

УДК 541.64:54-142

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ПРОСТЫХ
И СЛОЖНЫХ ОЛИГОЭФИРОВ*В. П. Привалко, В. Ф. Шумский, Ю. С. Липатов*

Вязкость расплавов многих полимеров детально изучена в сравнительно широком интервале температур (см., например [1]). При достаточно высоких температурах экспериментальные данные хорошо описываются уравнением Аррениуса

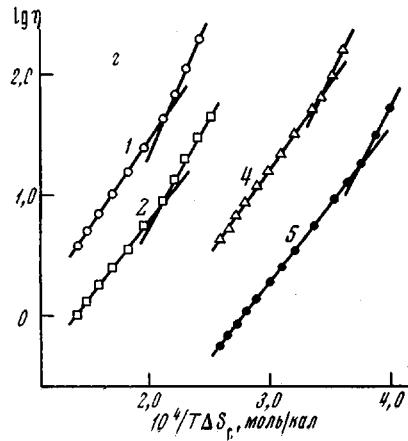
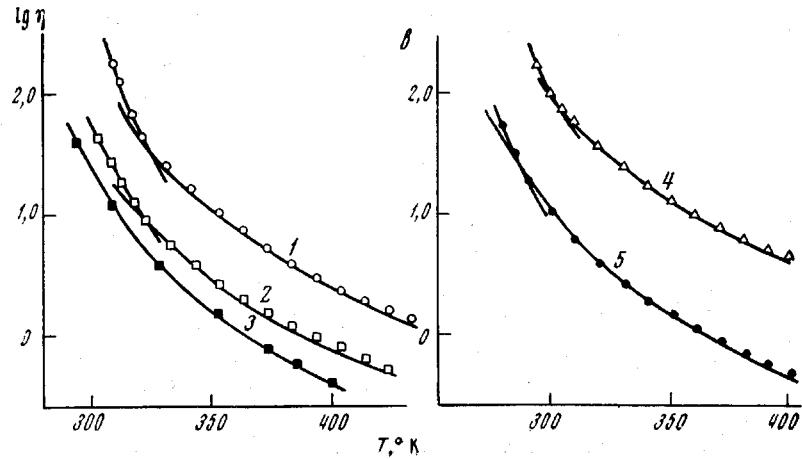
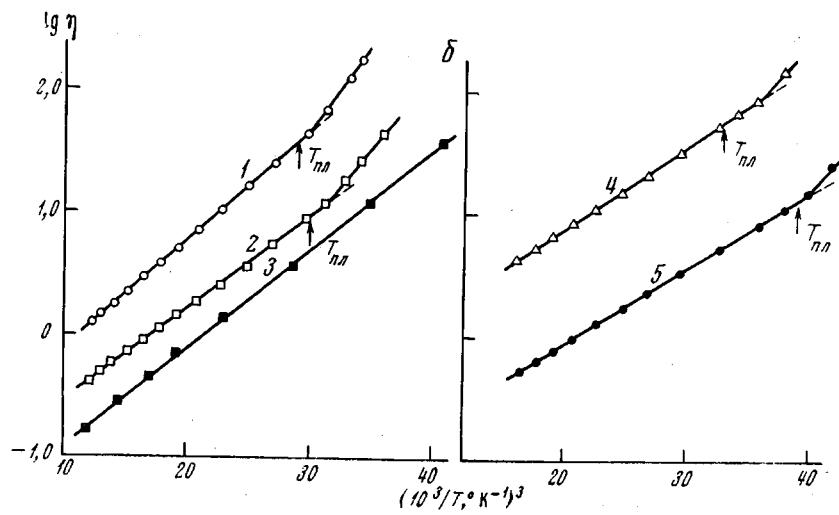
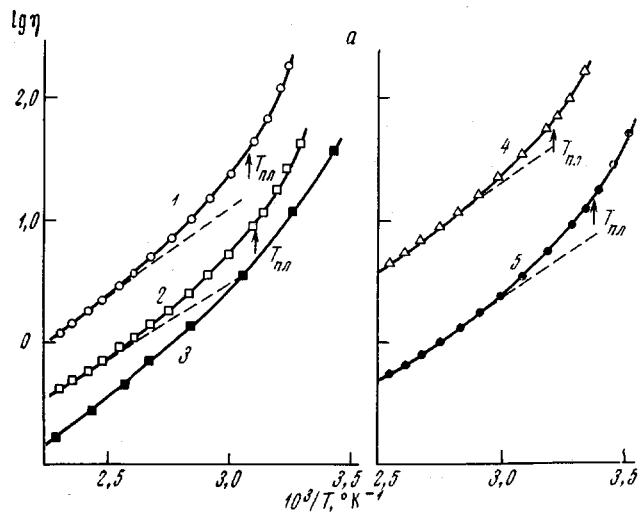
$$\ln \eta = A + E/RT, \quad (1)$$

в котором A — константа, R — газовая постоянная, E — энергия активации вязкого течения. В то же время известно [2—4], что это уравнение неприменимо во всем интервале жидкого состояния полимеров, поскольку при понижении температуры кажущаяся энергия активации течения не остается постоянной, а начинает возрастать. Таким образом, для понимания механизмов кооперативных процессов, приводящих к отклонению от уравнения (1) при понижении температуры, исследования необходимо проводить как можно в более широком температурном интервале [4]. С другой стороны, поскольку до настоящего времени объектами исследования являлись либо аморфные (некристаллизующиеся) полимеры, либо кристаллизующиеся полимеры при температурах значительно выше температуры плавления $T_{\text{пл}}$ [1], представляет интерес исследовать переохлажденные расплавы именно кристаллизующихся полимеров, в которых, по аналогии с данными для низкомолекулярных жидкостей [5], можно ожидать аномальное поведение вблизи температуры плавления. С этой точки зрения удобными объектами для исследования являются олигомеры тетраметиленгликоля и этиленгликольдипината, обладающие низкими температурами плавления и способные к переохлаждению [6—8]. В данной работе приводятся результаты исследования вязкости указанных олигомеров в широком диапазоне температур, в том числе и ниже $T_{\text{пл}}$. Отметим кстати, что вязкостные свойства расплавов этих полимеров в литературе не описаны. Вязкость расплавов сложных полиэфиров близкой химической природы была изучена в работах [9, 10], однако в области температур, значительно превышавших $T_{\text{пл}}$.

Измерения вязкости проводили на ротационном вискозиметре типа цилиндр — цилиндр [11] в области температур 10—160° при изменении скорости сдвига от 10^{-2} до 10^2 сек⁻¹. В качестве объектов исследований использовали олиготетраметиленгликоли с молекулярными весами 1000 и 3700 (соответственно ТМГ-1000 и ТМГ-3700) и олигоэтиленгликольдипинаты с молекулярными весами 1000 и 2770 (ЭА-1000 и ЭА-2770). Следует отметить, что в выбранном диапазоне скоростей сдвига данные олиоэфиры ведут себя как ньютоныские жидкости.

Результаты и их обсуждение

Анализ температурной зависимости вязкости. На рисунке, *a* представлены зависимости логарифма наибольшей ньютоновской вязкости от обратной температуры для исследованных образцов, а также для образца



Зависимости вязкости от температуры, полученные на основании экспериментальных данных (а), из уравнения (2) (б), (3) (в) и (5) (г) для ЭА-2770 (1), ЭА-1000 (2); ДЭА-900 (3); ТМГ-3700 (4) и ТМГ-1000 (5). Пунктирная линия соответствует уравнению (1)

диэтиленгликольдипината с молекулярным весом 900 [9] (ДЭА-900). Из рисунка видно, что отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости, соответствующей уравнению Аррениуса (1), начинается при температурах, намного превышающих $T_{\text{пл}}$ олигоэфиров. Для описания температурной зависимости вязкости жидкостей в «неаррениусовой» области был предложен ряд эмпирических уравнений. Например, часто применяется уравнение [5]

$$\ln \eta = A' + B'/T^n, \quad (2)$$

где A' и B' — константы, а значение показателя степени n подбирается таким образом, чтобы получить линейную зависимость как можно в более широком диапазоне температур. Полученные нами данные с точностью в пределах ошибки эксперимента описываются уравнением (2) со значением $n = 3$. Как видно из рисунка, б, зависимость для кристаллизующихся олигоэфиров представляет собой две прямые линии, пересекающиеся при температурах T_k , близких к $T_{\text{пл}}$, в то время как аналогичный график для ДЭА-90 прямолинеен во всем интервале температур. Сходные результаты были получены при исследовании некоторых низкомолекулярных ароматических жидкостей [5]. К сожалению, физический смысл констант, входящих в уравнение (2), остается неясным, и поэтому изменение характера зависимости $\lg \eta$ от $(1/T)^3$ при T_k дает лишь качественное указание на то, что структура расплавов данных кристаллизующихся олигоэфиров, в отличие от некристаллизующихся (ДЭА-900), по-видимому, различна для областей ниже и выше $T_{\text{пл}}$.

Физически более обоснованным является уравнение Фогеля — Таммана [2—4]

$$\ln \eta = A'' + B''/(T - T_0), \quad (3)$$

в котором A'' , B'' и T_0 — эмпирические константы вещества. В терминах теории свободного объема [12] параметр T_0 представляет собой некоторую критическую температуру, при которой свободный объем жидкости равен нулю (т. е. при $T = T_0$ вязкость стремится к бесконечности). Для многих жидкостей уравнение (3) адекватно описывает экспериментальные данные во всем интервале неаррениусового поведения (см., например, кривую 3, рисунок, в). Однако, как можно видеть из рисунка, в, экспериментальные значения вязкости для кристаллизующихся олигоэфиров ТМГ и ЭА в неаррениусовой области можно описать только при помощи двух уравнений типа (3) с различными значениями параметров для температур выше и ниже T_k или $T_{\text{пл}}$ (соответственно «высокотемпературная» и «низкотемпературная» неаррениусовые области). Расчетные значения параметров уравнения (3) для высокотемпературной и низкотемпературной областей приведены в табл. 1. В соответствии с критерием Таммана [13], жидкость переходит в стеклообразное состояние при температуре, при которой вязкость достигает значения 10^{13} пуз. Исходя из этого, по уравнению (3) были рассчитаны значения температур стеклования T_c для высокотемпературной и низкотемпературной областей, используя значения соответствующих параметров, приведенные в табл. 1. Как видно из таблицы, расчетные значения T_c близки к экспериментально измеренным T_c для всех полиэфиров [6, 7, 14]. В табл. 1 приводятся также значения доли свободного объема f_c при T_c , которые, как показал Миллер [15], можно рассчитать согласно формуле $f_c = (T_c - T_0)/B''$. Полученные значения f_c близки к аналогичным величинам для других полимеров [3, 15].

Анализируя численные значения кинетического параметра B'' из уравнения (3) для ряда полимеров, Миллер [3] пришел к выводу, что при $T \gg T_0$ кажущаяся энергия активации течения $E = B''R$ характеризует высоту потенциального барьера вращения вокруг единичной связи в цепи полимера. В табл. 1 сравниваются значения потенциальных барьеров вращения E , рассчитанных по B'' для высокотемпературной области,

и U^* . Значения E примерно в полтора раза больше U , однако корректность этих величин оценить не представляется возможным, так как в настоящее время методов прямого экспериментального измерения барьеров внутреннего вращения в полимерах не существует. В то же время можно ожидать, что вклад энергии межмолекулярного взаимодействия в величи-

Таблица 1

Расчетные значения параметров уравнения (3)
($U = 1,7$ ккал/моль)

Олиго- эфир, №	Условные обозначения	Высокотемпературная область					Низкотемпературная область					T_c , °К	E , ккал/моль
		T_0 , °К	B'' , °К	A''	T_c , °К	f_c	T_0 , °К	B'' , °К	A''	T_c , °К	f_c		
1	ТМГ-1000	145	1395	-6,54	183	0,027	133	2220	-10,96	187	0,024	185	2,79
2	ТМГ-3700	150	1380	-4,46	189	0,028	143	2230	-9,38	199	0,025	-	2,76
3	ЭА-1000	165	1250	-5,72	201	0,029	148	2460	-12,12	206	0,023	216	2,5
4	ЭА-2770	175	1260	-4,76	214	0,031	168	2470	-12,13	226	0,023	216	2,52
5	ДЭА-900	168	1340	-7,1	204	0,027	-	-	-	-	0,-	202	2,68

ну E существенно больше, чем в U , поскольку последняя величина определяется в основном термодинамическими свойствами макромолекул [16].

В отличие от полуэмпирических теорий, связывающих кинетические свойства жидкости со свободным объемом, в недавней теоретической работе Адама и Гиббса [17] вязкость выражается в терминах температурной зависимости размеров «областей кооперативных перестроек» системы. Используя методы статистической термодинамики малых систем, авторы вывели следующее уравнение для вязкости переохлажденных жидкостей

$$\eta = B \exp(C / T \Delta S_c), \quad (4)$$

где B и C — константы, ΔS_c — конфигурационная энтропия жидкости (по отношению к стеклообразному состоянию). По определению [17], ΔS_c стремится к нулю при температуре фазового перехода второго рода $T_2 < T_c$, при которой вязкость (или другие параметры кооперативных процессов) стремится к бесконечности. Таким образом, в соответствии с таким определением T_0 из уравнения (3) и T_2 , должны быть близки друг к другу. Действительно, значения T_2 для высокомолекулярного полиокситетраметилена и для ЭА-2770, равные соответственно 140 [18] и 174° К [6], примерно совпадают со значениями T_0 , приведенными в табл. 1.

На рисунке, g приведена зависимость $\lg \eta$ от $(1 / T \Delta S_c)$ для исследованных нами образцов. Для ТМГ использовали экспериментальные значения ΔS_c , полученные в [18]; для ЭА значения ΔS_c рассчитывали ** по приближенной формуле [17]

$$\Delta S_c = \Delta C_p \cdot \ln(T / T_2), \quad (5)$$

где ΔC_p — значение скачка теплоемкости при T_c (для ЭА-2770 $\Delta C_p = 0,138$ кал/г·град [6]). Как видно из рисунка, g , в этом случае также не удается описать экспериментальные данные при помощи только одного набора констант B и C в уравнении (4), так как графики зависимости $\lg \eta$ от $(1 / T \Delta S_c)$ представляют собой прямые, пересекающиеся вблизи T_{pl} (точнее, при T_k). Численные значения параметров уравнения (4) для низко- и высокотемпературной областей приведены в табл. 2. Из этой таблицы можно видеть, что значения константы C в низкотемпературной области для всех олигоэфиров примерно в 1,5 раза больше, чем в высоко-

* Рассчитаны по эмпирической зависимости [16] $U = CA''R\sigma$, где C и A — константы, R — газовая постоянная, σ — стерический фактор. Для полиэфиров получены следующие значения [16]: $C = 0,8$, $A'' = 630^\circ$ К, $\sigma = 1,68$.

** Экспериментальные значения ΔS_c , полученные в работе [6], несколько занижены, так как они были рассчитаны для «полукристаллического» образца.

температурной (ср. соответствующие значения B'' из табл. 1). Согласно теории Адама — Гиббса [17], C может быть определено из уравнения

$$C = S_c^* \Delta\mu / k \quad (6)$$

В этом уравнении S_c^* представляет собой критическую конфигурационную энтропию областей кооперативных перегруппировок минимального размера, $\Delta\mu$ — энергетический параметр, зависящий от величины внутри-

Таблица 2
Расчетные значения параметров уравнения (4)

Олиго- эфир, №	Высокотемпературная область		Низкотемпературная область		ΔH_v , ккал/моль
	$\ln B$	C , ккал/моль	$\ln B$	C , ккал/моль	
1	-8,1	29,2	-12,9	42,0	3,72
2	-7,1	33,1	-12,9	49,6	
3	-4,3	29,6	-6,3	40,0	9,88
4	-3,45	34,0	-7,04	51,0	

и межмолекулярного взаимодействия, k — константа Больцмана. Авторы [17] предлагают для оценки величины $\Delta\mu$ использовать приближенное значение $S_c^* = K \ln N$ (где N — число различных энергетических состояний системы, которое может изменяться от 2 до 5 [4]). Однако полученные из [7] значения $\Delta\mu$ значительно превосходят как разумную величину потенциальных барьеров внутреннего вращения (табл. 1), так и энергию когезии данных олигоэфиров. Для сравнения в табл. 2 приводятся ориентировочные значения энергии когезии ΔH_v исследованных олигомеров, рассчитанные по аддитивной схеме Банна [19]. Следовательно, можно сделать вывод, что теории свободного объема и термодинамическая теория Адама — Гиббса в равной мере не способны описать температурную зависимость вязкости расплавов кристаллизующихся олигоэфиров во всем интервале неаррениусовского поведения.

Таким образом, в результате проведенных нами исследований установлено, что для кристаллизующихся олигоэфиров ТМГ и ЭА в температурной зависимости вязкости следует различать три области: область аррениусовского поведения, нижний предел которой T_A находится примерно на 70—80° выше T_{pl} ; высокотемпературная область неаррениусовского поведения в интервале от T_A до $T_k = T_{pl}$ и низкотемпературная область неаррениусовского поведения при температурах ниже T_k . При достаточно высоких температурах ($T > T_A$, т. е. в аррениусовой области) вязкость расплава полимера определяется вероятностью того, что сегменты цепи обладают достаточной энергией для перескока в незанятое место решетки (дырку), т. е. справедливо уравнение (1). При понижении температуры до $T < T_A$ (переходе в неаррениусовскую область) кажущаяся энергия активации возрастает, что свидетельствует о появлении сил, препятствующих сегментальному перескокам. Это эквивалентно потере макромолекулой определенных степеней свободы, что можно связать с образованием в расплаве молекулярных ассоциатов * флюктуационной природы [21, 22], в которых отдельные макромолекулы теряют свою индивидуальность и движутся совместно с кластером как одно целое. Доля макромолекул, входящих в кластеры, можно грубо оценить по уравнению Эйнштейна для

* В терминологии Уббелоде [20] «кластеров».

вязкости суспензий жестких сферических частиц в вязкой среде [20]:

$$\eta_i / \eta = 1 + 2,5\varphi + 7\varphi^2 + \dots, \quad (7)$$

где η_i и η — значения экспериментально измеренной и «идеальной» аррениусовской вязкости (пунктирная линия, рисунок, *a*) при одной и той же температуре, φ — объемная доля кластеров в расплаве. Расчет по уравнению (7) показывает, что объемная доля кластеров при $T_{\text{пл}}$ в расплавах ЭА (порядка 0,3—0,32) выше, чем в расплавах ТМГ (0,20—0,25). Это означает, что склонность к образованию ассоциатов макромолекул в расплавах ЭА выше, чем в расплавах ТМГ, что согласуется с результатами термодинамического анализа [7].

Возрастание кажущейся энергии активации течения для расплавов, состоящих из кластеров, можно объяснить тем, что в этом случае вязкость определяется не только вероятностью того, что энергия сегментов цепи достаточно велика для преодоления активационного барьера перескока, но также вероятностью кооперативной перестройки макромолекул в кластере в положение, позволяющее такой перескок. Иначе говоря, вязкость в неаррениусовой области будет определяться вероятностью наличия достаточно большого свободного объема [12] или конфигурационной энтропии [17]. Следовательно, существование двух областей неаррениусового поведения вязкости расплавов в кристаллизующихся ТМГ и ЭА свидетельствует о том, что в кооперативных перегруппировках макромолекул ниже и выше $T_{\text{пл}}$, которые требуются для течения, участвует различное число молекул. Это видно из сравнения величин кинетических параметров B'' из уравнения (3) и C из уравнения (4) для низко- и высокотемпературных областей. В то же время для некристаллизующегося ДЭА-900 значение B'' остается постоянным во всем интервале неаррениусового поведения. Поскольку ЭА и ДЭА обладают практически одинаковой химической природой, можно предположить, что кластеры в переохлажденных ЭА (а также, вероятно, и в ТМГ) представляют собой первичные зародыши кристаллизации, время жизни которых, однако, недостаточно для инициирования макроскопической кристаллизации образцов.

Молекулярные свойства олигоэфиров. При теоретическом описании влияния молекулярных характеристик полимеров на течение их расплавов обычно исходят из предположения, что вязкость η можно представить в виде произведения [4]

$$\eta = F(x)\zeta(\rho), \quad (8)$$

в котором «структурный» член $F(x)$ зависит от свойств изолированной цепи, а $\zeta(\rho)$ — коэффициент трения в расчете на атом цепи. Расшифровка функций $F(x)$ и $\zeta(\rho)$ была проведена в работах Фокса [4, 23] на основании теории Бьючи [24]. Было показано [4, 23], что

$$F(x) = (N_A/6)x_c(x/x_c)^a \quad (9a)$$

$$x = z(\langle S^2 \rangle_0/M)v_a, \quad (9b)$$

где z — число атомов главной цепи, $\langle S^2 \rangle_0$ — среднеквадратичный радиус инерции цепи в невозмущенном состоянии, M — молекулярный вес, v_a — удельный объем, N_A — число Авогадро. Значение показателя степени $a = 3,4$ при $z > z_c$ и $a = 1$ при $z < z_c$ (где z_c — число атомов главной цепи, соответствующее критическому молекулярному весу полимера [23]). Очевидно, что для исследованных в данной работе олигоэфиров заведомо $z < z_c$, т. е. $a = 1$. Таким образом, используя уравнения (9a) и (9b), из уравнения (9) можно вычислить значения коэффициента трения $\zeta(\rho)$. Однако, как можно видеть из уравнения (8), значение $\zeta(\rho)$ может изменяться в широких пределах в зависимости от температуры, более фундаментальную характеристику полимерной цепи представляет «характеристический» коэффициент трения ζ_0 , не зависящий от температуры или

молекулярного веса. Величину ζ_0 можно рассчитать из ζ по уравнению Фогеля — Таммана [4]

$$\ln \zeta = \ln \zeta_0 + B'' / (T - T_0)$$

В табл. 3 приведены значения $\lg \zeta_0$, рассчитанные для исследованных нами олигоэфиров и ДЭА-900 *. При расчете значения параметров, входящих в уравнения (9а) и (9б), были заимствованы из работ [4, 7, 9, 26—29].

Таблица 3
Значения характеристического коэффициента трения ζ_0

Олиго- эфир, №	v_a , см ³ /г (70°)	$(dv/dT) \cdot 10^4$	$(\langle S^2 \rangle_0/M)^* \cdot 10^{10}, \text{ \AA}^2$	$d \ln \langle S^2 \rangle_0 / dT \cdot 10^4$,	T	$\lg \zeta_0$	
				град ⁻¹ (70°)		высокотемпературная область	низкотемпературная область
1	1,069	7,8	13,5	-1,3	70	-10,7	-12,35
2					258	-10,6	-12,2
3	0,86	7,2	10,9	-2,46	58	-10,35	-12,5
4					161	-10,3	-12,35
5	0,85	10,0	10,5	-0,5	54	-10,25	-

Как видно из табл. 3, для данных олигоэфиров значения $\lg \zeta_0$, рассчитанные по B'' для высокотемпературной области (табл. 1), несколько ниже, чем для многих винильных полимеров, однако примерно соответствуют $\lg \zeta_0$ для полибутиадиенов и полисилоксанов [4]. Из этого следует, что макромолекулы этих олигомеров являются достаточно гибкими. При этом гибкость макромолекул сложных олигоэфиров несколько выше, чем у простых (ср. соответствующие значения $\lg \zeta_0$ в табл. 3), что согласуется с полученными ранее результатами [7, 27]. Возрастание ζ_0 при переходе в низкотемпературную область (табл. 3), в соответствии с обсуждением в предыдущем разделе, указывает на увеличение степени кооперативности процессов переноса в переохлажденных расплавах кристаллизующихся олигоэфиров.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены данные, позволяющие предположить, что в кристаллизующихся сложных и простых олигоэфирах, в отличие от некристаллизующихся, в кооперативных процессах переноса ниже и выше T_{pl} участвует различное число молекул.

Выводы

1. В широком температурном интервале, в том числе и ниже температуры плавления, измерена наибольшая ньютонаская вязкость расплавов некоторых простых и сложных олигоэфиров.

2. Установлено, что существующие теории неспособны описать температурную зависимость вязкости кристаллизующихся олигоэфиров во всем интервале жидкого состояния при помощи только одного набора констант, что объясняется изменением структуры расплава в области температуры плавления.

3. Высказано предположение, что изменение характера кооперативных процессов в кристаллизующихся олигоэфирах ниже температуры плавления связано с образованием первичных нестабильных зародышей кристаллизации.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
27 VII 1970

* Применимость представлений [4, 23] к полученным нами результатам следует из того, что макромолекулы исследованных олигоэфиров обладают собственной гибкостью [25].

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Semjonow, Advances Polymer Sci., 5, 387, 1968.
2. A. J. Kovacs, Fortschr. Hochpol. Forsch., 3, 394, 1963.
3. A. A. Miller, Macromolecules, 2, 355, 1969.
4. G. C. Berry, T. G. Fox, Advances Polymer Sci., 5, 261, 1968.
5. A. J. Barlow, J. Lamb, A. J. Matheson, Proc. Roy. Soc., A292, 322, 1966.
6. В. П. Привалко, Высокомолек. соед., А14, № 5, 1972.
7. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Ю. Ю. Керча, Б. Е. Мюллер, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1970, стр. 92; В. П. Привалко, Диссертация, 1969.
8. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Всесоюзное совещание «Массо- и теплоперенос в технологических процессах», Киев, 1970.
9. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1057, 1940.
10. R. Nakatsuka, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 403, 1964.
11. А. А. Трапезников, Вестник АН СССР, 1960, № 6, стр. 70.
12. M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164, 1959.
13. G. Tamman, Der Glaszustand, L. Voss Verlag, Leipzig, 1933.
14. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, В. Г. Синявский, Н. А. Липатников, Высокомолек. соед., А9, 1340, 1967.
15. A. A. Miller, J. Polymer Sci., A2, 1095, 1964.
16. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А13, 2733, 1971.
17. G. Adam, J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., 43, 139, 1965.
18. G. A. Clegg, D. R. Gee, T. P. Melia, A. Tyson, Polymer, 9, 501, 1968.
19. C. W. Bunn, J. Polymer Sci., 16, 323, 1955.
20. А. Уббелоде, Плавление и кристаллическая структура, изд-во «Мир», 1969.
21. Ю. С. Липатов, Л. В. Хайленко, Л. С. Зборжил, Докл. АН СССР, 179, 141, 1968.
22. Л. В. Хайленко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А11, 1202, 1969.
23. V. R. Allen, T. G. Fox, J. Chem. Phys., 41, 337, 344, 1964.
24. F. Bueche, Physical properties of Polymers, Interscience, N. Y., 1962.
25. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Н. А. Пильгина, Высокомолек. соед., Б9, 695, 1967.
26. D. Sims, Polymer, 6, 220, 1964.
27. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Б. Е. Мюллер, Л. В. Мозжухина, Высокомолек. соед., Б10, 900, 1968.
28. О. В. Середа, Диссертация, 1969.
29. K. Bak, G. Elephante, J. E. Mark, J. Phys. Chem., 71, 4007, 1967.

VISCOUS PROPERTIES OF OLIGOETHER AND OLIGOESTER MELTS

V. P. Privalko, V. F. Shumskit, Yu. S. Lipatov

Summary

The maximum Newtonian viscosity of some oligomeric ethers and esters (OE) melts has been measured in a wide temperature range, including the temperatures below the melting point. An analysis of the results has shown that the existing theories cannot describe the temperature dependence of the viscosity of crystallizing OE in the whole liquid state region if only one set of constants is used owing to the change in the melt structure in the melting point region. It is suggested that the change in the nature of cooperative processes in crystallizing OE below the melting point is due to formation of primary unstable crystallization nuclei.
