

11,14,19

Обобщенный кинетический критерий перехода жидкость–стекло

© Д.С. Сандитов^{1,2}, В.В. Мантатов¹, С.Ш. Сангадиев¹

¹ Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, Улан-Удэ, Россия

² Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия

E-mail: sanditov@bsu.ru

Поступила в Редакцию 10 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 10 апреля 2020 г.

Принята к публикации 29 мая 2020 г.

С привлечением модели делокализованных атомов предлагается обоснование и обобщение критерия стеклования Шмельцера. В отличие от подходов Бартенева и Волькенштейна–Птицына в обобщенном кинетическом критерии стеклования наряду со временем релаксации и скоростью охлаждения расплава появляются температура стеклования и практически универсальная безразмерная постоянная, которая определяется долей флуктуационного объема, замороженной при температуре стеклования. Развита предположение о том, что жидкость переходит в стеклообразное состояние, когда скорость ее охлаждения q достигает определенной доли C_g от характерной скорости охлаждения $q_g = (T_g/\tau_g)$, тесно связанной со временем релаксации структуры τ_g при температуре стеклования T_g .

Ключевые слова: стеклование, критерий, время релаксации, скорость охлаждения, температура стеклования, делокализация атома, модель.

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49925.082

1. Введение

Основные закономерности процесса перехода жидкость–стекло в качественном отношении оказываются одинаковыми для различных аморфных веществ независимо от их природы, что подтверждается наличием в области стеклования универсальных правил и уравнений [1–6].

Однако вместе с тем необходимо отметить, что для разных классов стекол при температуре стеклования T_g замораживается подвижность различных кинетических единиц, связанных с различным характером взаимодействия между частицами. Стеклование линейных аморфных полимеров является процессом физической релаксации, связанным с потерей сегментальной подвижности при T_g , а стеклование неорганических стекол с сетчатой структурой относится к процессам химической релаксации и обусловлено замораживанием процесса переключения валентных химических связей. Стеклование густосшитых сетчатых полимеров (например, эпокси-дов) также имеет свою специфику, хотя в качественном отношении они подчиняются общим универсальным закономерностям [6].

Факт существования универсальных закономерностей означает, что процессы стеклования различных жидкостей могут быть описаны общей теорией, способной предсказывать, например, характер эволюции их макроскопических свойств. Создание такой общей физической теории стеклования представляет собой сложнейшую проблему статистической физики и физики конденсированного состояния (см., например, обзоры [1,2]). Эта

проблема едва ли будет решена в ближайшие десятилетия. Дискуссия о природе стеклования имеет столетнюю историю, она продолжается, начиная с первой половины XX века.

Настоящая работа посвящена анализу и обобщению кинетических критериев стеклования с привлечением модели делокализованных атомов [7–9]. Обращается особое внимание обоснованию критерия Шмельцера [1,10,11].

2. Кинетические критерии стеклования

В области стеклования жидкости молекулярные перегруппировки становятся настолько медленными, что изменение структуры расплава при охлаждении не успевает следовать за изменением температуры. При этом довольно резко возрастает время релаксации структуры. Температура стеклования жидкости T_g зависит от скорости охлаждения $q = (dT/dt)$. Чем меньше скорость охлаждения, тем при более низкой температуре стеклется жидкость и, наоборот. Из этих и других данных следует, что стеклование представляет собой ярко выраженный релаксационный процесс и подчиняется кинетическим закономерностям.

С точки зрения релаксационного подхода в процессе стеклования жидкости решающую роль играет соотношение между временем релаксации структуры и скоростью охлаждения расплава q [1–6]. В 1951 году Бартенев [12], исходя из общих соображений, предложил

следующую связь между этими величинами

$$q\tau_g = C, \quad (1)$$

где τ_g — время релаксации при температуре стеклования T_g , C — эмпирический параметр. Здесь и далее под q следует понимать абсолютную величину скорости изменения температуры $|q|$ при охлаждении расплава или нагревании стекла: $|dT/dt|$.

Волькенштейн и Птицын [13] разработали физическую теорию, в соответствии с которой частицы системы могут находиться в двух состояниях, разделенных энергетическим барьером. Энергия возбужденного состояния 2 с долей частиц n_2 больше энергии основного состояния 1 с долей частиц n_1 на величину $\Delta E = U_1 - U_2$, где U_1, U_2 — кинетические барьеры для переходов $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 1$ соответственно. Решение составленного кинетического уравнения приводит к заключению, что при некоторой температуре T_g происходит замораживание значения n_2 — стеклование системы.

Температура стеклования T_g отвечает условию [13]:

$$\left. \frac{d\tau}{dT} \right|_{T=T_g} = -\frac{1}{q}. \quad (2)$$

В теории Волькенштейна–Птицына критерием перехода жидкость–стекло служит уравнение стеклования

$$q\tau_g = \delta T_g. \quad (3)$$

Обозначение правой части этого равенства δT_g предложено Немиловым [14]. Величина δT_g трактуется как полоса температур, характеризующая интервал перехода от жидкости к стеклу при охлаждении. Параметр уравнения Бартенева C приобретает смысл полосы температур δT_g .

Шмельцер с соавторами [1,10,11] вводят характерное время изменения температуры

$$\tau_T = \frac{T}{q} = T \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1}$$

и рассматривают соотношение между этим характерным временем τ_T и временем релаксации структуры τ . При $\tau \ll \tau_T$ система находится в состоянии термодинамического равновесия, а при $\tau \gg \tau_T$ состояние системы заморожено — стеклование завершено. По предположению Шмельцера жидкость переходит в стеклообразное состояние, когда время структурной релаксации τ становится равным характерному времени изменения температуры τ_T .

Таким образом, исходя из этих общих соображений, Шмельцером сформулирован следующий кинетический критерий стеклования [1,10,11]:

$$\tau \approx \tau_T, \quad \left[\frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dt} \right) \tau \right]_{T=T_g} = C_3, \quad C_3 \approx 1. \quad (4)$$

3. Обоснование и обобщение критерия стеклования Шмельцера в рамках модели делокализованных атомов

Температурная зависимость времени релаксации в области стеклования успешно описывается уравнением Вильямса–Ландела–Ферри (ВЛФ) [15]:

$$\ln \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}.$$

Подстановка $\tau(T)$ из этого уравнения в условие перехода жидкость–стекло (2) приводит к равенству [8]:

$$q\tau_g = \frac{C_2}{C_1}, \quad (5)$$

где параметры уравнения ВЛФ C_1 и C_2 имеют следующий физический смысл [7]:

$$C_1 = \frac{1}{f_g}, \quad C_2 = \frac{f_g}{\beta_f}, \quad (6)$$

причем произведение T_g и коэффициента теплового расширения флуктуационного объема при температуре стеклования β_f является однозначной функцией доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования [7],

$$\beta_f T_g = f_g \ln(1/f_g). \quad (7)$$

Флуктуационный объем аморфного вещества ΔV_e обусловлен тепловыми смещениями атомов [7]:

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e,$$

где N_e — число делокализованных атомов (кинетических единиц), Δv_e — элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома — его предельного смещения из локального равновесного положения. Объемная доля флуктуационного объема f_g , замороженная при температуре стеклования T_g , слабо зависит от природы аморфных веществ [7,9] (таблица)

$$f_g = \left(\frac{\Delta V_e}{V} \right)_{T=T_g} \approx 0.020-0.030.$$

У стекол одного класса величина f_g оказывается практически универсальной постоянной $f_g \approx \text{const}$.

Из соотношений (5)–(7) получаем следующую интерпретацию уравнения стеклования (3):

$$q\tau_g = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} T_g. \quad (8)$$

Разделив обе части этого равенства на температуру стеклования T_g , приходим к обобщенному кинетическому критерию стеклования

$$\frac{q\tau_g}{T_g} = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} = C_g \cong \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3}, \quad (9)$$

Параметры уравнения Вильямса–Ландела–Ферри C_1 , C_2 и характеристики стеклования аморфных веществ [9]

Аморфное вещество	T_g , К	C_1	C_2 , К	$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}$, К	$f_g = \frac{1}{C_1}$	$C_g \cdot 10^3$
Натриевосиликатные стекла $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$						
Na_2O , mol.% 15	782	36	430	12	0.028	7.8
20	759	36	390	11	0.028	7.8
25	739	35	355	10	0.028	7.8
30	721	35	322	9	0.028	7.8
33	712	35	304	9	0.028	7.8
35	705	35	291	8	0.028	5.5
Аморфные полимеры						
Полиизобутилен	202	38	104	2.7	0.026	7.1
Поливинилацетат	305	36	47	1.3	0.028	7.8
Поливинилхлорацетат	296	40	40	1.0	0.025	6.8
Полиметилакрилат	276	42	45	1.1	0.024	6.4
Полиуретан	238	36	33	0.9	0.028	7.8
Натуральный каучук	300	38	54	1.4	0.026	7.1
Метакрилатные полимеры						
Этиловый	335	40	65	1.6	0.025	6.8
н-бутиловый	300	39	97	2.5	0.026	7.1
Н-октиловый	253	37	107	2.9	0.027	7.5
Металлические стекла						
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	602	39	93	2.4	0.026	7.1
$\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$	500	37	95	2.6	0.027	7.5
$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$	653	38	100	2.6	0.026	7.1
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	736	38	120	3.2	0.026	7.1
Низкомолекулярные органические стекла						
Пропанол	98	41	25	0.6	0.024	6.4
Пропиленгликоль	160	44	40	0.9	0.023	6.1
Глицерин	185	42	53	1.3	0.024	6.4
Канифоль	303	36	29	0.8	0.028	7.8
Изобутиловый спирт	118	38	38	1.0	0.026	7.1

который можно записать в виде выражения для определения температуры перехода T_g

$$\left(\frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau \right) \Big|_{T=T_g} = C_g, \quad C_g \approx 7 \cdot 10^{-3}. \quad (10)$$

Данное соотношение можно рассматривать как обоснование и модификацию критерия стеклования Шмельцера (4). При этом постоянная C_3 приобретает определенный физический смысл

$$C_3 = C_g = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \approx \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3}.$$

Тем самым устраняется недостаток критерия (4), сводящийся к приравниванию постоянной C_3 единице $C_3 \approx 1$, причем фактически в виде постулата без особого обоснования. Легко видеть, что критерий Шмельцера (4)

приводит к ошибочному равенству

$$q\tau_b \approx T_g,$$

которое противоречит уравнению стеклования (3), следующему из теории Волькенштейна–Птицына. Например, у силикатных стекол при $T_g \approx 800$ К произведение $q\tau_g$, согласно данному критерию (4), должно соответствовать величине: $q\tau_g \approx 800$ К [14], тогда как типичные значения произведения $q\tau_g$ у этих стекол составляют около [9]: $q\tau_g \approx (5 \div 10)$ К.

Обобщенный кинетический критерий стеклования (10) для $q\tau_g$ дает значения

$$q\tau_g = C_g T_g \approx 5-6 \text{ К},$$

которые находятся в согласии с типичными данными для произведения $q\tau_g$.

4. Формулировка обобщенного кинетического критерия стеклования

В отличие от подходов Бартенева (1) и Волькенштейна–Птицына (3) в обобщенном кинетическом критерии стеклования (9) наряду со скоростью охлаждения q и временем релаксации τ_g появляется температура перехода T_g .

Предлагаемый нами обобщенный критерий перехода жидкость–стекло (9) можно сформулировать следующим образом: жидкость переходит в замороженное стеклообразное состояние, когда скорость ее охлаждения q достигает определенной постоянной доли C_g от характерной скорости охлаждения $q_g = (T_g/\tau_g)$, тесно связанной со временем релаксации структуры τ_g при температуре стеклования T_g ,

$$\frac{q}{q_g} = \frac{q}{(T_g/\tau_g)} = C_g \approx \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3}. \quad (11)$$

При этом время релаксации структуры τ_g достигает доли C_g от характерного времени изменения температуры $\tau_T = (T_g/q)$:

$$\frac{\tau_g}{\tau_T} = \frac{\tau_g}{(T_g/q)} = C_g \approx \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3}. \quad (12)$$

5. Заключение

Предложено обобщение кинетических критериев стеклования Бартенева (1), Волькенштейна–Птицына (3), Шмельцера (4). Показано, что эмпирическая постоянная C_3 в критерии Шмельцера (4) определяется долей флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования T_g , и составляет около $C_3 \approx 7 \cdot 10^{-3}$ (вместо $C_3 \approx 1$). Этим самым снимается противоречие между критерием Шмельцера и классической релаксационной теорией стеклования Волькенштейна–Птицына.

Обобщенный кинетический критерий стеклования сводится к утверждению: жидкость переходит в стеклообразное состояние, когда скорость ее охлаждения q достигает доли C_g от характерной скорости охлаждения $q_g = (T_g/\tau_g)$, тесно связанной со временем релаксации структуры τ_g при температуре стеклования T_g .

Возможна аналогичная, но несколько другая формулировка: жидкость стеклуется при достижении времени структурной релаксации τ_g до постоянной доли C_g от характерного времени изменения температуры $\tau_T = (T_g/q)$.

Благодарности

Авторы выражают благодарность М.В. Дармаеву за участие в обсуждении результатов и в оформлении работы.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 3.5406.2017/БЧ).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Т.В. Тропин, Ю.П. Шмельцер, В.Л. Аксенов. УФН **186**, 47 (2016).
- [2] Д.С. Сандитов, М.И. Ожован. УФН **189**, 113 (2019).
- [3] Д.С. Сандитов, Г.М. Бартенева. Физические свойства неупорядоченных структур. Наука, Новосибирск (1982). 259 с.
- [4] В.Г. Ростиашвили, В.И. Иржак, Б.А. Розенберг. Стеклообразные полимеры. Химия, Л. (1987). 192 с.
- [5] О.В. Мазурин. Стеклообразование. Наука, Л. (1986). 158 с.
- [6] Г.М. Бартенева, А.Г. Бартенева. Релаксационные свойства полимеров. Химия, М. (1992). 382 с.
- [7] Д.С. Сандитов. ЖЭТФ **142**, 123 (2012).
- [8] Д.С. Сандитов, М.В. Дармаев, Б.Д. Сандитов. ФТТ **57**, 1629 (2015).
- [9] Д.С. Сандитов, М.В. Дармаев, Б.Д. Сандитов. ФТТ **58**, 372 (2016).
- [10] J.W.P.J. Schmelzer. Chem. Phys. **1936**, 074512 (2012).
- [11] J.W.P. Schmelzer, T.V. Tropin. J. Non-Cryst. Solids **407**, 170 (2015).
- [12] Г.М. Бартенева. ДАН СССР **76**, 227 (1951).
- [13] М.В. Волькенштейн, О.Б. Птицын. ЖТФ **26**, 2204 (1956).
- [14] С.В. Немилов. ФХС **39**, 857 (2013).
- [15] Дж. Ферри. Вязкоупругие свойства полимеров. Изд-во ИЛ, М. (1963). 535 с.

Редактор Д.В. Жуманов