

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

Время релаксации характеризует скорость релаксационного процесса.

Время релаксации

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

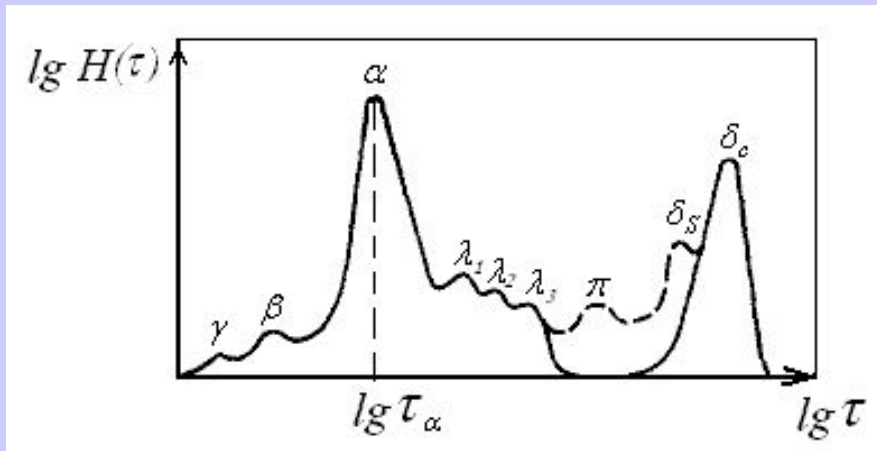
$$\tau_i = \tau_0 e^{\frac{U_i}{KT}} \quad \text{или} \quad \tau_i = B_i e^{\frac{U_i}{KT}}$$

где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ сек (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 τ .

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

α -переход – процессы, обусловленные сегментальным движением, $U_\alpha \approx 30\text{--}40 \text{ кДж/моль}$;

γ -переход – процессы, связанные с подвижностью боковых привесков, $U_\gamma \approx 10\text{--}20 \text{ кДж/моль}$;

β -переход – процессы, связанные с подвижностью небольших участков цепей, $U_\beta \approx 30 \text{ кДж/моль}$;

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

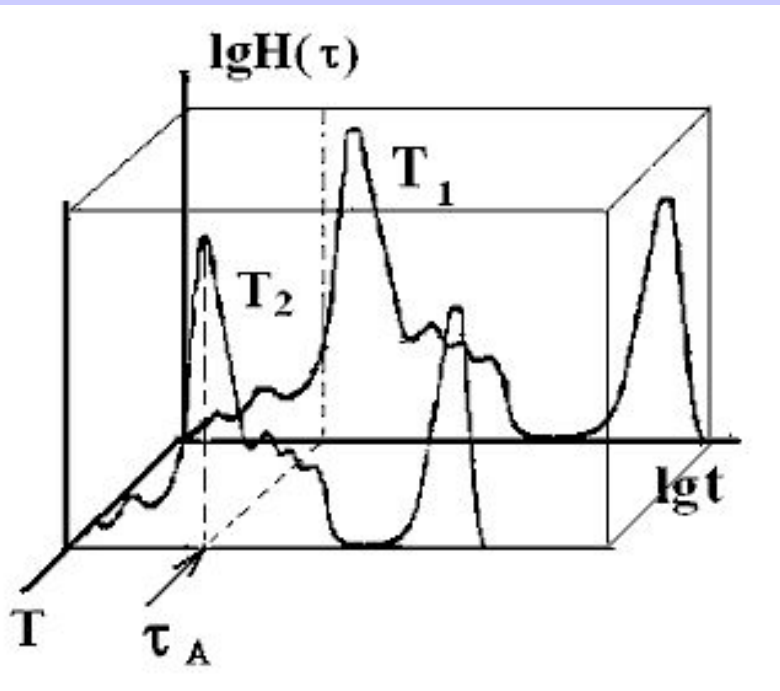
δ_c – процессы, связанные с разрывом химических связей (химическая релаксация, связанная с развитием молекулярного движения в результате разрыва химических связей);

π – процессы, связанные с разрушением физических (адгезионных) связей между молекулами полимера и частицами наполнителя;

δ_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)

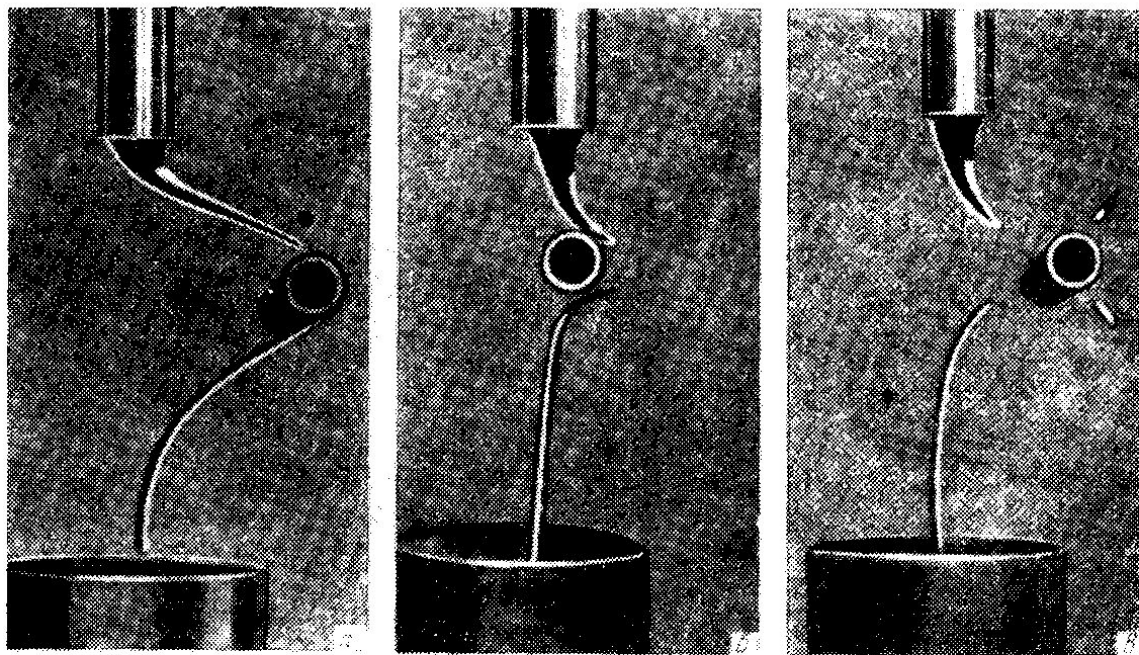
Характерные времена релаксации для различных процессов:

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

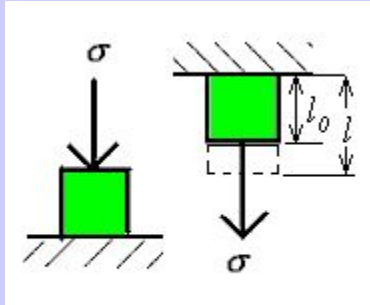


Струя жидкости при ударе по ней бойком с разной скоростью:

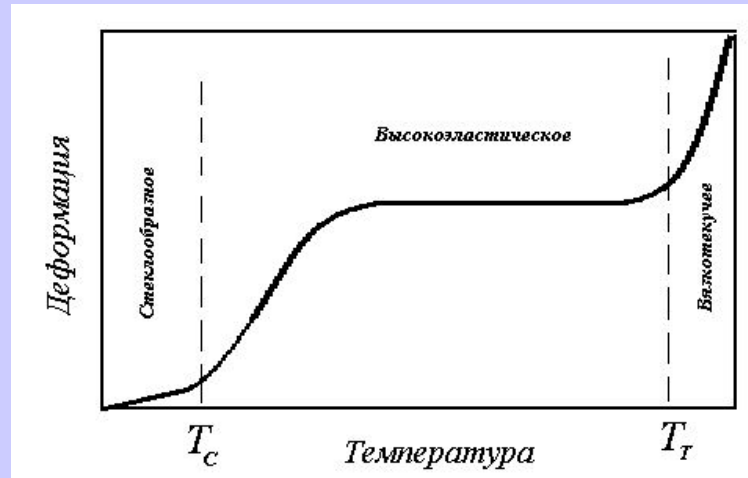
a — вязкость 5000 нз, скорость удара 19 м/сек; *б, в* — вязкость 300 нз, скорость удара 23 м/сек.

Физические (релаксационные) и фазовые состояния полимеров

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



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

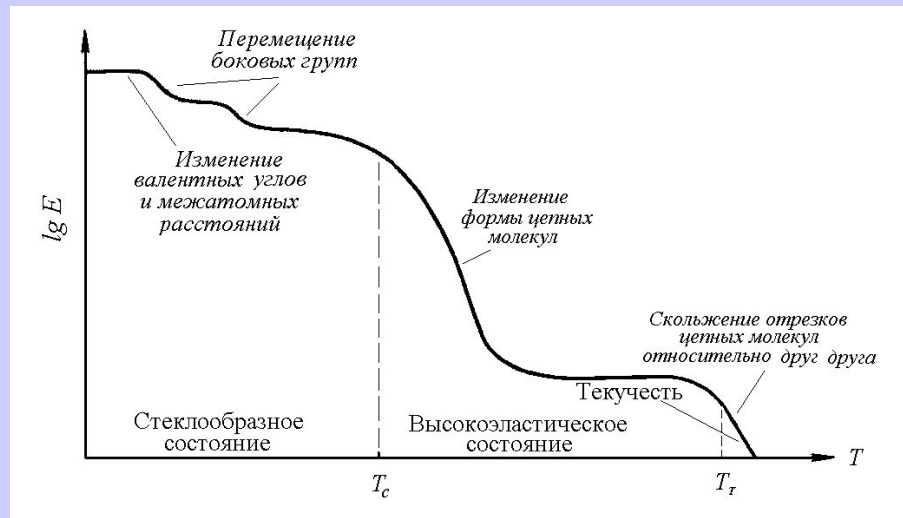


Термомеханическая кривая
линейного аморфного полимера :
 T_c – температура стеклования,
 T_g – температура текучести;

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.

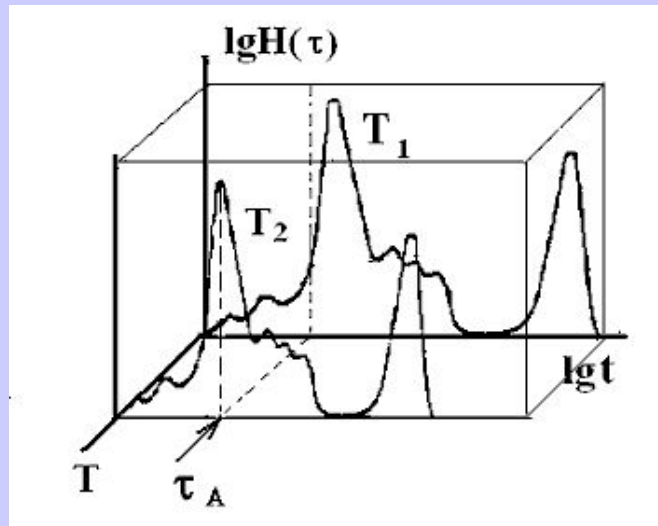
Практическое значение T_c и T_T

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 τ^* 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.

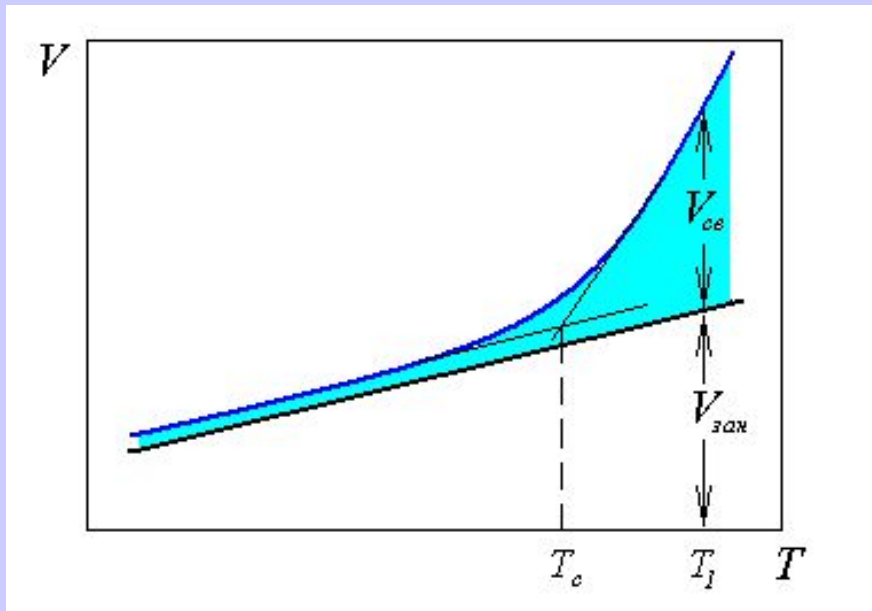
Механизмы стеклования

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

$$V = V_{зан} + V_{св}$$

Доля свободного объема:

$$f = \frac{V_{св}}{V}$$

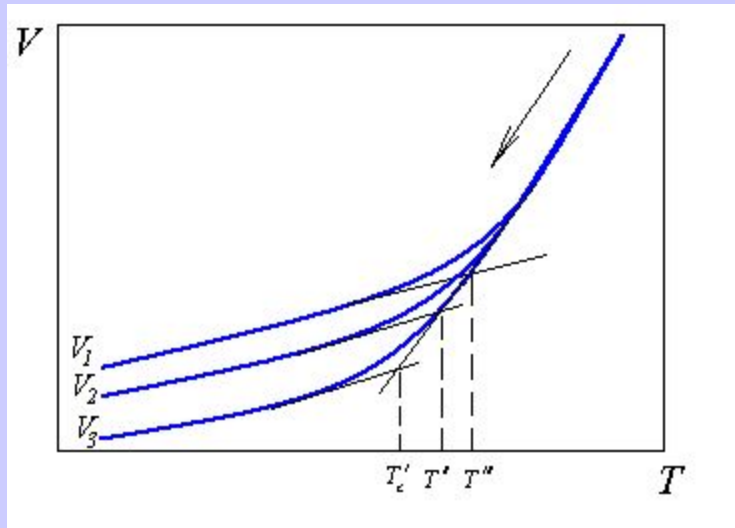


Зависимость удельного, свободного и занятого объема от температуры

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.



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

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

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

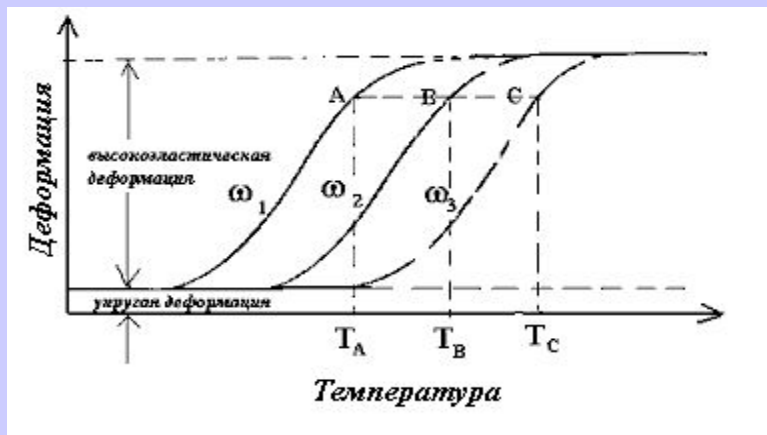
релаксации становится настолько большим, что система переходит в неравновесное состояние.

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 τ_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

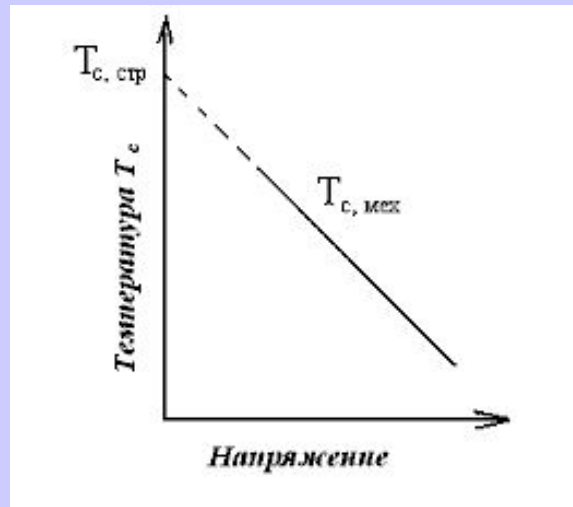
Механическое стеклование при действии постоянного механического поля

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

де σ - напряжение, α - эмпирический коэффициент, учитывающий влияние структуры полимера.

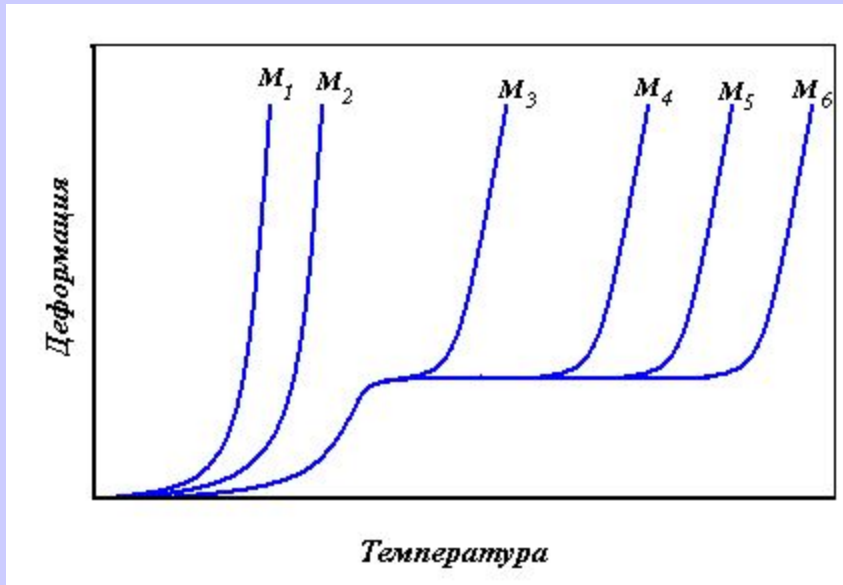
$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_i - \alpha\sigma}{KT}}$$

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

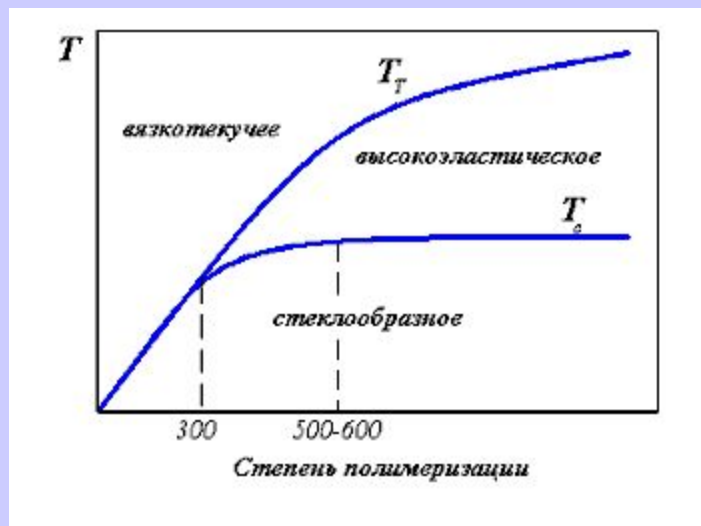
Влияние молекулярной массы полимера на температуры стеклования и текучести



Увеличение степени полимеризации приводит к монотонному росту температуры текучести T_m , в то же время температура стеклования T_g увеличивается только в области умеренных степеней полимеризации (до ~ 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

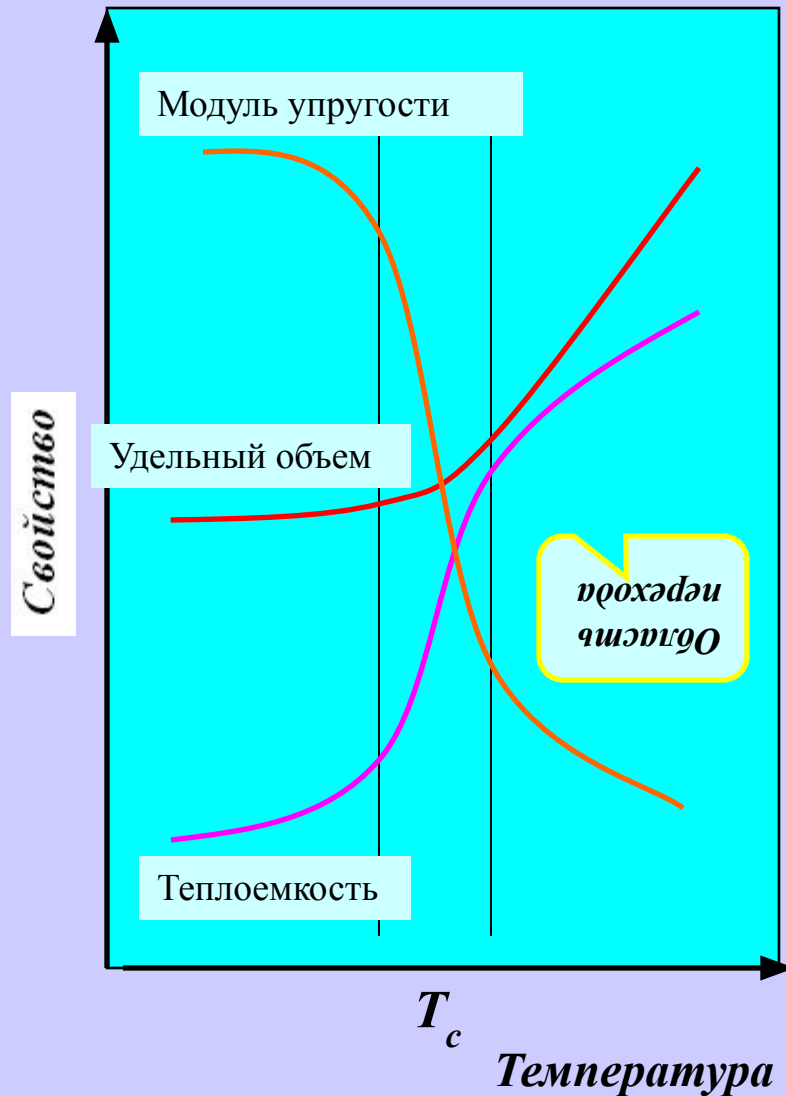
Неполярные полимеры обладают высокой кинетической гибкостью и сохраняют гибкость вплоть до очень низких температур ($T_c = -70 \div -100^\circ\text{C}$).

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).

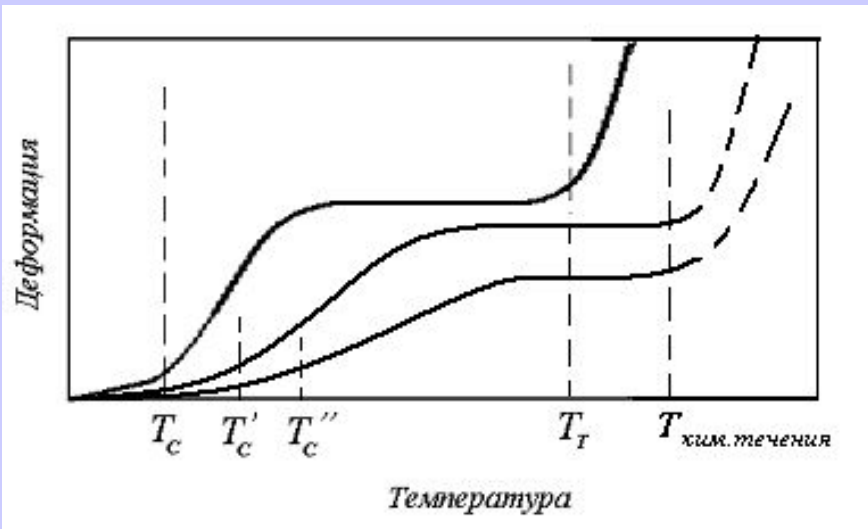
Методы экспериментального измерения температур релаксационных и фазовых переходов



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)

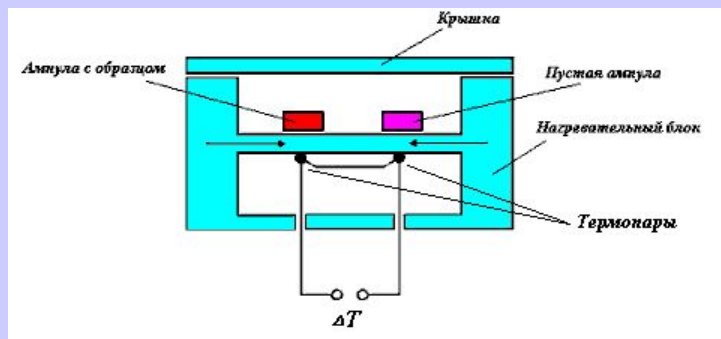
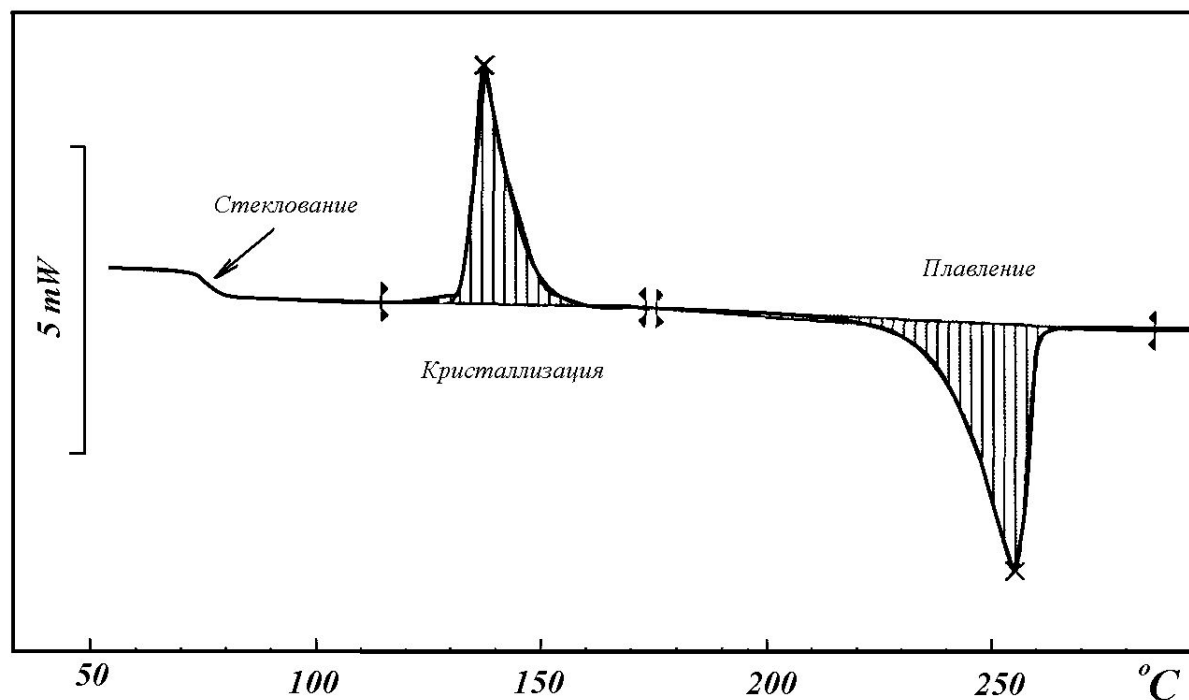
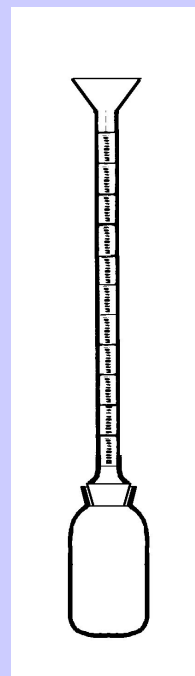
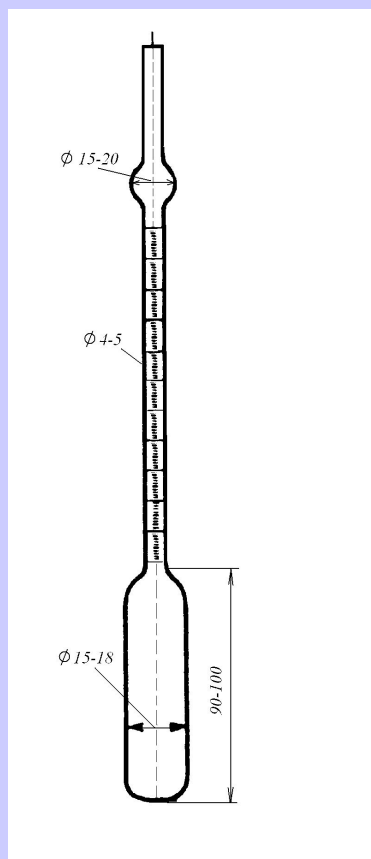


Схема измерительного блока калориметра



Термограмма
полиэтилентерефталата

Линейная и объемная дилатометрия



Объемные дилатометы