

УДК 532.2

doi: 10.18101/2304-5728-2017-4-56-63

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ — СТЕКЛО¹

© Мантатов Владимир Владимирович

доктор физико-математических наук, доцент,
Бурятский государственный университет
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: manv999@rambler.ru

Предлагается новый подход в рамках модели делокализованных атомов к интерпретации полосы температур, характеризующей температурный интервал перехода от жидкости к стеклу.

В процессе стеклования наблюдается отклонение от экспоненциальной зависимости времени структурной релаксации с температурой. Поскольку в современных исследованиях в этой области применяются различные способы расчета с разным уровнем достоверности, то наиболее заслуживающим внимания будет уравнение, полученное Разумовской и Бартеневым. Использование этого уравнения с уравнением стеклования приводит к соотношению для полосы температур, линейно коррелирующей с температурой стеклования, в переходной фазе. С учетом коэффициентов выведенных в ходе исследования предлагаемое уравнение совпадает с известной формулой для полосы температур. В отличие от которой, полоса температур вычисляется из полученного соотношения непосредственно из экспериментальных данных.

Показано, что предлагаемая формула не зависит от конкретного вида температурной зависимости времени структурной релаксации и от изменения энергии активации процесса стеклования с температурой. Представлена линейная корреляция полосы температур с температурой стеклования для ряда неорганических стекол и аморфных полимеров.

Ключевые слова: уравнение стеклования; полоса температур; время структурной релаксации; уравнение Вильямса-Ландела-Ферри; силикатные стекла; аморфные полимеры.

Введение

Наиболее важным результатом, вытекающим из классических релаксационных теорий перехода жидкость — стекло [1, 2], является уравнение стеклования

$$q\tau_g = \delta T_g, \quad (1)$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант №3.5406.2017/8.9)

которое определяет появление стеклообразного состояния при температуре стеклования T_g в процессе охлаждения. Здесь $q = dT/dt$ — скорость охлаждения стеклообразующей жидкости, τ_g — время структурной релаксации τ при температуре $T = T_g$.

Эмпирический вариант этого уравнения ($q\tau_g = C$) был предложен Бартеневым [3] в 1951 году из общих соображений и позже в теории Волькенштейна и Птицына [1] получил обоснование. Недавно Немилев [4] показал, что такое же уравнение выводится из теории Мандельштам-Леонтовича [2] и предложил записать его в виде (1), вводя обобщенное обозначение δT_g .

Величина δT_g имеет смысл полосы температур, характеризующей температурный интервал перехода от жидкости к стеклу. Предложено около трех-четырех способов расчета δT_g , которые для одних и тех же жидкостей приводят к разным значениям (от нескольких градусов $\delta T_g \approx (1-3)$ К до двух десятков градусов $\delta T_g \approx 20$ К) [1, 3–5]. Причины расхождения в оценках δT_g у разных авторов остаются не совсем ясными. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

Настоящее сообщение посвящено обсуждению способа расчета величины δT_g по Волькенштейну-Птицыну [1,4]

$$\delta T_g = -\left(\frac{\partial T}{\partial \ln \tau}\right)_{T=T_g} \cong -\left(\frac{\partial T}{\partial \ln \eta}\right)_{T=T_g}. \quad (2)$$

Данная формула позволяет вычислять δT_g непосредственно из экспериментальных данных о вязкости $\eta(T)$ в области стеклования.

Ввиду того, что в теории Волькенштейна-Птицына [1] рассматривается не спектр времен релаксации, а лишь единственное время τ , Немилев [4] предлагает заменить знак равенства в формуле (2) на знак пропорциональности. Полагая коэффициент пропорциональности универсальным у стеклюющихся систем, для него принимает эмпирическое значение 2.3. Было установлено [4], что введение такого множителя оправдывается при использовании δT_g в расчете вязкости стекол η_g при температуре стеклования. Этот подход несомненно заслуживает внимания и в дальнейшем необходимо выяснить физический смысл эмпирического множителя.

Вместе с тем, с другой стороны, известно, что во многих случаях процесс стеклования жидкости вполне удовлетворительно описывается с использованием одного усредненного (наиболее вероятного) времени релаксации [6–11]. Учет спектра времен релаксации представляет собой достаточно сложную задачу. В связи с этим представляет интерес расчет δT_g непосредственно по формуле Волькенштейна-Птицына (2) без введения эмпирического коэффициента, подразумевая под τ наиболее вероятное время релаксации, соответствующее максимуму кривой на непрерывном спектре времен релаксации, описывающем процесс стеклования [6].

Вывод уравнения по Волькенштейну-Птицыну

Авторы [1], исходя из условия стеклования

$$\left(\frac{d\tau}{dT}\right)_{T=T_g} = -\frac{1}{|q|} \tag{3}$$

и полагая в нем справедливой в первом приближении простую экспоненциальную зависимость $\tau(T)$ при $U = const$,

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \tag{4}$$

получили соотношение

$$q\tau_g = \frac{kT_g^2}{U}, \tag{5}$$

а также выражение, которое следует из зависимости (3) при $U = const$ и $T = T_g$

$$\frac{U}{kT_g^2} = -\left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial T}\right)_{T=T_g}. \tag{6}$$

Из соотношений (1), (5) и (6) следует рассматриваемая формула Волькенштейна-Птицына [1] (2)

$$\delta T_g = -\left(\frac{\partial T}{\partial \ln \tau}\right)_{T=T_g}. \tag{2}$$

Новый подход к обоснованию уравнения (2)

Для стеклообразующих жидкостей в области перехода жидкость-стекло наблюдается отклонение от экспоненциальной зависимости $\tau(T)$ (4) при $U = const$ [5–10]. В настоящее время нет общепризнанной теоретической формулы для зависимости $\tau(T)$ в области стеклования. В связи с этим заслуживает внимания уравнение, полученное Разумовской и Бартевым [12]

$$\ln a_T = -\left(\frac{A^2}{B}\right) \frac{T - T_g}{T - T_g \left(1 + \frac{A}{B}\right)}, \quad a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \cong \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}, \tag{7}$$

$$A = \frac{\partial \ln \tau}{\partial (T/T_g)} \Big|_{T=T_g}, \tag{8}$$

$$B = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \tau}{\partial (T/T_g)^2} \Big|_{T=T_g}. \tag{9}$$

Можно убедиться, что подстановка $\tau(T)$ из данного уравнения (7) в условие стеклования (3) приводит к соотношению

$$q\tau_g = \frac{T_g}{A},$$

откуда с учетом производной A (8) приходим к уравнению Волькенштейна-Птицына (2)

$$\delta T_g = \frac{T_g}{A} = - \left(\frac{\partial T}{\partial \ln \tau} \right)_{T=T_g}. \quad (10)$$

Обсуждение результатов

1. С точки зрения предлагаемого вывода формула Волькенштейна-Птицына (10) не зависит от вида функциональной зависимости $\tau(T)$ и от того, меняется $[U(T)]$ или не меняется ($U = const$) энергия активации процесса стеклования с температурой. Такое заключение также вытекает из непрерывности и монотонности функции $\tau(T)$ в производной (2) [13].

2. Соотношение (7) совпадает с известным эмпирическим уравнением ВЛФ (Вильямса-Ландела-Ферри) [8, 14]

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad (11)$$

которое удовлетворительно описывает зависимости $\tau(T)$ и $\eta(T)$ в области стеклования для различных аморфных веществ [5, 8, 9, 14–17]. При этом эмпирические параметры C_1 и C_2 определяются производными A (8) и B (9)

$$C_1 = \frac{A^2}{B}, \quad C_2 = \frac{A}{B} T_g. \quad (12)$$

Их отношение равно полосе температур δT_g (см. (10))

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{T_g}{A} = \delta T_g. \quad (13)$$

Таким образом, с этой точки зрения уравнение ВЛФ (11) не зависит от конкретного вида температурной зависимости времени релаксации $\tau(T)$.

3. Производная A в равенстве (4) совпадает с так называемой «фрагильностью» стеклообразующего расплава [16]

$$m = \frac{\partial \ln \eta}{\partial (T_g / T)} \Big|_{T=T_g},$$

которая у стекол одного класса постоянна $m = const$. Следовательно, постоянна и величина A . отсюда в соответствии с формулой (13) следует ожидать линейной корреляции между полосой температур δT_g и температурой стеклования T_g , что подтверждается для некоторых стеклообразных систем (рис. 1, 2).

4. С привлечением основных положений методики Немилова [4] по формуле Волькенштейна-Птицына (2) рассчитаем полосу температур δT_g

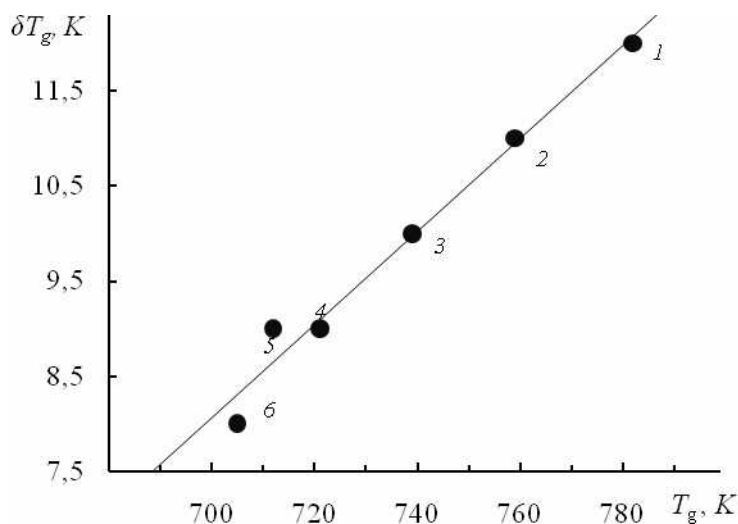


Рис. 1. Линейная корреляция между полосой температур ΔT_g , характеризующей температурный интервал перехода от жидкости к стеклу, и температурой стеклования T_g натриево-силикатных стекол. Содержание Na_2O , мол. %: 15(1), 20(2), 25(3), 30(4), 33(5) и 35(6). Используются данные [17].

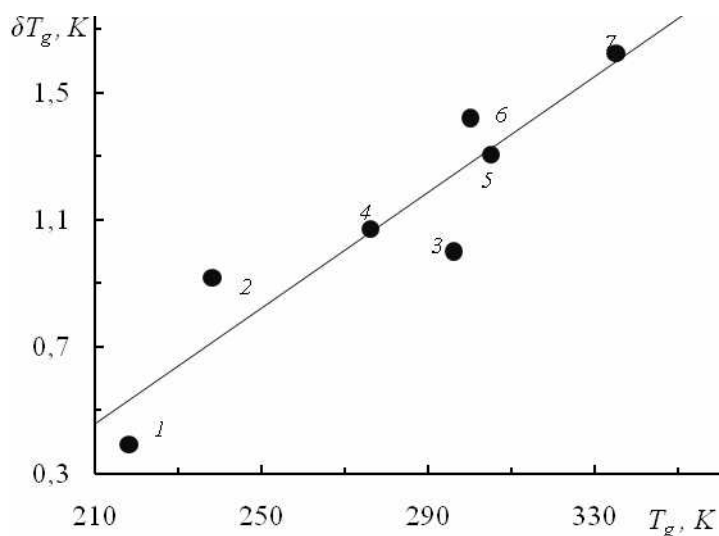


Рис. 2. Корреляция между ΔT_g и T_g для аморфных органических полимеров.

1 – полигексен-1; 2 – полиуретан; 3 – поливинилхлорацетат; 4 – полиметилакрилат; 5 – поливинилацетат; 6 – натуральный каучук; 7 – метакрилат этиловый. Используются данные [12].

$$\delta T_g = -\frac{1}{2.3} \left(\frac{\Delta T}{\Delta \lg \eta} \right)_{T_g} = -\frac{1}{2.3} \left(\frac{T_{12} - T_{13}}{\lg \eta_{12} - \lg \eta_{13}} \right) = \frac{1}{2.3} (T_{12} - T_{13}),$$

где T_{12} и T_{13} — температуры, соответствующие логарифмам вязкости $\lg \eta_{12} = 12$ и $\lg \eta_{13} = 13$.

Как и следовало ожидать, результат оценки для ряда силикатных стекол [11]

$$\delta T_g = \frac{1}{2.3} (T_{12} - T_{13}) \approx (6-12) \text{ К}$$

согласуется с данными для этих же стекол, полученными с помощью уравнения ВЛФ (13) [11],

$$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1} \approx (6-12) \text{ К}$$

а также с произведением $q\tau_g$ — с левой частью уравнения стеклования [5]: $q\tau_g \approx (5-12) \text{ К}$. Для аморфных органических полимеров и низкомолекулярных органических стекол имеем $\delta T_g \approx (1-3) \text{ К}$, что находится в согласии со значениями $q\tau_g \approx (1-3) \text{ К}$ у этих же систем [5].

Заключение

Проведен анализ вывода уравнения для температурной зависимости времени структурной релаксации $\tau(T)$ в области стеклования. С привлечением этого уравнения предложен новый подход к интерпретации соотношения Волькенштейна-Птицына для параметра уравнения стеклования δT_g — полосы температур, характеризующей интервал перехода от жидкости к стеклу.

Литература

1. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. Релаксационная теория стеклования. I. Решение основного уравнения и его исследование // ЖТФ. 1956. Т. 26, Вып. 10. С. 2204–2222.
2. Мандельштам Л. И., Леонтович М. А. К теории поглощения звука в жидкостях // ЖЭТФ. 1937. Т. 7, № 3. С. 438–449.
3. Бартенев Г. М. О зависимости между температурой стеклования силикатного стекла и скоростью охлаждения или нагревания // ДАН СССР. 1951. Т. 76, № 2. С. 227–230.
4. Немилев С. В. Уравнение Максвелла и классические теории стеклования как основа прямого расчета вязкости при температуре стеклования // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39, № 6. С. 857–878.
5. Сандитов Д. С. О природе уравнения перехода жидкость — стекло // ЖЭТФ. 2016. Т. 150, Вып. 3(9). С. 501–515.
6. Немилев С. В. Комментарий к статье Д. С. Сандитова «О природе уравнения перехода жидкость — стекло» // ЖЭТФ. 2017. Т. 151, Вып. 5. С. 891–892.

7. Сандитов Д. С. Об оценке параметра уравнения стеклования. Ответ на комментарий С. В. Немилова // ЖЭТФ. 2017. Т. 151, Вып. 5. С. 893–896.
8. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 192 с.
9. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.
10. Разумовская И. В., Бартенев Г. М. Структурное стеклование как «вымерзание» характерных акустических частот // Стеклообразное состояние. Тр. V Всес. совещ. Л.: Наука, 1971. С. 34–39.
11. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V.77, N 14. P. 3701–3707.
12. Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York.: Marcel Dekker, 1970. 671 p. (Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963. 535 с.).
13. Bestul V.A. Application of the Williams-Landel-Ferry Equation to Silicate Glasses // Glastechn. Ber. 1959. Bd. K32. S. 59–64.
14. Сандитов Д. С., Доржиев Д. Б., Балданов Ж. П. Применение уравнения Вильямса — Ландела — Ферри к различным аморфным веществам // Журн. физ. химии. 1973. Т.47. №12. С. 2990–2994.
15. Дуров В. А., Шахпаронов М. И. Теория коллективных реакций в жидкой фазе. VI. Уравнение Вильямса — Ландела — Ферри // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53, № 10. С. 2456–2459.
16. Angell C. A. Perspective on the glass transition // J. Phys. Chem. Solids. 1988. V.49, N 8. P. 836–871.
17. MDL® SciGlass-7.8. (Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, Massachusetts, United States, 2012). www.sciglass.info.

TEMPERATURE INTERVAL FOR THE LIQUID-TO-GLASS TRANSITION

Vladimir V. Mantatov

Dr. Sci. (Phys. and Math.), A/Prof.,

Buryat State University, 24a Smolina St., Ulan-Ude 670000, Russia

In the framework of the delocalized atoms model a new approach to the interpretation of temperature strip characterizing the temperature interval for liquid-to-glass transition is proposed.

In the process of vitrification a deviation from exponential dependence of the relaxation time with temperature is observed. Since modern studies in this area are based on different calculation methods with different levels of reliability, the equation obtained by Razumovskaya and Bartenev deserves

special attention. The use of this equation with the vitrification equation results in relations for the temperature strip linearly correlated with the glass transition temperature in the transition phase. Taking into account the coefficients introduced in the course of the study, the proposed equation coincides with the well-known formula for the temperature strip. In contrast to this, the temperature strip is calculated directly from the obtained ratio and experimental data.

It is shown that the proposed formula does not depend on the specific form of the temperature dependence of structural relaxation time and on the change in activation energy of the vitrification process with temperature. A linear correlation of the temperature strip with the glass transition temperature for a number of inorganic glasses and amorphous polymers is presented.

Keywords: the glass transition equation; temperature strip; the time of structural relaxation; the Williams-Landel-Ferry equation; silicate glasses; amorphous polymers.