

05

Новый подход к обоснованию формулы Волькенштейна–Птицына для параметра уравнения стеклования

© Д.С. Сандитов^{1,2} В.В. Мантатов¹

¹ Бурятский государственный университет,
670000 Улан-Удэ, Россия

² Институт физического материаловедения СО РАН,
670047 Улан-Удэ, Россия
e-mail: sanditov@bsu.ru

(Поступило в Редакцию 18 января 2018 г.)

С привлечением концепции Разумовской–Бартенева рассмотрен расширенный вариант интерпретации формулы Волькенштейна–Птицына для полосы температур δT_g , характеризующей интервал перехода от жидкости к стеклу. Предлагаемый авторами вывод этой формулы не зависит от конкретного вида температурной зависимости времени релаксации. У силикатных стекол расчет δT_g по данной формуле согласуется со способом вычисления с помощью соотношения Вильямса–Ландела–Ферри, а также с левой частью уравнения стеклования $q\tau_g = \delta T_g$ (q — скорость охлаждения, τ_g — время релаксации). На базе экспериментальных данных впервые проведен расчет параметров уравнения Разумовской–Бартенева для силикатных стекол и аморфных полимеров.

DOI: 10.21883/JTF.2018.12.46781.33-18

Введение

Переход аморфных веществ из жидкого в твердое стеклообразное состояние носит ярко выраженный релаксационный, кинетический характер. В области перехода молекулярные перегруппировки становятся настолько медленными (время структурной релаксации τ настолько большим), что изменение структуры не успевает следовать за изменением температуры $T(t)$.

Естественно поэтому, что в процессе стеклования жидкости решающую роль играет соотношение между временем структурной релаксации τ и скоростью охлаждения расплава $q = (dT/dt)$. В связи с этим приобретает актуальное значение систематическое исследование взаимосвязи этих величин — уравнения стеклования [1–7]:

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

которое определяет появление стеклообразного состояния при температуре стеклования T_g в процессе охлаждения. Здесь τ_g — время структурной релаксации при температуре стеклования. Величина δT_g имеет смысл полосы температур, характеризующей температурный интервал перехода от жидкости к стеклу [4]. Известно несколько способов оценки δT_g , которые приводят к разным значениям [1,3–5]. Причины расхождения результатов расчета δT_g у разных авторов остаются не совсем ясными.

Эмпирический вариант этого уравнения ($q\tau_g = C$) предложен Бартеневым [3] в 1951 г. и позже получил обоснование в теории Волькенштейна и Птицына [1]. Была выведена следующая формула для расчета параметра

уравнения стеклования δT_g [1] (η — вязкость):

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

Недавно Немилев [4] показал, что уравнение (1) выводится из теории Мандельштама–Леонтовича [2] и предложил записать эти соотношения в виде равенства (1), вводя обобщенное обозначение δT_g .

Настоящая работа посвящена новому подходу к обоснованию способа расчета величины δT_g (2), который позволяет вычислять δT_g непосредственно из экспериментальных данных о вязкости $\eta(T)$ в области стеклования [4,7].

1. Вывод формулы (2) по Волькенштейну–Птицыну

Авторы [1], исходя из условия стеклования

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

и полагая в нем справедливой в первом приближении простую экспоненциальную зависимость $\tau(T)$ при допущении постоянства энергии активации процесса стеклования $U = \text{const}$,

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

получили соотношение

$$q\tau_g = \frac{kT_g^2}{U}, \quad (5)$$

Таблица 1. Параметры уравнений ВЛФ и Разумовской–Бартенева для неорганических стекол и аморфных полимеров

Аморфное вещество (состав стекла, mol.%)	T_g , К	C_1	C_2 , К	A	B
15Na ₂ O–85SiO ₂	782	36	430	65	119
Na ₂ O–80SiO ₂	759	36	390	70	136
25Na ₂ O–75SiO ₂	739	35	355	73	152
30Na ₂ O–70SiO ₂	721	35	322	78	175
33Na ₂ O–67SiO ₂	712	35	304	82	192
35Na ₂ O–65SiO ₂	705	35	291	85	205
Оконное стекло	807	36	305	95	252
69.04SiO ₂ · 30.96Na ₂ O	718	46	340	97	2057
43.22SiO ₂ –9.55Na ₂ O · 4 7.23CsO	704	31	200	109	384
79.29SiO ₂ · 12.97Na ₂ O · 7.75Li ₂ O	683	45	315	98	211
71.59SiO ₂ · 24.4Na ₂ O · 4.01Li ₂ O	681	36	231	106	313
Оптические стекла					
Ф-12	759	34	196	132	510
3С5	829	32	196	135	572
К2	844	32	216	125	489
БК-9	851	32	192	142	629
ТК-2	887	31	199	138	616
Полиизобутилен	202	38	104	74	143
Полиуретан	238	36	33	260	1872
Полиметилакрилат	276	42	45	258	1580
Поливинилхлорацетат	296	40	40	296	2190
Натуральный каучук	300	38	54	211	1173
Поливинилацетат	305	36	47	234	1516
Метакрилатные полимеры					
этиловый	335	40	65	206	1062
н-бутиловый	300	39	97	121	373
н-октиловый	253	37	107	87	207

а также выражение, которое следует из зависимости (4) при $U = \text{const}$ и $T = T_g$,

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

Из соотношений (1), (5) и (6) следует обсуждаемая формула Волькенштейна–Птицына [1] (2).

С одной стороны, в рассмотренном выводе не учитывается температурная зависимость энергии активации процесса стеклования в области перехода жидкость–стекло. Хорошо известно, что величина $U(T)$ резко возрастает при приближении к температуре стеклования и наблюдается отклонение от экспоненциальной температурной зависимости времени структурной релаксации (4) [8,9]. С другой стороны, из конечной формулы Волькенштейна–Птицына (2) следует, что полоса температур δT_g не зависит от конкретного вида функции $\tau(T)$ и от температурной зависимости энергии активации $U(T)$, поскольку в производной (2) зависимость $\tau(T)$ является непрерывной монотонной функцией [4,6]. Из этих соображений следует, что должен существовать более общий подход к выводу данного соотношения.

2. Новый подход к обоснованию формулы (2)

В настоящее время нет общепризнанной теоретической формулы для зависимости $\tau(T)$ в области стеклования. В связи с этим заслуживает внимания уравнение, полученное Разумовской и Бартеневым [10] без конкретизации вида температурной зависимости $\tau(T)$:

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

$$A = - \left. \frac{\partial \ln \tau}{\partial (T/T_g)} \right|_{T=T_g}, \quad (8)$$

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

Параметр A является положительной величиной, так как $\partial \ln \tau > 0$ при $\partial (T/T_g) < 0$.

Вывод этого соотношения приводится в Приложении. В работе Разумовской и Бартенева [10] дается лишь конечный результат (7) без выкладок. Можно убедиться,

что математические приближения, использованные при выводе данного уравнения (см. Приложение), универсальны и вполне приемлемы вблизи температуры стеклования.

Подстановка $\tau(T)$ из данной формулы (7) в общее условие стеклования (3) приводит к выражению

$$q\tau_g = \frac{T_g}{A}, \quad (10)$$

откуда с учетом производной A (8) приходим к равенству Волькенштейна–Птицына (2)

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

Прежде всего, здесь отметим важный момент, заключающийся в том, что в предлагаемом выводе формула (2) не зависит от вида функциональной зависимости $\tau(T)$. Таким образом, выражение (2) носит более общий характер, чем в интерпретации Волькенштейна и Птицына [1].

3. Соотношение Вильямса–Ландела–Ферри и расчет параметров уравнения Разумовской–Бартенева

Соотношение (7) совпадает с известным эмпирическим уравнением ВЛФ (Вильямса–Ландела–Ферри) [11,12]

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

которое вполне удовлетворительно описывает зависимости $\tau(T)$ и $\eta(T)$ в области стеклования для различных аморфных веществ [5,9,11–16]. Отсюда следует, что эмпирические параметры C_1 и C_2 определяются производными A (8) и B (9):

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

Зная значения C_1 и C_2 , с помощью выражений (12) можно рассчитать параметры уравнения Разумовской–Бартенева (7). Вычисления проведены для ряда неорганических стекол и аморфных полимеров по формулам (табл. 1)

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

$$B = \frac{A^2}{C_1} = \frac{C_1 T_g^2}{C_2^2}. \quad (14)$$

В соответствии с соотношениями (1), (10) и (13) полоса температур δT_g равна отношению параметров ВЛФ-уравнения (11)

$$\delta T_g = \frac{T_g}{A} = \frac{C_2}{C_1}. \quad (15)$$

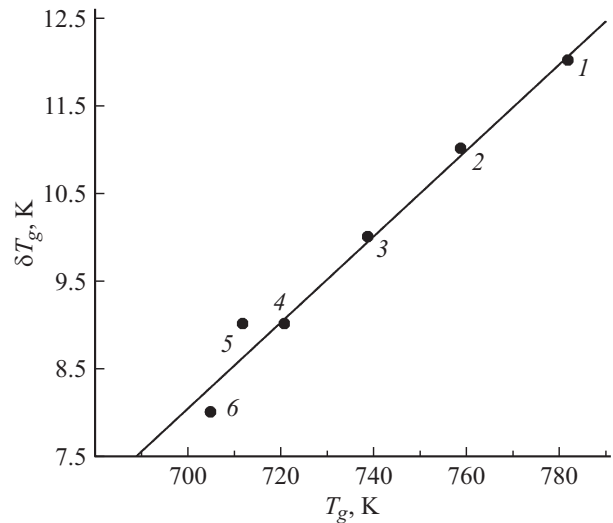


Рис. 1. Линейная корреляция между полосой температур δT_g , характеризующей температурный интервал перехода от жидкости к стеклу, и температурой стеклования T_g натриево-силикатных стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Содержание Na_2O , mol%: 15 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4), 33 (5) и 35 (6). Используются данные [18].

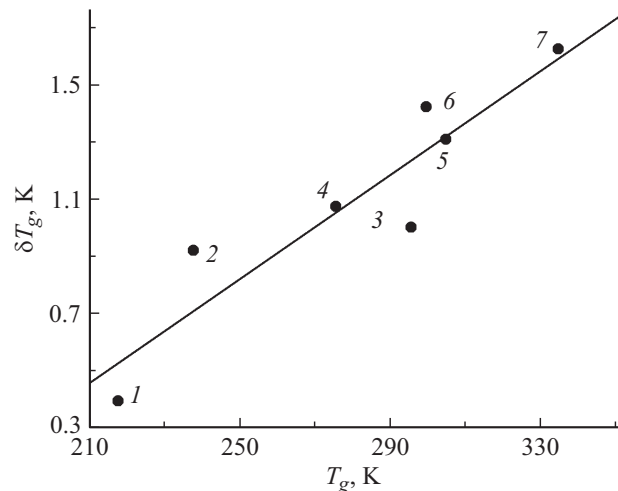


Рис. 2. Корреляция между δT_g и T_g для аморфных органических полимеров: 1 — полигексен-1; 2 — полиуретан; 3 — поливинилхлорацетат; 4 — полиметилакрилат; 5 — поливинилацетат; 6 — натуральный каучук; 7 — метакрилат этиловый. Используются данные [12].

Производная A (8) совпадает с так называемой „фрагильностью“ стеклообразующих расплавов [17]

$$m = \left. \frac{\partial \ln \eta}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g}, \quad (16)$$

которая у стекол одного класса практически постоянна: $m \approx \text{const}$. Следовательно, можно ожидать, что и величина A будет постоянной. Поскольку у стекол одного класса величина A слабо зависит от их природы, можно ожидать приближенной линейной корреляции между δT_g

Таблица 2. Параметр уравнения стеклования δT_g для силикатных стекол (использованы данные работы Немилова [4])

Силикатные стекла (состав стекла, mol.%)	T_g , К	$\delta T_g =$	
		$(T_{12} - T_{13})$	$\frac{1}{2.3}(T_{12} - T_{13})$
Оконное (71.2 SiO ₂ · 1.0 Al ₂ O ₃ · 13.9 Na ₂ O · 7.0 CaO · 6.0 MgO)	796	19.7	8.6
20 K ₂ O · 80 SiO ₂	762	20.2	8.8
NBS 710 (72.9 SiO ₂ · 8.9 Na ₂ O · 5.1 K ₂ O · 12.9 CaO · 0.2 Sb ₂ O ₃)	811	20.3	8.8
NBS 711 (71.7 SiO ₂ · 3.7 Na ₂ O · 5.6 K ₂ O · 19.0 PbO)	709	19.8	8.6
50 PbO · 50 SiO ₂	680	14	6.1
С 92-2 (74.8 SiO ₂ · 1.4 Al ₂ O ₃ · 5.0 Na ₂ O · 7.9 K ₂ O · 10.9 PbO)	706	20.2	8.8
45 SiO ₂ · 26.6 B ₂ O ₃ · 28.4 Na ₂ O	773.5	12.6	5.5
50.5 SiO ₂ · 22.0 B ₂ O ₃ · 27.5 Na ₂ O	772	16.3	7.1
С 52-1 (74.4 SiO ₂ · 19.5 B ₂ O ₃ · 2.3 Al ₂ O ₃ · 3.8 K ₂ O)	776	21.3	9.3
68.9 SiO ₂ · 2.7 Al ₂ O ₃ · 6.7 Na ₂ O · 6.6 K ₂ O · 7.4 CaO · 3.4 MgO · 0.9 BaO · 3.4 PbO	732	19.4	8.4
72.1 SiO ₂ · 2.7 Al ₂ O ₃ · 8.8 Na ₂ O · 5.7 K ₂ O · 2.4 ZnO	759	19.5	8.5
67.2 SiO ₂ · 20 B ₂ O ₃ · 1.3 Al ₂ O ₃ · 9.1K ₂ O · 2.4 ZnO	795	22.5	9.8
Оконное (71.8 SiO ₂ · 0.8 Al ₂ O ₃ · 13.0 Na ₂ O · 0.3 K ₂ O ₃ · 9.1CaO · 5.0MgO)	779	20	8.7

Таблица 3. Расчет полосы температур δT_g для силикатных стекол двумя способами

Стекло (состав стекла, mol.%)	T_{12} , К	T_{13} , К	C_1	C_2 , К	τ_g , s	δT_g , К (18)	$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}$, К (19)
Натриево-силикатные стекла Na ₂ O–SiO ₂ [18]							
15 Na ₂ O–85 SiO ₂	819	790	36	430	239	13	12
20 Na ₂ O–80 SiO ₂	792	766	36	390	217	11	11
25 Na ₂ O–75 SiO ₂	769	745	35	355	202	10	10
30 Na ₂ O–70 SiO ₂	749	727	35	322	184	10	9
33 Na ₂ O–67 SiO ₂	738	717	35	304	174	9	9
35 Na ₂ O–65 SiO ₂	726	705	35	291	166	9	8
Оконное стекло [19]	846	825	36	305	160	9	8
Полищелочные силикатные стекла [20]							
69.04 SiO ₂ · 30.96 Na ₂ O	736	718	46	340	147	8	7
79.29 SiO ₂ · 12.97 Na ₂ O · 7.75 Li ₂ O	700	683	45	315	140	7	7
43.22 SiO ₂ · 9.55 Na ₂ O · 47.23 CsO	721	704	31	200	129	7	6
71.59 SiO ₂ · 24.4 Na ₂ O · 4.01 Li ₂ O	695	681	36	231	128	6	6

Примечание. Состав оконного стекла (wt.%) [19]: SiO₂ — 72.7; CaO — 8.6; MgO — 3.4; Al₂O₃ — 1.3; Na₂O — 13.6; K₂O — 0.4; $\tau_g = C_2/qC_1$, C_1 и C_2 — параметры уравнения Вильямса–Ландела–Ферри, $q = 0.05$ K/s.

и температурой стеклования T_g , что подтверждается для некоторых стеклообразных систем (рис. 1, 2).

4. Расчет полосы температур δT_g для силикатных стекол

С привлечением методики Немилова [4] на основе экспериментальных данных о температурах T_{12} и

T_{13} (табл. 2, 3), соответствующих логарифмам вязкости $\lg \eta_{12} = 12$ и $\lg \eta_{13} = 13$, рассчитаем δT_g по формуле Волькенштейна–Птицына (2):

$$\delta T_g = -\frac{1}{2.3} \left(\frac{\Delta T}{\Delta \lg \eta} \right)_{T_g} = -\frac{1}{2.3} \left(\frac{T_{12} - T_{13}}{\lg \eta_{12} - \lg \eta_{13}} \right) = \frac{1}{2.3} (T_{12} - T_{13}). \tag{17}$$

Как и следовало ожидать, полученный результат для ряда силикатных стекол (табл. 3)

$$\delta T_g = \frac{1}{2.3}(T_{12} - T_{13}) = (6 - 13) \text{ К} \quad (18)$$

хорошо согласуется с данными для этих же стекол, рассчитанными по соотношению (15) с помощью уравнения ВЛФ (табл. 3):

$$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1} = (6 - 12) \text{ К}, \quad (19)$$

а также с произведением $q\tau_g$ — с левой частью уравнения стеклования (1) [5]

$$q\tau_g \approx (5 - 12) \text{ К}. \quad (20)$$

В отличие от подхода Немилова [4] мы не вводим в формулу (2) эмпирический множитель 2.3. Поэтому наш результат (18) примерно в 2 раза меньше, чем оценка Немилова [4] (табл. 2)

$$\delta T_g = (T_{12} - T_{13}) \approx 20 \text{ К}. \quad (21)$$

По приближенной оценке Волькенштейна–Птицына [1] величина δT_g составляет несколько градусов. Одним из авторов настоящей работы получены значения $\delta T_g \approx (5 - 10) \text{ К}$ для неорганических стекол и $\delta T_g \approx (1 - 3) \text{ К}$ для органических полимерных стекол [5]. Бартевым [21] были предложены более высокие значения: $\delta T_g \approx 20 \text{ К}$ у силикатных стекол и $\delta T_g \approx 10 \text{ К}$ у аморфных полимеров. По классическим представлениям Саймона (Simon) [22] структура стеклообразующей жидкости должна замораживаться в очень узкой области температур, включающей T_g .

В дальнейшем важно продолжить поиски корректных способов расчета параметра δT_g , характеризующего температурный интервал перехода жидкости в стекло [1–7].

Заключение

Предложен новый подход к интерпретации формулы Волькенштейна–Птицына для параметра уравнения стеклования δT_g . Предлагаемый вывод этой формулы не зависит от конкретного вида зависимости $\tau(T)$ и от зависимости энергии активации процесса стеклования от температуры $U(T)$. Показано, что способ нахождения δT_g по Волькенштейну–Птицыну ($\delta T_g \approx (6 - 12) \text{ К}$) и метод оценки δT_g с привлечением уравнения ВЛФ ($\delta T_g \approx (8 - 12) \text{ К}$) у силикатных стекол находятся в согласии с произведением $q\tau_g \approx (5 - 12) \text{ К}$. Проведен расчет параметров уравнения Разумовской–Бартевева для неорганических стекол и аморфных органических полимеров.

Авторы благодарят проф. И.В. Разумовскую за консультацию по выводу уравнения Разумовской–Бартевева и обсуждение результатов.

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

Приложение. Вывод уравнения (7)

Рассмотрим разложение в ряд функции $\ln \eta(T)$ (или $\ln \tau(T)$) вблизи T_g по малому безразмерному параметру λ — относительному приращению температуры вблизи T_g

$$\lambda = \frac{T - T_g}{T_g}. \quad (П1)$$

Полагаем, что применительно к нашей задаче вполне достаточно ограничиться первыми тремя членами разложения

$$\ln \eta(T) \cong \ln \eta(T_g) - A\lambda + B\lambda^2, \quad (П2)$$

$$A = - \left. \frac{\partial \ln \eta}{\partial (T/T_g)} \right|_{T=T_g}, \quad (П3)$$

$$B = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln \eta}{\partial (T/T_g)^2} \right|_{T=T_g}. \quad (П4)$$

Вводя относительную вязкость $a_T = \eta(T)/\eta(T_g)$

$$\ln a_T = \ln \eta(T) - \ln \eta(T_g),$$

представим выражение (П2) в виде

$$\ln a_T = -A\lambda + B\lambda^2 = -A\lambda \left(1 - \frac{B\lambda}{A} \right). \quad (П5)$$

Рассмотрим это уравнение (П5) при таких значениях λ , когда можно считать, что в разложении (П2) третий член значительно меньше второго члена: $B\lambda^2 \ll A\lambda$, откуда следует неравенство

$$x = \frac{B\lambda}{A} \ll 1, \quad (П6)$$

которое, как правило, выполняется вблизи T_g (из-за малости λ). Поэтому можем воспользоваться известным приближением

$$1 + x \cong \frac{1}{1 - x}, \quad (П7)$$

где $x = B\lambda/A$ с учетом $\lambda(T)$ (П1) является функцией температуры

$$x = \frac{B(T - T_g)}{AT_g}. \quad (П8)$$

Далее, подставив (П8) в равенство (П7), а затем (П7) в выражение (П5), приходим к формуле (7) [10,23]:

$$\ln a_T = - \left(\frac{A^2}{B} \right) \frac{T - T_g}{T - T_g \left(1 - \frac{A}{B} \right)},$$

где A и B определены производными (П3) и (П4).

Таким образом, универсальность уравнения ВЛФ (11) вытекает из разложения функции $\ln \eta(T)$ в ряд, аналогично универсальности закона Гука (гармоническое приближение).

Список литературы

- [1] *Волькенштейн М.В., Птицын О.Б.* // ЖТФ. 1956. Т. 26. Вып. 10. С. 2204–2222.
- [2] *Мандельштам Л.И., Леонтович М.А.* // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. № 3. С. 438–449.
- [3] *Бартенев Г.М.* // ДАН СССР. 1951. Т. 76. № 2. С. 227–230.
- [4] *Немилов С.В.* // ФХС. 2013. Т. 39. № 6. С. 857–878.
- [5] *Сандитов Д.С.* // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. Вып. 3 (9). С. 501–515.
- [6] *Немилов С.В.* // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. Вып. 5. С. 891–892.
- [7] *Сандитов Д.С.* // 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.* Стеклообразное состояние. Тр. V Всес. совещ. Л.: Наука, 1971. С. 34.
- [11] *Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. N 14. P. 3701–3707.
- [12] *Ferry J.D.* Viscoelastic Properties of Polymers. NY: Marcel Dekker, 1970. 671 p. [*Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963. 535 с.]
- [13] *Bestul V.A.* // Glastechn. Ber. 1959. Bd. K32. S. 59–64.
- [14] *Сандитов Д.С., Доржиев Д.Б., Балданов Ж.П.* // ЖФХ. 1973. Т. 47. № 12. С. 2990–2994.
- [15] *Бадмаев С.С., Сангадиев С.Ш., Сандитов Д.С.* // Вестник Бурятского гос. ун-та. Физика. Химия. 2015. Вып. 3. С. 99–104.
- [16] *Дуров В.А., Шахпаронов М.И.* // ЖФХ. 1979. Т. 53. № 10. С. 2456–2459.
- [17] *Angell C.A.* // J. Phys. Chem. Sol. 1988. Vol. 49. N 8. P. 836–871.
- [18] MDL & SciGlass-7.8. Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA, 2012.
- [19] *Бартенев Г.М., Сандитов Д.С.* Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 235 с.
- [20] *Столяр С.В., Беседина С.А.* // ФХС. 1992. Т. 18. № 3. С. 88–95.
- [21] *Бартенев Г.М.* Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966. 216 с.
- [22] *Simon F.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1931. Bd. 203. N 1–2. S. 219–227.
- [23] *Сандитов Д.С., Разумовская И.В.* // Высокомолек. соед. Сер. А. 2018. Т. 60. № 2. С. 110–115.