

УДК 539.374:678.84

**ВЯЗКОЕ ТЕЧЕНИЕ ЖИДКИХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

Ю. А. Атанов, Д. И. Кузнецов, А. Л. Сейфер

Применение теории активированного комплекса к процессу вязкого течения жидкости дает известное соотношение

$$\eta = \frac{hN}{V} \exp(\Delta\Phi_{\eta}^{\ddagger}/RT), \quad (1)$$

связывающее вязкость η со свободной энергией активации $\Delta\Phi_{\eta}^{\ddagger}$ процесса [1] (T — абсолютная температура, R — универсальная газовая постоянная, N — число Авогадро, V — мольный объем и h — постоянная Планка). Анализ экспериментальных данных по температурным и барическим зависимостям η и V с помощью уравнения (1) позволяет оценить не только $\Delta\Phi_{\eta}^{\ddagger}$, но также ряд термодинамических параметров активации вязкого течения, таких как энтальпия активации $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, энтропия активации $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ и объем активации $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$. Расчет этих параметров и их анализ проясняет механизм вязкого течения. Формулы для их расчета следуют из простых термодинамических соотношений $\Delta\Phi = \Delta H - T\Delta S = V\Delta p - S\Delta T$:

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = R[\partial \ln \eta / \partial (1/T) - \alpha T^2]_p, \quad (2)$$

$$\Delta S_{\eta}^{\ddagger} = (\Delta H_{\eta}^{\ddagger} - \Delta\Phi_{\eta}^{\ddagger}) / T \quad (3)$$

$$\Delta V_{\eta}^{\ddagger} = RT(\partial \ln \eta / \partial p)_T, \quad (4)$$

где p — давление и $\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$ — изобарический коэффициент теплового расширения. Заметим, что $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ практически не отличается по величине от «кажущейся» энергии активации вязкого течения $E_{\eta} = R[\partial \ln \eta / \partial (1/T)]_p$, используемой некоторыми авторами для анализа экспериментальных результатов.

При пониженных температурах и повышенных давлениях зависимость логарифма вязкости от $1/T$ отличается от линейной, т. е. $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ меняется с температурой. Особенно большими отклонения от линейности становятся вблизи температуры стеклования жидкости T_c . В связи с этим экспериментальные результаты в этой области обычно интерпретируют исходя из модели «свободного объема» [2]

$$\eta = A \exp(1/f), \quad (5)$$

где A — эмпирическая константа, а $f = V_f / V$ — свободный объем вещества, отнесенный к полному объему.

В данной статье результаты проведенных исследований вязкости, диэлектрической релаксации и плотности ряда полисилоксанов при высоких давлениях [3–5] анализируются для оценки применимости теории активированного комплекса и свободного объема.

Экспериментальная часть

Измерения вязкости полисилоксанов при высоких давлениях проводили на вискозиметре с падающим шариком. Подробное описание методики приводится в [6]. Результаты измерений вязкости трех полиметилсилоксанов (ПМС-10, ПМС-100 и ПМС-7000), полиэтилсилоксана (ПЭС-5) и полиметилфенилсилоксана (ПМФС-2), а также их физические константы представлены в [3]. Предельные значения давлений не превосходили 10 кбар. Измерения проводили в интервале температур 10–80°. Точность измерения $\eta(p, T)$ оценивается в 2–3%.

Обсуждение результатов

Результаты расчетов $\Delta\Phi_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$ пяти жидких полисилоксанов по уравнениям (1) – (4) приведены на рис. 1–5.

Так как выше 3 кбар в зависимости $\lg \eta = f(1/T)$ для полисилоксанов наблюдаются отклонения от линейности, то при расчете $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ использовали средний участок кривой (между 20 и 40°). При атмосферном давлении

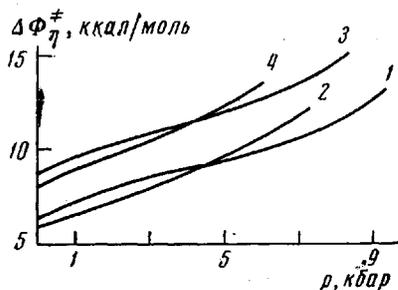


Рис. 1

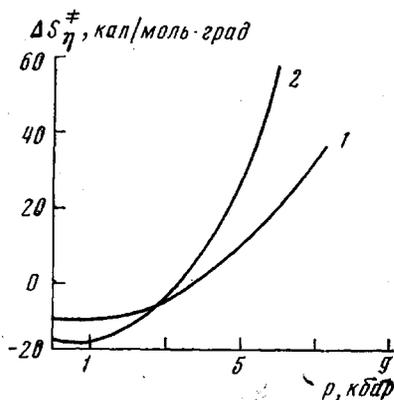


Рис. 3

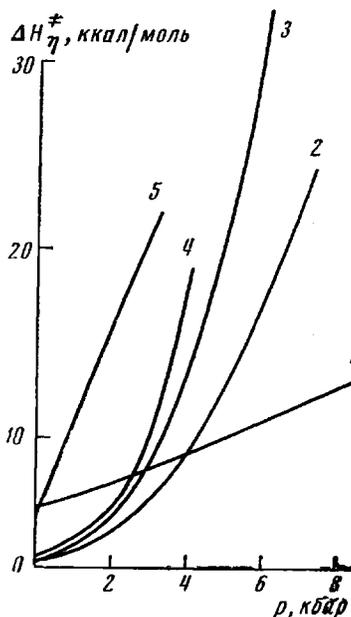


Рис. 2

Рис. 1. Барическая зависимость свободной энергии активации вязкого течения $\Delta\Phi_{\eta}^{\ddagger}$ полиметилсилоксанов ПМС-10 (1, 2) и ПМС-100 (3, 4) при 60° (1, 3) и 20 (2, 4)

Рис. 2. Барическая зависимость энтальпии активации вязкого течения $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ для ПЭС-5 (1); ПМС-10 (2); ПМС-100 (3); ПМС-1000 (4) и ПМФС-2 (5)

Рис. 3. Барическая зависимость энтропии активации вязкого течения $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ ПМС-10 (1) и ПМС-100 (2) в области температур 20–60°

$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ равна $\sim 3,5$ ккал/моль для всех исследованных полиметилсилоксанов независимо от их молекулярного веса. Это означает, что в жидких полиметилсилоксанах единичей течения является кинетический сегмент постоянной длины. Чем длиннее макромолекула, тем большее число кинетических сегментов она содержит и тем менее вероятно согласованное перемещение этих сегментов в новые положения равновесия. Этим объясняется зависимость η и $\Delta\Phi_{\eta}^{\ddagger}$ полимера от молекулярного веса. Характерным для всех образцов является значительное возрастание $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ с давлением. Такое

возрастание, вероятно, можно интерпретировать в рамках теории активированного комплекса. Действительно, энтальпия активации вязкого течения $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ складывается из двух частей. Первая часть соответствует энергии, затрачиваемой на переход кинетического сегмента из одного положения равновесия в другое, и вторая — энергии, затрачиваемой на образование локального разряжения или «дырки», необходимой для того, чтобы такой

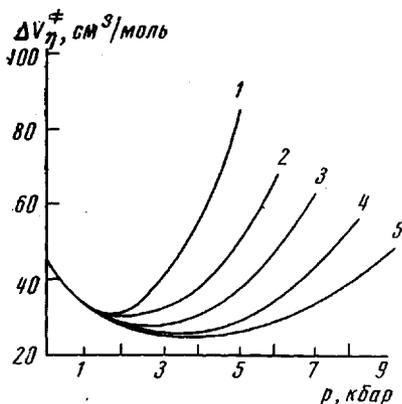


Рис. 4. Барическая зависимость объема активации вязкого течения $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$ ПМС-100 при 10 (1); 20 (2); 40 (3); 60 (4) и 80° (5)

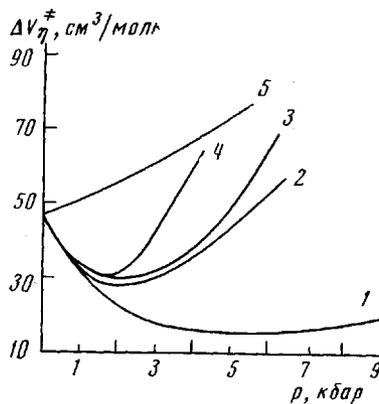


Рис. 5. Сравнение барических зависимостей объема активации вязкого течения $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$ для ПЭС-5 (1); ПМС-10 (2); ПМС-100 (3); ПМС-1000 (4) и ПФМС-2 (5) при 20°

переход осуществился. Очевидно, что с ростом давления вторая часть энтальпии активации возрастает, так как при образовании дырки должна совершаться работа против внешнего давления. Скорость возрастания $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ тем больше, чем выше молекулярный вес полимера (рис. 2). Сравнительно слабая зависимость $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ от давления у полиэтилсилоксана, вероятно, связана с тем, что боковые этильные группы этого полимера являются более гибкими, в результате чего объем дырки имеет относительно меньшую величину, чем в случае полиметилсилоксана. С другой стороны, громоздкие фенильные группы ПФМС-2 приводят к противоположной тенденции барической зависимости $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ (p). Следует отметить, что при повышенных давлениях (>5 кбар) $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ начинает меняться с температурой.

Представляет интерес также зависимость энтропии активации $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ от давления. Как видно из рис. 3, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ ПМС-10 и ПМС-100 имеет при давлениях ниже 3 кбар отрицательную величину, что указывает на отсутствие упорядоченности в структуре этих полимеров при низких давлениях. Процесс вязкого течения в этих условиях связан с образованием активированного переходного состояния, характеризующегося более высокой степенью упорядоченности структуры по сравнению с основным состоянием. При давлениях выше 3–4 кбар, напротив, основное состояние макромолекулы становится все более упорядоченным. В этой области давлений переходное состояние имеет большее значение энтропии.

Аналогичные выводы о структурных изменениях в жидких полимерах при высоких давлениях могут быть получены из анализа барической зависимости активационного объема $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$. Из рис. 4 и 5 видно, что $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}(p)$ имеет ярко выраженный минимум для всех исследованных полимеров за исключением ПФМС-2. Мы полагаем, что уменьшение $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$ с ростом давления обусловлено структурными изменениями, в частности, возрастанием числа вытянутых линейных конформаций за счет свернутых конформаций типа «спираль» или «клубок». Последующее увеличение активационного объема вязкого течения при более высоких давлениях отражает тот факт, что величина локального разряжения, необходимая для перескока кинети-

ческого сегмента, растет с увеличением плотности полимера. Действительно, возрастание плотности с давлением происходит главным образом за счет уменьшения свободного объема между молекулами.

Следует отметить, что аналогичный экстремум, наблюдаемый в барической зависимости теплоемкости n -гексана [7], вероятно, также связан с конформационными переходами этих линейных цепочечных молекул, вызываемых повышением плотности жидкости.

Таблица 1

Сравнение вязкости η и времени диэлектрической β -релаксации τ для ПМС-100

p , кбар	$\lg(\eta/\tau T)$, пуаз/сек			p , кбар	$\lg(\eta/\tau T)$, пуаз/сек		
	19°	39°	55°		19°	39°	55°
4	9,48	9,59	9,73	7	—	9,75	9,76
5	9,67	9,62	9,68	8	—	10,02	9,66
6	10,15	9,70	9,60	9	—	—	9,34

Таблица 2

Зависимость $K/V(0, T)$ от температуры и давления для ПМС-20

p , кбар	$K/V(0, T)$			p , кбар	$K/V(0, T)$		
	20°	40°	80°		20°	40°	80°
1	0,75	0,74	0,715	6	0,735	0,72	0,685
2	0,75	0,74	0,71	7	—	0,715	0,685
3	0,74	0,73	0,70	8	—	—	0,685
4	0,74	0,73	0,695	9	—	—	0,685
5	0,74	0,725	0,685	10	—	—	0,675

Представляет интерес провести сравнение барической и температурной зависимостей вязкости и времени диэлектрической релаксации для вязкотекучего полимера. Исследования электрических свойств двух полиметилсилоксанов при высоких давлениях были проведены ранее [5]. Как видно из табл. 1, значения $\lg(\eta/\tau T)$ для ПМС-100 меняются незначительно в исследованном интервале давлений и температур. Как показано в работе [5], наблюдаемая в ПМС-100 диэлектрическая релаксация обусловлена дипольно-групповыми потерями (β -релаксация). Взаимозависимость вязкости и времени диэлектрической релаксации, иллюстрируемая табл. 1, означает, что процесс дипольной переориентации идентичен процессу вязкого течения. Наиболее точной проверкой такого предположения могло бы быть прямое сравнение энтальпий активации $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta H_{\epsilon}^{\ddagger}$. Такое сравнение возможно для ПМС-100 при давлениях 5 и 6 кбар. $\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = \Delta H_{\epsilon}^{\ddagger}$ в пределах экспериментальных погрешностей при давлении 5 кбар. Однако с увеличением давления $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ возрастает быстрее, чем $\Delta H_{\epsilon}^{\ddagger}$. Тем не менее можно предположить, что переориентация боковой группы, приводящая к β -релаксации, является также составной частью перемещения кинетического сегмента макромолекулы в процессе вязкого течения. К тому же выводу приводит сравнение активационных объемов $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta V_{\epsilon}^{\ddagger}$, которые для ПМС-100 различаются незначительно.

Для оценки применимости теории свободного объема мы преобразовали уравнение (5) к следующему виду:

$$\eta(p, T) = A \exp \left[\frac{V(p, T)}{V(0, T)} / \left(\frac{V(p, T)}{V(0, T)} - \frac{K}{V(0, T)} \right) \right] \quad (6)$$

где $V(p, T)$ — объем жидкости при давлении p и температуре T , а K — объем несжимаемых «твердых ядер», не зависящий от давления и температуры. Такое допущение означает, что изменение полного объема жидкости в зависимости от давления и температуры происходит за счет изменения «свободного» пространства между несжимаемыми молекулами. Проверка уравнения (6) была проведена на основе экспериментальных исследований температурных и барических зависимостей вязкости и сжимаемости полиметилсилоксанов [4]. В табл. 2 приводятся значения $K/V(0, T)$ при различных температурах и давлениях. Объем ядер K практически не зависит от p и T и составляет приблизительно $3/4$ от общего объема. Аналогичные значения получены и для других жидких полисилоксанов. Таким образом, допущение о несжимаемых молекулярных ядрах является вполне приемлемым. Полученные результаты показывают, что вязкость жидких полисилоксанов в широком интервале p и T может быть оценена из данных по их сжимаемости. При этом отношение K/V в уравнении (6) следует принять равным 0,75.

Выводы

1. Энтальпия активации вязкого течения для всех жидких полисилоксанов растет с давлением.
2. С повышением давления в жидких полисилоксанах возрастает концентрация вытянутых линейных конформаций.
3. Переориентация боковой группы является составной частью процесса вязкого течения макромолекулы полисилоксана.
4. Вязкое течение жидких полимеров при высоких давлениях весьма удовлетворительно описывается теорией «свободного объема».

Всесоюзный научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений

Поступила в редакцию
28 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.
2. А. К. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1471, 1951; 23, 236, 1952.
3. Е. В. Золотых, Ю. Т. Бухаров, Д. И. Кузнецов, Труды метрологических ин-тов СССР, 104 (164), 56, 1969.
4. Ю. А. Атанов, В. А. Борзунов, В. Н. Разумихин, Труды метрологических ин-тов СССР, 104 (164), 99, 1969.
5. Ю. А. Атанов, Высокомолек. соед., Б14, 224, 1972.
6. Е. В. Золотых, Труды ин-тов Комитета стандартов, 75 (135), 93, 1964.
7. А. Л. Сейфер, В. Н. Разумихин, Р. А. Пазынич, Ж. структ. химии, 11, 1129, 1970.

VISCOUS FLOW OF LIQUID POLYSILOXANES AT HIGH PRESSURES

Yu. A. Atanov, D. I. Kuznetsov, A. L. Seifer

Summary

The pressure and temperature dependences of five polysiloxanes have been measured with an error of 2–3% at pressures up to 10 kbar in the temperature range 10–80°. From the experimental data the free energy, entropy, enthalpy and volume of activation of viscous flow have been calculated. With increasing temperature, the enthalpy of activation of viscous flow rises and the concentration of stretched linear conformations increases. The side group reorientation is a component of the viscous flow of a polysiloxane molecule. The viscous flow of liquid polysiloxanes is satisfactorily described by the «free volume» theory. The volume of incompressible molecular nuclei does not depend on pressure and temperature and is equal to about 0.75 of the total liquid volume.