

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ
СТРУКТУРНОГО СТЕКЛОВАНИЯ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ
КРИВЫХ

Ю. А. Горбаткина

В кинетической теории структурного стеклования Волькенштейна и Птицына [1] температура стеклования T_c определяется как температура T , при которой

$$|\varphi(T)| = \int_{T_0}^T \frac{dT}{q\tau} = 1.$$

Здесь q — скорость изменения температуры; τ — время релаксации; T_0 — начальная температура.

Способа экспериментального определения T_c в работе [1] не указано.

На практике при исследовании структурного стеклования аморфных веществ, например по температурной зависимости длины или объема, температура стеклования (обозначим ее T_x) определяется обычно по пересечению двух прямолинейных участков кривой расширения. При таком определении экспериментальное значение температуры стеклования T_x не совпадает с теоретическим T_c .

Действительно, в работе [1] изменение структуры выше и ниже области стеклования описывается соответственно функциями:

$$\nu(T) = \nu_e(T) \text{ и } \nu(T) = \nu_e(T_c - 0,58 q\tau_{T_c})$$

где ν_e — линейная функция температуры.

Температура, соответствующая пересечению этих прямолинейных отрезков (T_x), найдется из условия: $\nu_e(T_x) = \nu_e(T_c - 0,58 q\tau_{T_c})$ ¹. Отсюда следует, что экспериментальное значение температуры стеклования T_x ниже теоретического T_c на величину $0,58 q\tau_{T_c}$:

$$T_x = T_c - 0,58 q\tau_{T_c}. \quad (1)$$

Если уметь на практике однозначно определять T_x и T_c , то по их разности можно вычислить время релаксации при $T = T_c$. Так как, однако, длина и объем и в жидком, и в твердом состоянии изменяются, вообще говоря, по кривым, то выбор прямолинейных участков на кривой расширения и, следовательно, проведение прямолинейных отрезков для определения T_x неоднозначно.

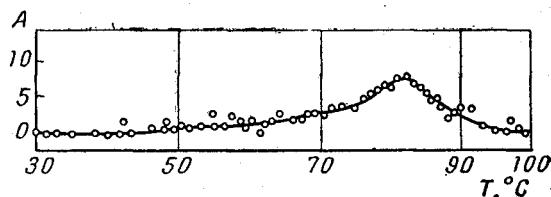
Для того чтобы сделать определение T_x однозначным, нужно знать границы области перехода, т. е. те температуры, при которых начинается отклонение точек от прямых, изображающих изменение объема (длины) вещества в твердом и жидком состоянии.

¹ В действительности изменение объема описывается не функцией $\nu(T)$, а функцией $\nu(T) + y$, где y — также линейная функция температуры, учитывающая изменение межчастичных расстояний. Однако легко убедиться, что точка пересечения прямолинейных отрезков функций $\nu(T)$ и $\nu(T) + y$ одна и та же.

Покажем, что границы области стеклования и теоретическое значение температуры стеклования T_c могут быть определены из кривой температурного гистерезиса объема, полученной при одинаковых скоростях охлаждения и нагревания [2]. Для иллюстрации на рисунке приведена такая кривая для полистирола.

Кривая температурного гистерезиса объема описывается выражением $\Delta v = v^- - v^+$. (Знак — относится к охлаждению, знак + к нагреванию).

Температурный гистерезис объема полистирола. Скорость цикла $0,25^\circ/\text{мин}$. [2]
По оси ординат отложена величина: $(V_{\text{охл}} - V_{\text{нагр}})/V_0 \cdot 10^4$



Найдем касательную к этой кривой из общего кинетического уравнения [1]:

$$\frac{dv}{dT} = -\frac{1}{q\tau}(v - v_e). \quad (2)$$

Учитывая, что при охлаждении $q < 0$, получим:

$$\frac{d\Delta v}{dT} = \frac{1}{|q|\tau}(v^- + v^+ - 2v_e). \quad (3)$$

Теперь в эту общую формулу подставим значения v^- и v^+ , полученные в работе [1] для $T = T_c$:

$$v^-(T_c) = v_e(T_c + 0,60|q|\tau_{T_c}), \quad (4)$$

$$v^+(T_c) = v_e(T_c - 0,78|q|\tau_{T_c}) \left(1 - \frac{1}{e}\right) + v_e(T_c - 0,58|q|\tau_{T_c}) \cdot \frac{1}{e}. \quad (5)$$

Здесь учтено, что в данном случае $v_0 = v_e(T_c - 0,58|q|\tau_{T_c})$.

Так как v_e — линейная функция температуры, то

$$v_e(T + \Delta T) = v_e(T) + \frac{dv_e}{dT} \Delta T. \quad (6)$$

Подставив (4—6) в (3), имеем:

$$\left(\frac{d\Delta v}{dT}\right)_{T=T_c} = -\frac{dv_e}{dT} 0,11. \quad (7)$$

Значение dv_e/dT равно разности коэффициентов расширения в жидком и твердом состоянии и может быть определено из той же кривой гистерезиса. Таким образом, уравнение (7) дает возможность определить наклон касательной к кривой температурного гистерезиса при $T = T_c$ и отсюда определить теоретическое значение температуры стеклования.

Так как $d\Delta v/dT < 0$, то температура стеклования расположена несколько выше максимума кривой гистерезиса.

Для полистирола $dv_e/dT = (580 - 210) \cdot 10^{-6} = 3,7 \cdot 10^{-4}$ и согласно (7) $(d\Delta v/dT)_{T=T_c} = 4 \cdot 10^{-4} 1/\text{град}$, что, как видно из рисунка, соответствует углу наклона -22° (в выбранном масштабе).

В данном случае кривая гистерезиса круто спадает в сторону высоких температур, и T_c выше температуры максимума кривой гистерезиса на $\sim 0,5^\circ$. $T_c \approx T_{\max} = 81^\circ$.

Так как Δv практически отлична от нуля только в области перехода, то, зная кривую гистерезиса, мы знаем также границы области, а следовательно, можем однозначно определить T_x , т. е. можем оценить

разность экспериментального и теоретического значений температуры стеклования.

При исследовании оказалось [2], что разность T_c и T_x составляет несколько градусов: при скорости цикла $0,25^\circ/\text{мин.}$ она равна $1,5^\circ$ для полистирола, 5° — для полиметилметакрилата. При этом из формулы (1) следует, что τ_{T_c} для полистирола равно ~ 10 мин., для полиметилметакрилата — 35 мин., т. е. при данной скорости изменения температуры $\tau_{T_c} \approx 10^3$ сек. Принимая, что $\tau = \tau_0 e^{u/kT}$ и что $\tau_0 = 10^{-12}$ сек., получим для энергии активации при $T = T_c$: $u_{T_c} = 34,5 RT_c$, что близко к значениям, приводимым в работах [3, 4].

Иногда температура перехода определяется по максимуму коэффициента расширения или теплоемкости. Методом, аналогичным использованному выше, можно показать, что такой способ, вообще говоря, не дает возможности определить теоретическое значение температуры стеклования.

В заключение выражаю благодарность Г. М. Бартеневу за обсуждение работы.

Выводы

1. Показано, что теоретическое значение температуры стеклования, введенное Волькенштейном и Птицыным, выше экспериментального на $0,58 q\tau_{T_c}$.

2. Теоретическое значение температуры стеклования можно определить, зная кривую температурного гистерезиса объема.

Московский городской педагогический институт
им. В. П. Потемкина

Поступила в редакцию
4 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 26, 2204, 1956.
2. Ю. А. Горбаткина, Ж. техн. физики, 29, 346, 1959.
3. Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, Ж. физ. химии, 29, 1486, 1955.
4. Н. И. Шишкин, Ж. техн. физики, 26, 1461, 1956.

DETERMINATION OF THE STRUCTURAL GLASS TRANSITION TEMPERATURE FROM EXPERIMENTAL CURVES

Yu. A. Gorbatkina

Summary

The relation between the structural glass transition point of Volvenshtein and Ptitsyn's theory and the experimental one has been examined. It has been shown that the glass transition point determined as the point of intersection between the linear heat expansion curves for the solid and liquid states does not coincide with the theoretical value. The theoretical glass transition point may be determined from a plot of the temperature hysteresis of the volume. By a comparison of the temperatures determined from the intersection of the straight lines and the theoretical value one may determine the structural relaxation time at $T = T_g$.