

说“弛豫”

贺昌城

(北京师范大学化学学院, 北京 100875)

摘要:“弛豫”是高分子物理课程中最重要的概念之一。作为“弛豫”的同义语,“松弛”一词应用更为普遍。与“弛豫”或“松弛”相关的术语有多个,如弛豫过程、松弛时间谱、力学松弛、介电松弛、应力松弛和次级松弛等。本文将这些术语集中在一起,分别阐释了其内涵。通过辨析,学习者就可以很好地理解这些概念,从而不会因其名称相近而造成混淆。弛豫现象是物质内部的分子运动在宏观上的一种表现,从绝对的意义上来讲,任何物质都存在弛豫现象。但是,在所有的物质中,聚合物的弛豫现象表现最为突出。文章最后揭示了聚合物弛豫现象的分子机理。

关键词:高分子物理; 教学研究; 聚合物; 弛豫

在 高 分 子 物 理 课 程 中,“弛 豫”是 一 个 非 常 重 要 的 概 念,与 之 相 关 的 衍 生 术 语 有 多 个,它 们 也 都 是 比 较 重 要 的 概 念。有 的 术 语 如 弛 豫 过 程、应 力 松 弛 等,对 于 它 们 的 内 涵 的 认 识,关 系 到 学 生 对 聚 合 物 的 基 本 力 学 性 质 包 括 高 弹 形 变、黏 弹 性 行 为 等 的 认 识 和 理 解;有 的 术 语 名 称 相 近 而 内 涵 不 同,如 力 学 松 弛 与 应 力 松 弛 等,学 生 常 常 因 不 明 其 义 而 将 它 们 混 淆。本 文 将 这 些 术 语 集 中 在 一 起 进 行 解 读,从 而 说 明 其 彼 此 间 的 联 系 与 区 别。

1 弛豫现象

当 对 样 品 施 加 某 种 形 式 的 外 界 刺 激 (物 理 量 x) 使 其 从 一 种 平 衡 态 过 渡 到 另 一 种 平 衡 态 时,观 察 与 此 刺 激 x 对 应 的 某 种 响 应 (物 理 量 y) 的 变 化,若 y 在 时 间 上 滞 后 于 x ,则 此 现 象 称 为“弛 豫 现 象”。弛 豫 现 象 是 物 质 内 部 分 子 运 动 特 征 在 宏 观 上 的 表 现。对 于 聚 合 物 而 言,根 据 刺 激 形 式 的 不 同,有 体 积 弛 豫、力 学 弛 豫、介 电 弛 豫 等 弛 豫 现 象^[1]。

“弛 豫”这 一 术 语,来 源 于 英 文 词“relaxation”。作 为 材 料 科 学 领 域 内 的 一 个 专 有 名 词,relaxation 一 词 最 早 曾 经 被 翻 译 为“松 弛”,后 来 被 定 名 为“弛 豫”。然 而,“松 弛”一 词 的 使 用 并 未 停 止,反 而 因 其 更 为 通 俗 化,应 用 似 乎 比“弛 豫”一 词 更 为 广 泛。目 前,在 高 分 子 科 学 领 域,这 两 个 词 作 为 同 义 词 被 使 用,其 内 涵 并 无 差 别。

2 弛豫过程与弛豫时间

当 物 质 系 统 的 平 衡 状 态 由 于 受 到 外 界 刺 激 作 用 而 发 生 破 坏 时,系 统 即 由 非 平 衡 状 态 逐 渐 改 变 到 与 外 界 刺 激 作 用 相 适 应 的 新 的 平 衡 状 态,这 一 过 程 称 为“弛 豫 过 程”(relaxation process)。弛 豫 过 程 所 经 历 的 时 间,即 为“弛 豫 时 间”^[1]。

对 于 聚 合 物 而 言,当 它 受 到 外 界 刺 激 时,物 质 系 统 的 平 衡 态 便 被 打 破,高 分 子 从 一 种 构 象 状 态 通 过 分 子 运 动 转 变 为 另 一 种 构 象 状 态,从 而 物 质 系 统 重 新 达 到 与 外 部 条 件 相 适 应 的 新 的 平 衡 状 态,这 一 过 程 就 是 高 分 子 的 弛 豫 过 程。

举 一 个 实 例 来 说 明。比 如,某 交 联 橡 胶 试 样,在 未 应 力 条 件 下,其 网 链 呈 现 无 规 蜷 曲 构 象,此 时 材 料 系 统 处 于 平 衡 状 态;当 对 它 施 加 一 拉 伸 载 荷 时,系 统 的 平 衡 状 态 被 打 破,网 链 在 应 力 场 作 用 下 发 生 链 段 的

运动,从蜷曲构象逐渐转变为比较伸展的构象,最终系统达到与应力场相适应的新的平衡态,这一过程即为弛豫过程;去除载荷,材料系统的这种新的平衡态则再次被破坏,又处于非平衡态了,此时,网链又会通过链段的运动从比较伸展的构象逐渐向蜷曲构象转变,从而使系统回到应变前的那种平衡态,这一过程同样也是弛豫过程。

弛豫过程的快慢用“弛豫时间”来衡量。不同聚合物分子的弛豫时间差别很大。而且,确切地讲,由于高分子的运动单元具有多重性,不同层次的运动单元、不同的运动模式对应于不尽相同的松弛时间,因此聚合物体系的弛豫时间不可能是单一的,短至几秒甚至更短,长至几小时、几天、几个月、几年甚至更长,它是一定范围内从小到大的一个序列或看成一个连续分布且分布很宽,所以用“松弛时间谱”来描述^[1,2]。

3 力学松弛

在弛豫过程中,对体系所施加的外界刺激及所引起的体系的响应均为力学相关量(应力、应变)的弛豫,称为“力学弛豫”或“力学松弛”(mechanical relaxation)^[3]。也可用更为通俗的语言作如此表述:将力学性质随时间延续而变化的现象,统称为力学松弛。依赖于所施加应力或应变方式的不同,可以有静态黏弹性现象(蠕变和应力松弛)与动态黏弹性现象(滞后和力学损耗),这些现象所表现的都是聚合物的力学松弛行为。

4 介电松弛

在外电场作用下分子的电荷分布要发生变化,这种现象叫极化。高分子电介质在电场中发生极化而在表面产生束缚电荷。分析电介质在电场中的极化过程,平衡态的束缚电荷不是瞬间产生的,而是随着时间的延长而不断增加,最后达到平衡态。在交变电场中,变形极化(即电子极化与原子极化,又称诱导极化)速率较快,一般能够跟得上电场的变化,而取向极化(即偶极子沿电场方向的择优排列)不然,需要一定的时间才能达到平衡,未必能完全跟上电场的变化。从而,在宏观上看,电介质的介电性质则随着外电场作用时间的延续而发生变化,将此现象称为“介电弛豫”或“介电松弛”(dielectric relaxation)^[4,5]。

对于极性聚合物,偶极子取向需要一定时间,当它跟不上电场的变化时,两者之间有一个相位差,这时要有一部分电能用于克服偶极子取向受到的介质粘滞阻力,电能转化成热能,此即所谓“介电损耗”。

在固定频率下测试聚合物试样的介电常数和介电损耗随温度的变化可得介电松弛温度谱,在一定温度下测试试样的介电性质随频率的变化可得介电松弛频率谱。介电松弛温度谱和介电松弛频率谱都是同高分子的分子运动有关的特征谱,统称为聚合物的“介电松弛谱”。借助介电松弛谱,可以获得高分子的分子运动和转变信息。除了极性聚合物,非极性聚合物的分子运动同样也可以在介电松弛谱上得到反映。

5 应力松弛

物质体系在恒定应变下应力随着时间的延续而衰减的现象,称为“应力弛豫”或“应力松弛”(stress relaxation)。它是力学松弛现象中的一种^[6]。应力弛豫过程是高分子的分子运动过程。聚合物材料发生形变后,高分子的分子链构象处于非平衡状态,随着时间的延续,分子链的各运动单元通过运动以使得构象调整到新的平衡状态,在此过程中材料内部应力逐渐减小乃至完全消除。对于线性聚合物,由于可发生黏性流动,即发生高分子分子链质心的位移,应力最终可松弛到零;对于交联高分子材料,应力最终不会松弛到到零,而是松弛到大于零的某一定值。

与应力松弛相对应的另一力学松弛现象是“蠕变”(creep)。蠕变是指在一定温度和一定外力作用下,材料的形变随时间的推移而逐渐发展的现象。实际上,蠕变也许可以称为“应变松弛”,只不过习惯上

还是被称为“蠕变”。

6 次级松弛

把高分子的玻璃化转变和结晶熔融转变称为主转变,而将低于主转变温度以下的其它松弛统称为次级转变。与次级转变相对应的松弛称为“次级松弛”或“次级弛豫”(secondary relaxation)。

为了方便起见,通常把非晶聚合物包括主转变在内的多个转变(内耗峰)按温度由高到低依次用 α 、 β 、 γ 、 δ 、……等字母标记。 α 松弛对应于玻璃化转变, β 以下的次级松弛则仅考虑松弛峰的温度次序,同分子运动的机理没有直接对应关系。次级松弛可以归于高分子主链杂原子基团的运动、局部松弛模式、曲柄运动、侧链或侧基的运动等分子运动机理。

结晶聚合物的次级松弛包括晶区和非晶区两种形态的分子运动,其内耗峰可以是晶区或非晶区的某种运动模式单独贡献的,也可能是由几种不同的模式各自贡献的叠加所造成。晶区的运动模式包括晶型转变运动、晶区中分子链段的局部松弛模式、晶区内部的侧基运动、结晶缺陷区的局部运动以及链折叠部分的折叠运动等。通常把结晶聚合物熔点以下的各级转变依次用 α 、 β 、 γ 、 δ ……等字母标记。有时为了说明某种松弛是由晶区还是由非晶区引起的,给标记符号加以下标“c”或“a”,分别表示晶区和非晶区的贡献^[7,8]。

7 总结

以上介绍了弛豫及与之相关的其它一些概念的内涵。从绝对的意义上来说,所有的物质都存在弛豫现象,但是唯独聚合物的弛豫现象表现最为突出。

弛豫现象是物质内部的分子运动在宏观上的一种表现。小分子运动的弛豫时间通常是很短的。比如,在室温环境下,小分子液体最短的弛豫时间只有 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ 秒,当观察者以通常的时间概念面对它时,根本不能觉察到其分子运动随时间的变化,故可以将其弛豫过程视为是即时完成的^[2]。而聚合物是由大量具有高相对分子质量的分子所组成的物质,高分子的长链特征,一方面决定了在聚合物的玻璃态、高弹态、黏流态乃至溶液中分子之间的相互缠结,另一方面决定了高分子之间相互作用力的总和之巨大甚至超过化学键的键能,这就使得高分子的分子运动必须要克服很大的摩擦阻力,不可能瞬时完成。也就是说,高分子的分子运动表现出明显的时间依赖性。

高分子具有多重运动单元,包括侧基、链节、链段与整链等,对结晶聚合物而言还有晶区运动。运动单元的尺寸越小,完成运动所需时间越短。结构简单的侧基,它相对主链的摆动、转动及侧基自身的旋转运动等,大约同小分子运动的弛豫时间相近;而像“链段”这样包含 $30 \sim 50$ 个结构单元的高分子链的片段,其运动的完成必须克服周围其它链段的摩擦阻力,弛豫时间便较长;尺寸更大的高分子整链的运动则需要通过多个链段的协同运动来实现,弛豫时间就更长。这就是聚合物具有明显的、典型的弛豫现象的分子机理。

“弛豫”这一概念,其内涵是确定的。当理解了弛豫概念的内涵以后,其它相关概念的内涵便不难把握。这些概念,从包含与被包含关系上来看,是分层次的。“弛豫”与“弛豫过程”等属于第一个层次(顶层);力学弛豫和介电弛豫等属于第二个层次;再往下,应力弛豫则属于第三个层次(底层)。很多学生容易将“应力弛豫”和“力学弛豫”这两个概念混淆,或者以此为彼,或者等同视之,当知晓了其层次关系以后,便不会再有如此的误读了。

参考文献:

- [1] 冯新德. 高分子词典. 北京:中国石化出版社,1998,45~46.
- [2] 刘凤歧,汤心颐. 高分子物理. 第二版. 北京:高等教育出版社,2004,167.
- [3] 冯新德. 高分子词典. 北京:中国石化出版社,1998,431.

[4] 刘凤歧, 汤心颐. 高分子物理. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2004, 333~341.

[5] 冯新德. 高分子词典. 北京: 中国石化出版社, 1998: 284.

[6] 刘凤歧, 汤心颐. 高分子物理. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2004, 257~259.

[7] 刘凤歧, 汤心颐. 高分子物理. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2004, 170~172.

[8] 冯新德. 高分子词典. 北京: 中国石化出版社, 1998, 57.

Talking about the “Relaxation”

HE Chang-cheng

(College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: "Relaxation" is one of the most important concepts in the Polymer Physics courses. There are many derivative terms related to the term "relaxation", such as relaxation process, relaxation time spectrum, mechanical relaxation, dielectric relaxation, stress relaxation and secondary relaxation, etc. In this paper, these terms were brought together and interpreted respectively. Learners can understand these concepts very well so that they can no longer be confused by their similar names. Relaxation phenomenon is a macroscopic expression of the molecular motions in matter. In absolute sense, all the substances have relaxation phenomena. However, the relaxation phenomenon of the polymers is the most prominent among all the materials. The molecular mechanism of the polymer relaxation phenomenon is revealed.

Key words: Polymer physics; Teaching research; Polymer; Relaxation