

УДК 544.275.7

В'язкість розплавів полістиролу

Ю.Г. Медведєвських, О.Ю. Хавунко

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненко НАН України
3а, вул. Наукова, Львів, 79053, Україна

Експериментально досліджена градієнтна залежність ефективної в'язкості (η) розплавів полістиролу на ротаційному віскозиметрі за різних кутових швидкостей (ω) обертання робочого конуса. Аналіз залежностей $\eta(\omega)$ дав змогу виділити фрикційну (η_f) і пружну (η_e) компоненти в'язкості та вивчити їх залежність від температури і довжини ланцюга (N). Встановлено, що основний вклад у фрикційну компоненту в'язкості робить відносний рух переплетених між собою в т-клубку полімерних ланцюгів, який включає в себе усі можливі ефекти зачеплень. Експериментально підтверджена встановлена раніше теоретична залежність $\eta_e \sim N^{3,4}$, що приводить до відомого співвідношення $\eta_e \sim t_m^ \sim N^{3,4}$.*

Ключові слова: полістирол, ефективна в'язкість розплавів, розплав.

Вступ.

Однією з найважливіших властивостей полімерних розчинів і розплавів є в'язкість (η). Її слід враховувати в таких технологічних процесах як лиття, транспортування рідин трубопроводами, полімеризація на глибоких стадіях та ін. Вона цікава з теоретичного погляду, оскільки залежить від багатьох факторів: природи полімеру, температури, концентрації (в розчинах) і довжини полімерного ланцюга.

Особливий інтерес представляє явище «аномалії в'язкості», тобто зменшення вимірюваної або ефективної η при збільшенні градієнта швидкості гідродинамічного потоку чи швидкості зсуву (g). Але теоретичні пояснення цього явища досить суперечливі.

Для полімерних розплавів найбільше визнання отримали підходи, об'єднані поняттям структурної теорії в'язкості, згідно з якою в'язкість полімерних розплавів визначається квазірешіткою зачеплень переплетених полімерних ланцюгів і тому залежить від модуля пружності (E) квазірешітки та характеристичного часу (t^*) релаксації [1, 2]:

$$\eta = E \cdot t^*$$

Припускається, що E прямо пропорційний густині вузлів зачеплень та обернено пропорційний інтервалу між ними вздовж одного ланцюга. Аномалія в'язкості пояснюється зменшенням густини вузлів зачеплень під час їх руйнування під дією напруження зсуву [3].

Через залежність η від g і відсутність її теоретичного опису головну увагу дослідників [4] привертає так звана найбільша ньютонівська (початкова) в'язкість (η_0), формально визначена як граничне значення за $g \rightarrow 0$. Саме цю величину η_0 оцінюють як функцію молярної маси, температури та концентрації (у розчинах).

Необхідність екстраполяції експериментально знайдених величин ефективної η до «нульового» напруження

зсуву не дає змоги отримати дійсне значення η_0 . Це приводить до істотних і далеко не завжди легко пояснюваних, при критичному співставленні даних різних авторів, розбіжностей експериментальних результатів.

Зокрема, результати визначення η розплавів полістиролу [5] описують аналітичними виразами (за температури 200 °С):

$$\lg \eta_0 = 3,17 \lg M_w - 10,97, \text{ Па} \cdot \text{с та } \lg \eta_0 = 3,53 \lg M_v - 12,58, \text{ Па} \cdot \text{с.}$$

Показники степені в функції $\eta_0 \sim M^\alpha$ змінюються залежно від діапазону значень молекулярних мас. Причому інколи навіть у роботах одного автора, залежно від діапазону досліджуваних молекулярних мас, даються різні значення константи α . Для молекулярних мас [6] від $8 \cdot 10^4$ до $2,67 \cdot 10^5$ наводяться значення $\alpha=4,0$, а для ширшого діапазону молекулярних мас від $8 \cdot 10^4$ до $1,8 \cdot 10^6$ даються значення $\alpha=3,4$ [7]. Наведені тільки в двох роботах [6, 8], що вийшли з однієї лабораторії, аномально високі значення α дорівнюють 4,00 і 3,75 відповідно.

Спостерігається також розбіжність значень енергії активації ($E_{\text{акт}}$) в'язкої течії, наведених у літературі. Для діапазону температур від 150 до 250 °С значення $E_{\text{акт}}$, за оцінками різних авторів, коливаються від 87 до 160 кДж/моль, причому в більшості випадків для середньої області температур, близької до 200 °С, наводяться значення, рівні 100–125 кДж/моль. Також було зазначено, що $E_{\text{акт}}$ залишаються незмінними для полімерів різної молекулярної маси. На думку авторів [3], це пов'язано з тим, що $E_{\text{акт}}$ полімерів характеризує висоту потенціального бар'єру для одиничного акту переміщення ланцюга, що здійснюється відносно короткою ділянкою макромолекули – сегментом, постійним для полімерів різної молекулярної маси.

Підсумовуючи цей короткий огляд зазначимо, що поняття в'язко-пружні властивості полімерних розплавів, у відповідності з рівнянням Максвелла, повинно свідчити про наявність двох компонент ефективної в'язкості: фрикційної, зумовленої тільки силами тертя, та пружної, зумовленої деформацією конформаційного об'єму макромолекул. У жодному з теоретичних підходів деформація зсуву конформаційних об'євів макромолекул не враховується. Цьому сприяє те, що деформація зсуву проявляється тільки в сильних гідродинамічних потоках, а в слабких нею можна знехтувати [9, 10]. Але в цьому випадку повинен спостерігатися протилежний ефект – збільшення η з ростом g .

Таких протиріч можна уникнути, якщо врахувати, що хоча з ростом g зовнішня дія, яка веде до деформації зсуву конформаційного об'єму полімерного ланцюга, збільшується, але одночасно зменшується характеристичний час зовнішньої дії на полімерний клубок, який обертається, що з кінетичних причин знижує, а не підвищує ступінь деформації зсуву. Такий аналіз [11, 12] дав змогу виділити фрикційну та пружну компоненти в'язкості і показати, що саме пружна компонента в'язкості є градієнтно залежною величиною. Пружні властивості конформаційного об'єму полімерних ланцюгів, у тому числі модулі зсуву, описані раніше [13, 14] на основі статистики випадкових блукань без самоперетину (СВББС).

Вивчення [15] градієнтної залежності в'язкості розведених розчинів полістиролу в толуолі підтвердили теоретичні розрахунки [11, 12]. Нижче подані експериментальні дані в'язкості розплавів полістиролу та наведена їх інтерпретація, що базується на роботах [11–14].

Експериментальні дані та вихідні співвідношення.

Градієнтну залежність η розплаву полістиролу вивчали на ротаційному віскозиметрі Rheotest 2.1 з використанням пристрою «конус-пластина» (кут конуса $0,3^\circ$, радіус $r = 1,8 \cdot 10^{-2}$ м), змінюючи кутову швидкість обертання конуса в діапазоні $\omega = 0,1$ – 45 об./хв., що відповідає діапазону швидкостей зсуву $g = 0,54$ – 243 c^{-1} . Попередніми дослідженнями

ретельно, згідно з інструкцією до приладу, встановили оптимальні величини підводу пластини до конуса та наважку досліджуваного зразка твердого полістиролу. Перевірку результатів вимірювання $\eta(\omega)$ в заданому інтервалі ω здійснювали повторним вимірюванням в'язкості за контрольних швидкостей зсуву. Співпадання первинних і контрольних значень $\eta(\omega)$ свідчило про відсутність ефекту витікання рідкого розплаву з робочої комірки. Похибка вимірювання $\eta(\omega)$ за мінімальних ω дорівнює приблизно 15 %, за максимальних ω – не більше 5 %.

Полістирол синтезували методом суспензійної полімеризації [16]. Розділення на фракції проводили методом часткового осадження [17] у системі розчинник–осаджувач: бензол – етанол. Виділено 15 фракцій, середні молярні маси яких визначали методом віскозиметрії на віскозиметрі Оствальда з діаметром капіляра 0,62 мм. За рекомендацією [18], молярні маси розраховували за рівнянням М.-К.-Х. $[\eta] = KM^\alpha$, з параметрами $K = 1,34 \cdot 10^{-4}$ і $\alpha = 0,71$.

З 15 фракцій для дослідження було відібрано 4 з середніми молярними масами M_1, M_2, M_3 і M_4 , рівними $5,1 \cdot 10^4$; $4,1 \cdot 10^4$; $3,3 \cdot 10^4$ і $2,2 \cdot 10^4$ г/моль відповідно. Їхню дисперсність можна оцінити за молярними масами сусідніх фракцій: $4,95 \cdot 10^4$ г/моль $< M_1 < 5,3 \cdot 10^4$ г/моль; $3,85 \cdot 10^4$ г/моль $< M_2 < 4,25 \cdot 10^4$ г/моль; $3,18 \cdot 10^4$ г/моль $< M_3 < 3,5 \cdot 10^4$ г/моль; $1,9 \cdot 10^4$ г/моль $< M_4 < 2,3 \cdot 10^4$ г/моль.

Типові залежності η розплаву від ω обертання робочого конуса наведені на рис. 1. Для аналізу експериментальних кривих $\eta(\omega)$ використовували вираз [12]:

$$\eta = \eta_f + \eta_e \left(1 - \exp\left\{-t_v^*/t_m^*\right\} \right) / \left(1 + \exp\left\{-t_v^*/t_m^*\right\} \right), \quad (1)$$

в якому: η – вимірювана в'язкість розплаву за даного значення ω , η_f – фрикційна, а η_e – пружна компоненти η ; t_m^* – характеристичний час деформації зсуву конформаційного об'єму m -клубка переплетених полімерних ланцюгів; t_v^* – характеристичний час зовнішньої дії градієнта швидкості гідродинамічного потоку на m -клубок, яка здійснює його деформацію та обертання.

Деформація зсуву конформаційного об'єму m -клубка та його обертання реалізовується за загальним

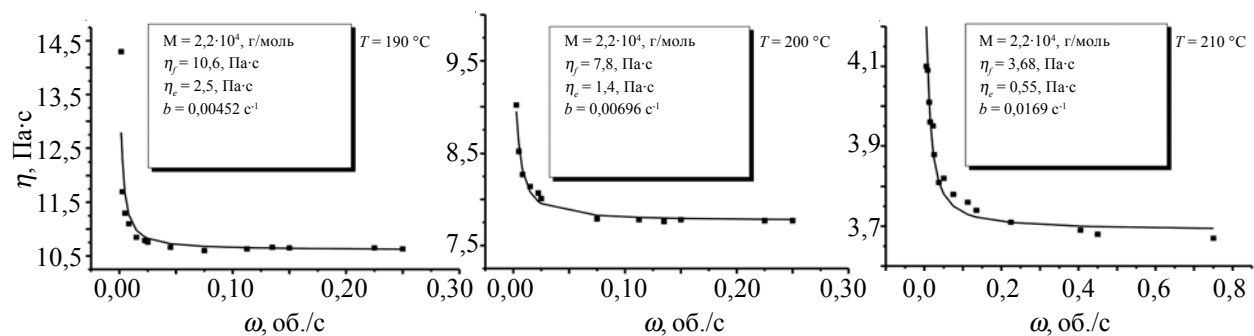


Рис. 1. Типові експериментальні (точки) та розраховані за рівнянням (5) (суцільні криві) залежності ефективної в'язкості від швидкості обертання робочого конуса

рептаційним механізмом [2], тобто через сегментальний рух полімерного ланцюга, тому t_m^* є також характеристичним часом власного, тобто без дії g , обертання m -клубка [11, 12].

Вираз (1) приводить до двох асимптот:

$$\eta = \eta_f + \eta_e \text{ за } t_v^* \gg t_m^*, \quad (2)$$

$$\eta = \eta_f \text{ за } t_v^* \ll t_m^*. \quad (3)$$

Отже, якщо характеристичний час (t_v^*) зовнішньої дії g на m -клубок значно більший характеристичного часу (t_m^*) його деформації зсуву, η дорівнює сумі фрикційної та пружної компонент. Тоді, за умови $t_v^* \ll t_m^*$ деформація зсуву m -клубка, через кінетичні причини, не встигає проявитися, а вимірювана η дорівнює тільки фрикційній компоненті. Отже, те, що називають «найбільшою ньютонівською в'язкістю» такою не є, оскільки представляє суму фрикційної, а саме ньютонівської, та пружної компонент в'язкості.

Характеристичний час (t_v^*) є функцією g гідродинамічного потоку, що створюється обертанням робочого конуса в ротаційному віскозиметрі. Тому можна ввести співвідношення:

$$t_v^*/t_m^* = b/\omega \quad (4)$$

Підставивши (4) в (1) можна записати:

$$\eta = \eta_f + \eta_e (1 - \exp\{-b/\omega\}) / (1 + \exp\{-b/\omega\}). \quad (5)$$

Умовам (2) та (3) в (1) відповідають умови $b/\omega \gg 1$ і $b/\omega \ll 1$ в (5).

Згідно (5), ефективна в'язкість $\eta(\omega)$ є функцією трьох параметрів: η_f , η_e та b . Їх знаходимо за експериментальними значеннями $\eta(\omega)$ методом оптимізації в програмі Origin 5.0. Як показав аналіз, легко визначаються числові значення η_f з плато на кривих $\eta(\omega)$ за умовою $b/\omega \ll 1$.

Проте метод оптимізації не завжди давав коректні значення η_e і b . Є дві причини для цього. По-перше, в області $\omega \rightarrow 0$ різко зростає похибка вимірювання $\eta(\omega)$, оскільки малий момент сили, який реєструється приладом.

По-друге, в дуже важливій області переходу кривої $\eta(\omega)$ від сильної залежності η від ω до слабкої, параметри η_e і b зливаються в добуток $\eta_e b$, тобто виступають як один параметр. Дійсно, за умови $b/\omega < 1$, розкладаючи експоненти в (5) та обмежуючись двома членами ряду $\exp\{-b/\omega\} \approx 1 - b/\omega$, отримаємо $\eta = \eta_f + \eta_e b/2$. Через вказані причини метод оптимізації дає значення η_e і b , які залежні один від одного, але не дають глобальний мінімум функціоналу помилок. Тому, оцінюючи параметри η_e і b , необхідним було інколи доповнювати метод оптимізації «ручним» способом пошуку глобального мінімуму, варіюючи в основному числовою оцінкою η_e .

На рис. 1 показано, що розраховані криві $\eta(\omega)$ за рівнянням (5) і знайденими таким чином параметрами η_f , η_e і b , дуже добре описують експериментальні дані.

Результати числових оцінок η_f , η_e і b та їх залежність від довжини полімерного ланцюга за температури

Таблиця 1. Оптимізаційні параметри η_f , η_e і b отримані з експериментальних даних за $T = 210$ °C

$M \cdot 10^{-4}$, г/моль	η_f , Па·с	η_e , Па·с	b , с ⁻¹
5,1	18,49	7,09	0,0019
4,1	10,58	3,19	0,0025
3,3	6,50	2,65	0,0096
2,2	3,69	0,55	0,0169

Таблиця 2. Оптимізаційні параметри η_f , η_e та b отримані з експериментальних даних для полістиролу з $M = 2,2 \cdot 10^4$ г/моль

T , °C	η_f , Па·с	η_e , Па·с	b , с ⁻¹
190	10,60	2,50	0,0045
200	7,76	1,40	0,0070
210	3,69	0,55	0,0169

210 °C наведені в табл. 1, а температурної залежності в табл. 2. Огляд цих даних показує, що всі три параметри є функціями довжини ланцюга та температури. Але при цьому η_e та η_f збільшуються з ростом N і зменшуються з ростом T , тоді як параметр b змінюється протилежним чином. Аналіз цих залежностей буде поданий далі. Наведемо необхідні для цього аналізу визначення.

Згідно зі статистикою ВББС [14], ми оперуємо поняттям m -клубка переплетених полімерних ланцюгів з конформаційним радіусом (R_m), оскільки, в конформаційному об'ємі R_m^3 наявна не одна, а m макромолекул з таким же R_m . Проте, m -клубок не локалізований з конкретним полімерним ланцюгом, отже він віртуальний і є математичним поняттям.

Зі статистики ВББС [14] маємо:

$$R_m = aN(\rho/\rho_0)^{1/2}, \quad (6)$$

$$\rho_0 = M_0/a^3 N_A, \quad (7)$$

де: ρ_0 може бути названа густиною в об'ємі мономерної ланки.

Модуль зсуву (μ) m -клубка визначений [14] виразом:

$$\mu = 1,36 \frac{RT}{N_A a^3} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 \quad (8)$$

і, як бачимо, не залежить від довжини ланцюга. Характеристичний час (t_m^*) обертального руху m -клубка і, відповідно, його зсуву дорівнює [12]:

$$t_m^* = (4/7) N^{3,4} L_m \tau_m (\rho/\rho_0)^{2,5}. \quad (9)$$

Порівняємо t_m^* з характеристичним часом t_f^* обертального руху клубка Флорі в розведеному розчині [12]:

$$t_f^* = (4/7) N^{1,4} L_f \tau_f \quad (10)$$

У цих виразах τ_m і τ_f – характеристичні часи сегментального руху полімерних ланцюгів, а L_m та L_f – їх фактори форми у розплаві та розведеному розчині відповідно.

Фактор форми L_m визначається тим, наскільки сильно конформаційний об'єм полімерного ланцюга

деформований в еліпсоїд обертання, сплюснутий або видовжений [11]. У розплавах полімерний ланцюг поводить себе як в ідеальному розчині, тому фактор форми (L_m) надалі приймаємо рівним одиниці.

Результати та їх обговорення.

Фрикційна компонента ефективної в'язкості (η_f), згідно з даними табл. 1 і 2, дуже сильно залежить від довжини полімерних ланцюгів і температури. Весь спектр залежності η_f від N і T ми будемо розглядати як суперпозицію трьох форм руху, які роблять внесок у фрикційну компоненту в'язкості розплаву. Поступальний та обертальний рух, а також деформація зсуву здійснюється через сегментальний рух полімерного ланцюга відповідно коефіцієнту в'язкості η_{sm} .

Під дією g гідродинамічного потоку полімерний m -клубок здійснює обертальний рух, який також робить вклад у фрикційну компоненту в'язкості. Згідно з принципом суперпозиції, сегментальний рух і зовнішній обертальний рух полімерних ланцюгів будемо розглядати як незалежні. В цьому випадку зовнішній обертальний рух полімерних ланцюгів без урахування сегментального схожий з обертанням m -клубка з замороженою рівноважною конформацією всіх m полімерних ланцюгів, представлених в m -клубку. Це відповідає моделі жорсткої вигнутої дротини Куна [19]. Зовнішньому обертальному руху m -клубка під дією g відповідає коефіцієнт в'язкості η_{pm} . Для опису η_f розплавів третьою формою руху є переміщення переплетених між собою в m -клубку полімерних ланцюгів один відносно іншого. Саме цей відносний рух полімерних ланцюгів включає в себе всі можливі ефекти зачеплень. Згідно з принципом суперпозиції, відносний рух полімерних ланцюгів не залежить від вище перерахованих форм руху, якщо він не змінює рівноважної конформації полімерних ланцюгів у m -клубку. Вклад цієї форми руху в η_f позначимо через η_{pz} .

Не всі перераховані форми руху роблять істотний внесок у η_f , проте для узагальнення почнемо з врахування усіх форм. Отже, фрикційна компонента в'язкості повинна описуватися виразом:

$$\eta_f = \eta_{sm} + \eta_{pm} + \eta_{pz} \quad (11)$$

Внесок відносного руху переплетених в m -клубку полімерних ланцюгів у фрикційну компоненту в'язкості повинен у загальному випадку залежати від кількості контактів між мономерними ланками, незалежно від того, до якого полімерного ланцюга ці ланки належать.

Оцінімо ефективність цих контактів або зачеплень, порівнюючи характеристичні часи обертання (зсуву) m -клубка у розплаві t_m^* і полімерного клубка в розведеному розчині t_f^* , визначені виразами (9) і (10) відповідно.

Відмітимо, що за визначенням [11], t_m^* характеристичний час обертання не тільки m -клубка, а й кожного полімерного ланцюга в ньому. Отже, t_m^* – це характери-

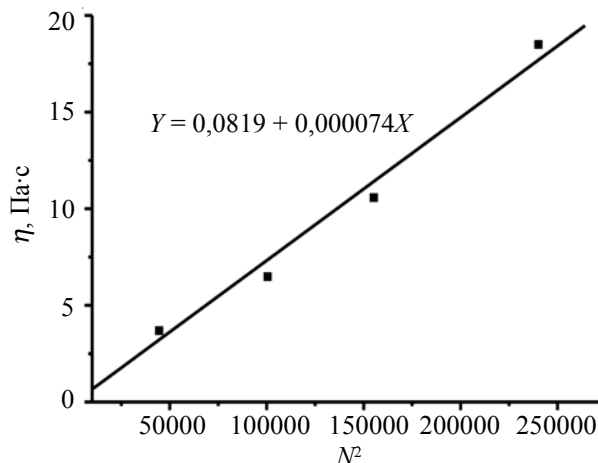


Рис. 2. Інтерпретація експериментальних значень η_f у координатах рівняння (15) за $T = 210$ °С

стичний час обертання полімерного ланцюга, який переплетений з іншими, тоді як t_f^* – характеристичний час обертання вільного полімерного ланцюга. Вищесказане дає змогу за міру ефективності контактів або зачеплень полімерних ланцюгів у m -клубку прийняти відношення t_m^*/t_f^* та записати у відповідності з (9) і (10):

$$\eta_{pz} \sim t_m^*/t_f^* = N^2(\rho/\rho_0)2,5(\tau_m/L_f\tau_p) \quad (12)$$

Ввівши коефіцієнт пропорційності, отримаємо:

$$\eta_{pz} = \eta_{pz}^0 N^2(\rho/\rho_0)^{2,5} \quad (13)$$

Тут коефіцієнт пропорційності містить відношення $\tau_m/L_f\tau_p$, яке повинно значно слабше залежати від N , ніж величина η_{pz} .

Підставляючи (13) в (11), маємо:

$$\eta_f = \eta_{sm} + \eta_{pm} + \eta_{pz}^0 N^2(\rho/\rho_0)^{2,5} \quad (14)$$

Оцінімо внесок окремих складових у η_f . Згідно з даними табл. 1, за умов наших експериментів фрикційна компонента в'язкості змінюється від мінімального значення $\approx 3,7$ Па·с до максимального $\approx 18,5$ Па·с.

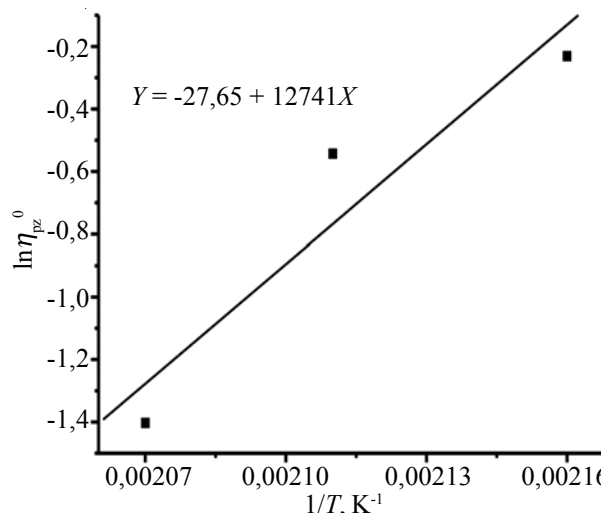


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта h_{pz}^0 у координатах рівняння Арреніуса

Значення коефіцієнта в'язкості η_{sm} , що представляє сегментальний рух полімерних ланцюгів, який ми оцінювали [15] за η_f розведеного розчину полістиролу в толуолі, дорівнюють близько $5 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Отже, можна прийняти $\eta_{sm} \ll \eta_f$ і знехтувати відповідною складовою в (14). Враховуючи цей вираз, (14) перепишемо у вигляді:

$$\eta_f = \eta_{pm} + \eta_{pz}^0 N^2 (\rho/\rho_0)^{2,5}. \quad (15)$$

Для розплавів $\rho/\rho_0 = \text{const}$, тому на рис. 2 представлена інтерпретація експериментальних значень η_f як функція N^2 .

Як видно, спостерігається лінійна залежність, відповідно до рівняння (15), за тангенсом нахилу прямої (див. рівняння регресії на рис. 2) знайдено числове значення $\eta_{pz}^0 (\rho/\rho_0)^{2,5}$; за інших температур цей коефіцієнт знаходили використовуючи експериментальні дані з табл. 2. Для оцінки η_{pz}^0 прийняли $\rho = 1,05 \cdot 10^6$ г/м³, ρ_0 розраховували за (7) за $M=104,15$ г/моль, $a=1,86 \cdot 10^{-10}$ м. Температурна залежність η_{pz}^0 у координатах рівняння Арреніуса зображена на рис. 3. Отже, енергія активації (E_{pz}), відносного руху переплетених полімерних ланцюгів у розплаві полістиролу дорівнює 106 ± 35 кДж/моль.

З рис. 2 і наведеного рівняння регресії видно, що значення η_{pm}^0 дуже малі та знаходяться в межах похибки їх оцінювання.

Отже, проведений аналіз експериментальних даних показує, що основний внесок у фрикційну компоненту ефективної в'язкості розплавів полістиролу робить відносний рух переплетених між собою в m -клубку полімерних ланцюгів. Це і визначає залежність η_f від довжини ланцюга ($\eta_f \sim N^2$).

Пружна компонента ефективної в'язкості (η_e), як видно з даних табл. 1 і 2, є сильно зростаючою функцією довжини ланцюга N і спадною функцією температури (T). Пружні властивості конформаційного стану m -клубка полімерних ланцюгів проявляються у формі протидії деформації конформаційного об'єму під дією зовнішніх сил. Зокрема, протидія зсуву визначається модулем зсуву (μ), який для m -клубка описується виразом (8). Тоді η_e дорівнює [11]:

$$\eta_e = \mu t_m^*. \quad (16)$$

Об'єднуючи (8) і (9) у (16), отримаємо, приймаючи (4/7) $1,36 \approx 1$:

$$\eta_e = (RT/M_0) N^{3,4} (\rho/\rho_0)^{3,5} \tau_m. \quad (17)$$

Порівнявши (9) і (17), бачимо, що відоме з літературних даних співвідношення $\eta_e \sim t_m^* \sim N^{3,4}$ виконується, але тільки для пружної компоненти в'язкості. Використовуючи вираз (17) та експериментальні значення η_e (табл. 1) можна знайти числові значення характеристичного часу сегментального руху (τ_{m/η_e}). Результати розрахунку (τ_{m/η_e}) подані в табл. 3 та 4. Незважаючи на розбіжності в числових оцінках, простежується їх явна залежність від T , але не від N , що підтверджує справедливність (17).

Параметр b , згідно з визначенням (4), є мірою впливу градієнта швидкості гідродинамічного потоку, що

створюється оберганням робочого конуса, на характеристичний час t_v^* зовнішньої дії g , відповідно, на деформацію зсуву m -клубка та його обергальний рух. Власний характеристичний час (t_m^*) зсуву та обергання m -клубка, згідно з (9), залежить тільки від N і T через τ_m .

З експериментальних даних (табл. 1 і 2) видно, що параметр b є функцією N і T , але при цьому збільшується з ростом T і зменшується з ростом N . Для опису цих залежностей попередньо визначимо кутову швидкість ω_m^0 обергання m -клубка з ефективним радіусом R_m , що контактує з поверхнею робочого конуса з радіусом r :

$$\omega_m^0 = \pi r \omega / R_m. \quad (18)$$

Тут π з'являється через різницю в розмірностях ω_m^0 та ω .

Визначимо t_v^0 як обернену ω_m^0 :

$$t_v^0 = R_m / \pi r \omega. \quad (19)$$

Згідно з (19), t_v^0 – це час, за який m -клубок з конформаційним радіусом R_m під дією обергання робочого конуса з радіусом r повернеться на кут, рівний одному радіану. Значимо, що t_m^* також визначений [11] з розрахунку повороту m -клубка на такий же одиничний кут.

Оскільки, t_v^0 обернено пропорційний ω , то, через константу приладу, обернено пропорційний g : $t_v^0 \sim g^{-1}$. Проте, в m -клубку, внаслідок різниці лінійних швидкостей ланок полімерних ланцюгів при їх обергання, виникає гідродинамічна взаємодія, яка веде до появи додаткового до g локального, усередненого по m -клубку, градієнта швидкості гідродинамічного потоку (g_m). Цей локальний g_m діє не на конформаційний об'єм m -клубка, а на мономерний остов полімерних ланцюгів (модель жорсткої дротини Куна [15]). Тому внесок g_m у характеристичний час t_v^* залежить від об'ємної долі ϕ ланок у конформаційному об'ємі m -клубка, тобто $t_v^* \sim (g + g_m \phi)^{-1}$. У розплаві $\phi=1$, отже можна записати:

$$t_v^* / t_v^0 = g / (g + g_m), \quad (20)$$

тоді, враховуючи (19), отримаємо:

$$t_v^0 = (R_m / \pi r \omega) / (1 + g_m / g). \quad (21)$$

Об'єднавши (9) та (21) в (4), запишемо:

$$b = (7a/4\pi r \tau_m) / N^{2,4} (\rho/\rho_0)^2 (1 + g_m / g). \quad (22)$$

Як бачимо, за експериментальним значенням параметра b (табл. 1 і 2), можна знайти значення $(\tau_m)_b$. Після підстановки значень $a=1,86 \cdot 10^{-10}$ м і $r=1,8 \cdot 10^{-2}$ м маємо:

$$(\tau_m)_b = 3,78 \cdot 10^{-6} / N^{2,4} (\rho/\rho_0)^2 (1 + g_m / g) b. \quad (23)$$

Числове значення відношення g_m / g розглядали як параметр, який підбирається таким чином, щоб

Таблиця 3. Характеристичні часи сегментального руху розраховані за експериментальними значеннями η_e та b ($M=2,2 \cdot 10^4$ г/моль)

$T, ^\circ\text{C}$	$(\tau_m)_{\eta_e} \cdot 10^{11}, \text{c}$	$(\tau_m)_b \cdot 10^{11}, \text{c}$	$\tilde{\tau}_m \cdot 10^{11}, \text{c}$
190	6,86	5,50	6,18
200	3,76	3,58	3,67
210	1,45	1,48	1,47

Таблиця 4. Характеристичні часи сегментального руху розраховані за експериментальними значеннями η_e та b ($T=210$ °C)

$M \cdot 10^{-4}$, Г/МОЛЬ	$(\tau_m)_{\eta_e} \cdot 10^{11}$, с	$(\tau_m)_b \cdot 10^{11}$, с	$\tilde{\tau}_m \cdot 10^{11}$, с
5,1	1,11	1,70	1,48
4,1	1,05	2,25	
3,3	1,84	0,99	
2,2	1,45	1,48	

розраховані за (23) значення $(\tau_m)_b$ відповідали розрахованим за (17) значенням $(\tau_m)_{\eta_e}$. Отже отримане значення $g_m/g = 39$. Результати розрахунків $(\tau_m)_b$ і $(\tau_m)_{\eta_e}$ зіставлені в табл. 3 та 4.

З результатів видно, що $(\tau_m)_b$ і $(\tau_m)_{\eta_e}$ є помітною функцією температури, але не N . Тому за даними табл. 3 та 4 обчислювали середні значення $\tilde{\tau}_m$ характеристичного часу сегментального руху макромолекули. Температурна залежність $\tilde{\tau}_m$ у координатах рівняння Арреніуса зображена на рис. 4. Її можна описати виразом:

$$\ln \tilde{\tau}_m = -58,05 + 16023/T, \quad (24)$$

згідно з яким енергія активації E_m сегментального руху полімерних ланцюгів в m -клубку дорівнює 133 ± 23 кДж/моль. Характеристичний час τ можна описати відомим рівнянням теорії абсолютних швидкостей реакцій [3]:

$$\tau = \frac{2h}{kT} \exp\left\{-\frac{\Delta S^*}{R}\right\} \exp\left\{\frac{\Delta H^*}{RT}\right\} = \tau_0 \exp\{E/RT\}, \quad (25)$$

де: $\Delta H^* = E$ – енергія, а ΔS^* – ентропія активації.

Співставляючи вираз (25) з експериментальним (24), знаходимо для $T = 200$ °C значення $\Delta S^*/R = 28,8$.

Раніше [15] для розведених і концентрованих розчинів полістиролу в толуолі температурна залежність експериментальних значень характеристичних часів сегментального руху була описана відповідними виразами:

$$\ln \tau = -44,07 + 6660/T \quad \text{і} \quad \ln \tau = -42,23 + 5950/T,$$

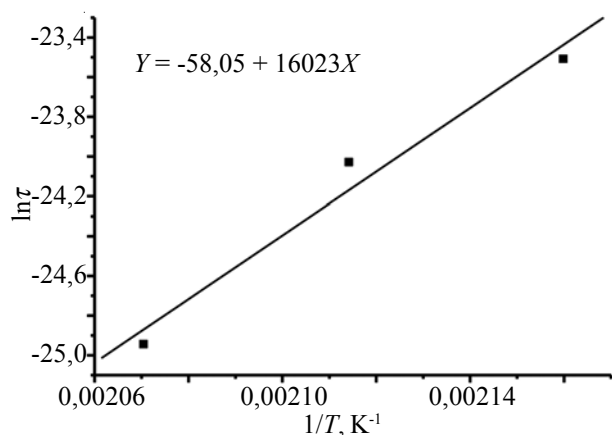


Рис. 4. Температурна залежність середніх значень характеристичного часу $\tilde{\tau}$ сегментального руху полімерного ланцюга в координатах рівняння Арреніуса

з енергіями активації 55,4 та 49,4 кДж/моль. Значення ентропії активації, обчислені за рівнянням (25) для $T=30$ °C, рівні $\Delta S^*/R = 15,3$ та 13,5 відповідно. Як бачимо, різниця між цими параметрами в розведених і концентрованих розчинах невелика, швидше за все, лежить у межах похибки їх оцінювання. Водночас, у розплаві полістиролу вказані параметри приблизно у два рази вищі. Причому, ріст ентропії активації не компенсує ріст енергії активації, в результаті у розплаві характеристичний час сегментального руху на 2–3 порядки більший, ніж у розчинах (при екстраполяції τ на загальну температуру).

Проте, виділимо ще одну обставину. Під час вивчення кінетики квадратичного обриву макрорадикалів [20], що лімітується їх дифузією, в полімерних матрицях диметакрилату TGM-3 (триетиленглікольдиметакрилат), монометакрилату GMA (2,3 епоксипропілметакрилат) та їх еквімолярної суміші TGM-3 : GMA = 1:1 у температурному інтервалі 20÷70 °C були отримані значення енергії активації 122,2; 142,3 та 131,0 кДж/моль. Оскільки коефіцієнт дифузії макрорадикалу також визначається характеристичним часом сегментального руху, можна констатувати, що наведені вище значення енергії активації сегментального руху в розплаві та полімерній матриці досить добре узгоджуються між собою. Різка відмінність їх від енергії активації у розчинах вказує на значний вплив розчинника як чинника, що активує сегментальний рух полімерного ланцюга.

Висновки.

Дослідження градієнтної залежності ефективної в'язкості розплав полістиролу дало змогу виділити її фрикційну (η_f) та пружну (η_e) компоненти і вивчити їх залежність від довжини полімерного ланцюга (N) та температури. Встановлено, що основний внесок у фрикційну компоненту в'язкості робить відносний рух переплетених між собою в m -клубку полімерних ланцюгів. Ефективність усіх можливих зачеплень визначена відношенням характеристичних часів обертового руху полімерних ланцюгів у розплаві та розведеному розчині. Це привело до залежності $\eta_f \sim N^2$, що узгоджується з експериментальними даними.

Пружна компонента в'язкості η_e визначається пружними властивостями конформаційного об'єму m -клубка полімерних ланцюгів при його деформації зсуву. Через кінетичні причини внесок η_e у η залежить від градієнта швидкості гідродинамічного потоку. Мірою цієї залежності слугує параметр b , що також оцінюється за експериментальними даними.

Експериментально підтверджена встановлена раніше теоретична залежність $\eta_e \sim N^{3,4}$, що привело до відомого співвідношення $\eta_f \sim \tau_m^* \sim N^{3,4}$, яке справедливе, проте, тільки для пружної компоненти в'язкості. За експериментальними значеннями η_e і b отримані числові значення характеристичного часу (τ_m) сегментального руху полімерних ланцюгів. Ці дані показують, що τ_m залежить тільки від температури. За усередненим значенням $\tilde{\tau}_m$

знайшли значення енергії та ентропії активації сегментального руху ($E_{tm} = 133$ кДж/моль, $\Delta S^*/R=28,8$), які приблизно у 2 рази більші за аналогічні величини для

розведених і концентрованих розчинів полістиролу в толуолі, що вказує на значну активаційну дію розчинника у сегментальному русі полімерного ланцюга.

Література

1. *Ferry J.D.* Viscoelastic Properties of Polymers. -New York: John Wiley & Sons, 3rd ed., 1980.- 642p.
2. *De Gennes P.G.* Scaling Concepts in Polymer Physics.- Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979.- 300p.
3. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютный скоростей реакции.- Москва: Гос. изд-во иностр. лит, 1948.- 583с.
4. *Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кузнецов В.Н., Файдель Г.И.* Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки.-Москва: Химия, 1975. - 289с.
5. *Casale A., Porter R.S., Johnson J.F.* // J.Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.- 1971.- **C5**, №2.- P.387-408.
6. *Tobolsky A.V., Aklonis J.J., Akevali G.* //J.Chem.Phys.-1965.-**42**, №2.- P.723-728.
7. *Norkis M., Hopkins I.B., Tobolsky A.V.*//Polymer Eng. Sci. – 1970.-**10**, №2.- P. 66-69.
8. *Akevali G.* //J.Polymer Sci.-1967.-**5**, №5.- P.875-889.
9. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах.-Москва: Наука, 1964. – 700с.
10. *Malkin A.Ya., Isayev A.I.* Reologiya: koncepciyi, metody, prilogeniya. Toronto: Chem. Tec. Publishing, 2005. – 557с.
11. *Medvedevskikh Yu.G.*: Conformation of Macromolecules Thermodynamic and Kinetic Demonstrations. New York: Nova Sci. Publishing, 2007.- P.125-145.
12. *Medvedevskikh Yu. G., Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Zaikov G.E.* : Conformation of Macromolecules Thermodynamic and Kinetic Demonstrations. New York: Nova Sci. Publishing, 2007. -P.145-159.
13. *Medvedevskikh Yu.G.* // Condensed Matter Physics.- 2001.- **4**, N2(26).- P.209-219.
14. *Medvedevskikh Yu.G.* // J. Appl. Polymer Sci.-2008.- **109**, N4.- P.2472-2481.
15. *Medvedevskikh Yu.G., Khavunko O.Yu.* // Chemistry&Chemical Technology.- 2011. - **5**, N3.- P.291-302.
16. *Григорьев А.П., Федотова О.Я.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс. - Москва: Высшая школа, 1977. – ч.1 - 249с.
17. *Мокривський Б.О.* Фракціонування полімерів: Методичні вказівки та інструкція до лабораторної роботи з дисципліни «Теоретичні основи виробництва полімерів» для студентів спеціальності 7.091601 «Хімічна технологія органічних речовин»/ Укл.: Т.М. Мокривський, Б.О. Дзіняк, Д.Б.Кічура. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2001. – 12 с.
18. *Шатеништейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А., Алиханов П.П., Жданова К.И., Изюмников А.Л.* Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения. М.-Л.: Химия, 1964. – 188 с.
19. *Kuhn H., Kuhn W.* // J.Polymer.Sci.- 1950.-**5**, P. 519.
20. *Medvedevskikh Yu. G., Kytsya A. R., Holdak O.S., Khovanets G.I., Bazylyak L. I., Zaikov G.E.*: Conformation of Macromolecules Thermodynamic and Kinetic Demonstrations. – New York: Nova Sci. Publishing, 2007.-P.139-209.

Надійшла до редакції 22 листопада 2011 р.

Вязкость расплавов полистирола

Ю.Г. Медведевских, О.Ю.Хавунко

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины
3а, ул. Научная, Львов, 79053, Украина

Изучена градиентная зависимость эффективной вязкости (η) расплавов полистирола на ротационном вискозиметре при разных угловых скоростях (ω) вращения рабочего цилиндра. Анализ зависимостей $\eta(\omega)$ позволил выделить фрикционную η_f и упругую η_e компоненты вязкости и изучить их зависимость от температуры (T) и длины цепи (N). Установлено, что основной вклад в фрикционную компоненту вязкости вносит относительное движение переплетенных между собой в m -клубке полимерных цепей. Экспериментально подтверждена установленная ранее теоретическая зависимость $\eta_e \sim N^{3,4}$, что приводит к известному соотношению $\eta_e \sim t_m^ \sim N^{3,4}$.*

Ключевые слова: полистирол, эффективная вязкость расплавов, расплав.

Viscosity of polymer melts

Yu. G. Medvedevskikh, O. Yu. Khavunko

Institute of Physical-Organic Chemistry & Coal Chemistry named after L.M. Lytvynenko NAS of Ukraine
3a, Naukova str., Lviv, 79053, Ukraine

It has been experimentally investigated the gradient dependence of the effective viscosity η for polystyrene melts with the use of the rotary viscometer at the different angular velocities ω (turns/s) of the working cylinder rotation. An analysis of the $\eta(\omega)$ dependencies permitted to mark out the frictional (η_f) and elastic (η_e) components of the viscosity and to study their dependence on temperature T and the length of a chain N . It was determined, that the main endowment into the frictional component of the viscosity has the relative movement of the twisted between themselves into m -ball polymeric chains. Such relative movement takes into account the all possible linkages effects. It was experimentally confirmed the theoretical dependence $\eta_e \sim N^{3,4}$ determined early; it leads to the well-known ratio $\eta_e \sim t_m^ \sim N^{3,4}$.*

Key words: polystyrene, effective viscosity of melts, melt.