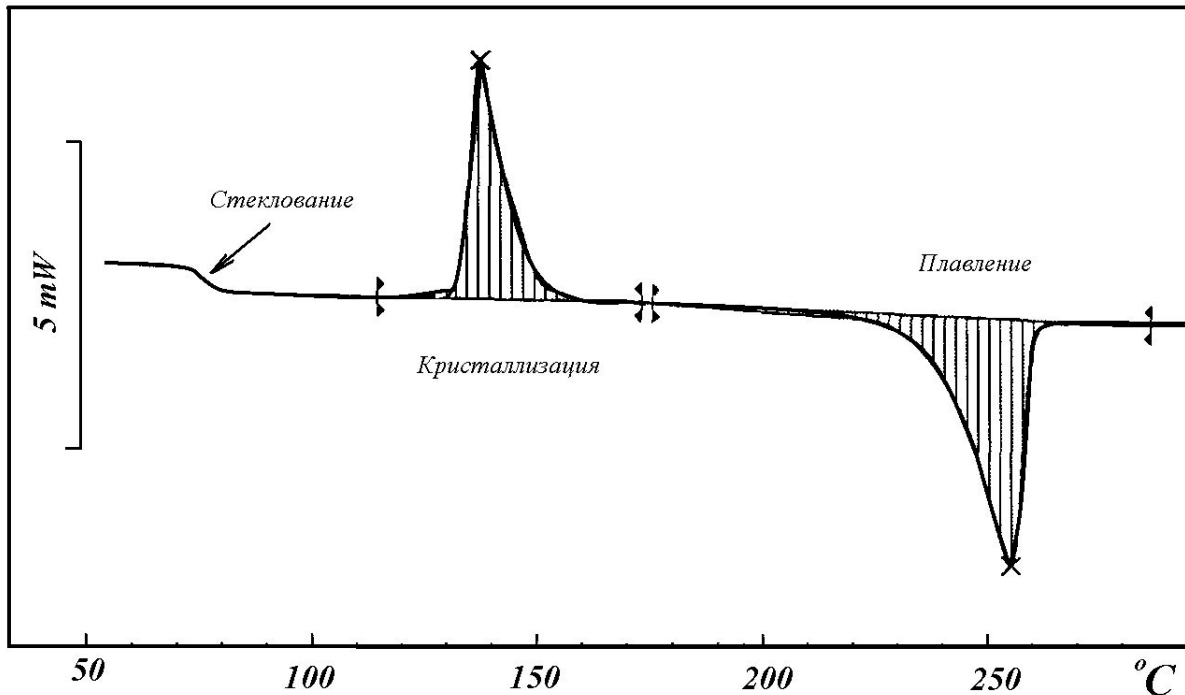
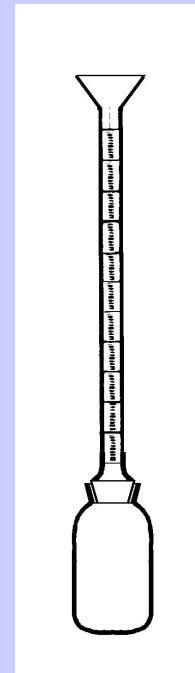
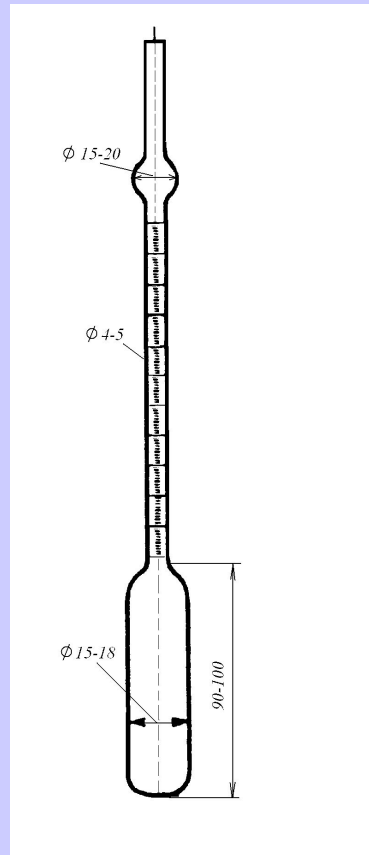


Схема измерительного блока калориметра



Термограмма  
полиэтилентерефталата

# Линейная и объемная дилатометрия



Объемные дилатометы