

ВЯЗКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ*)

Р. Поуелл и Г. Эйринг

В статистической термодинамике показывается, что, исходя из определённых представлений о структуре вещества, можно вывести все основные его термодинамические свойства²². В равной мере оказывается возможным, исходя из определённого закона взаимодействия между молекулами и пользуясь статистическими методами расчёта, находить скорости химических реакций и другие кинетические свойства вещества.

В последнее время статистические и кинетические методы были применены к высокополимерам, веществам с длинными молекулами, представляющим большой технический интерес. Исследовалось поведение этих веществ в растворах, диэлектрические их свойства и законы течения.

Целью настоящей статьи является краткое изложение метода активированного комплекса и его приложений к простым системам и, в особенности, его распространение на случай больших молекул.

1. ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКОСТЕЙ С ПРОСТЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Удовлетворительная физическая модель жидкости должна обладать такими свойствами, чтобы из неё можно было бы вывести не только равновесные свойства жидкости, но также и неравновесные её свойства, определяющие скорости идущих процессов. Поэтому, например, изучение вязкости или диффузии должно привести к более совершенной модели жидкого состояния, которая в свою очередь позволит найти значения теплоёмкости или давления насыщенного пара.

Интересно было бы показать, что модели, предназначенные для нахождения скоростей процессов в простых жидкостях и в растворах, приводят к тождественным термодинамическим свойствам²³.

Из анализа данных по диффузии и вязкости можно заключить, что простые жидкости должны обладать следующими свойствами:

1. Диффузия или перемещение молекул в жидкости происходит

*) *Advances in Colloid Science*, vol. 1, 183, 1942, перевод В. Г. Левича.

путём перехода молекул в соседние незаполненные положения равновесия, или «дырки». В неассоциированных жидкостях наличие таких дырок является основным фактором, определяющим их течение. Таким образом, жидкость может рассматриваться, как бинарная смесь молекул и дырок.

2. Для нормальных жидкостей теплота активации для диффузии или вязкого течения равна, примерно, одной трети теплоты испарения. Так как теплота испарения затрачивается на создание пустот, по размерам равных размерам молекул жидкости, ясно, что «дырки» значительно меньше молекул. Истинный объём, идущий на образование новых положений равновесия, т. е. объём дырок, может быть вычислен из зависимости вязкости жидкости от давления. Таким путём было найдено, что в нормальных неметаллических жидкостях объём дырок равен, примерно, одной седьмой объёма молекул.

3. Если расширение при плавлении (составляющее около 10% для типичных случаев неметаллических веществ) обусловлено появлением новых положений равновесия в твёрдом кристалле, то вещество при плавлении приобретает около 0,7 моля новых положений равновесия на каждый моль молекул. Распределение моля молекул между 1,7 моля положений равновесия приводит к возрастанию энтропии при плавлении на 2 CGS-ед., которое наблюдается для многих простых веществ.

Исходя из данных, полученных при изучении скоростей процессов в жидкостях, Вальтер и Эйринг²⁵ построили функцию распределения для жидкого состояния. Авторы принимают, что в жидкости N молекул распределены случайным образом между N первоначальными положениями равновесия, имевшимися в твёрдом теле, и n_k новыми положениями равновесия. Часть молекул жидкости колеблется около положений равновесия, как в твёрдом теле; другая часть движется хаотически, как в газе. Из полного числа $3N$ трансляционных степеней свободы N молекул доля V_s/V приходится на колебательные степени свободы, а остальные $(V - V_s)/V$ на степени свободы хаотического трансляционного движения. Здесь V означает объём 1 моля жидкости и V_s — объём 1 моля твёрдого тела в точке плавления.

Следует заметить, что эта модель отличается от обычной модели жидкости, в которой принимается, что все молекулы находятся в эквивалентных положениях равновесия и на каждую молекулу приходится определённый средний свободный объём, причём каждая молекула движется в некотором среднем потенциальном поле. Модель Эйринга и Вальтера отличается также от модели, предложенной Ленард-Джонсом и Девонширом⁵², которые предполагают, что число возникающих при плавлении новых положений равновесия n_k как раз равно числу молекул N в теле. В теории Вальтера и Эйринга число новых положений равновесия n_k считается линейной функцией $V - V_s$, возрастающей с ростом V и не стремящейся ни к какому пределу.

В теории принимается, что функция распределения для молекул, находящихся в кристаллоподобных положениях равновесия, имеет вид

$$f_s e^{E_s/RT} = \left(\frac{e^{-\theta/2T}}{1 - e^{-\theta/T}} \right)^3 e^{E_s/RT}, \quad (1)$$

где E_s — потенциальная энергия молекулы в твёрдом теле и $\theta = 3/4 \theta_{\text{деб}}$, где $\theta_{\text{деб}}$ — дебаевская температура.

Для молекул, находящихся в газоподобных положениях равновесия, функция распределения будет

$$f_g e^{-\delta E_s/RT} = \left\{ \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V_s}{h^3 n} \right\} e^{-\delta E_s/RT}, \quad (2)$$

где δE_s — энергия взаимодействия молекул и n — отношение объёма молекулы к объёму «дырки».

Прежде чем функция распределения для газоподобных состояний может быть применена для расчётов, необходимо выбрать надлежащий вид функции δ и численное значение n .

Если N молекул жидкости распределены случайным образом между $N + n_k$ положениями равновесия, в функцию распределения войдёт множитель $(N + n_k)! / N! n_k!$, так что полная функция распределения будет иметь вид

$$f = \{ (f_s e^{E_s/RT})^{V_s/V} (f_g e^{-\delta E_s/RT})^{(V - V_s)/V} \}^N \frac{(N + n)!}{N! n!}. \quad (3)$$

Функция распределения f переходит в соответствующую функцию распределения для твёрдого тела или для газа, если $\delta \rightarrow 0$, а $V \rightarrow \infty$.

Расчёты, основанные на функции распределения (3), были проверены для случаев жидкого аргона, азота и бензола. Из наблюдаемых значений изменения объёма и энтропии при плавлении было найдено значение n , равное 8,35 для всех трёх жидкостей. Простейший вид функции δ , который приводит к превосходному согласию расчётных и экспериментальных данных,

$$\delta = \frac{(V_s/V)^2}{2\gamma + 0.18}$$

для аргона, где $\gamma \equiv \frac{n}{N} = \frac{V - V_s}{V_s n}$. Для азота и бензола δ имеет аналогичный вид.

Исходя из указанной функции распределения, авторы вычислили значения скрытых теплот плавления, критических постоянных, объёмов и упругостей пара во всём интервале жидкого состояния, теплоёмкостей, сжимаемостей и вторых вириальных коэффициентов. Результаты вычислений находятся в согласии с экспериментальными данными. В табл. 1 приведены вычисленные и наблюдаемые значения некоторых из этих величин для аргона.

Таблица 1
Наблюдённые и вычисленные значения различных
величин для аргона

Т°К	Объём в см ³		Давление пара, ат	
	Вычисл.	Наблюден.	Вычисл.	Наблюден.
83,85	28,27	28,03	0,660	0,674
87,44	28,81	28,69	1,000	1,000
89,95	29,17	29,07	1,310	1,323
97,71	30,42	30,15	2,735	2,671
111,87	32,9	32,63	8,02	7,40
122,34	35,9	35,08	15,04	13,58
137,59	43	41,02	33,14	28,29
147,93	52	51,68	48	43,19
Точка плавления		Критическая постоянная		
Вычислен- ная	Наблюден- ная	Вычислен- ная	Наблюден- ная	
T_m 82,9° V_m 3,14 см ³ S_m 3,40	83,85° 3,05 см ³ 3,35	T_c 154,2° V_c 78,7 см ³ P_c 59,4 ат	150,66° 75,26 см ³ 48,00 ат	

II. ТЕРМОДИНАМИКА ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ

Как и в случае жидкостей с простыми молекулами, экспериментальное изучение скоростей процессов в жидких полимерах может способствовать выяснению их равновесных термодинамических свойств⁶⁹.

Так, экспериментальные работы Флори¹⁹, измерявшего вязкость жидких полиэфиров, позволили Каузмани и Эйрингу⁴⁰ заключить, что при течении жидкостей с длинными молекулами происходит перемещение отдельных подвижных звеньев молекулы, содержащих лишь около 25 атомов цепочки, а не молекулы, как целого. Эта же модель, в которой молекула считается состоящей из отдельных подвижных «сегментов», была затем использована для изучения термодинамических свойств жидкостей с длинными молекулами. Предположение о том, что длинная молекула состоит из более мелких «кинетических единиц», высказывалось и раньше для качественного описания осмотического давления⁸⁴ и поверхностного натяжения⁸⁵. Однако это предположение подвергалось критике, поскольку наличие таких кинетических частей не вытекало из каких-либо прямых

экспериментальных данных и казалось придуманным *ad hoc* для описания термодинамических свойств³⁶.

Поэтому то обстоятельство, что исследования в совершенно иной области привели непосредственно к сегментной модели линейных макромолекул, представляется весьма благоприятным для этой гипотезы.

1. Плавление

Как мы видели в теории простых жидкостей, процесс плавления может рассматриваться со статистической точки зрения, как появление новых равновесных положений в твёрдом теле. С этой точки зрения скрытая теплота плавления расходуется на деформацию и преодоление сил сцепления между молекулами и образование в теле дополнительного свободного пространства для новых положений равновесия; энтропийная же часть свободной энергии возрастает при плавлении отчасти за счёт беспорядочного распределения молекул между старыми и новыми положениями равновесия, а отчасти — за счёт дополнительно возникающих при плавлении возможностей вращения молекул.

Если длинные макромолекулы состоят из движущихся почти независимо друг от друга сегментов, то новые положения, возникающие при плавлении, представляют положения равновесия этих сегментов. Термодинамические свойства сегментов определяются значением теплоты плавления ΔH_f , изменением энтропии при плавлении ΔS_f и температурой плавления, равной отношению $\Delta H_f/\Delta S_f$.

Температура плавления для гомологических рядов соединений с макромолекулами сперва возрастает с ростом цепи и затем стремится к постоянному пределу. Значение предельной температуры плавления оказывается одинаковым для всех гомологических рядов. На рис. 1 представлены экспериментальные значения температур

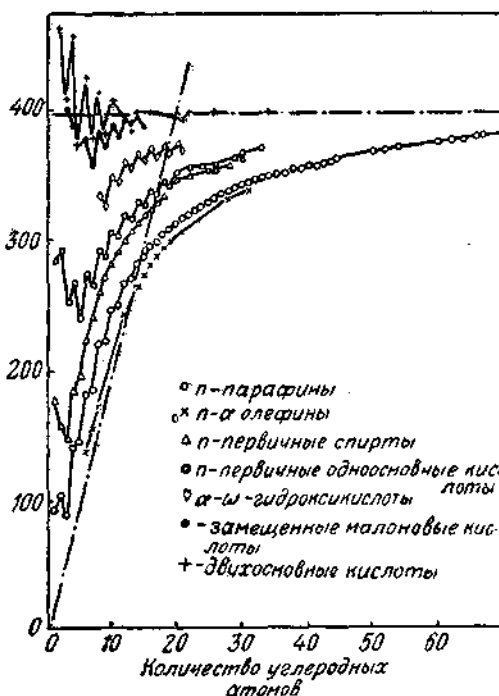


Рис. 1. Точки плавления гомологического ряда.

плавления. Предельная температура плавления находится при 122°C или 395°K . Поскольку возрастание температуры плавления при добавлении каждой CH_2 группы составляет около 20° (для низких гомологов), средняя длина сегментов, ответственных за плавление, составляет $395/20$ или около 20 углеродных атомов.

Фуллер, Бекер и Пейп²⁷ изучали полиамиды при температурах, лежащих ниже их точки плавления, с помощью рентгеновских лучей, а также измеряли их упругие константы. Эти измерения показали, что если образец отжигается или закаляется при температуре, близкой к точке плавления, рентгенограмма образца становится более резкой и одновременно менее эластичной. Эти авторы пришли к выводу, что при высоких температурах сегменты молекул полимера в твёрдом состоянии могут вращаться и аморфный образец может превращаться в кристаллический.

2. Осмотическое давление

Осмотическое давление идеальных разбавленных растворов описывается законом Вант-Гоффа

$$\frac{\pi V_1}{RT} = N_2. \quad (4)$$

Если длинные молекулы движутся по-сегментно, осмотическое давление их раствора должно определяться некоторой эффективной величиной n_2^* такой, что

$$\frac{\pi V_1}{RT} = N_2^* = \frac{n_2^*}{n_1 + n_2}, \quad (5)$$

где n_1 — число молекул растворителя и n_2^* — эффективное число молекул в растворе. Эффективное число молекул в растворе может быть выражено через истинное с помощью следующего рассуждения.

Если сегмент полимерной молекулы находится в окружении других молекул полимера, он может перемещаться в любую из пустот достаточно больших размеров. Если же, однако, этот сегмент окружён маленькими молекулами растворителя, то пустоты с подавляюще большой вероятностью будут заполняться этими последними. Поэтому, можно предположить, что вероятность перемещения сегмента молекулы полимера зависит от природы окружающих его соседей и является линейной функцией доли полного объёма, заполненного полимерными молекулами.

Если каждая полимерная молекула, будучи окружённой только полимерными же молекулами, ведёт себя, как состоящая из Q отдельных сегментов, то

$$n_2^* = n_2 [1 + (Q - 1) \varphi_2], \quad (6)$$

где n_2 — полное число растворённых молекул и φ_2 — доля объёма, заполненная полимером.

Окончательно, выражение для осмотического давления приобретает вид

$$\frac{\pi V_1}{RTN_2} = 1 + (Q - 1)\varphi_2, \quad (7a)$$

$$\frac{\pi V_2}{RT\varphi_2} = 1 + Q\varphi_2, \quad (7b)$$

$$\frac{\pi M_2}{RTc_2} = 1 + \frac{Qc_2}{d_2}, \quad (7c)$$

где N_2 — число молей растворённого полимера, φ_2 — доля объёма раствора, занятая полимером, c_2 — концентрация в граммах на кубические сантиметры, M_2 — молекулярный вес, V_2 — молярный объём и d_2 — плотность полимера. Члены, содержащие степени φ_2 выше первой, в этих формулах опущены.

Уравнение (7) превращается в закон Вант-Гоффа при низких концентрациях и приводит к линейному росту приведённого осмотического давления π/c с концентрацией раствора c . Уравнение этого типа удовлетворительно описывает экспериментальные данные для многих растворов полимеров. В качестве примера на рис. 2 приведена серия кривых для растворов ацетата целлюлозы различного молекулярного веса⁸³. Наклон кривых определяет размеры подвижных сегментов, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — средний молекулярный вес. Как видно из рис. 2, наклон всех кривых приблизительно одинаков. Из наклона кривых зависимости π/c от c были определены размеры подвижных сегментов для большого числа полимеров.

В полистиролах и полиэтиленоксидах длина подвижных сегментов составляет около 20—30 атомов; в нитрате целлюлозы, ацетате целлюлозы и метилцеллюлозе — около 9—14 атомов; в резине длина сегментов колеблется между 42 и 460 и сильно варьирует от образца к образцу. Всякие разветвления и боковые связи делают молекулы полимера менее подвижными, так что кажущаяся длина цепи оказывается большей. Вероятно в большинстве случаев изменение длины подвижных сегментов в резине и некоторых других типах полимеров связано с различием в степени разветвленности молекул. Растворитель в концентрированных растворах полимеров имеет аномально высокое значение давления насыщенного пара, как будто бы в нём было растворено вещество значительно меньшего молекулярного веса. Так, например, в растворе четырёх хлористого углерода олеил-олеат имеет молекулярный вес 242 вместо 532,5; образец каучука с молекулярным весом 270 000 в растворе толуола имел средний молекулярный вес 417.

Такое поведение полимеров в растворах легко объясняется с точки зрения принимаемой нами модели полимерной молекулы,

состоящей из подвижных сегментов с длиной цепи около 20 атомов. Аналогичная термодинамическая трактовка может быть предложена

Таблица 2

Поверхностное натяжение высших нормальных углеводородов ряда парафинов

Углеводороды	Поверхностное натяжение, 20°C
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	18,43
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	21,80
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$	23,91
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$	~ 28,1
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$	~ 29,4
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$	~ 29,1

и для выяснения особенностей поверхностного натяжения высокополимеров.

Как видно из табл. 2, поверхностное натяжение высокомолекулярных нормальных парафинов при достаточно длинной цепи перестаёт зависеть от её длины, что указывает на независимость размеров подвижных частей молекул, ответственных за поверхностное натяжение, от размеров самих молекул.

Фактические размеры подвижных сегментов могут быть оценены из температурного коэффициента поверхностного натяжения с помощью уравнения

$$\text{Этвеша } \frac{d}{dT}(\sigma V^{2/3}) = 2,12.$$

При таких оценках средний молекулярный вес соединений с истинным молекулярным весом 350—900 оказывается равным около 150—200.

Таким образом, оценка размеров подвижных сегментов по осмотическому давлению растворов (18—23 для полистиролов и полиэтиленоксида) и температур плавления (20—25 для углеводородов) находятся в согласии с оценкой, основанной на измерениях вязкости полимеров сходной структуры (20—25 атомов для углеводородов, 28—34 атома для полиэфиров).

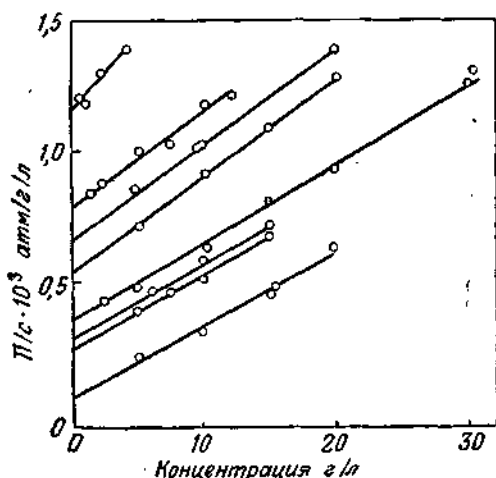


Рис. 2. Осмотическое давление растворов уксуснокислой целлюлозы.

3. Набухание (наполнение)

Измерения вязкости чистых полимеров показывают, что в полимерах имеются свободные положения равновесия — пустоты достаточно больших размеров, могущие заполняться подвижными сегмен-

тами молекул. При набухании полимера некоторые из этих пустот заполняются маленькими молекулами растворителя. При этом можно сделать три качественных заключения.

1. При набухании должно происходить уменьшение объёма.
2. Размеры и количество пустот, а следовательно, и набухание не должны зависеть от степени полимеризации.
3. Процесс набухания сопровождается убылью энтропии, так как подвижные сегменты молекул полимера теряют возможность перемещаться в заполняемые растворителем пустоты.

Все эти заключения находятся в согласии с опытными фактами: наблюдалось уменьшение объёма полимера при набухании²⁴; при наполнении нитрата целлюлозы ацетоном давление набухания при данном количестве ацетона не зависит от молекулярного веса⁷⁵; наконец, наблюдалось уменьшение энтропии порядка нескольких CGS-ед. при растворении газов в синтетическом каучуке и наполнении водой агара, казеина, кератина и целлюлозы^{8, 25, 79, 91}.

III. МЕТОД АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Метод активированного комплекса удачно применялся к многим химическим процессам — газовым реакциям, реакциям в растворах, гетерогенным реакциям³². Он оказался в равной мере мощным методом исследования при изучении ряда физических процессов, как, например, вязкого течения, диффузии в твёрдых телах и жидкостях или диэлектрической релаксации. Этот метод имеет так много возможных приложений, что нам представляется целесообразным вывести здесь лишний раз его основные соотношения в наиболее удобной форме.

Рассмотрим две молекулы, могущие вступить друг с другом в химическую реакцию. Первоначально эти молекулы разделены друг от друга. По мере их сближения потенциальная энергия системы возрастает. На вершине потенциального барьера обе молекулы образуют квазимолекулу или активированный комплекс. Этот активированный комплекс отличается от обычной молекулы лишь тем, что он неустойчив по отношению к одной степени свободы, соответствующей завершению реакции. Поэтому система пересекает потенциальный барьер и активированный комплекс распадается на окончательные продукты реакции. Этот процесс изображён на рис. 3, который схематически представляет течение реакции типа $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$.

Самый метод трактовки не зависит от числа реагирующих или образующихся в результате реакции молекул и от физической или химической природы процесса превращения.

Скорость реакции k' связана следующим соотношением с концентрацией активированных комплексов c_a , средней скоростью их движения через барьер u и длиной реакционного пути δ :

$$k' = \frac{c_a u}{\delta} \quad (8)$$

Средняя скорость движения активированных комплексов через барьер равна

$$\bar{u} = \frac{\int_0^{\infty} u e^{-mu^2/2kT} du}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-mu^2/2kT} du} = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Чтобы найти концентрацию активированных комплексов, необходимо знать только концентрацию реагентов и константу равновесия (закона действующих масс) между активированным и начальным состояниями системы. Тогда

$$\frac{c_a}{c_0} = K_0 = K^* (2\pi mkT)^{1/2} \frac{\delta}{h}, \quad (10)$$

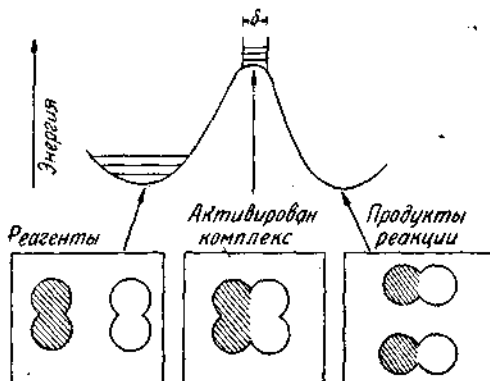


Рис. 3. Ход энергии для типичных реакций.

где h — постоянная Планка. Множитель $(2\pi mkT)^{1/2} \frac{\delta}{h}$, вынесенный из постоянной K_0 , представляет статистический интеграл для одной трансляционной степени свободы активированного комплекса, соответствующей завершению реакции. Поэтому скорость реакции можно представить в виде

$$k' = c_0 \frac{kT}{h} K^* \quad (11)$$

и удельную скорость реакции, отнесённую к концентрации реагентов, равной единице:

$$k'_0 = \frac{k'}{c_0} = \frac{kT}{h} K^*.$$

Таким образом, скорость распада активированного комплекса для всех реакций одна и та же. Он распадается с частотой, равной $\frac{kT}{h}/h$ или численно $\sim 10^{13}$ в 1 сек. при комнатной температуре. Концентрация активированного комплекса определяется постоянной равновесия K^* .

Константу равновесия можно представить несколькими эквивалентными способами. Её можно определить, как отношение статистических сумм активированного и нормального состояний. В этом случае скорость процесса может быть представлена в виде

$$k' = \frac{kT}{h} \frac{F_a}{F_0}. \quad (12)$$

Далее, константу равновесия можно выразить через термодинамические величины. При этом способе обозначений скорость процесса можно записать, как

$$k' = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT} \quad (13a)$$

или

$$k' = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}, \quad (13b)$$

где ΔF^* , ΔH^* и ΔS^* — свободная энергия, энтропия и теплота активации. Метод активированного комплекса может применяться непосредственно, если известен механизм реакции, т. е. если теплота активации может быть определена из графиков потенциальной энергии, а статистические суммы для нормального и активированного состояний могут быть вычислены из известных моментов инерции и постоянных закона сил реагирующих молекул. Такие вычисления были проделаны для ряда газовых реакций.

Однако, это не всегда выполнимо и во всяком случае всегда приводит к сложным выкладкам. Поэтому более простой путь состоит в том, что значение теплот активации берётся из опыта, а предэкспоненциальные множители вычисляются из известных свойств молекул.

Другой, часто применяемый способ применения уравнения (13) состоит в том, что значение свободной энергии находится из экспериментальных данных по скоростям реакций. Если измерения последних проводятся при двух различных температурах, свободная энергия активации может быть разбита на теплоту активации и энтропийный член.

Во многих случаях знание этих величин позволяет выяснить или уточнить механизм протекающей реакции. Например, величина ΔF^* для вязкого течения тесно связана с термодинамической величиной энергии испарения; при денатурации протеинов большие положительные значения ΔS^* означают, что в ходе процесса разрывается большое число связей; большее значение ΔH^* при диэлектрической релаксации, чем при вязком течении для одной и той же жидкости, указывает на то, что при первом процессе должно быть нарушено большее число связей. Метод активированного комплекса является, таким образом, простым и удобным для изучения скоростей процессов. Следующие параграфы будут посвящены некоторым приложениям этого метода. Можно надеяться, что метод активированного комплекса будет применён и к другим, до сих пор не разрешённым проблемам.

IV. ВЯЗКОСТЬ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Рассмотренная ранее схема течения жидкости может быть иллюстрирована рис. 4. Данная молекула (заштрихованная на рисунке) непрерывно меняет своё положение равновесия и, пробираясь мимо

своих соседей (проходя при этом через соответствующий энергетический барьер) и попадает в ближайшее незаполненное положение равновесия. Это движение происходит одинаково часто во всех направлениях. Если, однако, на молекулу действует какая-либо сила, она будет чаще смещаться в направлении действующей силы и реже — в противоположном.

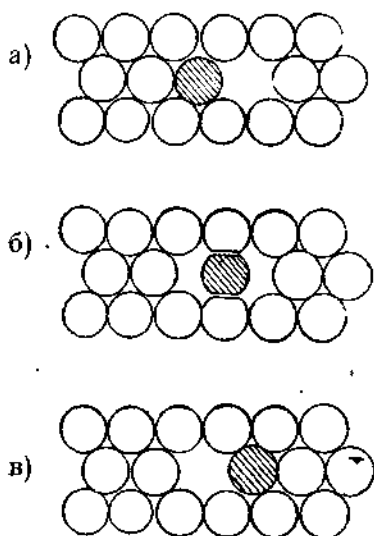


Рис. 4. Модель для процессов течения. а) Начальное состояние. б) Активированное состояние. в) Конечное состояние.

Одна и та же схема применима при рассмотрении нескольких процессов переноса: 1) когда приложенная сила представляет собой силу вязкого трения, возникает вязкое течение; 2) когда сила является градиентом соответствующей активности, происходит диффузия; 3) если приложенная сила представляет градиент электрического потенциала, имеет место процесс ионной проводимости и, наконец, 4) если приложенной силой является сила тяжести, происходит процесс седиментации.

Выражение для вязкости жидкости может быть без труда найдено с помощью следующего рассуждения. Пусть вязкая сила f действует на 1 см^2 в двух слоях молекул. Расстояние между соседними положениями равновесия обозначим через λ , расстояние между молекулами в направлении, перпендикулярном к действующей силе, обозначим через λ_1 , в направлении течения λ_2 и в перпендикулярном к обоим этим направлениям λ_3 . Тогда подвижность — величина, обратная вязкости, — определится, как разность скоростей в двух параллельных слоях жидкости, находящихся на расстоянии 1 см , отнесенная к действующей силе f , т. е.

$$\varphi = \frac{1}{\eta} = \frac{\Delta u}{\lambda_1 f}. \quad (14)$$

Разность скоростей Δu равна произведению частоты переходов молекулы из одного положения равновесия в другое на путь, проходимый при каждом таком перескоке:

$$\Delta u = \lambda (k_p - k_b), \quad (15)$$

где k_p — частота переходов при наличии действующей силы и k_b — в её отсутствии.

Если ΔF^* — величина свободной энергии активации для перехода молекулы из одного положения равновесия в другое в отсутствии внешней силы, то переход, происходящий в направлении приложенной силы, происходит с энергией активации, равной ΔF^* минус работа этой силы на пути $\frac{\lambda}{2}$ т. е.

$$\Delta F^{**} = \Delta F^* - f \lambda_2 \lambda_3 \frac{\lambda}{2}.$$

Переход в обратном направлении с энергией активации

$$\Delta F^{**} = \Delta F^* + f \lambda_2 \lambda_3 \frac{\lambda}{2}.$$

Поэтому

$$k_f = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT} (e^{-f \lambda_2 \lambda_3 \lambda/2 kT}) \quad (16a)$$

и

$$k_b = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT} (e^{+f \lambda_2 \lambda_3 \lambda/2 kT}). \quad (16b)$$

Комбинируя (16a) и (16b) и разлагая второй экспоненциальный множитель в ряд, находим для подвижности следующее выражение:

$$\varphi = \frac{1}{\eta} = \frac{\lambda^2 \lambda_2 \lambda_3}{\lambda_1 h} e^{-\Delta F^*/RT}. \quad (17)$$

В хорошем приближении первый множитель равен объёму одной молекулы, так что уравнение (17) можно переписать в виде

$$\varphi = \frac{V}{Nh} e^{-\Delta F^*/RT}, \quad (18a)$$

$$\varphi = \frac{V}{Nh} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}. \quad (18b)$$

Формула (18b) показывает, что если отложить график зависимости $\lg \eta$ от $1/T$, должна получиться кривая линия. Это уравнение будет проверено в дальнейшем несколькими способами.

1. Связь с испарением

Связи, которые должны быть разорваны для того, чтобы молекула могла перейти из одного равновесного положения в другое при течении жидкости, имеют ту же природу, что и связи, нарушаемые при испарении. Разница между первым и вторым процессом состоит в том, что при течении молекулам не приходится производить работу, равную kT , против атмосферного давления и не происходит выигрыша в энтропии $\Delta S_{\text{пар}}$ за счёт перехода в газообразное состояние с соответствующим увеличением объёма.

Следовательно, должно иметь место равенство

$$\Delta F_{\text{исп}} + T \Delta S_{\text{пар}} - RT = \Delta E_{\text{исп}}.$$

На рис. 5 изображена зависимость ΔF^* от $\Delta E_{\text{исп}}$ для ряда жидкостей. Квадратики в верхней части прямой относятся к сжиженным азоту, кислороду и аргону; кружки в средней её части — к различным

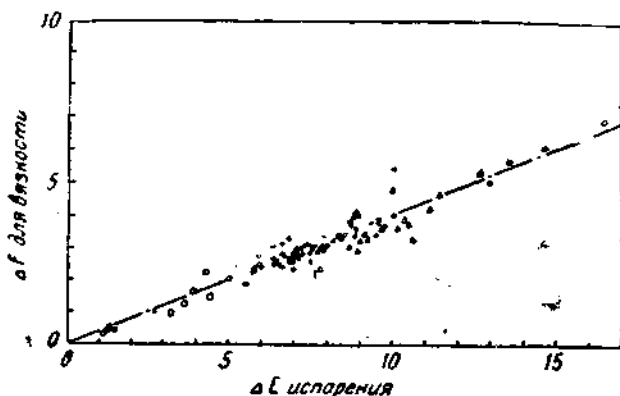


Рис. 5. Связь между процессами вязкого течения и испарения.

ным органическим жидкостям и треугольники — к воде и различным спиртам. Уравнение прямой, изображённой на рис. 5, будет

$$\eta = \frac{Nh}{V} e^{\frac{\Delta E_{\text{исп}}}{2,45 RT}}. \quad (19)$$

Часто с энергией испарения $\Delta E_{\text{исп}}$ связывают теплоту активации вязкого течения¹⁵. Для типичных органических жидкостей теплота активации вязкого течения равна одной трети или четверти энергии испарения.

2. Значение дырок

После всего вышесказанного возникает естественный вопрос: что является главным фактором, определяющим вязкое течение жидкостей — наличие в жидкости незаполненных состояний равновесия — дырок или барьер, который приходится преодолевать молекуле, перескакивающей в новое положение равновесия.

Как показывает опыт, основным фактором является наличие дырок. Бачинский показал, что при таких изменениях давления и температуры жидкости, при которых объём её остаётся неизменным, вязкость жидкости также почти постоянна⁴. Исследования Бингама подтвердили этот результат⁵. Однако, именно объём жидкости определяет число имеющихся в ней дырок. Таким образом, при неизменном числе дырок вязкость жидкости также остаётся постоянной. Более обстоятельное изучение вопроса на основе «дырочной» модели показало, что для неассоциированных жидкостей теплота активации вязкого течения при постоянном объёме действительно мала, и при-

вело к удовлетворительным оценкам значений вязкости близ точки плавления для ряда жидкостей⁷⁴. Эти результаты тесно связаны с рассмотренными в предыдущем разделе результатами, относившимися к термодинамическим свойствам простых жидкостей.

3. Размеры дырок

При больших давлениях вязкость жидкости может быть представлена в виде

$$\eta_P = \frac{Nh}{V} e^{(\Delta F_0 + P \overline{\Delta V^*})/RT} \quad (20)$$

где P — давление и $\overline{\Delta V^*}$ — среднее изменение объема при активации.

Строго говоря, $P \overline{\Delta V^*} = \int_0^P \overline{\Delta V^*} dP$. Однако, поскольку кривая зависимости $\lg \eta_P / \lg \eta_0$ от давления в хорошем приближении аппроксимируется прямой, можно считать, что $\overline{\Delta V^*}$ не зависит от давления.

Как показывает опыт, объем активации равен одной шестой или одной седьмой объема молекулы.

4. Вязкость смесей⁷⁴

Как мы только что выяснили, основным фактором, определяющим вязкое течение жидкости, является наличие в ней дырок — незаполненных состояний равновесия. Образование дырок требует затраты определенной энергии, равной, примерно, одной трети теплоты испарения. Если мы имеем дело не с одной жидкостью, а со смесью двух жидкостей, энергия, идущая на образование дырок в такой жидкости, должна иметь среднее значение между энергиями образования дырок в обеих жидкостях. Для идеальных растворов, следовательно, вязкость можно представить в виде

$$\eta = \frac{Nh}{V} e^{(N_1 \Delta F_1^* + N_2 \Delta F_2^*)/RT} \quad (21)$$

В хорошем приближении формула (21) совпадает с эмпирическим правилом Аррениуса и Кендалла

$$\eta = \eta_1^{n_1} \eta_2^{n_2} \quad (22)$$

Если учесть в свободной энергии испарения отклонение от идеальности, уравнение (21) будет описывать вязкость неидеальных смесей.

*) Индекс нуль в ΔF_0 означает, что при всех концентрациях раствор остаётся идеальным, т. е. коэффициент активности γ равен единице. То же относится и к формулам (38)—(41), (43) и (44).

Рис. 6 иллюстрирует результаты применения формулы (21), а также некоторых эмпирических законов к системе бензол—фенол.

V. ВЯЗКОСТЬ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ

Если откладывать на графике теплоту активации вязкого течения нормальных жидких парафинов, как функцию числа углеродных атомов в молекуле, то с ростом последнего кривая имеет насыщение (рис. 7) так же, как и аналогичная кривая для температуры плавления.

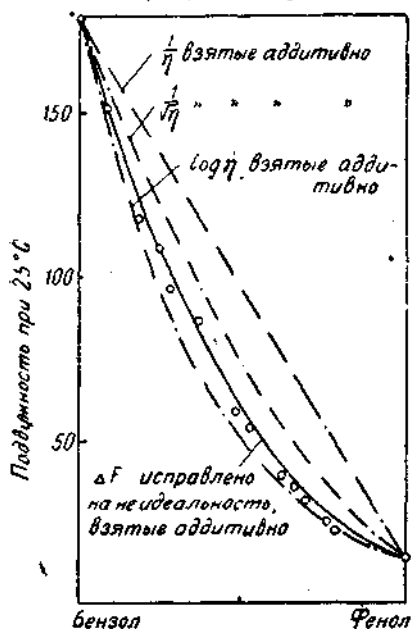


Рис. 6. Влияние концентрации на вязкость в случае простых жидкостей.

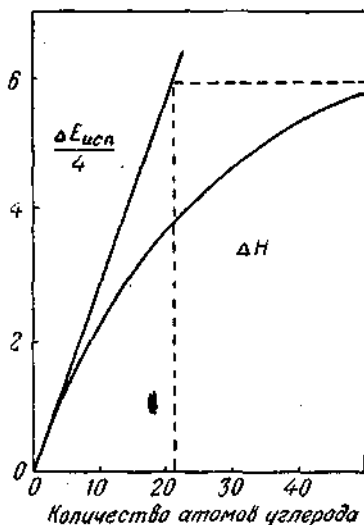


Рис. 7. Зависимость теплоты активации для вязкого течения от длины цепи.

Отсюда можно заключить, что когда число углеводородных групп в молекуле становится достаточно большим, течение жидкости осуществляется путём смещений отдельных подвижных сегментов, размеры которых не зависят от общей длины молекулы⁴⁰. Предельное значение теплоты активации ΔH^* — 6—7 ккал отвечает длине подвижных сегментов, составляющей 20—25 углеродных атомов. Некоторые данные о характере такого течения могут быть получены из данных Флори по вязкостям расплавов полиэфиров¹⁹.

Оказалось, что теплота активации для вязкости не зависит от молекулярного веса вещества. Это указывает на то, что размеры перемещающихся при течении частей молекул также не зависят от молекулярного веса.

Вязкости полиэфиров со средней (по молекулярному весу) длиной цепи Z_w выражаются следующей эмпирической формулой:

$$\ln \eta = \frac{A}{R} + \frac{BZ_w^{1/2}}{R} + \frac{C}{RT}, \quad (23)$$

где постоянные имеют следующие значения: $A = -28$, $B = 0,5$; $C = 8,3$ ккал. Из формулы (18) для вязкости следует, что

$$\ln \eta = \ln \frac{Nh}{V} - \frac{\Delta S^*}{R} + \frac{\Delta H^*}{RT}. \quad (24)$$

Таким образом, значение ΔH^* оказывается равным 8,3 ккал. Из известной теплоты испарения простых молекул и соотношения $\Delta H^* = \Delta H_{\text{исп}}/4$ можно оценить длину сегментов для ряда полиэфиров в 28—34 углеродных атома.

Отсюда может быть найден молярный объём, занимаемый сегментами (около 500 см³), и значение

$$\Delta S^* = 6,8 - 0,5 Z_w^{1/2}.$$

Последнее соотношение показывает, что при течении сегмент получает дополнительную (вращательную) энтропию в 6,8 CGS-ед. и проигрывает в энтропии величину, зависящую от полной длины молекулы. Второй член может быть интерпретирован, как возникающий из-за связи между сегментами, которая должна существовать для того, чтобы молекула, как целая, могла перемещаться. Зависимость вязкости от длины цепи Z может быть представлена в виде

$$\frac{1}{\eta} = K e^{-BZ^{1/2}/R} \quad (25)$$

или в эквивалентном этому виде

$$\frac{1}{\eta} = K \left(1 - \frac{BZ^{1/2}}{Rn} \right)^n,$$

где n — большое число.

Последнее соотношение по своему виду совпадает с выражением для вероятности того, что произойдёт последовательно n событий, если $BZ^{1/2}/Rn$ — вероятность того, что рассматриваемое событие не произойдёт.

Запутанная углеводородная цепь занимает объём, в среднем равный $3,4 Z^{1/2}$ куб. Å. Если n — число подвижных сегментов, то на каждый сегмент приходится $1/n$ часть этого объёма. Сама цепь занимает объём $20 Z$ куб. Å.

Тогда вероятность того, что сегмент займёт невыгодное для движения положение, равна

$$3,4 Z^{1/2} / n : 20 Z = 0,17 Z^{1/2} / n.$$

Таким образом, значение параметра B оказывается равным 0,34, тогда как наблюденное в опытах Флори значение B составляло 0,5.

Интересно применить такие же формулы к вязкости жидкой серы. Теплота активации вязкого течения серы составляет около 10 ккал. Из известной теплоты испарения можно оценить размеры подвижной части молекулы в 20 атомов. Такой сегмент имеет значение $\Delta S^* = -37$. Если это значение ΔS^* обязано члену $BZ^{1/2}$, то при значении $B=0,5$ для средней длины цепи серы находим величину в 5500 атомов!

VI. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ⁶⁹

Как показали измерения Штаудингера⁸⁰ и других авторов, вязкость разбавленных растворов полимеров может быть представлена в виде

$$\eta = \eta_0 (1 + kZ\varphi), \quad (26)$$

где η_0 — вязкость чистого растворителя, Z — длина цепи, φ — объемная концентрация полимера и k — постоянная и характерная для данного полимера. Формула этого типа может быть выведена из представлений о линейной полимерной молекуле, как о совокупности сфер, связанных жесткими связями, направленными под определенными валентными углами, движущейся в сплошной среде³⁷.

В случае расплавов полимеров вязкость может быть выражена формулой Флори

$$\eta_p = \frac{Nh}{V_p} e^{-\Delta S_p^*/R} e^{BZ^{1/2}/R} e^{\Delta H_p^*/RT}, \quad (27)$$

где Z — длина цепи и V_p , ΔS_p^* и ΔH_p^* — объем, энтропия и теплота активации отдельного сегмента. При средних концентрациях вязкость раствора можно приближенно описывать формулой, представляющей некоторую комбинацию соотношений для слабых растворов и расплавов чистых полимеров.

Для обоих предельных случаев, не ограничивая общности, можно представить вязкость в виде

$$\eta = \frac{Nh F_0}{VF^*}, \quad (28)$$

где F_0 и F^* — свободные энергии нормального и активированного состояния. Если полимерная молекула находится в концентрированном растворе, то одни её участки окружены полимерными молекулами, а другие — молекулами растворителя. В первом приближении можно считать, что те сегменты, которые окружены растворителем, движутся так, как будто бы они находились в слабом растворе, тогда как сегменты, находящиеся в окружении полимерных молекул, движутся как в расплаве чистого полимера, причём взаимодействием между различными частями одной и той же молекулы можно пренебречь. Тогда с помощью общего соотношения (28) вязкость концентрированного раствора полимера можно представить в виде

$$\eta = \frac{Nh}{V_{cp}} \left(\frac{F_0}{F^*} \right)_{\text{разб}}^{1-\varphi} \left(\frac{F_0}{F^*} \right)_{\text{полимер}}^{\varphi}. \quad (29)$$

Способ усреднения медленно меняющегося множителя Nh/V является несущественным. Объёмная концентрация полимера φ является мерой того, как часто полимерные молекулы могут попадать в окружение других полимерных молекул.

При усреднении уравнения (29) ещё не использованы явные выражения для вязкости в обоих предельных случаях. Если в предельном случае разбавленного раствора вязкость выражается уравнением Штаудингера [уравнение (26)] и в предельном случае чистого расплава полимера — уравнением Флори [уравнение (27)], вязкость концентрированного раствора будет

$$\eta = \{\eta_0 (1 + kZ\varphi)\}^{1-\varphi} \left[\frac{Nh}{V_p} e^{-\frac{\Delta H_p^*}{R}} e^{\frac{BZ^{1/2}}{R}} e^{\frac{\Delta H_p^*}{RT}} \right]^\varphi. \quad (30)$$

Для разбавленных растворов уравнение (30) может быть записано в эквивалентной форме

$$\frac{\ln \eta/\eta_0}{\varphi} = \left[kZ + \frac{BZ^{1/2}}{R} + \frac{\Delta H_p^* - \Delta H_0^*}{RT} - \frac{\Delta S_p^* - \Delta S_0^*}{R} - \ln \frac{V_p}{V_0} \right] + \\ + \varphi \left[-\frac{k^2 Z^2}{2} - kZ \right] + \varphi^2 \left[\frac{k^3 Z^3}{3} + \frac{k^2 Z^2}{2} \right] + \dots, \quad (31)$$

которая приводит к логарифмическому возрастанию вязкости с концентрацией. При экстраполяции к нулевой концентрации формула (31) даёт «истинную вязкость»⁴⁶.

Сейчас мы перейдём к проверке применимости уравнений (30) и (31).

1. Зависимость от молекулярного веса

Уравнение (31) позволяет найти зависимость истинной вязкости от молекулярного веса. Именно, как видно из уравнений (31) и (26), постоянная уравнения Штаудингера K_m (с точностью до постоянной, зависящей от выбора системы единиц) будет равна

$$\frac{1}{Z} \left[\frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{\varphi} \right]_{\varphi=0} = k + \frac{B}{RZ^{1/2}} + \frac{P}{Z}, \quad (32)$$

где три последних (малых) члена в первой скобке уравнения (31) объединены и обозначены через P .

В случае очень большого молекулярного веса второй и третий члены в (32) можно опустить, и K_m превращается в постоянную, не зависящую от молекулярного веса. Однако, при уменьшении молекулярного веса можно ожидать, что значение K_m будет смещаться в сторону больших численных значений. Экспериментальные данные по растворам поливинилхлоридов и полистиролов, действительно, обнаруживают этот рост K_m ^{81, 85, 86}. Другими примерами могут служить полимер полиэтиленоксид²¹ и полиэфир^{20, 45}.

2. Зависимость от концентрации

Как видно из уравнения (31), если представить в логарифмической шкале зависимость $\ln \frac{\eta}{\eta_0}$ от φ , то должно наблюдаться

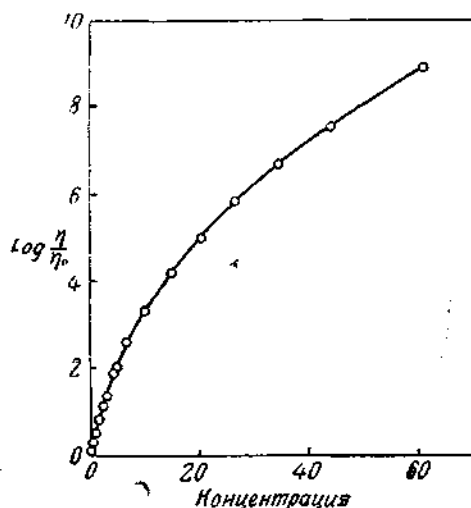


Рис. 8. Влияние концентрации на вязкость полимерных растворов (уксуснокислая целлюлоза в циклогексаноне).

систематическое отклонение от прямой пропорциональности — уменьшение $\frac{\ln \eta/\eta_0}{\varphi}$ с ростом φ . Такой ход кривой отмечался многими исследователями. Он ясно виден на рис. 8, на котором изображена зависимость $\ln \eta/\eta_0$ от φ для раствора ацетата целлюлозы в циклогексане⁵⁴.

Из независимых измерений молекулярного веса и экспериментальной кривой вязкости можно найти значения параметров k и B . В табл. 3 приведены их значения для нескольких типов полимеров. Мы видим, что значения параметра k имеют тот же порядок величины, что и длина сегмен-

тов полимерных молекул, определённая из осмотического давления. С увеличением жёсткости полимерной молекулы растут обе эти величины. Однако, неточность данных не позволяет пойти дальше такого чисто качественного заключения.

Таблица 3

Вязкости высокополимеров

Вещество	k	B/R
Азотнокислая целлюлоза ^{1, 17, 18, 85}	0,00845	2,33
Уксуснокислая целлюлоза ^{17, 86, 64}	0,0194	2,21
Сложные полиэфиры ¹⁹	0,025	0,62
Полистеарин ⁶⁴	0,0447	0,845
Резина ^{17, 18}	0,0835	3,27

Растворы глобулярных макромолекул могут изучаться с помощью тех же методов, что и растворы линейных макромолекул. При этом оказывается, что: 1) вязкость раствора хорошо описывается

уравнением Эйнштейна¹⁴ и Гута и Симга³³, выведенным из гидродинамических соображений:

$$\eta = \eta_0^* \left(1 + \frac{5}{2} \varphi + \frac{109}{14} \varphi^2 + \dots \right). \quad (33)$$

В качестве примеров можно привести фенолальдегидный золь резины⁴⁴ или сернистый золь⁶⁴. 2) Численное значение вязкости растворов глобулярных макромолекул на один или два порядка величины меньше, чем у линейных макромолекул, так как в случае глобулярных макромолекул в выражении для вязкости отсутствуют большие слагаемые kZ и $BZ^{1/2}$. Так, например, уже 2% -ные растворы каучука или нитрата целлюлозы являются предельно-вязкими, тогда как не представляет труда получение 70%-ных растворов батавской даммаровой смолы⁵³. 3) Наблюдается заметное возрастание вязкости растворов фенольной резины с ростом степени полимеризации.

3. Зависимость от растворителя

В ранних работах неоднократно указывалось, что истинная вязкость растворов одна и та же для всех растворителей, если только ограничиваться хорошими гомополярными растворителями.

Однако, хорошо известно, что для каждого высокополимера существуют растворители, дающие как вязкие, так и маловязкие растворы.

С точки зрения полимерной молекулы «хорошим» является, очевидно, такой растворитель, молекулы которого стремятся окружать и группироваться возле полимерной молекулы так, что последняя находится как бы в эффективно более разбавленном растворе. В этом случае молекулы полимера настолько редко встречаются друг с другом, что их сегментная природа проявляется слабо, осмотическое давление приближается к давлению идеального раствора, а вязкость уменьшается. Истинная вязкость каучука в бензоле уменьшается на 40% при прибавлении 15% метилового спирта, причём осмотическое давление становится практически равным давлению в идеальном растворе³⁰.

Эффективная объёмная концентрация полимера в неидеальном растворе может быть записана в виде $\gamma\varphi$, где γ — коэффициент активности. Тогда вязкость раствора будет иметь вид

$$\eta = [\eta_0 (1 + kZ\varphi)]^{1-\gamma\varphi} (\eta_0)^{\gamma\varphi}. \quad (34)$$

Для растворов одинаковой концентрации в двух различных растворителях уравнение (34) даёт

$$\ln \frac{\eta_1/\eta_{01}}{\eta_2/\eta_{02}} = \varphi \left[(\gamma_1 - \gamma_2) \ln \frac{\eta_0/\eta_{01}}{1 + kZ\varphi} - \gamma_2 \ln \frac{\eta_{01}}{\eta_{02}} \right]. \quad (35)$$

Второй член в скобках может считаться малым по сравнению

с первым. Разность ($\gamma_1 - \gamma_2$) будет положительной или отрицательной в зависимости от того, какой из растворителей лучше. В малом интервале концентраций можно приближённо считать, что

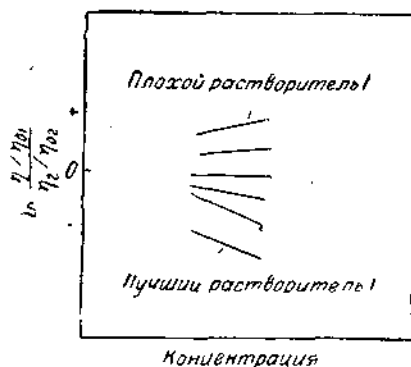


Рис. 9. Влияние растворителя на вязкость полимерных растворов.

в правой части (35) стоит линейная функция концентрации φ , если пренебречь слабой зависимостью γ_1 и γ_2 и логарифмического множителя от φ . Возможно, что длина сегментов Z также изменяется от растворителя к растворителю, но этот эффект не может изменить качественной картины.

Куртц, Гарвей и Лиркин⁴⁹ исследовали вязкость фенольных и натуральных резин в ряде технических растворителей и получили для отношений кинематической вязкости одного раствора к кинематической вязкости другого раствора, как функций концентрации, семейство кривых, изображённых на рис. 9.

4. Зависимость от температуры

В обоих предельных случаях разбавленных растворов и расплавов полимеров зависимость вязкости от температуры имеет вид $\eta = \text{const.} \exp(\Delta H^*/RT)$, так что вязкость падает с ростом температуры. Для неидеальных растворов существует, однако, дополнительный эффект. В случае хорошего растворителя каждая молекула полимера окружена большим числом молекул растворителя, чем это было бы при случайном распределении, т. е. $\gamma < 1$. С ростом температуры распределение молекул растворителя приближается к случайному, так что γ приближается к единице. Однако, приближение раствора к идеальному означает в этом случае, что полимерные молекулы чаще встречаются и сталкиваются друг с другом. Поэтому вес вязкости чисто полимерного типа в общей вязкости раствора увеличивается. В результате может даже оказаться, что вязкость раствора растёт с возрастанием температуры.

Точнее говоря, зависимость вязкости от температуры определяется в этом случае из соотношения

$$\frac{d}{dT} \ln \eta_1/\eta_0 = \varphi \left[\frac{d\gamma}{dT} \frac{\ln(\eta_0/\eta_0)}{\ln(1 + kZ\varphi)} - \gamma \frac{\Delta H_p - \Delta H_0}{RT^2} \right]. \quad (36)$$

Второй член в скобках даёт обычный температурный коэффициент

вязкости. ΔH_p^* составляет обычно около 10 ккал и ΔH_0^* около 2 ккал. Если γ меньше единицы, $d\eta/dT$ — положительно. Численный коэффициент при $d\eta/dT$ быстро растёт с длиной цепи, так что у полимеров большого молекулярного веса положительный член становится преобладающим.

Предсказываемый ход температурной зависимости иллюстрируется кривыми на рис. 10. Экспериментальные данные этого типа получены для полистиролов и поливинилхлоридов^{84, 85}. Для сферических или сильно разветвлённых молекул, у которых сегментный тип движения играет небольшую роль или вовсе не осуществляется, вязкость всегда убывает с ростом температуры, как это видно из нижней прямой на рис. 10.

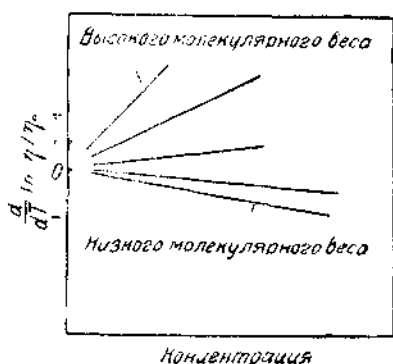


Рис. 10. Влияние температуры на вязкость полимерных растворов.

5. Зависимость от градиента скорости

Под влиянием вязких напряжений в жидкости межмолекулярные связи всё время разрываются и изменяются. В случае малых молекул восстановление нормальных положений равновесия происходит почти мгновенно. В случае же полимерных молекул дело обстоит иначе. Если связи между двумя полимерными молекулами нарушаются, то прежде чем произойдёт их восстановление, молекулы могут быть увлечены растворителем и унесены друг от друга. При течении устанавливается некоторое равновесное состояние, в котором числа разрываемых и восстанавливающихся связей равны друг другу. В этом равновесном состоянии число полимерных молекул, окружённых молекулами растворителя, несколько больше, чем в покоящемся растворе, т. е. знак производной $d\eta/d\dot{\gamma}$, где $\dot{\gamma}$ — вязкое напряжение, отрицательный.

Поэтому

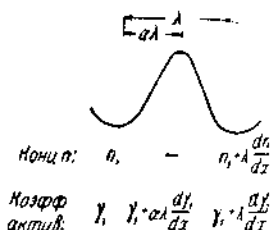
$$\frac{d}{d\dot{\gamma}} \ln \eta / \eta_0 = \varphi \left[\frac{d\gamma}{d\dot{\gamma}} \frac{\ln(\eta_p / \eta_0)}{\ln(1 + kZ\varphi)} + \gamma \frac{d}{d\dot{\gamma}} \ln \frac{\eta_p / \eta_0}{1 + kZ\varphi} \right]. \quad (37)$$

Второй член, характеризующий зависимость предельных вязкостей от вязких напряжений, повидимому, мал. Следовательно: 1) эффект тиксотропии должен возрастать с ростом концентрации раствора и 2) поскольку числитель коэффициента при $d\eta/d\dot{\gamma}$ быстро растёт с увеличением длины полимерной цепи, эффект тиксотропии должен возрастать с молекулярным весом.

Оба эти утверждения находятся в согласии с экспериментальными данными, полученными для растворов полистиролов⁸⁶.

VII. ДИФфуЗИЯ В ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЯХ

Выражение для коэффициента диффузии в простых жидкостях может быть выведено из тех же представлений, что и выражение для вязкости⁸⁸ (см. рис. 4).



Концентрация и коэффициент активности раствора при различных положениях диффундирующей молекулы представлены на рис. 11.

Общее выражение скорости процесса, идущего с активацией, имеет вид

$$k' = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_0^*/RT} \frac{\gamma_n}{\gamma^*} \quad (38)$$

Рис. 11: Модель для диффузии.

Скорости прямого и обратного процессов будут

$$v_f = n_1 \lambda \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_0^*/RT} \frac{\gamma_1}{\gamma_1 \left[1 + \frac{\alpha \lambda}{\gamma_1} \frac{d\gamma_1}{dx} \right]}, \quad (39)$$

$$v_b = \left(n_1 + \lambda \frac{dn_1}{dx} \right) \lambda \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_0^*/RT} \frac{\gamma_1 \left[1 + \frac{\lambda}{\gamma_1} \frac{d\gamma_1}{dx} \right]}{\gamma_1 \left[1 + \frac{\alpha \lambda}{\gamma_1} \frac{d\gamma_1}{dx} \right]}. \quad (40)$$

Результирующая скорость процесса

$$V = - \frac{dn_1}{dx} \lambda^2 \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_0^*/RT} \left[1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln n_1} \right]. \quad (41)$$

Коэффициент диффузии D определяется, как

$$V = - D \frac{dn_1}{dx}. \quad (42)$$

Комбинируя уравнения (41) и (42), имеем

$$D = \lambda^2 \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_0^*/RT} \left[1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln n_1} \right]. \quad (43)$$

Если молярный объем «растворенного вещества» V_1 и «растворителя» V_2 не очень сильно отличаются друг от друга, уравнение (43) приобретает вид

$$D = \lambda^2 \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_0^*/RT} \left[\frac{d \ln a_1}{d \ln N_1} \right], \quad (44)$$

$$D\eta = \frac{\lambda_1 kT}{\lambda_2 \lambda_3} \left[\frac{d \ln a_1}{d \ln N_1} \right]. \quad (45)$$

Тесная связь, существующая между процессом диффузии и вязкостью течения, хорошо подтверждается соответствием между тепло-тами активации обоих процессов.

На рис. 12 изображена зависимость $D\eta$ и $D\eta/[(d \ln a_1)/(d \ln N_1)]$ от концентрации в системе хлороформ-эфир. Мы видим, что имеется

хорошее согласие с формулой (45), которая требует прямой пропорциональности между $D\eta$ и $d \ln a_1 / d \ln N_1$ ⁵¹.

Абсолютные значения коэффициентов диффузии, вычисленные по уравнению (45), оказываются больше наблюдаемых экспериментально в 2—5 раз. Это можно объяснить тем, что при течении молекулы ориентируются таким образом, что λ_1 представляет их наименьший размер, а $\lambda_2 \lambda_3$ — наибольшую площадь. Действительно, у чистых жидкостей при течении возникает оптическая анизотропия (эффекты Максвелла). Величина этой анизотропии может быть без труда вычислена⁷⁴. Пусть показатель преломления текущей молекулы при течении ориентирован так, что её площадь, подвергающаяся действию вязких напряжений, равна $\lambda'_2 \lambda'_3$. При некоторой средней ориентации в потоке, когда площадь молекулы, подвергающаяся действию вязких напряжений, равна $\lambda_2^0 \lambda_3^0$, показатель преломления её будет n_0 . Если обе ориентации молекулы отличаются друг от друга энергией и молекулы будут распределены между обеими ориентациями по Больцману, то

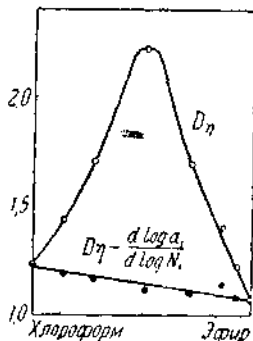


Рис. 12. Влияние концентрации на диффузию.

$$\frac{n'}{n_0} = \exp[-f(\lambda'_2 \lambda'_3 - \lambda_2^0 \lambda_3^0)x/kT] = 1 - f(\lambda'_2 \lambda'_3 - \lambda_2^0 \lambda_3^0)x/kT \quad (46)$$

где следует ещё произвести усреднение по всем значениям от нуля до вершины барьера. Тогда экспериментально измеряемая величина оптической анизотропии будет равна

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{n_0 - n'}{n_0} = 1 - \frac{n'}{n_0} = f(\lambda'_2 \lambda'_3 - \lambda_2^0 \lambda_3^0)/kT \left\{ \frac{\int_0^{\lambda/2} x e^{-E/RT} dx}{\int_0^{\lambda/2} e^{-E/RT} dx} \right\}. \quad (47)$$

Последнее выражение имеет такой же вид, как и установленная Максвеллом экспериментальная формула

$$\frac{\Delta n}{n} = fM, \quad (48)$$

где M — постоянная, характерная для данной жидкости.

Оценим значение M для бензола при 300°K. Произведение $\lambda'_2 \lambda'_3$ будет составлять около $16 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $\lambda_2^0 \lambda_3^0$ около $11 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Величина, стоящая в фигурных скобках в формуле (47), может быть оценена с помощью численного интегрирования для барьера, рав-

ного 3 ккал. Она оказывается равной $0,145 \cdot \lambda/2$. При этом постоянная Максвелла равна примерно $0,52 \cdot 10^{-10}$. В табл. 4 для сравнения приведены измеренные значения этой постоянной для ряда жидкостей⁸.

Таблица 4
Постоянные Максвелла

Вещество	$M \cdot 10^{10}$	Вещество	$M \cdot 10^{10}$
<i>o</i> -дихлорбензол . .	1,85	Толуол	1,04
<i>p</i> -ксилол	1,84	Фенилэтанол . . .	0,67
Мезитилен	1,31	Бензол	0,64
<i>m</i> -ксилол	1,29	Гептанол-1	0,41
Хлорбензол	1,22	Четырёххлористый	
<i>o</i> -ксилол	1,21	углерод	0,06
		Циклогексан	0,03

VIII. ДИФФУЗИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Большое число экспериментальных работ по диффузии макромолекул было выполнено для глобулярных макромолекул (например, протеинов), для которых можно ожидать применимости гидродинамической теории^{50, 62, 63, 68}. Для линейных макромолекул число работ по определению коэффициентов диффузии невелико. В табл. 5

Таблица 5
Коэффициенты диффузии высокополимеров

	Концентр. г/100 см ³	$D \cdot 10^7$ см ² /сек	$D\eta \cdot 10^7$	Мол.
Метил- целлюлоза	{ 0,5	4,38	4,45	14,100
	{ 0,5	3,00	3,05	24,300
	{ 1,0	3,07	3,11	24,300
	{ 0,5	2,43	2,47	38,100
	{ 1,0	2,26	2,31	38,100
Уксусно- кислая целлюлоза	{ 0,61	10,85	3,46	20,000
	{ 1,15	10,9	3,48	20,000
	{ 0,5	4,48	1,43	53,000
	{ 1,46	4,30	1,37	53,000
	{ 0,516	3,29	1,05	90,000

приведены результаты измерений Рольсона по диффузии производных целлюлозы⁶⁷. Как видно из этой таблицы, коэффициенты диффузии, грубо говоря, обратно пропорциональны молекулярному

весу, но коэффициент диффузии изменяется несколько медленнее, чем молекулярный вес.

Как и следовало ожидать, величина произведения $D_0 \gamma$ у растворов метилцеллюлозы и уксуснокислой целлюлозы приблизительно одна и та же. Коэффициент диффузии не обнаруживает никакого регулярного хода с концентрацией раствора, но значения его в разбавленных растворах заметно выпадают из приведённого в табл. 5 ряда значений.

IX. СКОРОСТЬ СЕДИМЕНТАЦИИ

Если жидкость помещена в центрифугу, вращающуюся с угловой скоростью ω , на молекулу, движущуюся в жидкости, будет действовать сила $m\omega^2 x$, где m — разность между массой молекулы и массой растворителя в том же объёме и x — расстояние от оси вращения. Эта сила будет помогать продвижению молекулы к новому положению равновесия при движении в одном направлении (т. е. на длине $\alpha\lambda$) и тормозить при движении в другом направлении [т. е. на длине $(1-\alpha)\lambda$]. Скорости прямого и обратного процессов

$$v_f = n_1 \lambda \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT} \left[e^{\frac{m\omega^2 x \alpha \lambda}{kT}} \right] \frac{\gamma_1}{\gamma_1 \left[1 + \frac{\alpha \lambda}{\gamma_1} \frac{d\gamma_1}{dx} \right]}, \quad (49)$$

$$v_b = \left(n_1 + \lambda \frac{dn_1}{dx} \right) \lambda \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT} \left(e^{-\frac{m\omega^2 x (1-\alpha) \lambda}{kT}} \right) \times \\ \times \frac{\gamma_1 \left[1 + \frac{\lambda}{\gamma_1} \frac{d\gamma_1}{dx} \right]}{\gamma_1 \left[1 + \frac{\alpha \lambda}{\gamma_1} \frac{d\gamma_1}{dx} \right]}. \quad (50)$$

Суммарную скорость после упрощений можно представить в виде

$$v = \frac{n_1 \lambda^2 m \omega^2 x}{h} e^{-\Delta F^*/RT} - \frac{dn_1}{dx} \lambda^2 \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT} \cdot \left[1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln n_1} \right]. \quad (51)$$

Но, как видно из (43), второй член в уравнении (51) есть просто коэффициент диффузии. Первый же член эквивалентен обычному уравнению седиментации Сведберга

$$s \equiv \frac{dx/dT}{n_1 \omega^2 x} = \frac{m \lambda^2}{h} e^{-\Delta F^*/RT} \quad (52a)$$

$$= \frac{m \lambda_1}{\eta h \lambda_2 \lambda_3} \quad (52b)$$

$$= \frac{mD}{kT} / \left[\frac{d \ln a_1}{d \ln N_1} \right], \quad (52c)$$

где s — постоянная седиментации молекулы³⁹. Как видно из уравнения (52), эта последняя обратно пропорциональна вязкости. На практике обычно проверяют правильность наблюдаемых значений

постоянной седиментации по постоянству произведения её на вязкость⁸⁹. На рис. 13 приведены типичные результаты, полученные для скоростей седиментации полистиролов в хлороформе⁷⁶. На

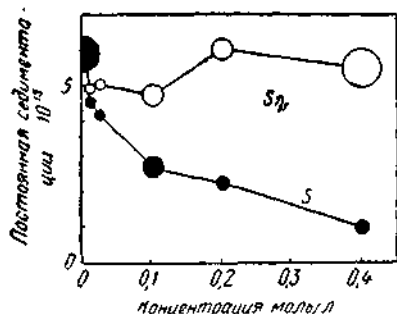


Рис. 13. Постоянная седиментации полистеарина в хлороформе.

оси абсцисс отложена концентрация раствора, на оси ординат — значение постоянной седиментации. Заштрихованные кружки представляют значения постоянной седиментации, а незаштрихованные — значение произведения $D\eta$. Радиус кружка представляет вероятную ошибку соответствующего измерения.

Мы видим, что в пределах точности эксперимента произведение s на η действительно остаётся постоянным. Следует заметить, что параллелизма в за-

висимостях постоянной седиментации и коэффициента диффузии от концентрации раствора не наблюдается.

При выполнении расчётов по центрифугированию обычно предполагается, что s (или D и η) остаётся постоянной в данном опыте. Однако раствор в центрифуге испытывает гидростатическое давление, величина которого на протяжении центрифугальной камеры изменяется от нуля до нескольких сот, а в некоторых случаях и тысяч атмосфер. При таких давлениях вязкость воды возрастает по сравнению с вязкостью при нормальных условиях на 50%, а вязкость органических растворителей — в несколько раз⁶. Следовательно, значение s оказывается переменным вдоль камеры.

Это обстоятельство может быть выявлено при измерениях скорости седиментации при различных скоростях вращения ротора. Если эти измерения указывают на уменьшение s с ростом скорости, при расчёте ультрацентрифуги необходимо учитывать изменение вязкости со скоростью [ср. уравнение (20)].

Измерения скорости седиментации метилцеллюлозы, уксуснокислой целлюлозы и полихлорпрена указывают на слабое изменение постоянной седиментации при значительных вариациях молекулярного веса^{47, 77}. Этот факт также указывает на то, что движение полимерной молекулы происходит путём перемещения более или менее независимых сегментов.

Х. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Если измерять диэлектрическую постоянную дипольного вещества в достаточно широком интервале частот, то при некоторой частоте наблюдается резкое уменьшение диэлектрической постоянной (рис. 14, верхняя кривая).

Для объяснения этой «аномальной дисперсии», Дебай высказал предположение о том, что диполи ориентируются приложенным полем и что при высоких частотах эта ориентировка прекращается, так как диполи не могут более следовать за внешним полем из-за сил вязкого трения среды¹². Известное уравнение Дебая гласит:

$$\alpha = \alpha_{\infty} + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + i\omega\tau}, \quad (53)$$

где α — поляризуемость, α_{∞} — значение её при оптической частоте, μ — постоянный дипольный момент молекулы, ω — частота в радианах на секунду, τ — время релаксации и i равно $\sqrt{-1}$. Время релаксации представляет средний промежуток времени, который требуется для того, чтобы молекулы вернулись к случайному распределению пространственных ориентаций после снятия приложенного ориентирующего поля. Дебай принимает, что вязкое трение, действующее на сферу, вращающуюся в жидкости, выражается законом Стокса, и получает для времени релаксации следующее выражение:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{kT}{4\pi\eta r}, \quad (54)$$

где r — радиус сферы и η — вязкость среды.

Среди других гипотез, предложенных для объяснения явления аномальной дисперсии, можно указать следующие:

- смещение заряженных частиц под действием упругих и вязких сил^{13, 61},
- поляризация в двухслойном диэлектрике⁶⁴,
- высокочастотное сопротивление на границе электрод-диэлектрик³⁹,
- включение суспензий в виде диэлектрических сфер в диэлектрической среде^{31, 43},
- проводимость частиц, помещённых в диэлектрической среде⁴³,
- наличие проводящих слоёв в диэлектрической среде⁵⁶.

Оказывается, что в выражение для диэлектрической постоянной, выводимое из всех перечисленных теорий, входит частотный множитель $1/(1 + i\omega\tau)$. Отсюда можно сделать замечательное заключение, что такой вид зависимости диэлектрической постоянной от частоты не зависит от характера того механизма, который приводит к этой зависимости.

И, действительно, зависимость диэлектрической постоянной от частоты, имеющую характер дебаевской, удалось получить, исходя из весьма общей схемы явления⁴⁸.

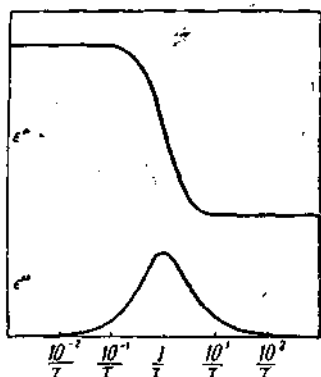


Рис. 14. Аномальная дисперсия диэлектрической постоянной.

Предположим, что молекула может находиться только в двух состояниях. Величины, относящиеся к этим состояниям, мы будем снабжать индексами 1 и 2. Скорость изменения числа молекул в первом состоянии ($-dN_1/dt$) из-за перехода их во второе состояние будет

$$-\frac{dN_1}{dt} = N_1 k_1 - N_2 k_2, \quad (55)$$

где N_1 и N_2 — число молекул и k_1 и k_2 — удельные скорости (вероятности) прямого $1 \rightarrow 2$ и обратного $2 \rightarrow 1$ переходов.

Пусть число молекул в обоих состояниях и вероятности переходов изменяются приложенной внешней силой X . Предположим, что эта сила является настолько слабой, что новые числа молекул и вероятности переходов могут быть выражены через те же величины без поля с помощью соотношений

$$\left. \begin{aligned} N_1 &= N_1^0 + X \frac{dN_1}{dX}, \quad k_1 = k_1^0 + X \frac{dk_1}{dX} \\ N_2 &= N_2^0 - X \frac{dN_2}{dX}, \quad k_2 = k_2^0 + X \frac{dk_2}{dX} \end{aligned} \right\} \quad (56)$$

Так как в отсутствии поля система находится в равновесии, то

$$\frac{N_2^0}{N_1^0} = \frac{k_1^0}{k_2^0} = e^{\Delta F/RT}, \quad (57)$$

где ΔF — разность свободных энергий обоих состояний.

Из уравнения (57) находим

$$\frac{dk_1}{dX} = k_2^0 e^{\Delta F/RT} \left(\frac{d}{dX} \frac{\Delta F}{RT} \right) + e^{\Delta F/RT} \frac{dk_2}{dX} = k_2^0 \frac{N_2^0}{N_1^0} \left(\frac{d}{dX} \frac{\Delta F}{RT} \right) + \frac{N_2^0}{N_1^0} \frac{dk_2}{dX} \quad (58)$$

Подставляя уравнения (56) и (58) в (55), находим

$$\begin{aligned} -\frac{dN_1}{dt} &= \left[N_1^0 + X \frac{dN_1}{dX} \right] \left[k_1^0 + X k_2^0 \frac{N_2^0}{N_1^0} \left(\frac{d}{dX} \frac{\Delta F}{RT} \right) + X \frac{N_2^0}{N_1^0} \frac{dk_2}{dX} \right] - \\ &\quad - \left[N_2^0 - X \frac{dN_2}{dX} \right] \left[k_2^0 + X \frac{dk_1}{dX} \right] = \\ &= X \left[k_1^0 \frac{dN_1}{dX} + k_2^0 \frac{dN_1}{dX} + k_2^0 N_2^0 \left(\frac{d}{dX} \frac{\Delta F}{RT} \right) \right]. \end{aligned} \quad (59)$$

Если приложенное поле является периодическим, зависящим от времени по закону $X = X_0 e^{i\omega t}$, уравнение (59) превращается в простое дифференциальное уравнение

$$\frac{d}{dt} \left(X \frac{dN_1}{dX} \right) + (k_1^0 + k_2^0) \left(X \frac{dN_1}{dX} \right) = -k_2^0 N_2^0 \left(\frac{d}{dX} \frac{\Delta F}{RT} \right) X_0 e^{i\omega t}, \quad (60)$$

решение которого можно сразу написать в виде

$$-X \frac{dN_1}{dX} = \frac{k_2^0 N_2^0 \left(\frac{d}{dX} \frac{\Delta F}{RT} \right) X_0 e^{i\omega t}}{i\omega + (k_1^0 + k_2^0)}. \quad (61)$$

Уравнение (61) может быть также переписано в эквивалентной форме

$$-\frac{dN_1}{dX} = \frac{N \left(\frac{d}{dX} \frac{\Delta F}{RT} \right)}{2 \left[1 + ch \left(\frac{\Delta F}{RT} \right) \right]} \frac{1}{1 + \frac{i\omega}{k_1^0 + k_2^0}}. \quad (62)$$

Дебаевский вид частотной зависимости получается, таким образом, при любом механизме переходов из первого состояния во второе для любого свойства системы, т. е.

$$A = A_1 + \frac{A_2}{1 + i\omega\tau}, \quad (63)$$

где A — количественное выражение какого-либо свойства системы, A_1 — часть его, не зависящая от частоты, и A_2 — часть, зависящая от частоты.

Постоянные A_1 и A_2 выражаются обычно через предельные значения A , отвечающие нулевой и бесконечно большой частоте. При бесконечно большой частоте $A_\infty = A_1$, при нулевой $A_0 = A_1 + A_2$. Следовательно,

$$A = A_\infty + \frac{(A_0 - A_\infty)}{1 + i\omega\tau}. \quad (64)$$

В частности, одним из таких свойств системы является величина её поляризуемости, определяющая дипольный момент, индуцируемый в единице объёма. Поэтому можно написать

$$\alpha = \alpha_\infty + \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{1 + i\omega\tau}. \quad (65)$$

На опыте измеряют не поляризуемость, а диэлектрическую постоянную среды. Если справедлива формула Клаузиуса-Мосотти, связывающая поляризуемость и диэлектрическую постоянную $4\pi\alpha_0/3 = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$, то уравнение (65) приобретает вид

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau \left(\frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} \right)}. \quad (66)$$

Величину $\tau(\epsilon_0 + 2)/(\epsilon_\infty + 2)$ называют иногда временем релаксации диэлектрика τ^* . Для ряда веществ значение τ^* немного превышает значение τ . Но для воды, например, $\tau^* = 23\tau$. Ряд авторов изучали применимость формулы Клаузиуса-Мосотти для полярных жидкостей и пришли к выводу, что зависимость ϵ от α скорее приближается к линейной^{10, 38, 66, 72, 73, 92, 99}. Если ϵ зависит от α линейно, множи-

тель $(\epsilon_0 + 2)/(\epsilon_\infty + 2)$ в предыдущей формуле следует заменить единицей.

Разделяя вещественную и мнимую части, можно переписать уравнение (64) в виде

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^{*2}} - i \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega \tau^*}{1 + \omega^2 \tau^{*2}}, \quad (67)$$

что можно также кратко записать, как

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (68)$$

На рис. 14 верхняя кривая изображает ход вещественной части диэлектрической постоянной, а нижняя кривая — мнимой её части.

При частоте $\omega = \frac{1}{\tau^*}$ мнимая часть диэлектрической постоянной имеет максимальное значение $\epsilon'' = (\epsilon_0 + \epsilon_\infty)/2$, а вещественная часть имеет среднее значение между обоими предельными значениями ϵ_0 и ϵ_∞ , т. е. $\epsilon' = (\epsilon_0 + \epsilon_\infty)/2$. Измерение хода вещественной или мнимой части диэлектрической постоянной с частотой приложенного поля представляет удобный способ измерения времени релаксации.

Мнимая часть диэлектрической постоянной не может быть измерена непосредственно, но находится из электропроводности системы в переменном электрическом поле⁶¹.

Последняя определяется соотношением

$$\gamma = \frac{1}{E} \frac{dq}{dt}, \quad (69)$$

где E — электрическое поле и q — плотность поверхностного заряда. Для плоского конденсатора

$$4\pi q = \epsilon E \quad (70)$$

и

$$\gamma = \frac{1}{E_0 e^{i\omega t}} \frac{\epsilon' - i\epsilon''}{4\pi} \frac{d}{dt} E_0 e^{i\omega t} = \frac{i\omega}{4\pi} (\epsilon' - i\epsilon'') = \frac{\epsilon''\omega}{4\pi} + i \frac{\epsilon'\omega}{4\pi}. \quad (71)$$

Последняя формула показывает, что мнимая часть диэлектрической постоянной определяется вещественной частью электропроводности.

Если диэлектрическая дисперсия возникает вследствие того, что в системе происходит не один, а несколько переходов, диэлектрическая постоянная будет снова выражаться суммой членов типа (62), но с различными временами релаксации. В частности, если в системе имеются бесконечно большие количества времён релаксации, образующих непрерывное распределение, область дисперсии диэлектрической постоянной будет шире, кривая диэлектрических потерь также шире, а максимальное значение потерь меньше, чем $\frac{1}{2}(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$. Фуосс и Кирквид, обратив формулы для диэлектрической постоянной, нашли из экспериментальных данных распределение времён релаксации^{29, 100}.

Вторым заключением, которое можно вывести из уравнения (62), является то, что диэлектрическая постоянная и другие соответствующие величины будут малы, если энергии обоих состояний, между которыми происходят переходы, заметно отличаются друг от друга: гиперболический косинус в знаменателе быстро возрастает, если разность свободных энергий ΔF превышает 1 ккал. Уайт пришёл к подобному же качественному заключению, исходя из иных соображений⁹⁶. Это заключение находится в согласии с тем фактом, что диэлектрическая постоянная чистого вещества в твёрдом состоянии меньше, чем в жидком.

В-третьих, уравнение (62) показывает, что время релаксации τ представляет величину, обратную удельной частоте переходов. Поскольку частотная зависимость диэлектрической постоянной не связана однозначным образом с механизмом релаксации, требование, предъявляемое к полной теории, должно состоять лишь в том, чтобы она могла предсказывать значение τ и $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ и их зависимость от температуры и структуры вещества.

Так, дебаевское выражение для $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$, полученное для свободно вращающихся диполей, подтвердилось большим числом экспериментальных работ для веществ с полярными молекулами в парах и разбавленных растворах. В жидком состоянии, однако, выражение (54) для временных релаксаций приводит к значениям вязкости жидкости, существенно меньшим, чем полученным из прямых макроскопических измерений. Эта разница колеблется от десяти до нескольких тысяч раз.

Метод активированного комплекса может быть успешно применён к рассмотрению времён релаксаций^{16, 23, 87}. Свободная энергия активации для диэлектрической релаксации может быть найдена из уравнения

$$\frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT}, \quad (72)$$

в то время как свободная энергия активации для вязкого течения связана с самой вязкостью уравнением

$$\frac{1}{\eta} = \frac{V}{\Lambda h} e^{-\Delta F^*/RT}. \quad (73)$$

На рис. 15 приведены значения обеих свободных энергий для ряда жидкостей. Мы видим, что для целого ряда жидкостей экспериментальные точки лежат на прямой с наклоном, равным единице. Соответствие свободных энергий указывает на существование тесной связи между процессами диэлектрической релаксации и вязкого течения, что находится в качественном согласии с механизмом релаксации, предложенным Дебаем. Для сопоставления с этой теорией на рис. 15 пунктиром изображено уравнение (54).

Мы видим, что количественное совпадение экспериментальных данных с теорией Дебая отсутствует. Представление о сферических

диполях, вращающихся в сплошной вязкой среде, приводит, очевидно, к менее удовлетворительной картине, чем представление об отдельных дискретных молекулах, движение которых сопровождается раз-

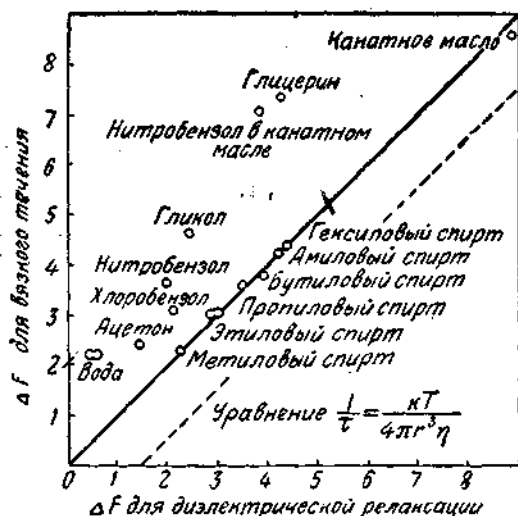


Рис. 15. Связь между диэлектрической постоянной и вязкостью.

тилбромидному и изоамилбромидному стеклу, не нанесены на рис. 15, так как вязкость твердых веществ может быть оценена лишь весьма грубым и неточным образом. Диэлектрическая дисперсия разбавленных растворов высокополимеров была исследована для одного из полимеров. Как и следовало ожидать, исходя из предположения о сегментной структуре полимерных молекул в области частот, отвечающих ориентации молекулы, как целого, дисперсия отсутствует⁷.

Размеры частей полимерной молекулы, которые могут ориентироваться внешним полем, еще не установлены. Кирквуд и Фуосс принимают, что каждый отдельный диполь в полимерной молекуле ориентируется самостоятельно, причём эта ориентировка ограничена только направлениями валентных связей с соседями²⁹.

Дополнительные сведения относительно диэлектрической дисперсии можно получить, если разбить свободную энергию на теплоту активации и энтропийный член. Тогда уравнение (72) может быть переписано в виде

$$\frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \quad (74)$$

Из температурного наклона кривой $1/\tau$ можно вычислить ΔH^* и, вычитая его из ΔF^* , получить значение ΔS^* . В табл. 6 приведены

рывом связей с соседними молекулами. Вращение диполей происходило бы значительно свободнее, чем вязкое течение в таких ассоциированных жидкостях, как вода или глицерин, а также в растворах полярных молекул в вязких углеводородных растворителях (для некоторых из таких растворов дисперсия вообще отсутствует; экспериментальные точки для таких растворов на рис. 15 попали бы значительно левее нанесённых на рисунке⁸⁵).

Данные, относящиеся к твёрдым диэлектрикам, как, например, к изобу-

Таблица 6
 Диэлектрическая дисперсия различных веществ

Вещества	$t^{\circ}\text{C}$	ΔF^*	ΔH^*	ΔH^* вязк.	ΔE пара	ΔS^*	Число вращ. молекул
Жидкости							
Этиловый спирт ⁴¹	25	2,90	5,7	3,44	8,93	9,40	< 1
Пропиловый »	25	3,57	6,1	4,53	9,1	8,50	
Бутиловый »	25	3,90	6,4	4,61	9,7	8,40	
Амиловый »	25	4,18	6,6	6	10,1	8,11	
Гексиловый »	25	4,09	6,8	6	10,5	8,19	
Нитробензол в веретён- ном масле ⁵⁹	20	3,82	5,8	—	—	6,77	1
Веретённое масло ⁷¹	25	8,84	16,4	—	—	25,3	
Касторовое масло ⁴³	1	9,95	16,7	—	—	24,6	
Смола (деревянная)	101	15,3	23,9	—	—	22,2	
Твёрдые вещества							
Цетилов. спирт в параф. ²³	14	4,45	12,6	—	—	28,4	1
<i>dl</i> -камфора ¹⁰¹	— 132	4,85	10,2	—	—	38,0	2—5
3, <i>x</i> -дихлорная камфора	— 61	7,00	20,4	—	—	63,2	
Циклопентанол	— 67	6,08 ₆	9,73	—	—	17,7	
Бромистый изобутил ²	— 157	3,79 ₃	23,1	—	—	167,1	~ 10
Бромистый изоамил	— 145	4,42	18,0	—	—	106,1	
«Галовакс»-хлорированный нафталин ⁵⁷	— 51,5	7,77	31,0	—	—	104,8	5
Фталиевый гликоль ⁴²	30	11,21	53,5	—	—	139,0	5
Хлористый поливинил ²⁸	99	16,9	43,0	—	—	70,3	5—10
Резина 10% <i>S</i> ⁶⁸	30	9,69	27,0	—	—	57,0	2
«Пермитол» четырёх- ²³ хлористый дифенил	8,5	11,85	56,5	—	—	158,6	~ 5
	12,5	11,22	56,7	—	—	159,1	
	16,7	10,57	53,2	—	—	147,0	
	19,9	10,00	40,8	—	—	104,8	
	25,3	9,50	42,0	—	—	108,9	
	29,8	9,05	37,5	—	—	122,0	
	34,5	8,67	34,6	—	—	84,4	
Глицерин ⁵⁷	— 65	9,10	38,2	—	—	140	5
	— 60	8,60	32,7	—	—	113	—
	— 50	7,66	24,7	—	—	76,3	—
	— 40	6,97	21,0	—	—	60,3	—
	— 20	5,68	17,6	—	—	47,2	—
	0	4,75	14,3	—	—	35,0	—
	20	4,22	11,1	—	—	23,5	~ 1
Лёд ⁶⁰	— 45,9	9,34	14,52	—	—	22,8	7
	— 32,6	9,01	14,52	—	—	22,9	
	— 20,6	8,85	14,52	—	—	22,5	
	— 11,9	8,62	14,52	—	—	22,6	
	— 8,5	8,47	14,52	—	—	22,9	
	— 7,5	8,49	14,52	—	—	22,7	
	— 3,9	8,40	14,52	—	—	22,7	
	— 2,8	8,39	14,52	—	—	22,7	
	— 0,9	8,39	14,52	—	—	22,5	

вычисленные таким образом ΔH^* и ΔS^* для ряда жидких и твердых диэлектриков. Мы видим, что теплота активации ΔH^* для диэлектрической релаксации оказывается значительно большей, чем теплота активации для вязкого течения, которая составляет обычно 2—3 ккал и лишь в редких случаях достигает значений порядка 10 ккал.

Физически это означает, что для того, чтобы молекула могла притти во вращение, она должна разорвать большее число связей с соседями, чем при течении. Так, для спиртов теплота активации дипольного вращения составляет $2/3$ теплоты испарения, тогда как теплота активации вязкого течения — всего лишь от $2/3$ до $1/2$ этой теплоты (ср. табл. 6).

Интересно отметить, что для некоторых веществ энтропия активации достигает огромных значений, порядка 150 CGS-ед (табл. 6).

Таблица 7

Диэлектрическая дисперсия четырехзамещенных бензола

	Обычная к _c	t °C	ΔF^*	ΔH^*	ΔS^*
Хлорпентаметил бензол	1	— 80	8,88	8,53	— 1,96
	3	— 80	8,90	—	— 1,92
	10	— 68	9,00	—	— 2,30
	30	— 59	8,96	—	— 2,01
	100	— 42	9,13	—	— 2,60
1, 2-дихлортетраметил бензол .	1	— 108	7,85	7,98	0,79
	3	— 100	7,85	—	0,75
	10	— 90	7,89	—	0,49
	30	— 81	7,88	—	0,52
	100	— 69	7,91	—	0,34
1, 2, 4-трихлортриметил бензол	1	— 85	9,09	9,01	— 0,43
	3	— 77	9,07	—	— 0,31
	10	— 64	9,19	—	— 0,86
	30	— 55	9,13	—	— 0,55
	100	— 40	9,22	—	— 0,90
1, 2, 3-трихлортриметил бензол	1	— 90	8,76	8,80	0,22
	10	— 70	8,83	—	— 0,15
	100	— 47	8,84	—	— 0,18
1, 2, 3, 4-тетрахлордиметил бензол	1	— 70	9,79	9,50	— 1,43
	10	— 46	9,95	—	— 1,98
	100	— 21	9,94	—	— 1,74
1, 2, 3, 5-тетрахлордиметил бензол	1	— 78	9,51	9,27	— 1,23
	10	— 56	9,61	—	— 1,57
	100	— 31	9,66	—	— 1,61
Пентахлорметил бензол	1	— 42	11,34	11,27	— 0,30
	3	— 32	11,31	—	— 0,25
	10	— 18	11,39	—	— 0,47
	30	— 6	11,38	—	— 0,41
	100	— 11	11,48	—	— 0,74

Таблица 8

Диэлектрическая дисперсия пластического поливинилхлорида

% трикрезилфосфата	$t^{\circ}\text{C}$ ($f=60$ цикл.)	ΔF^*	ΔH^*	ΔS^*
0	98	16,7	40,7	64,7
10	80	15,9	29,2	37,7
20	65	15,2	22,7	22,2
30	48	14,4	17,6	10,0
40	32	13,6	14,2	1,97
50	16	12,88	12,6	-0,97
60	3	12,88	12,1	-0,65

Молекула в активированном состоянии может находиться в значительно большем числе вращательных состояний и иметь соответственно значительно большую вращательную энтропию, чем неактивированная молекула, что и приводит к большим значениям ΔS^* . В случае особенно больших значений ΔS^* происходит, повидимому, вращение целых групп молекул. Вращательная энтропия отдельной молекулы может быть оценена из величины энтропии плавления или просто из размеров молекулы; тогда, исходя из наблюдаемых значений ΔS^* , можно найти число вращающихся молекул; оно приведено в последнем столбце табл. 6. Для обычных жидкостей вращается лишь примерно одна молекула. У спиртов, повидимому, вращается не целая молекула, а лишь какая-то часть её, например, группа CH_2OH . В твёрдых телах число вращающихся молекул в группе составляет около 5. Если полярные молекулы, находящиеся в нормальном состоянии, могут свободно вращаться, то при переходе их в активированное состояние возрастание энтропии должно быть очень невелико или даже равно нулю. Уайт, Биггс и Морган⁹⁷, действительно, не наблюдали возрастания энтропии при активации молекул гексазамещённых бензола (табл. 7). Возрастание энтропии отсутствовало вплоть до самых низких температур, применявшихся в этих измерениях.

Предположение о свободном вращении также находится в согласии с результатами этих исследователей, которые не наблюдали никаких ротационных переходов в исследованных веществах вплоть до самых низких температур.

Величина энтропии активации при диэлектрической релаксации позволяет весьма точно судить о наличии вращения в твёрдом состоянии. В табл. 6 приведены два примера — глицерин и пермитол.

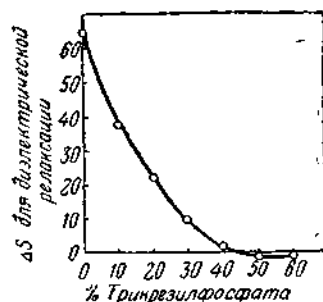


Рис. 16. Диэлектрическая релаксация для пластифицированного хлористого поливинила.

При возрастании температуры ΔS^* заметно уменьшается, что указывает на то, что в нормальном состоянии свобода вращения молекул всё более и более возрастает. Другим примером служит система из поливинилхлорида и трирезилфосфата (табл. 8 и рис. 16).

Значение ΔS^* для чистого поливинилхлорида равно 65 EV. Оно резко уменьшается при прибавлении трирезилфосфата и при введении 40% последнего обращается в нуль. Дальнейшее прибавление трирезилфосфата не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на ΔS^* . Таким образом, при введении в поливинилхлорид 40% и более трирезилфосфата диполи получают почти полную свободу вращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Baker, J. Chem. Soc., **103**, 1653, 1913.
2. W. O. Baker and C. P. Smyth, Ann. N. Y. Acad. Soc., **40**, 447, 1930.
3. R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc., **35**, 628, 1939.
4. A. J. Batschinski, Z. phys. Chem., **84**, 643, 1913.
5. E. C. Bingham, H. E. Adams and G. R. McCauslin, J. Am. Chem. Soc., **63**, 466, 1941.
6. P. W. Bridgman, The Physics of High Pressures, New York, 1931.
7. W. B. Bridgman, J. Am. Chem. Soc., **60**, 330, 1938.
8. W. Buchheim, H. A. Stuart and H. Menz, Z. Physik, **112**, 407, 1939.
9. K. S. Cole and R. H. Cole, J. Chem. Phys., **9**, 341, 1941.
10. R. H. Cole, *Ibid.*, **6**, 385, 1938.
11. J. M. Davies, R. F. Miller and W. F. Busse, J. Am. Chem. Soc., **63**, 361, 1941.
12. P. Debye, Polar Molecules, New York, 1929.
13. P. Drude, Ann. Physik, **64**, 131, 1898.
14. A. Einstein, *ibid.*, (4) **19**, 289, 1906; **34**, 591, 1911.
15. R. H. Ewell and H. Eyring, J. Chem. Phys., **5**, 726, 1937.
16. H. Eyring, *ibid.*, **4**, 283, 1936.
17. H. Fikentscher, Cellulosechem., **13**, 58, 1932.
18. H. Flikentscher and H. Mark, Kolloid Z., **49**, 135, 1930.
19. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3036, 1940.
20. P. J. Flory and P. B. Stickney, *ibid.*, **62**, 3032, 1940.
21. R. Fordyce and H. Hibbett, *ibid.*, **61**, 1912, 1939.
22. R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge, 1939.
23. F. C. Frank, Trans. Faraday Soc., **32**, 1634, 1936.
24. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, 1932, Vol. 2, p. 650.
25. R. Fricke and J. Lüke, Z. Elektrochem., **36**, 318, 1930.
26. D. Frisch, H. Eyring and J. F. Kincaid, J. Applied Phys., **11**, 75, 1940.
27. C. S. Fuller, W. O. Baker and N. R. Pape, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3275, 1940.
28. R. M. Fuoss, *ibid.*, **63**, 369, 1941.
29. R. M. Fuoss and J. G. Kirkwood, *ibid.*, **63**, 385, 1941; *idem*, J. Chem. Phys., **9**, 329, 1941.
30. G. Gee, Trans. Faraday Soc., **36**, 1171, 1940.
31. A. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, 1941.
32. A. Gemant, Die Elektrophysik der Isolierstoffe, Berlin, 1930.
33. E. Guth and R. Simha, Kolloid Z., **74**, 266, 1933.
34. W. Haller, *ibid.*, **56**, 257, 1931.

35. K. Hess and W. Philippoff, *Ber.*, **B 68**, 688, 1935; **B 70**, 639, 1937.
36. A. Hückel, *Z. Elektrochem.*, **42**, 753, 1936.
37. M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **42**, 911, 1938; **43**, 439, 1939; *J. Applied Phys.*, **10**, 700, 1939.
38. G. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **6**, 385, 1938.
39. A. Joffe, *The Physics of Cryst. Is*, New York, 1928.
40. W. Kauzmann and H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3113, 1940.
41. E. Keutner, *Ann. Physik*, **27**, 29, 1936.
42. R. H. Kienle and H. H. Race, *Trans. Electrochem. Soc.*, **65**, 87, 1934.
43. D. W. Kitchin and H. Mueller, *Phys. Rev.*, **32**, 979, 1928.
44. K. H. Klaasens and R. Houwing, *Kolloid Z.*, **76**, 217, 1936.
45. E. O. Kraemer and F. J. Van Natta, *J. Phys. Chem.*, **36**, 3175, 1932.
46. E. O. Kraemer, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1200—1203, 1938.
47. E. O. Kraemer and J. B. Nickols, *The Ultracentrifuge*.
48. R. de L. Kronig, *Physik. Z.*, **39**, 823—830, 1938.
49. S. S. Kurtz, W. T. Harvey and M. R. Lipkin, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 476, 1939.
50. O. Lamm and A. Polson, *Biochem. J.*, **30**, 538, 1936.
51. H. Lemonde, *Ann. Phys.*, **9**, 539, 1938.
52. J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc., London, A*, **169**, 317, 1939.
53. C. L. Mantell and A. Skett, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 417, 1938.
54. E. W. Mardles, *J. Chem. Soc.*, **123**, 1951, 1923.
55. K. H. Meyer and R. Lündemann, *Helv. Chim. Acta*, **18**, 1307, 1935.
56. J. B. Miles and H. P. Robertson, *Phys. Rev.*, **40**, 583, 1932.
57. S. O. Morgan, *Trans. Electrochem. Soc.*, **65**, 109, 1934.
58. F. H. Mueller, *Kolloid Z.*, **77**, 260, 1936.
59. W. Mueller, *Ann. Physik*, **24**, 99, 1935.
60. E. J. Murphy, *Trans. Electrochem. Soc.*, **65**, 133, 1934.
61. E. J. Murphy and S. O. Morgan, *Bell System Tech. J.*, **18**, 502, 1939; **17**, 640, 1938.
62. H. Neurath, *Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol.*, **8**, 80, 1940.
63. H. Neurath, G. R. Cooper and J. O. Erickson, *J. Biol. Chem.*, **138**, 411, 1941.
64. Sven Odén, *Z. physik. Chem.*, **80**, 709, 1912.
65. J. L. Oncley and J. W. Williams, *Phys. Rev.*, **43**, 341, 1933.
66. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486, 1936.
67. A. Polson, *Kolloid Z.*, **83**, 172, 1928.
68. Idem, *ibid.*, **87**, 149, 1939.
69. R. E. Powell, C. R. Clark and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **9**, 268, 1941.
70. Idem, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1941.
71. H. H. Race, *Phys. Rev.*, **37**, 430, 1931.
72. W. H. Rodebush and C. R. Eddy, *J. Chem. Phys.*, **8**, 424, 1940.
73. W. H. Rodebush, C. R. Eddy and L. D. Eubank, *ibid.*, **8**, 889, 1940.
74. W. E. Roseveare, R. E. Powell and H. Eyring, *J. Applied Phys.*, **12**, 1941, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 430, 1941.
75. G. V. Schultz, *Naturwissensch.*, **25**, 346, 1937.
76. R. Signer and R. Gross, *Helv. Chim. Acta.*, **17**, 59, 1934.
77. R. Signer, *The Ultracentrifuge*.
78. Исследования Смида и сотр. (не опубликовано).
79. A. J. Stamm and W. K. Loughborough, *J. Phys. Chem.*, **39**, 121, 1935.
80. H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, Berlin, 1932.
81. Idem, *ibid.*, p. 179.
82. Idem, *ibid.*, pp. 189—208.
83. H. Staudinger and G. Daumiller, *Ann.*, **529**, 219, 1937.

84. H. Staudinger and W. Heuer, *Z.physik. Chem., A* **171**, 129, 1934.
 85. H. Staudinger and J. Schneiders, *Ann.*, **541**, 151, 1939.
 86. H. Staudinger and H. Warth, *J. prakt. Chem.*, **155**, 261, 1940.
 87. A. E. Stearn and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **5**, 113, 1937.
 88. A. E. Stearn, E. M. Irish and H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **44**, 981, 1940.
 89. 1940.
 90. T. Svedberg and K. O. Pedersen, *The Ultracentrifuge*, Oxford, 1940.
 91. Idem, *ibid.*, p. 37.
A. R. Urquhart and A. M. Williams, *J. Textile Inst.*, **15**, 559, 1924; **20**, 125, 1929.
 92. J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **5**, 556, 1937.
 93. K. W. Wagner, *Arch. Elektrotech.*, **2**, 371, 1914.
 94. K. W. Wagner, *Die Isolierstoffe der Elektrotechnik*, Berlin, 1934.
 95. J. Walter and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **9**, 393, 1941.
 96. A. H. White, *ibid.*, **7**, 58, 1939.
 97. A. H. White, B. S. Biggs and S. O. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 16, 1940.
 98. 62, 16, 1940.
 99. A. H. White and W. S. Bishop, *ibid.*, **62**, 8, 1940.
 100. J. Wyman, *ibid.*, **58**, 1482, 1936.
 101. W. A. Yager, *Physics*, **7**, 434, 1936.
 102. W. A. Yager and S. O. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2071, 1935.
-