

УДК 541.64:539.55

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ И ПЕРЕХОДЫ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ

Лавыгин И. А., Чистов С. Ф.

Температурную зависимость вязкости низкомолекулярных жидкостей и расплавов полимеров представляют в виде суммы слагаемых аррениусового типа. Это позволяет определить характерные температуры, оказавшиеся близкими к полученным другими методами температурам η -переходов. Высказано предположение о том, что каждое слагаемое указанной суммы соответствует некоторому релаксационному процессу, лимитирующему переход в том или ином диапазоне температур, а η -переходы представляют собой области дисперсии, связанные со сменой лимитирующего процесса.

Изучение релаксационных явлений в жидкостях, их механизма и связанных с ними «переходов поведения» типа жидкость — жидкость (η -переходы, по терминологии Бойера [1]) привлекает в настоящее время внимание многих исследователей. Понимание природы и механизма этих переходов имеет большое значение для разработки теории жидкого состояния, чем объясняется повышенный интерес к этим исследованиям.

К настоящему времени η -переходы обнаружены как в низкомолекулярных жидкостях, так и в полимерах при температурах выше температуры стеклования T_c . Судя по имеющимся данным, в жидкостях реализуется не один, а несколько η -переходов, которые могут быть обнаружены различными методами: ДСК, диэлектрическим, динамическим механическим, рентгенографическим и др. [2]. В зависимости от перекрываемого данным методом диапазона частот обнаруживается тот или иной переход.

В связи с этим представляет значительный интерес поиск такого метода, который позволил бы обнаруживать η -переходы во всей области жидкого состояния, которая для низкомолекулярных соединений ограничена температурой кипения, с одной стороны, и температурой стеклования или кристаллизации — с другой.

На наш взгляд, изучение температурной зависимости сдвиговой вязкости η , которая отражает релаксационные процессы в жидкости и перекрывает в указанной области температур огромный диапазон частот, может оказаться полезным не только для идентификации η -переходов, но и для изучения их природы.

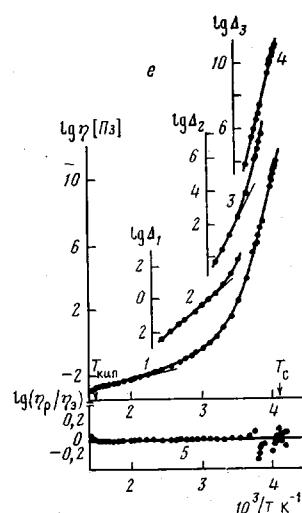
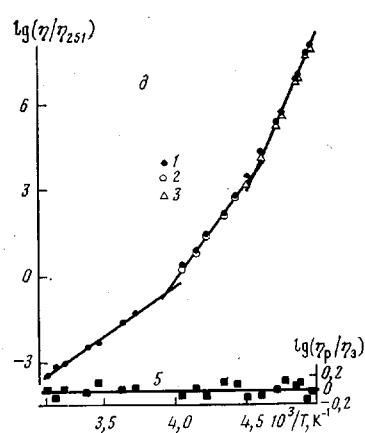
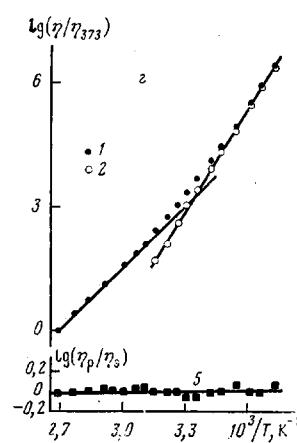
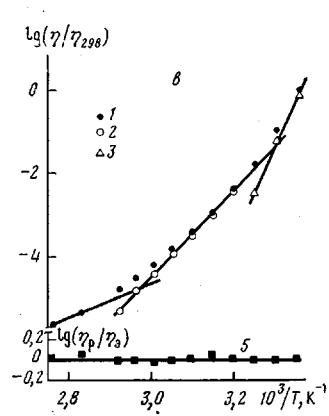
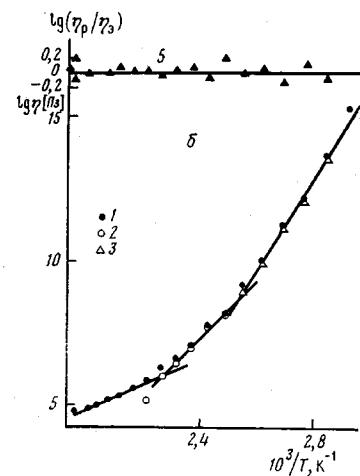
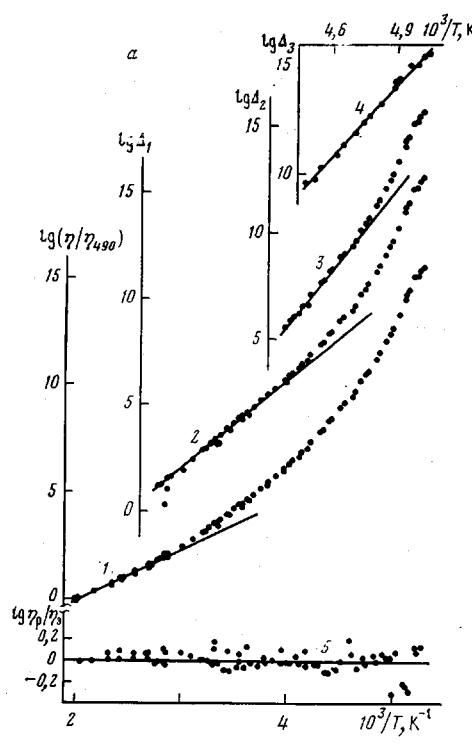
Рассмотрим зависимость вязкости о-терфенила от температуры (рисунок, кривая построена по данным работ [3, 4]), типичную для низкомолекулярных стеклющихся жидкостей. Как видим, в аррениусовых координатах $\lg \eta - (1/T)$ зависимость вязкости от температуры выражается кривой с линейными участками в области высоких (вблизи температуры кипения) и низких (вблизи T_c) температур. В этих температурных интервалах зависимость $\eta(T)$ может быть описана уравнением, вытекающим из активационной теории Френкеля — Эйринга

$$\eta = A \exp(E/RT) \quad (1)$$

с постоянными A и E , не зависящими от температуры.

Отклонение температурной зависимости вязкости от формулы (1) обычно рассматривают как проявление кооперативного эффекта при тече-

Температурные зависимости измеренных значений вязкости (1) и функций $\eta - A_1 \exp(E_1/RT)$ (2), $\eta - \sum_{i=1}^2 A_i \exp(E_i/RT)$ (3), $\eta - \sum_{i=1}^3 A_i \exp(E_i/RT)$ (4), а также относительной погрешности аппроксимации измеренных температурных значений вязкости (5) для ПИБ [12, 13] (a), ПС [15] (б), ПМА (в), ПОМА (г), НК (д) [14], о-терфенила [3, 4] (e)



нии (по Уббелоде — образование кластеров [5]), либо как следствие уменьшения свободного объема [6]. В настоящее время ни одна из теорий вязкого течения, в том числе и теории, основанные на концепции свободного объема, не в состоянии описать температурную зависимость вязкости во всей области жидкого состояния.

Тем не менее если рассматривать вязкое течение как совокупность различных релаксационных процессов, можно не только описать зависимость $\eta(T)$ в широкой области температур, но и выявить \mathcal{U} -переходы в жидкостях, что мы и попытаемся показать в данной работе на примере ряда низкомолекулярных жидкостей и полимеров.

Естественно предположить, что процесс вязкого течения жидкости может проходить с участием различных механизмов, отличающихся временем релаксации. При этом в определенной области температур тот или иной механизм может стать доминирующим по своему вкладу в диссиацию энергии или, что то же самое, лимитирующим перенос. Об этом, по-видимому, свидетельствует наличие на кривой $\lg \eta(1/T)$ линейных участков. Отклонение же этой кривой от прямолинейного участка указывает на изменение механизма вязкого течения.

Если процесс вязкого течения в широкой области температур описывается дискретным набором возможных механизмов переноса, то и непрерывная кривая $\eta(T)$ может быть аппроксимирована соотношением¹

$$\eta = \sum_{i=1}^n A_i \exp(E_i/RT) \quad (2)$$

Разложение зависимости $\eta(T)$ в экспоненциальный ряд было проведено следующим образом. После определения значений постоянных A_i и E_i уравнения (2) для линейного участка кривой $\lg \eta(1/T)$ рассчитывали значения вязкости при более низких температурах так, как если бы температурная зависимость вязкости сохраняла аррениусовский характер. Затем рассчитанные значения вязкости η_r вычитали из экспериментальных величин η , при соответствующих температурах. Таким образом получали «избыточные» значения вязкости Δ_1 , зависимость которых от температуры в аррениусовых координатах в свою очередь имела вид кривой с начальным линейным участком, который характеризовался своими значениями A_2 и E_2 . Повторив эту процедуру несколько раз, мы получали на последнем этапе линейную зависимость $\lg \eta(1/T)$, совпадающую с экспериментальной кривой вплоть до температуры стеклования.

На рисунке показаны последовательные стадии разложения политефтеры вязкости *o*-терфенила. При этом оказалось, что кривая $\lg \eta(1/T)$ разлагается на четыре линейных участка, разделенных тремя переходными зонами. Каждому линейному участку соответствуют свои значения постоянных A_i и E_i , приведенные в табл. 1. Там же представлены значения постоянных уравнения (2) для ряда других низкомолекулярных веществ: фенилсалицилата, α -фенил-*o*-крезола, 1,3,5-три- α -нафтилбензола, данные о температурной зависимости вязкости которых были взяты из литературы [8–11]. Для всех этих веществ разложение зависимости $\eta(T)$ в экспоненциальный ряд также дает четыре слагаемых.

Аналогичная процедура была проведена для расплавов некоторых полимеров: ПИБ, поли-*n*-октилметакрилата (ПОМА), полиметилакрилата и ПС. Зависимости вязкости от температуры для этих полимеров, построенные по литературным данным [12–16], и участки кривой, соответствующие различным членам уравнения (2), приведены на рисунке (*a*–*d*). Рассчитанные значения постоянных уравнения (2) приведены в табл. 1. Оказалось, что если измерения вязкости проведены в достаточно широком диапазоне температур (как, например, в случае ПИБ), то и для полимеров зависимость $\eta(T)$ разлагается на четыре экспоненциальных слагаемых.

В некоторых случаях (ПИБ, НК, ПОМА) наличие линейного участка

на зависимостях $\lg \eta = f(1/T)$ и $\lg \left(\eta - \sum_{i=1}^n A_i \exp(E_i/RT) \right) = f(1/T)$ ($n = 3$ для ПИБ, 2 для НК и 1 для ПОМ) позволяет достаточно надежно опре-

¹ Аналогичная процедура была ранее применена Тобольским [7] при вычислении дискретного спектра времен релаксации.

Таблица 1

Значения постоянных A_i и E_i (в кДж/моль) в уравнении (2)

Вещество	Диапазон температур, К	$A_1 \cdot 10^5$	E_1	A_2	E_2	A_3	E_3	A_4	E_4
Фенилсалицилат	416,5–213,3	6,546	18,2	$3,867 \cdot 10^{-15}$	76,9	$1,365 \cdot 10^{-34}$	176	$1,596 \cdot 10^{-53}$	267
α -Фенил- <i>o</i> -крезол	414,8–238,2	6,136	19,1	$1,158 \cdot 10^{-12}$	64,8	$3,914 \cdot 10^{-32}$	163	$2,545 \cdot 10^{-60}$	292
<i>o</i> -Терфенил	699,7–239,2	6,301	19,1	$1,750 \cdot 10^{-11}$	65,7	$2,469 \cdot 10^{-27}$	157	$2,235 \cdot 10^{-63}$	345
1,2,3-Три- α -нафтилбензол	583,8–332,4	1,087	38,0	$8,447 \cdot 10^{-15}$	122	$8,169 \cdot 10^{-33}$	268	$4,600 \cdot 10^{-54}$	422
ПИБ [12, 13] *	500–190	1,065	46,8	$1,003 \cdot 10^{-10}$	77,8	$7,265 \cdot 10^{-20}$	120	$5,041 \cdot 10^{-42}$	209
НК [14]	330–202	—	—	$9,019 \cdot 10^{-15}$	65,2	$8,286 \cdot 10^{-27}$	129	$2,515 \cdot 10^{-48}$	215
ПОМА [14]	403–268	—	—	$9,981 \cdot 10^{-14}$	92,8	$1,397 \cdot 10^{-24}$	155	—	—
ПМА [14]	408–313	—	—	$5,757 \cdot 10^{-18}$	80,3	$2,401 \cdot 10^{-36}$	199	$4,477 \cdot 10^{-75}$	424
ПС [16] **	453–310	0,2595	46,8	$1,557 \cdot 10^{-18}$	145	$3,536 \cdot 10^{-43}$	314	$5,636 \cdot 10^{-79}$	537
ПС [16] ***	453–378	—	—	$7,182 \cdot 10^{-19}$	148	$3,610 \cdot 10^{-37}$	300	$5,793 \cdot 10^{-73}$	565
ПС [15]	518–343	14,32	82,0	$1,186 \cdot 10^{-17}$	195	$1,388 \cdot 10^{-32}$	309	—	—

* Из работы [12] заимствованы данные для четырех образцов с $M \geq 3,8 \cdot 10^4$.** Результаты обработки данных для фракции с $M = 1,1 \cdot 10^5$.*** Результаты обработки данных для пяти фракций с $M = 4,7 \cdot 10^4 \div 8 \cdot 10^5$ (при обработке использовали значения вязкости, приведенной к 433 К).

делить значения A_i и E_i . В случае ПС значения A_i и E_i определяются по данным работы [15] достаточно надежно, тогда как значения A_2 , A_3 и E_2 , E_3 неоднозначно, вероятно, ввиду большого разброса экспериментальных данных в области низких температур и большого шага (10°), с которым они получены. Имеющиеся данные о зависимостях $\eta(T)$ для ПС [16] и ПМА [14] также не позволяют однозначно аппроксимировать их соотношением вида (2) из-за отсутствия линейного участка на зависимости $\lg \eta = f(1/T)$ в области высоких температур, так как измерения были проведены в узком температурном интервале.

Как следует из рисунка, относительная погрешность аппроксимации зависимости $\eta(T)$ с помощью уравнения (2) по найденным значениям A_i и E_i , которую рассчитывали как $\lg(\eta_p/\eta_e)$ (η_p и η_e — расчетное и экспериментальное значение вязкости), не превышает экспериментальной погрешности: во всей области температур ее среднеквадратичная величина составляет от 9 (для ПОМА) до 21% (для ПИБ).

Если высказанное выше предположение о соответствии линейного участка кривой $\eta(T)$ определенному типу или механизму переноса верно, то из полученных экспериментальных результатов вытекает, что во всей области жидкого состояния существуют по крайней мере четыре независимых процесса переноса, из которых один является лимитирующим в определенной области температур, а влияние остальных мало.

Переход от одного лимитирующего механизма течения к другому характеризуется изменением величин предэкспоненциального члена и энергии активации вязкого течения (табл. 1).

Температуры этих переходов T_i определяли из условия

$$A_i \exp(E_i/RT) = A_{i+1} \exp(E_{i+1}/RT) \quad (3)$$

(что то же самое — по точке пересечения двух соседних прямых).

Таблица 2

Температуры стеклования T_c и температуры \mathcal{U} -переходов
 T_i низкомолекулярных жидкостей и полимеров

Вещество	T_c	T_1	T_1/T_c	T_2	T_2/T_c	T_3	T_3/T_c	Литера- тура
Фенилсалцилат	204,5	301	1,47	266	1,30	256	1,25	[17]
α -Фенил- ω -крезол	204	337	1,65	269	1,32	241	1,18	[17]
<i>o</i> -Терфенил	245	377	1,54	301	1,23	276	1,13	[17]
1,3,5-Три- α -нафтил- бензол	342,5	483	1,41	426	1,24	383	1,12	
ПИБ	198	330	1,67	233	1,18	206	1,04	
	200	—	1,43	257	1,29	—	—	[2]
	202	—	1,47	243	1,14	—	—	[17]
НК	206	—	—	254	1,27	219	1,10	
	200	—	—	249	1,25	—	—	[2]
ПОМА	253	—	—	299	1,18	—	—	
ПМА	281	—	—	337	1,20	303	1,08	
	281	—	—	324	1,15	—	—	[2]
	281	—	—	336	1,20	—	—	[2]
	281	—	—	346	1,23	—	—	[2]
ПС	373	—	—	442	1,19	396	1,06	
	373	—	—	424—435	—	398	1,07	[2]
	363	—	—	433	1,19	—	—	[18]
	353	—	—	429—433	1,23	403—408	1,15	[18]
	343	422	1,35	356	1,14	326	1,04	[15]
	370	—	—	432	1,17	388	1,05	[15]
	373	—	—	442	1,19	396	1,06	[16]
	356	—	—	442	1,21	—	—	[17]
ПММА	378	—	—	447	1,18	398	1,05	
	—	—	—	435—472	—	—	—	[2]
	—	—	—	422—439	—	394	—	[2]

В табл. 2 приведены значения температур переходов T_i и для удобства сравнения эти же температуры, приведенные к (T_i/T_c) .

Переходы от одного лимитирующего механизма переноса к другому в данной системе естественно рассматривать как переходы поведения или переходы системы из одного состояния в другое. Если это так, то следует ожидать соответствия между температурами этих переходов (несмотря на некоторую условность их определения) и известными из литературы температурами II -переходов. Как следует из данных табл. 2, в случае фенилсалцилата и α -фенил- σ -крезола температуры переходов близки к температурам II -переходов, обнаруженных Утрацким [17]. В случае полимеров температуры II -переходов, зарегистрированные различными методами, достаточно хорошо согласуются с температурами переходов, которые можно найти из анализа зависимости $\eta(T)$. Даже в случае неоднозначного представления зависимости $\eta(T)$ соотношением (2) значения T_i , определенные из условия (3), изменяются незначительно (см., например, результаты обработки данных работ [15, 16] для ПС, табл. 2). При этом особенно следует подчеркнуть хорошее согласие температур II -переходов в ПС, найденных предлагаемым методом (442 и 396 K), с температурами II -переходов, недавно обнаруженными с помощью рентгенографического метода (433 и 405 K) [18].

Подавляющее большинство данных о температурах II -переходов относится к переходу в области $(1,2-1,1)T_c$, гораздо меньше их обнаружено в области $(1,05-1,1)T_c$ и почти нет сведений о переходе в области температур $(1,4-1,7)T_c$. По нашим предварительным данным, в случае π -алканов наблюдается «предкристаллизационный» переход при $T_i \geq 1,8T_c$. Итак, простая процедура разложения зависимости вязкости от температуры в экспоненциальный ряд, по-видимому, позволяет выявить различные механизмы процесса вязкого течения жидкости и обнаружить переходы в жидкостях, которые не регистрируются другими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boyer R. F. Rubber Chem. and Technol., 1963, v. 36, № 5, p. 1339.
2. Лобанов А. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1045.
3. Бабиков Ю. М., Рассказов Д. С. Органические и кремнийорганические теплоносители. М.: Энергия, 1975. 271 с.
4. Greet R. J., Turnbull D. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, № 7, p. 1243.
5. Уббелоде А. Р. Расправление состояния вещества. М.: Металлургия, 1982. 376 с.
6. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
7. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964, с. 186.
8. Cukierman M., Lane J. M., Uhlmann D. R. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, № 7, p. 3639.
9. Laughlin W. T., Uhlmann D. R. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, № 16, p. 2317.
10. Plazeck D. J., Magill J. H. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, № 8, p. 3038.
11. Plazeck D. J., Magill J. H. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, № 8, p. 3678.
12. Tobolsky A. V., Catsiff E. J. Polymer Sci., 1956, v. 19, № 91, p. 111.
13. Fox T. G., Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 7, p. 2384.
14. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 535 с.
15. Karam H. J., Bellinger J. C. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 8, p. 61.
16. Plazeck D. J., ORourke V. M. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 2, p. 209.
17. Utracki L. A. J. Macromolec. Sci., 1980, v. 18, № 4, p. 731.
18. Hatakeyama T. J. Macromolec. Sci., 1982, v. 21, № 2, p. 299.

Поступила в редакцию 10.XI.1983

TEMPERATURE DEPENDENCE OF VISCOSITY OF POLYMER MELTS AND LIQUID — LIQUID TRANSITIONS

Lavygin I. A., Chistov S. F.

Summary

The temperature dependence of viscosity of low-molecular liquids and polymer melts is presented as a sum of terms of Arrhenius type. Such approach permits to determine the characteristic temperatures being close to temperatures of II -transitions determined by other methods. It is assumed that each term of this sum corresponds to some relaxational process limiting the transfer in some temperature range, while II -transitions correspond to dispersion regions related with the change of limiting process.