АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 37 1991 Вып. 2

УДК 534.8–537.2

© 1991 г.

А. А. Бердыев, А. В. Рудин, В. М. Троицкий

О НЕКОТОРЫХ АНОМАЛИЯХ РЕЛАКСАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПО ДАННЫМ АКУСТИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Приводятся данные измерений акустических параметров семи переохлажденных жидкостей, относящихся к классу сложных полиэфиров и минеральных масел в диапазоне частот 3÷90 МГц, в интервале температур 363÷223 К и интервале приложенных давлений 0,1÷200 МПа. Определены температурные и барические зависимости времен структурной релаксации исследованных жидкостей.

Исследование релаксационных свойств конденсированных сред помимо академического интереса в плане изучения механизмов молекулярной подвижности и создания универсальной теории жидкого состояния имеет также большое прикладное значение, например для трибологической практики [1, 2]. Действительно, в инженерных расчетах узлов трения должна учитываться реология смазки, которая во многом определяет коэффициент трения, допустимую нагрузку, а также полезную мощность, передаваемую во фракционных передачах через смазочный слой [3]. Традиционно используемым в трибологии является реологическое уравнение Ньютона

$$\sigma=\eta_0\dot{s}, \tag{1}$$

связывающее сдвиговое напряжение σ и скорость сдвиговой деформации $\dot{s}$ (η_0 — статическая сдвиговая вязкость смазочной жидкости, $\dot{s}=\partial s/\partial t$, s — сдвиговая деформация).

Соотношение (1) предполагает, что жидкость идеальная, несжимаемая и $\eta_0=\mathrm{const}$. Такое допущение является не совсем корректным по следующим причинам: во-первых, в зоне упруго-гидродинамического (УГД) контакта смазочная жидкость подвергается не только сдвигу, но и огромному импульсу сжатия (давление P в зоне контакта составляет $\sim$1 ГПа) и, следовательно, необходимо учитывать сопротивление жидкости сжатию, характеризуемое величиной объемной вязкости η_v; во-вторых, в быстроходных узлах трения время прохождения смазочной жидкости через зону УГД-контакта t_0 может оказаться сравнимым со временем τ ее структурных перестроек. Действительно, при больших давлениях в зоне контакта время структурных перестроек τ увеличивается и число Деборы $D(D=\tau_0/t_0)$ может значительно превысить единицу. Зная D, можно оценить, как далека жидкость от своего термодинамического равновесия: при $D\ll1$ жидкость находится в состоянии термодинамического равновесия, при $D\simeq1$ — в области стеклования и наконец, при $D\gg1$ жидкость далека от своего термодинамического равновесия.

В УГД-контакте жидкость подвергается сжатию от 0,1 МПа до 1 ГПа за время t_0 менее 10^{-3} с. Тогда при входе в УГД-контакт при P=0,1 МПа $D\ll1$, так как время структурных перестроек τ большинства смазочных жидкостей меньше 10^{-6} с. Однако при давлениях P=1 ГПа в центре УГД-контакта время структурных перестроек τ может составлять часы и сутки

и тогда $D \gg 1$. В этом случае объемная η_v и сдвиговая вязкости η_0, которые полностью определяются релаксационным поведением жидкости, не достигают своих равновесных термодинамических значений. Таким образом, при инженерных расчетах эксплуатационных характеристик быстроходных тяжелонагруженных УГД-контактов необходимо: а) учитывать не только сдвиговую η_0, но и объемную η_v вязкости; б) учитывать релаксацию параметров η_0 и η_v [4].

Полная информация о величине и поведении η_0 и η_v в смазочных жидкостях может быть получена по данным ультразвукового эксперимента, проводимого в широком диапазоне частот, температур и давлений, причем ультразвуковой метод определения объемной вязкости на сегодняшний день является единственным [5].

Цель настоящей работы — изучение релаксационного поведения переохлажденных жидкостей и выявление некоторых особенностей такого поведения.

Были измерены скорость распространения C и коэффициент поглощения α ультразвука в семи жидкостях: политриэтиленгликольсукцинате (ПТЭГС), политриэтиленгликольфталате (ПТЭГФ), полипропиленгликольглутарате (ППГГ), полиэтиленгликольглутарате (ПЭГГ), политриэтиленгликольглутарате (ПТЭГГ), политриэтиленгликольадипинате (ПТЭГА), относящихся к низкомолекулярным сложным полиэфирам, и в минеральном фрионовом масле ХА-30. В таблице представлены значения плотности ρ, статической сдвиговой вязкости η_0 при температуре 303 К, молекулярные массы $\overline{M}$, массы мономерных звеньев m, показатели степени полимеризации z_n и температуры стеклования T_g исследуемых объектов.

Измерения параметров распространения продольного звука проводились в интервале температур от 353 до 230 К, включающем температуру стеклования объектов, в интервале давлений от 0,1 до 250 МПа в диапазоне частот от 3 до 90 МГц. Кроме того, для первых трех из перечисленных объектов в том же интервале температур были измерены параметры распространения сдвиговых волн в диапазоне частот от 10 до 150 МГц.

Данные эксперимента показывают наличие широкой области структурной релаксации во всех исследованных объектах. Структурный релаксационный процесс дает вклад в поведение как динамической объемной η_v', так и сдвиговой вязкости η_s', приводя к значительному отклонению их значений от соответствующих равновесных при $\omega \to 0$ [6—7]. Отношение η_v'/η_s' не зависит от температуры, причем в минеральных маслах величина η_v'/η_s' может достигать значений 10^3 и более [1], что является веским аргументом в пользу необходимости учета объемной вязкости в трибологических расчетах.

Анализ экспериментальных результатов в рамках существующих теорий конденсированного состояния показывает, что релаксационная теория [8] не в состоянии объяснить наблюдаемую структурную релаксацию даже качественного [9]. Наибольший успех имеет нелокально-диф-

Физико-химические свойства исследуемых жидкостей

Объект	$\rho \cdot 10^3$, кг/м³	η_0, Па·с	$\overline{M}$, кг/моль	m, кг/моль	z_n	T_g, К
ПТЭГФ	1,264	53,5	796	352	3	257
ППГГ	1,189	2,96	980	172	6	232
ПЭГГ	1,254	1,84	947	176	6	—
ПТЭГГ	1,21	3,91	1100	232	5	—
ПТЭГА	1,18	1,5	828	246	4	—
ПТЭГС	1,23	2,54	1080	236	5	230
ХА-30	0,87	0,051	388	—	—	—

фузионная теория [10, 11], предлагающая реальный молекулярный механизм релаксационного процесса и позволяющая описать опытные данные по структурной релаксации в ассоциированных жидкостях, низкомолекулярных полимерах, органических и неорганических стеклах [12]. Поведение же релаксационных параметров в исследованных нами сложных полиэфирах обнаруживает некоторые аномалии, трудно объяснимые с позиций нелокально-диффузионной теории.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по распространению продольного звука частотой от 10 до 90 МГц, полученные в ПТЭГС, ПТЭГФ, ППГГ в интервале температур от 353 до 230 К, а на рис. 2 (*а—в*) — данные по распространению продольного звука частотой от 3 до 27 МГц в ПЭГГ и минеральном масле ХА-30 в интервале температур от 313 до 223 К и давлений от 0,1 до 200 МПа. Заметим, что температурный интервал исследований включает область стеклования объектов. Параметры нормированных значений действительной ε' и мнимой ε'' частей продольной податливости рассчитывались из измеренных значений скорости ультразвука C и коэффициента поглощения α по следующим формулам [6]:

$$\varepsilon^*=\varepsilon'-i\varepsilon'',\ \varepsilon'=(E'-E_\infty)/\Delta E,\ \varepsilon''=E''/\Delta E,$$

$$E^*=E'-iE''=(M^*)^{-1}=\frac{1}{\rho C^2}\frac{1-2i(\alpha C/\omega)}{1+(2\alpha C/\omega)^2},$$

$$\Delta E=E_0-E_\infty,$$

где ρ — плотность объекта, $\omega=2\pi f$, f — частота упругих колебаний, E^*, M^* — комплексные продольная податливость и продольный модуль, E_0, E_∞ — низкочастотная и высокочастотная продольная податливость соответственно, $E_0=1/\rho C_0^2$, $E_\infty=1/\rho C_\infty^2$, C_0, C_∞ — предельные значения низкочастотной и высокочастотной скорости продольного звука. Видим, что весь массив экспериментальных результатов хорошо приводится к единой кривой в форме диаграммы Дэвидсона — Коула [13, 14], что говорит о применимости к исследуемым объектам принципа частотно-температурной суперпозиции [15]. Величина $\varepsilon''_{max}\approx0{,}2$, что значительно ниже значений $\varepsilon''_{max.R}\approx0{,}5$ и $\varepsilon''_{max\ НДТ}\approx0{,}33$, следующих из релаксационной и нелокальной теорий. Приложение внешнего статического давления P (см. рис. 2) не нарушает принципа частотно-температурной суперпозиции. Учитывая, что величина ε'' довольно точно передает форму спектра распределения времен структурной релаксации, можно сделать важный для трибологической практики вывод: приложенное давление по крайней мере в интервале от 0,1 до 250 МПа не меняет форму спектра распределения времен релаксации в смазочных жидкостях. Попытки сопоставить опытные данные эмпирическому соотношению Дэвидсона — Коула в форме $\varepsilon^*=(1+i\omega\tau^{-\gamma})$ (τ — время релаксации, $\gamma=0{,}5$ — параметр) также не дали положительного результата и показали, что в пределах точности эксперимента зависимости, даваемые этим соотношением и нелокальной теорией неразличимы [7].

Количественное описание экспериментальных данных, представленных на рис. 1 и 2, может быть получено с помощью эмпирической дробно-экспоненциальной функции

$$\Phi(t)=\exp[-(t/\tau)^z],\ 0<z<1, \qquad (2)$$

где z и τ характеризуют ширину и среднее значение максимума распределения времен структурной релаксации соответственно. Среднее время

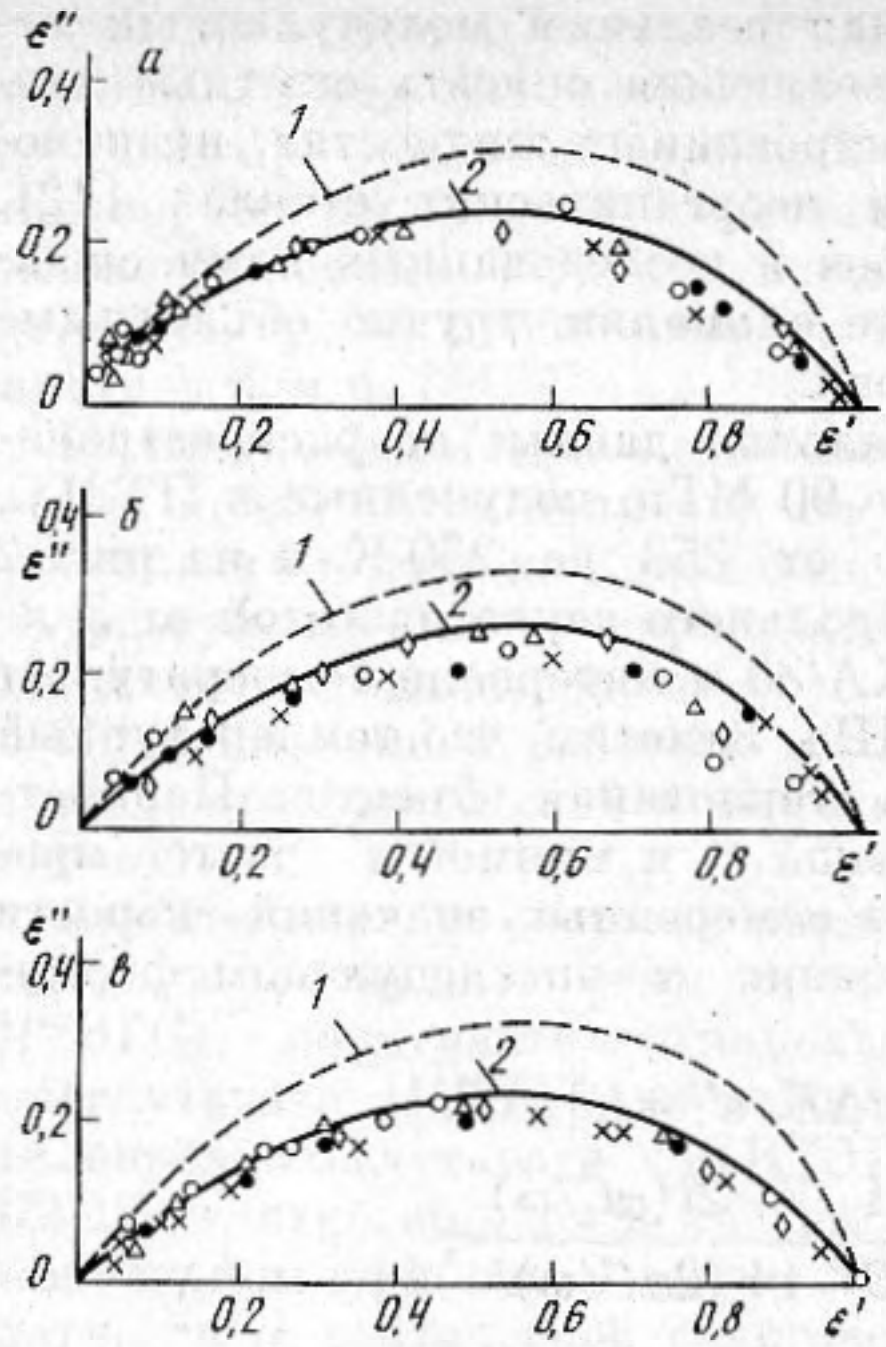

Рис. 1

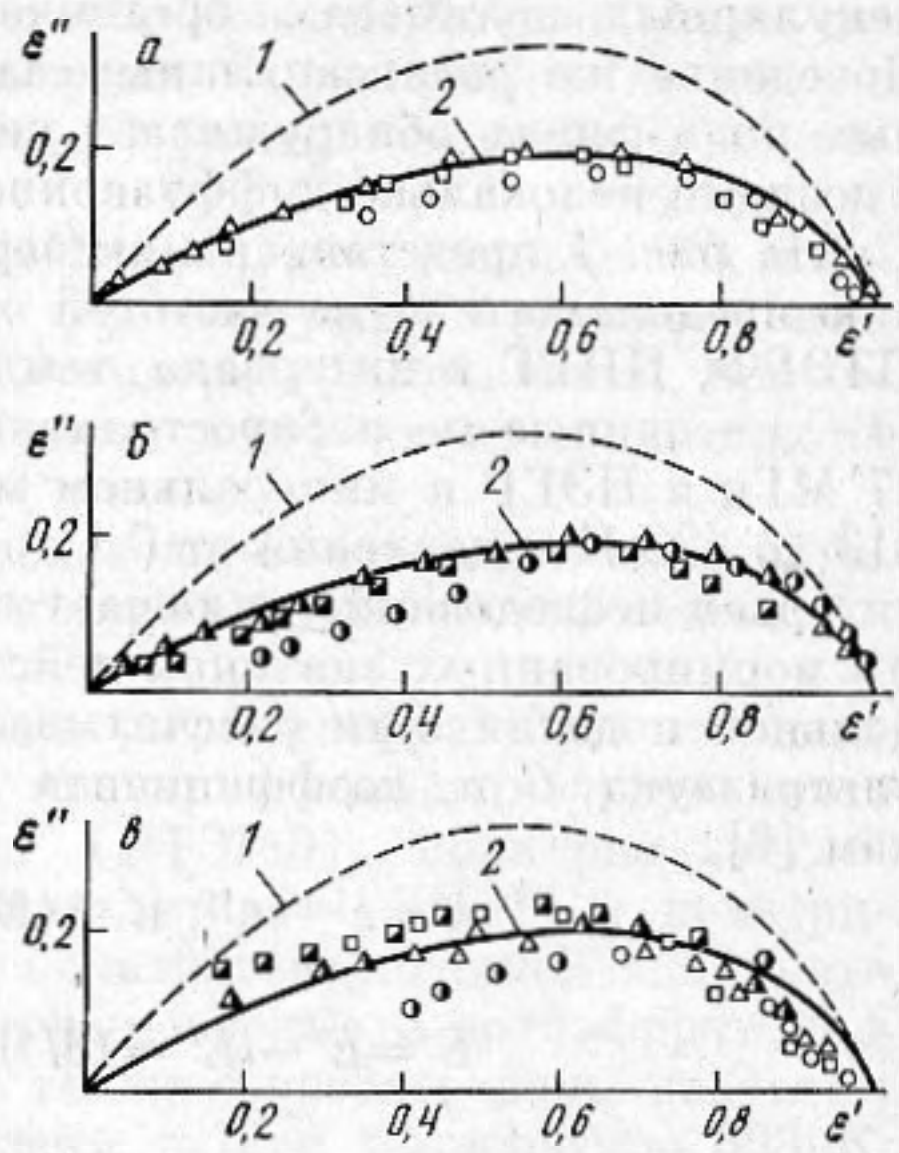

Рис. 2

Рис. 1. Зависимости мнимой части нормированной продольной податливости ε'' от действительной части ε' в частотном диапазоне $10<f<90$ МГц и температурном интервале $233<T<363$ К в *а* – ПТЭГС, *б* – ППГГ, *в* – ПТЭГФ; *1* – нелокальная теория, *2* – расчет, использующий релаксационную функцию $\varphi(t)$ в виде соотношения (2) с $z=0{,}4$; точки – эксперимент

Рис. 2. Зависимость мнимой части нормированной продольной податливости ε'' от действительной части ε' в диапазоне частот $3<f<27$ МГц и интервале температур $223<T<313$ К в ПЭГГ при нормальном давлении $p\simeq0{,}1$ МПа (*а*), при давлении $p\simeq150$ МПа – (*б*) и в минеральном масле ХА-30 (*в*) во всем исследованном интервале частот, температур и давлений; *1* – нелокальная теория, *2* – расчет, использующий релаксационную функцию $\varphi(t)$ в виде соотношения (2) с $z=0{,}4$; точки – эксперимент

релаксации $\langle\tau\rangle$ может быть подсчитано по формуле

$$\langle\tau\rangle=\tau\cdot\Gamma(1/z)/z, \qquad (3)$$

где Γ – гамма-функция. С использованием релаксационной функции в виде (2) и преобразования Лапласа $\varepsilon^*=L\{d/dt[\Phi(t)]\}$, были рассчитаны значения ε' и ε'' при различных z. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений ε' и ε'' в исследованных объектах показывает их полное соответствие при $z=0{,}375\pm0{,}05$; рисунки 1 и 2 показывают, что во всем исследованном интервале температур от 353 до 230 К, давлений от 0,1 Па до 250 МПа экспериментальные результаты удовлетворительно описываются с помощью релаксационной функции $\Phi(t)$ вида (2) при $z\approx\approx0{,}4$, причем приложенное внешнее давление (см. рис. 2) в пределах ошибки эксперимента не вносит изменений в форму зависимости ε'' от ε'.

Микроскопическую трактовку существования релаксационной функции в виде эмпирического соотношения (2) дает теория свободного объема [16, 17]. Согласно этой теории, релаксация определяется установлением равновесного распределения свободного объема между «жидкими» и «твердыми» кластерами неупорядоченной молекулярной структуры жидкости, происходящим путем диффузии свободного объема через поверхность раз-

дела и внутреннюю область твердоподобного кластера. Распределение времен релаксации возникает вследствие распределения кластеров по размерам $P(n)$ и зависимости скорости реакций $W(n)$ от размера кластера n, где n — число «твердых» ячеек в кластере. Для такой релаксационной функции $\Phi(t)$ получено выражение $\Phi(t)=\int P(n)\exp[-W(n)t]dn$. Поскольку скорость реакции $W\sim\tau^{-1}$ (τ — релаксационное время) и определяется диффузией свободного объема через твердый кластер, то $\tau\sim R^2/D$, где R — линейный размер кластера, D — коэффициент диффузии. Используя соотношения $R\sim n^x$, $\tau\sim n^{2x}$ и функцию распределения перколяционных кластеров по размерам $P(n)\sim\exp[-cn^y]$ [18], авторы [16] получили выражения для релаксационной функции вида (2) с $z=y/(2x+y)$. При температурах ниже температуры стеклования $y=1$, $x=1/d$, где $d=3$ — евклидова размерность, и тогда для z получается значение $z=0{,}6$. При $1<y<2$ для области жидкого состояния $0{,}6<z<0{,}75$. Именно такие значения ($z=0{,}65$) были получены в работах [19, 20] для смазочного материала [*m*-бис(*m*-феноксифенокси)-бензол], исследованного методом акустической спектроскопии при изменении приложенного давления.

Полученные нами данные (см. рис. 1, 2) дают $z=0{,}4$ и, следовательно, не удовлетворяют теории свободного объема. Однако если предположить, что перколяционные кластеры в исследованных сложных полиэфирах и фреоновом масле ХА-30 имеют фрактальную структуру и учесть явление аномальной диффузии на фрактальных объектах, то можно обосновать появление распределения времен релаксации с $z=0{,}4$ [7]. Действительно, если перколяционные кластеры не являются компактными, то их линейный размер R масштабирован с объемом по закону $R=n^{1/d_f}$, где d_f — фрактальная размерность объекта, равная $\sim2{,}5$ для перколяционных кластеров в трехмерном пространстве. Поскольку диффузия свободного объема протекает уже не на компактном, а на фрактальном кластере, то необходимо также учесть явление аномальной диффузии [21]. Если для компактных кластеров диффузия подчиняется закону Фика: $R^2\sim Dt$, где $D=\text{const}$, то для фрактальных кластеров коэффициент диффузии уменьшается по закону: $D\sim R^{-\theta}$, где $\theta=1{,}5$ для перколяционных кластеров. Тогда для фрактальных кластеров $\tau\sim R^2/D\sim n^{(2+\theta)/d_f}=n^{1,4}=n^{2x}$ и, следовательно, $z=y/(2x+y)=0{,}41$.

Таким образом, с учетом аномальной диффузии на фрактальных перколяционных кластерах теория свободного объема удовлетворительно описывает экспериментально наблюдаемое поведение акустических параметров в сложных полиэфирах и минеральном масле ХА-30. Полученный результат позволяет сделать вывод о существовании в сложных полиэфирах в области стеклования динамических разветвленных структур — фракталов, которые невозможно обнаружить стационарными методами, такими, как, например, рентгеноструктурный анализ.

Обратным преобразованием Лапласа, используя формулу (3) и опытные данные, представленные на рис. 1, 2, можно рассчитать времена структурной релаксации τ для исследуемых объектов. На рис. 3 (*а*, *б*) показаны температурные и барические зависимости времен релаксации τ для ПЭГГ. Видим, что в зависимости от температуры T величина τ может меняться от $\sim10^{-9}$ при 0,1 МПа до $\sim10^{-2}$ при 150 МПа; наклон зависимости $\lg\tau$ от давления P (см. рис. 3, *б*) равняется 67 1/ГПа, что находится в соответствии с данными других авторов [19, 20], в работах которых был получен наклон в 5P4E, равный 94 1/ГПа. Некоторое различие в коэффициентах $\Delta\lg\tau/\Delta P$ обусловлено, по-видимому, особенностями структуры исследованных объектов: если ПЭГГ имеет сложную молекулу и сильную межмолекулярную связь и, как следствие этого, малую долю свободного объема, то молекула 5P4E довольно проста, вязкость объекта при температуре исследования 284 К незначительна и, следовательно, доля свобод-

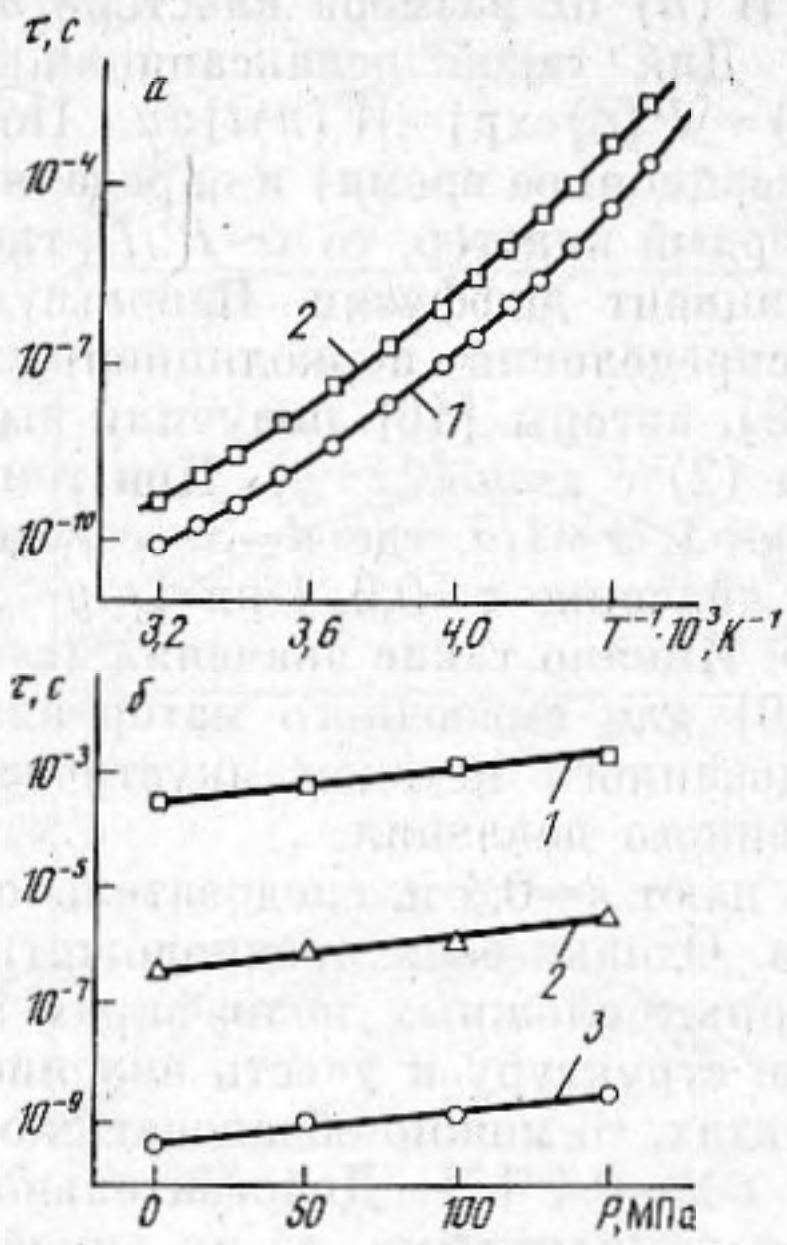

Рис. 3

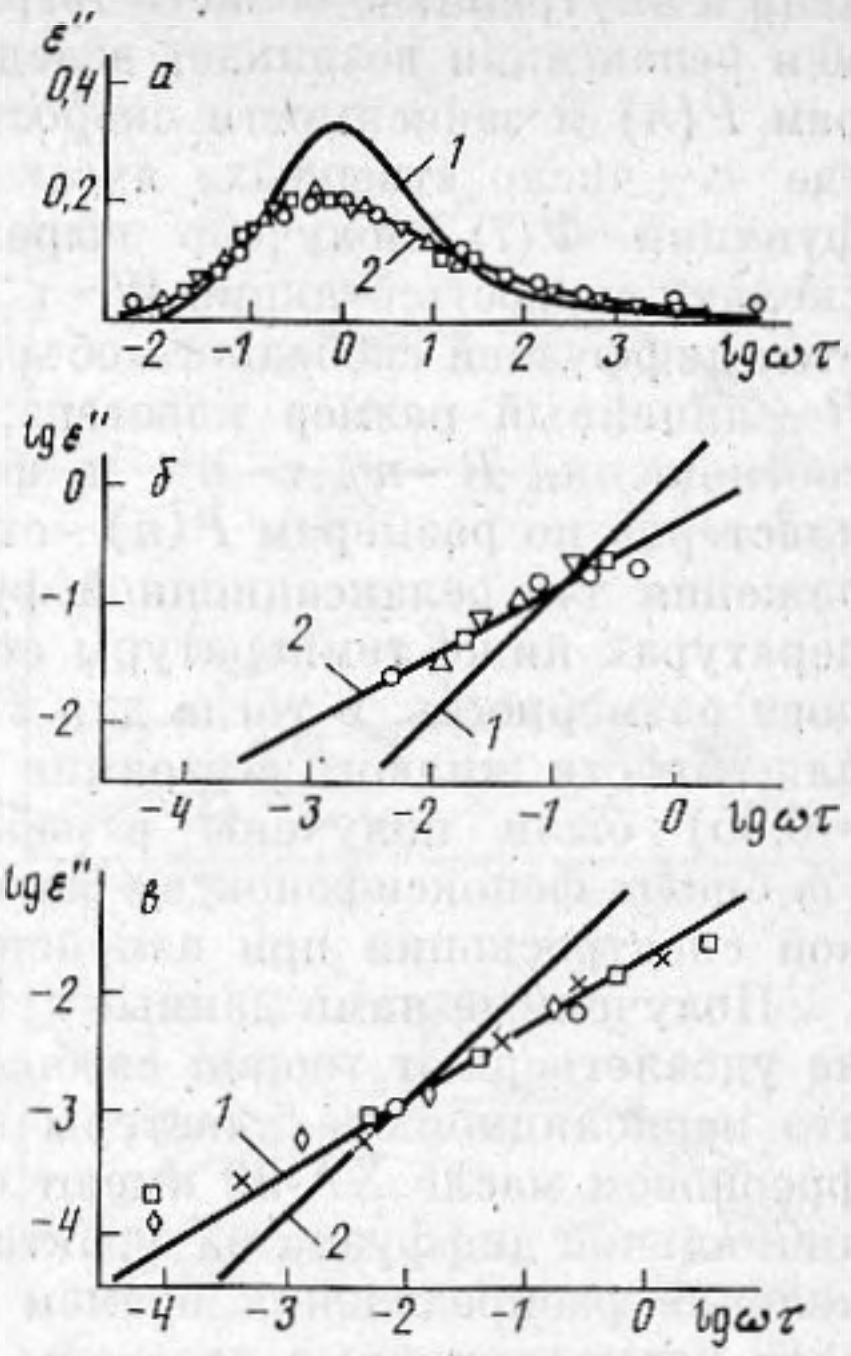

Рис. 4

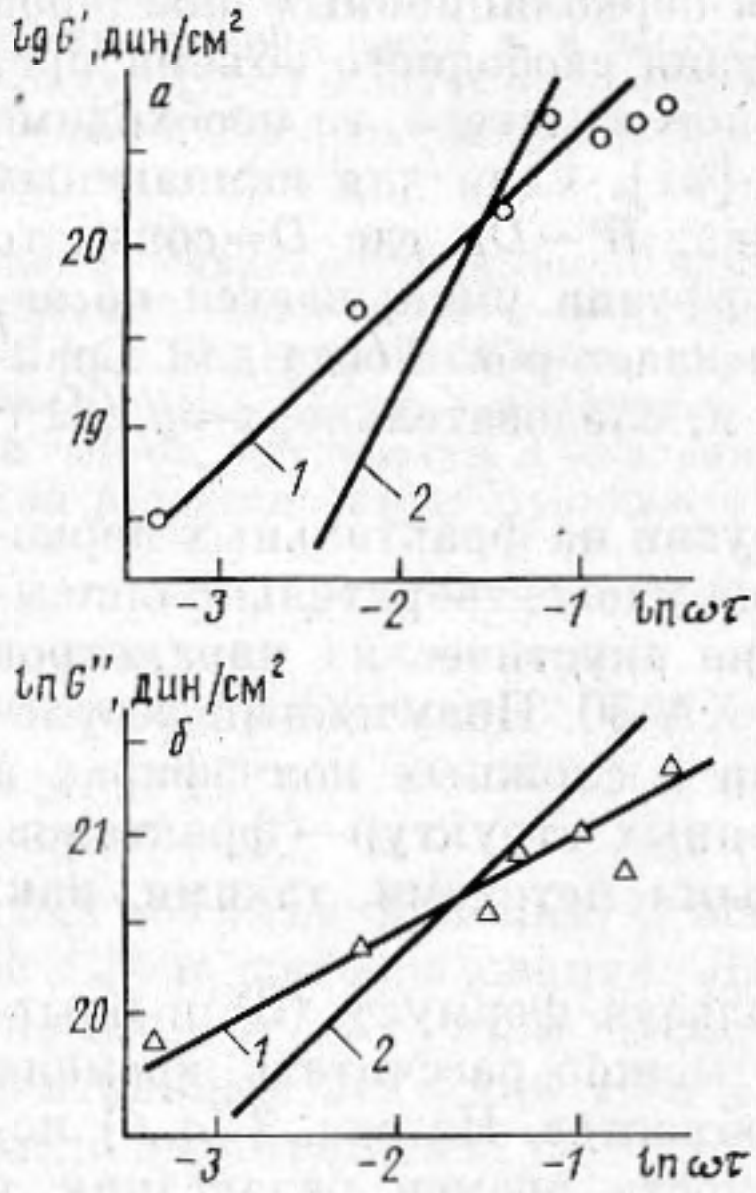

Рис. 5

Рис. 3. Температурная (*а*) и барическая (*б*) зависимости характерного времени релаксации τ в ПЭГГ: *а* – кривые *1*, *2* – данные при p=0,1 МПа и p=150 МПа соответственно; *б* – кривые *1–3*, – данные при температурах T=213, 248, 293 К соответственно

Рис. 4. Частотно-температурные зависимости мнимой части нормированной продольной податливости ε'' в ПЭГГ (*а*, *б*) и ПТЭГФ (*в*): *1* – нелокальная теория, *2* – экспериментальные зависимости

Рис. 5. Частотно-температурные зависимости (*а*) – действительной G' и (*б*) – мнимой частей G'' комплексного сдвигового модуля в ПТЭГФ ниже дисперсионной области: *1* – экспериментальная зависимость, *2* – нелокальная теория

ного объема в объекте невелика. Следует указать, что барический коэффициент зависимости lg τ от P в случае минерального масла ХА-30 в 2 раза больше барического коэффициента в ПЭГГ [1] и составляет ~130 1/ГПа. Мы утверждаем, что реологическая характеристика $\Delta \lg \tau/\Delta P$ является важным параметром, который определяет эксплуатационные свойства смазочных материалов и по которому можно производить целенаправленный отбор смазки.

На рис. 4,*а* приведены зависимости значений нормированной продольной податливости ε'' от приведенной частоты $\omega\tau$, полученные в ПЭГГ на частоте 3 МГц во всем исследованном интервале температур, а на рис. 4, *б*, *в* — зависимости $\lg \varepsilon''$ от $\lg \omega\tau$ в ПЭГГ и ПТЭГФ ниже дисперсионной области, т. е. при тех температурах и частотах исследования, при которых $\omega\tau \ll 1$. При этом были использованы времена релаксации τ, рассчитанные согласно соотношению (3) и представленные на рис. 3, *а*, *б*. Экспериментальные зависимости ε'' (линии *2*) сравнивались с теоретической зависимостью (линии *1*), предсказываемой релаксационной и нелокальной теориями. Из рис. 4, *б*, *в* видно, что экспериментальные данные удовлетворяют соотношению $\varepsilon'' \sim (\omega\tau)^k$, где коэффициент k для сложных полиэфиров оказался приблизительно равным 0,5, что в 2 раза меньше показателя степени при $\omega\tau$ в случае релаксационной и нелокальной теорий, дающих одинаковую асимптотику. Такое поведение экспериментальных данных означает, что коэффициент поглощения, отнесенный к квадрату частоты (α/f^2), и скорость распространения (C) продольных волн стремятся к своим низкочастотным пределам при уменьшении частоты и увеличении температуры значительно медленнее, чем это требуют указанные теории. Попытаемся дать объяснение обнаруженным аномалиям и правильно идентифицируем молекулярные процессы, ответственные за выявленные эффекты.

Так как комплексная податливость жидкости связана с продольным модулем M^* соотношением $E^*=1/M^*$, а продольный модуль в свою очередь равен

$$M^*=K^*+4/3G^*, \tag{4}$$

где K^*, G^* — объемный модуль сжатия и сдвиговый модуль соответственно, то обнаруженное расхождение (см. рис. 4, *б*, *в*) может быть обусловлено либо аномальным поведением объемного модуля K^*, либо сдвигового модуля G^*. Не исключена, а по-видимому, наиболее вероятна возможность существования аномалий в поведении как K^*, так и G^*. Однако величина K^* не может быть непосредственно измерена, ее можно лишь определить с помощью соотношения (4) по известным значениям M^* и G^*. Поэтому, прежде чем анализировать поведение объемной вязкости η_v и модуля сжатия K^* в области $\omega\tau \ll 1$, разумно обсудить поведение непосредственно измеряемого сдвигового модуля G^*, выделить его вклад в величину M^* и определить роль в расхождении теории и эксперимента.

На рис. 5, *а*, *б* представлены зависимости действительной G' и мнимой G'' частей комплексного сдвигового модуля G^* в ПТЭГФ от приведенной частоты $\omega\tau$ в области $\omega\tau \ll 1$. Значения G' и G'' рассчитывались по формулам $G'=(R^2-x^2)/\rho$, $G''=2Rx/\rho$, где R, x — действительная и мнимая части комплексного сдвигового импеданса, полученные на установке [22] в диапазоне частот от 10 до 50 МГц и температур от 363 до 323 К, соответствующих $\omega\tau \ll 1$.

Экспериментальные значения сравнивались со значениями, предсказываемыми нелокальной и релаксационной теориями [8, 9], моделью абсолютно протекаемых полимерных субцепей Рауза [15], моделью BEL [23]. Все перечисленные теории в области $\omega\tau \ll 1$ дают одинаковую асимптотику:

$$G'/G_\infty \sim (\omega\tau)^2, \quad G''/G_\infty \sim (\omega\tau)^1, \tag{5}$$

где G_0; G_∞ — низкочастотное и высокочастотное значения сдвигового модуля соответственно. Недавно появившиеся в работах [24, 25] теории сильновязких жидкостей, альтернативные к нелокальной [9], дают низкочастотные зависимости ультразвуковых параметров, аналогичные зависимости (5). Времена релаксации, следующие из перечисленных теорий,

имеют схожую температурную зависимость и незначительно отличаются лишь постоянным множителем.

Несколько отличную от соотношения (5) асимптотику дает модель [23], в основу которой положено предположение о том, что обратный механический импеданс вязкоупругой жидкости $1/Z_*$ равен сумме обратных импедансов вязкой жидкости Ньютона $1/Z$ и упругого твердого тела $1/Z_{тв}$. Для сдвигового модуля модифицированная модель BEL дает выражение

$$1/G^* = \frac{1}{G_\infty}\left[1 + \frac{1}{j\omega\tau} + 2k\left(\frac{1}{j\omega\tau}\right)^{1/2}\right],$$

из которого следует следующая асимптотика:

$$G'/G_\infty \sim (\omega\tau)^{3/2}, \quad G''/G_\infty \sim (\omega\tau)^1. \tag{6}$$

Вопреки перечисленным выше теориям, экспериментальные зависимости G' и G'' в сложных полиэфирах в области $\omega\tau \ll 1$ удовлетворяют соотношениям $G'/G_\infty \sim (\omega\tau)^k$, $G''/G_\infty \sim (\omega\tau)^\nu$, где $k=1{,}2 \div 1{,}4$, $\nu=0{,}5 \div 0{,}7$ (см. рис. 5, *а*, *б*).

Видим, что параметры распространения сдвиговых волн в сложных полиэфирах не удовлетворяют теоретическим зависимостям в области $\omega\tau \ll 1$. В лучшем согласии с экспериментом находится модифицированная модель BEL (см. соотношение (6)). Можно предположить, что при $\omega\tau \ll 1$ в сложных полиэфирах проявляется дополнительный релаксационный процесс, замедляющий спадание сдвигового модуля, а значит, и динамической сдвиговой вязкости $\eta_s' = G''/\omega$ при уменьшении частоты.

В работе [26] сообщалось об аномальном поведении параметров распространения сдвиговых волн в низкочастотной области (64 кГц$<f<$ $<$30 МГц) в пяти поли-1-бутанах с молекулярным весом от 448 до 2700 со степенью полимеризации от 8 до 128 соответственно. Первый образец с молекулярным весом 448 был монодисперсным и поведение сдвиговых параметров в нем дало удовлетворительное согласие с моделью BEL. Для остальных же четырех объектов такого соответствия достигнуто не было; не было получено согласия экспериментальных результатов и с теорией Рауза [15].

Аналогичный эксперимент, но в полимерах большего молекулярного веса, был выполнен в четырех поли-*n*-бутилакрилатах и четырех полиэтилакрилатах [27]. Молекулярные веса $\overline{M}_n$ этих объектов изменялись от $4{,}5 \cdot 10^3$ до $7 \cdot 10^4$, степень полимеризации z_n равнялась 35 — для полимера самого малого молекулярного веса и 556 — для полимера самого большого молекулярного веса. Анализ экспериментальных результатов показал, что только для полимеров с малыми молекулярными весами — поли-*n*-бутилакрилата молекулярного веса 4500 и полиэтилакрилата молекулярного веса 7000 — сдвиговые параметры не описываются моделью абсолютно протекаемых полимерных субцепей Рауза. Для удовлетворения теории Рауза необходимо, чтобы молекула имела достаточное количество независимых сегментов — абсолютно подвижных кинетических единиц, содержащих q мономерных звеньев, концы которых свободно блуждают и удовлетворяют распределению Гаусса. Данное условие, по-видимому, не выполняется для изученных полимеров малого молекулярного веса, в том числе для исследованных сложных полиэфиров с молекулярным весом $\sim$1000 и низкой степенью полимеризации $z_n \simeq 3 \div 6$ (см. таблицу). Ясно, что при такой степени полимеризации трудно надеяться на удовлетворительное описание экспериментальных результатов с позиций теории Рауза.

Предполагаем, что для олигомерных соединений поведение вязкоупругих характеристик в области $\omega\tau \ll 1$ соответствует некоторому промежуточному между поведением, характерным для индивидуальных чистых,

монодисперсных систем, в которых аномалий замечено не было [28], и поведением систем с большим количеством кинетических единиц в молекуле, характерным для модели Рауза [29]. Возможно, также, что при $\omega\tau \ll 1$ помимо всевозможных изгибов реализуется дополнительная мода подвижности молекул, например движение молекулы сложного полиэфира как целого или ее вращение. Наличие этой моды и соответствующего ей релаксационного процесса приводит к отклонению экспериментальных зависимостей от теоретических.

Оценим приблизительно характерные времена релаксационного процесса, обусловленного движением молекулы сложного полиэфира как целого. Это движение характеризуется самым большим релаксационным временем t_1, которое, согласно теории Рауза [29], можно определить по формуле $t_1 = 3\eta_0 \overline{M}_n / (\pi^2 \rho RT)$, где $R = 8{,}31 \cdot 10^3$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная. Для ПТЭГФ при $T = 363$ К, $\eta_0 = 0{,}353$ Па·с, $\rho = 1216$ кг/м^3, $\overline{M}_n = 796$. Тогда $t_1 = 2 \cdot 10^{-8}$; $f_p = 1/\alpha\pi t_1 = 10$ МГц. Аналогично для ППГГ при $T = 363$ К, $\eta_0 = 0{,}0929$ Па·с, $\rho = 1139$ кг/м^3, $\overline{M}_n = 980$, получим $t_1 = 10^{-8}$ с и, значит, релаксационная частота обнаруженного низкочастотного процесса приблизительно равна $f_p = 15$ МГц. Видим, что рассчитанные частоты находятся в пределах исследованного частотного диапазона.

Таким образом, можно утверждать, что ответственным за замедление спадания действительной G' и мнимой G'' частей комплексного сдвигового модуля G^* является дополнительный релаксационный процесс, обусловленный движением макромолекул сложных полиэфиров как целого. Этот процесс, существующий в области $\omega\tau \ll 1$, должен дать вклад не только в поведение сдвигового модуля G^*, но и в поведение объемного модуля сжатия K^*. Действительно, проведенные оценки и анализ результатов эксперимента, представленных на рис. 5, *а*, *б*, показывают, что именно вкладом обнаруженного низкочастотного релаксационного процесса в поведение объемной вязкости η_v в основном и объясняется расхождение экспериментальных и теоретических зависимостей продольной податливости ε^* в области $\omega\tau \ll 1$. Так, ниже дисперсионной области величина G^* составляет всего 1% величины M^*, рассчитываемой по формуле

$$M^* = \rho C^2 \frac{1-(\alpha C/\omega)^2}{[1+(\alpha C/\omega)^2]^2} + j \frac{2\rho C^2 (\alpha C/\omega)}{[1+(\alpha C/\omega)^2]^2}.$$

Следовательно, согласно уравнению (4), основной вклад обнаруженного низкочастотного релаксационного процесса будет вноситься в поведение объемного модуля K^* и объемной вязкости η_v. Влияние же дополнительного процесса на поведение сдвиговой вязкости η_s хотя и незначительно, но вполне регистрируемо, что и демонстрирует рисунок 5, *а*, *б*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бердыев А. А., Троицкий В. М., Рудин А. В.* Акустическая спектроскопия процесса стеклования: применение в трибологии // Изв. АН ТССР. Сер. ФТХ и ГН. 1990. № 2. С. 29.
2. *Белоненко В. Н., Динариев О. Ю., Мосолов А. Б.* Статическая объемная вязкость жидкости с большим временем релаксации // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 11. В. 18. С. 1098.
3. *Белоненко В. Н., Динариев О. Ю.* Гидродинамическая задача вязкой сжимаемой смазки // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 5. С. 110.
4. *Бердыев А. А., Троицкий В. М., Мухаммедов В. А.* Аномальное поведение УГД-смазки по данным ультразвуковых измерений // Тр. ВНИИГАЗ «Современные проблемы трибологии: гидромеханика, реология, контактное взаимодействие». М.: 1987. С. 36.

5. *Михайлов И. Г., Громаковский Д. Г., Маринин В. В., Берденников А. И., Манучаров Ю. С., Павленко А. А.* О механизме диссипации упругой энергии смазочным слоем // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 2. С. 325.
6. *Бердыев А. А., Мухаммедов В. А., Троицкий В. М., Хемраев Б.* О поглощении ультразвуковых волн в сильновязких жидкостях выше дисперсионной области // Акуст. журн. 1981. Т. 27. В. 4. С. 481.
7. *Berdyev A. A., Mukhamedov V. A., Troitsky V. M.* Viscoelastic Relaxation of complex polyethers // Proc. the 25-th Conference on Acoustic Ultrasound 86. CSSP. P. 92.
8. *Мандельштам Л. И., Леонтович М. А.* К теории поглощения звука в жидкостях // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. С. 438.
9. *Исакович М. А., Чабан И. А.* Распространение волн в сильновязких жидкостях // ЖЭТФ. 1966. Т. 50. С. 1343.
10. *Исакович М. А., Чабан И. А.* Акустическое поведение сильновязких жидкостей и теория жидкостей // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. № 2. С. 299.
11. *Чабан Н. А.* Дисперсия и поглощение волн, вызванные некритическими флуктуациями концентрации в расслаивающихся растворах и аналогичные явления в других средах // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. Вып. 1(7). С. 186.
12. *Кожевников Е. Н., Чабан И. А.* К вопросу о природе сильновязких жидкостей // Акуст. журн. 1974. Т. 20. Вып. 4. С. 565.
13. *Davidson D. W., Cole R. H.* Dielectric relaxation in glycerol, propylenc glycol and N-proponol. // J. Chem. Phys. 1959. V. 19. № 12. P. 1484.
14. *Barlow A. J., Erginsov A.* Viscoelastic Retardation of supercooled liquids // Proc. Roy. Soc. 1972. A. 327. P. 175.
15. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 522.
16. *Grest G. S., Choen M. N.* Liquid-glass transition a free-volume approach // Adv. Chem. Phys. 1981. V. 48. P. 456.
17. *Cohen M. H., Grest G. S.* Liquid-glass transition of free-volume approach. // Phys. Rev. 1981. V. 24. P. 4091.
18. *Plauffer D.* Scaling theory of percolation // Phys. Repts. 1979. V. 54. P. 3.
19. *Bezot P., Hesse-Bezot C.* Glass transition in on elastohydrodynamic lubrication: A quasielastic light scattering approach // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. № 1. P. 2814.
20. *Нейс Д. М., Монтроуз К. Д.* Использование линейного и точечного контактов для определения реологии смазки в условиях упругогидродинамического контакта с малым проскальзыванием // Тр. америк. о-ва инж.-мех. сер. Ф. Проблемы трения и смазки. 1983. Т. 105. № 2. С. 126.
21. *Havlin S., Ben-Avraham D.* Diffusion in disordered media // Adv. Phys. 1987. V. 36. № 6. P. 695.
22. *Бердыев А. А., Марадов В. А., Хемраев Б.* Ультразвуковая аппаратура для измерения вязкоупругих свойств жидкостей // Матер. III Всесоюз. конф. по вопросам ультразвуковой спектроскопии. Вильнюс: Мокслас, 1976. С. 131.
23. *Barlow A. J., Erginsov A., Lamb J.* Viscoelastic relaxation of supercooled liquids II // Proc. Roy. Soc. L. 1967. B. A. 298. P. 481.
24. *Маломуж Н. П.* Кинетические свойства сильновязких жидкостей // Укр. физ. журн. 1986. Т. 31. № 6. С. 863.
25. *Marchetti M. C.* Mode-coupling theory of shear- and sound relaxation in viscous supercooled Liquids // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. № 5. P. 3363.
26. *Barlow A. J., Dickie R. A., Lamb J.* Viscoelastic relaxation in poly-1-butenes of low molecular weight // Proc. Roy. Soc. L. 1967. V. 300. № 1462. P. 356.
27. *Barlow A. J., Day M., Harrison G., Lamb J., Subramanian S.* Viscoelastic relaxation in a series of polyethylacrylates and poly-n-butylaorylates. // Proc. Roy. Soc. L. 1969. V. 309. № 1499. P. 497.
28. *Бердыев А. А., Халлыев Б., Хемраев Б.* Распространение продольных и поперечных акустических волн в 1,3-бутандиоле и 1,2,6-гексантриоле // Изв. АН ТССР. Сер. ФТХ и ГН. 1976. № 4. С. 103.
29. *Rause D. E.* A theory of the linear viscoelastic properties of filute solutions of coiling polymers. // J. Chem. Phys. 1953. № 21. P. 1272.

Физико-технический институт
Академии наук ТуркмССР

Поступила в редакцию
01.06.90

A. A. Berdyev, A. V. Rudin, V. M. Troitskii

ON SOME ANOMALIES OF THE RELAXATION BEHAVIOUR OF OVERCOOLED LIQUIDS ON THE BASIS OF DATA OF THE ACOUSTIC EXPERIMENT

Measurement data for seven overcooled liquids related to the polyesters and mineral oils class within the range of frequencies from 3 up to 90 MHz, temperature interval from 223 up to 363° K, and applied pressure interval from 0.1 up to 200 MPa are cited. Temperature and baric dependences of structural relaxation times for the investigated liquids are determined.

The analysis of the results obtained, which is carried out on the basis of contemporary liquid state theories, shows that temperature and applied pressure do not change the form of relaxation time distribution. Experimental data can be expressed with the help of the fraction-exponential relaxation function with parameter=0.4. It can have a macroscopic explanation in the limits of the free volume theory assuming the existence of branching fractal structures and anomalous diffusion phenomenon in the examined objects.

Low-frequency relaxation process is discovered beyond the dispersion area which results in retardation of rheological parameters fall and contributes to behaviour of both shear and volume velocities. Molecular mechanism of the established process is proposed. The problem of application of obtained conclusions in tribological practice is discussed.