

НОВЫЙ ПОДХОД К КИНЕТИЧЕСКОМУ КРИТЕРИЮ СТЕКЛОВАНИЯ ЖИДКОСТИ

© Сандитов Д. С.

доктор физико-математических наук, профессор,
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
Институт физического материаловедения СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: sanditov@bsu.ru

© Дармаев М. В.

кандидат технических наук, доцент,
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: darmaev@bsu.ru

© Мантатов В. В.

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

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. Развито представление 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; стеклообразное состояние; делокализация атома; критерий стеклования; модель; релаксационная теория; флуктуационный объем.

Для цитирования: Сандитов Д. С., Дармаев М. В., Мантатов В. В. Новый подход к кинетическому критерию стеклования жидкости // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2020. Вып. 1. С. 15–22.

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 части-

цами. Стеклование линейных аморфных полимеров является процессом физической релаксации, связанным с потерей сегментальной подвижности при T_g , а стеклование неорганических стекол с сеточной структурой относится к процессам химической релаксации и обусловлено замораживанием процесса переключения валентных химических связей. Стеклование густосшитых сетчатых полимеров (например, эпоксидов) 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 (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]. Особое внимание уделено обоснованию критерия Шмельцера [1, 10, 11].

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 τ и скоростью охлаждения расплава q [1–6]. В 1951 г. 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]

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

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 [16]

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

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] (табл. 1)

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

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

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

Таблица

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 | $f_g = \frac{1}{C_1}$ | $C_g \cdot 10^3$, К |
|--|--------------|-------|--------------|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Натриевосиликатные стекла Na ₂ O-SiO ₂ | | | | | | |
| Na ₂ O, мол. % 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 | 7.8 |
| 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 |

Д. С. Сандитов, М. В. Дармаев, В. В. Мантатов. Новый подход к кинетическому критерию стеклования жидкости

| Металлические стекла | | | | | | |
|---|-----|----|-----|-----|-------|-----|
| Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀ | 602 | 39 | 93 | 2.4 | 0.026 | 7.1 |
| Pt ₆₀ Ni ₁₅ P ₂₅ | 500 | 37 | 95 | 2.6 | 0.027 | 7.5 |
| Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5} | 653 | 38 | 100 | 2.6 | 0.026 | 7.1 |
| Fe ₈₀ P ₁₃ 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 |

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

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

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

который можно записать в виде выражения для определения температуры перехода T_g

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

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

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

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

$$q\tau_g \approx T_g,$$

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 $q\tau_g$.

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 $\tau_T = (T_g/q)$:

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

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 $C_3 \approx \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3}$ (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 стеклится при достижении времени структурной релаксации τ_g до постоянной доли C_g от характерного времени изменения температуры $\tau_T = (T_g/q)$.

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

Литература

1. Тропин Т. В., Шмельцер Ю. В. П., Аксенов В. Л. Современные аспекты кинетической теории стеклования // Успехи физических наук. 2016. Т. 186, № 1. С. 46–73.
2. Сандитов Д. С., Ожован М. И. Релаксационные аспекты перехода жидкость — стекло // Успехи физических наук. 2019. Т. 189, № 2. С. 113–133.
3. Сандитов Д. С., Бартнев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука. 1982. 259 с.

Д. С. Сандитов, М. В. Дармаев, В. В. Мантатов. Новый подход к кинетическому критерию стеклования жидкости

4. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 192 с.
5. Мазурин О. В. Стеклование. Л.: Наука, 1986. 158 с.
6. Бартенева Г. М., Бартенева А. Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 382 с.
7. Сандитов Д. С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. 2012. Т. 142, Вып. 1(7). С. 123–137.
8. Сандитов Д. С., Дармаев М. В., Сандитов Б. Д. О релаксационной природе стеклования аморфных полимеров и низкомолекулярных аморфных веществ // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, Вып. 8. С. 1629–1634.
9. Сандитов Д. С., Дармаев М. В., Сандитов Б. Д. Температурный интервал перехода жидкости в стекло // Физика твердого тела. 2016. Т. 58, Вып. 2. С. 372–376.
10. Schmelzer J. W. P. Kinetic criteria of glass formation and pressure dependence of the glass transition temperature // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. P. 074512.
11. Schmelzer J. W. P. Kinetic criteria of glass formation, pressure dependence of the glass transition temperature, and the Prigogine — Defay ratio // J. Non-Crystall. Solids. 2015. V. 407. P. 170–178.
12. Бартенева Г. М. О зависимости между температурой стеклования силикатного стекла и скоростью охлаждения или нагревания // ДАН СССР. 1951. Т. 76, № 2. С. 227–230.
13. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. Релаксационная теория стеклования // Ж. технической физики. 1956. Т. 26, № 10. С. 2204–2222.
14. Немилев С. В. Уравнение Максвелла и классические теории стеклования как основа прямого расчета вязкости при температуре стеклования // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39, № 6. С. 857–878.
15. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963. 535 с.

A NEW APPROACH TO THE KINETIC CRITERION OF GLASS TRANSITION OF LIQUID

Sanditov D. S.

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor
Buryat State University
670000, Ulan-Ude, Smolina, Str., 24a
Institute of Physical Materials Science SB RAS
670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoi, Str., 6
E-mail: sanditov@bsu.ru

Darmaev M. V.

Candidate of Technical Sciences
Buryat State University
670000, Ulan-Ude, Smolina, Str., 24a.
E-mail: darmaev@bsu.ru

Mantatov V. V.

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, associate Professor
Buryat State University
670000, Ulan-Ude, Smolina, Str., 24a.
E-mail: manv999@rambler.ru

Using the model of delocalized atoms, we propose justification and generalization of the Schmelzer glass transition criterion. In contrast to the Bartenev and Wolkenstein–Ptitsyn approaches, the generalized kinetic criterion of glass transition, along with the relaxation time and the melt cooling rate, shows a glass transition temperature and an almost universal dimensionless constant, which is determined by the fraction of the fluctuating volume frozen at the glass transition temperature. The idea is developed that a liquid passes into a glassy state when its cooling rate q reaches a certain proportion of C_g from the characteristic cooling rate $q_g = (T_g/T_g)$, which is closely related to the relaxation time of the structure T_g at the glass transition temperature T_g .

Keywords: glass transition, glassy state; atom delocalization; glass transition criterion; model; relaxation theory; fluctuation volume.