

УДК 541.64 : 532.58 : 536.4

© 1990 г. Д. С. Сандитов, Г. М. Бартенев

## О ПРИРОДЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ

На основе данных о зависимости температуры стеклования от давления рассмотрено сопоставление термодинамической теории стеклования и модели флюктуационного свободного объема. Теплота процесса неравновесного структурного превращения и изменение объема, входящие в уравнение неравновесной термодинамики для стеклования, связаны с энталпийей образования минимальной флюктуационной дырки и ее объемом. Наблюдается корреляция между параметрами структурного превращения, изменениями объема и с приращениями энталпии и объема аморфных веществ в области стеклования (размягчения). Установлена связь параметра изменения объема с активационным объемом вязкого течения.

Известно, что на основе данных о зависимости температуры стеклования  $T_c$  от внешних условий, в первую очередь от давления  $p$ , можно получить ценную информацию о процессе перехода аморфных веществ из жидкого или высокоэластического состояния к стеклообразному [1].

В рамках теории свободного объема одним из авторов было показано, что линия стеклования, определяемая по зависимости  $T_c$  от  $p$ , выражается уравнением [2]

$$\frac{dp_c}{dT_c} = \frac{\varepsilon_h}{T_c V_h}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_h$  — энергия образования (или захлопывания) минимальной флюктуационной микропустоты объемом  $V_h$ . Параметры  $\varepsilon_h$  и  $V_h$  сравнивались с изменениями соответственно энталпии и объема системы в области стеклования [3].

С позиций неравновесной термодинамики изменение давления на линии стеклования  $p_c$  с  $T_c$  определяется отношением теплоты процесса неравновесного структурного превращения  $\Delta'Q$  к произведению температуры на изменение объема  $\Delta'V$  при таком превращении [4]<sup>1</sup>

$$\frac{dp_c}{dT_c} = \frac{\Delta'Q}{T_c \Delta'V} \quad (2)$$

Важно подчеркнуть, что согласно неравновесной термодинамики линия стеклования в отличие от фазовых переходов зависит только от свойств жидкой фазы. К такому же выводу приводит и теория свободного объема, ибо в формуле (1)  $\varepsilon_h$  и  $V_h$  зависят лишь от свойств стеклообразующего расплава.

Величины  $\Delta'Q$  и  $\Delta'V$  определены производными свободной энергии Гиббса по внутреннему параметру  $\xi$ , который наряду с парой внешних параметров ( $p$ ,  $T$ ) выступает как равноправный. Стеклообразное состояние соответствует частному случаю, когда  $\xi = \text{const}$ . Точка стеклования для заданного  $\xi$  определяется как  $(T_c, p_c)$ . Природа  $\xi$  в неравновесной термодинамике не раскрывается.

Для выяснения физического смысла параметров неравновесной термодинамики  $\Delta'Q$  и  $\Delta'V$  необходимо прежде всего получить количественные

<sup>1</sup> Следуя работе [4], мы сохранили штрихи в обозначениях этих величин.

оценки этих величин и сравнить данный подход с существующими концепциями стеклования, например с теорией флюктуационного свободного объема.

Задача настоящей работы — сопоставление указанных выше двух подходов на основе обсуждения природы линии стеклования.

**Модель флюктуационных дырок и линия стеклования.** Теорию свободного объема, с одной стороны, можно рассматривать как один из вариантов термодинамической теории, где в качестве внутреннего параметра выбрана объемная доля флюктуационного свободного объема  $f = V_f/V$ . С другой стороны, эта теория по существу является молекулярной [5]. Предполагается, что перемещение частицы жидкости из одного равновесного положения в другое определяется вероятностью образования в ее окрестности флюктуационной микропустоты объемом, превышающим некоторый критический минимальный объем  $V_h$ .

Вероятность рождения флюктуационной дырки объемом  $V_h$  как гетерофазной флюктуации по Френкелю носит энтропийный характер и равна концентрации дырок или объемной доле флюктуационного свободного объема [6]

$$f = \exp\left(-\frac{S_h}{k}\right) = \exp\left(-\frac{H_h}{kT}\right), \quad (3)$$

где  $S_h$  — энтропия и  $H_h = TS_h$  — теплота образования дырки

$$H_h = (p_i + p) V_h = \varepsilon_h + V_h p \quad (4)$$

Здесь  $\varepsilon_h = p_i V_h$ ,  $p_i$  — внутреннее давление, против которого совершается работа образования минимальной дырки в отсутствие внешнего давления  $p$ .

Согласно условию стеклования [7—9], при  $T_c$  замораживаются процессы образования и схлопывания флюктуационных микропустот и величина  $f = f_c = \text{const}$  равна

$$f_c = \exp\left(-\frac{\varepsilon_h + V_h p_c}{kT_c}\right) \quad (5)$$

Отсюда, полагая, что параметры дырочной модели не зависят от  $T_c$  и  $p_c$ , для линии стеклования получаем выражение

$$\frac{dp_c}{dT_c} = \frac{k \ln(1/f_c)}{V_h}, \quad (6)$$

которое с учетом  $H_h = kT_c \ln(1/f_c)$  можно записать в виде

$$\frac{dp_c}{dT_c} = \frac{H_h}{T_c V_h}. \quad (7)$$

Таким образом, при более строгом рассмотрении в уравнении (1) под  $\varepsilon_h$  следует понимать теплоту образования дырки  $H_h$ .

При обычном атмосферном давлении внутреннее давление стеклющихся систем ( $p_i \approx 10^4$  ат) [8] значительно больше внешнего давления  $p_i \gg p$ . Поэтому согласно формуле (4),  $H_h \approx \varepsilon_h$  и уравнение (7) переходит в соотношение (1)

$$\frac{dp_c}{dT_c} = \frac{\varepsilon_h + V_h p}{T_c V_h} \approx \frac{\varepsilon_h}{T_c V_h} \quad (8)$$

В настоящее время нет однозначной трактовки природы флюктуационных микропустот критического размера [5—9].

**Оценка  $\Delta'Q$  и  $\Delta'V$  в рамках дырочной модели.** Из сравнения соотношений (2) и (8) получаем связь между параметрами термодинамической теории стеклования и концепции свободного объема

$$\frac{\Delta'Q}{\Delta'V} = \frac{H_h}{V_h} \approx \frac{\varepsilon_h}{V_h}, \quad (9)$$

Таблица 1

Величина  $dP_c/dT_c$  и параметры термодинамической теории стеклования

Вещество	$T_c$ , К	$dP_c/dT_c$ , МПа/К	$\Delta'Q/\Delta'V$ , МПа	$\Delta'V \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	$\Delta'Q$ , кДж/моль	Литера-тура
НК	201	4,09	822	7,1	5,8	[23]
ПИБ	203	4,09	830	7,1	5,9	[23]
ПВА	298	4,46	1329	6,5	8,6	[23]
ПВХ	360	6,13	2207	4,7	10,4	[23]
ПС	369	3,9	1440	7,0	9,1	[13]
ПММА	378	4,46	1686	6,5	11,0	[23]
Полисилоксан	388	3,45	1339	8,4	11,2	[13]
Полиэфир	283	3,45	976	8,4	8,2	[13]
Полиэтилен	386	4,54	1752	6,4	11,2	[13]
Поликарбонат	192	4,41	843	6,6	5,6	[2]
Полиарилат	423	1,87	791	15,6	12,5	[24]
Фенолфталеин	450	1,84	828	15,8	13,1	[24]
Канифоль	351	5,16	1811	5,6	10,1	[23]
Фенолформальдегидная смола	303	5,16	1563	5,6	8,7	[23]
Трехокись бора	322	6,86	2209	4,2	9,3	[25]
	533	4,90	2612	5,9	15,4	[23]

Таблица 2

Параметры дырочной модели

Аморфное вещество	$T_c$ , К	$\varepsilon_h$ , кДж/моль	$V_h \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	$p_i$ , МПа	$\varepsilon_h/T_c V_h$ , МПа/К	Литера-тура
ПС	370	10,5	24	437	1,18	[10]
	373	6,9	20	345	0,92	[13]
ПВХ	360	6,5	45	433	1,20	[13]
ПММА	378	7,6	19	507	1,34	[13]
ПУ						
Силикатные стекла						
Оптическое стекло ТФ-3	677	18,0	4,4	4090	6,04	[10]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	744	18,4	3,2	5750	7,73	[10]
$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	766	18,4	3,6	5111	6,67	[10]
Листовое стекло	807	20,9	4,0	5225	6,47	[10]

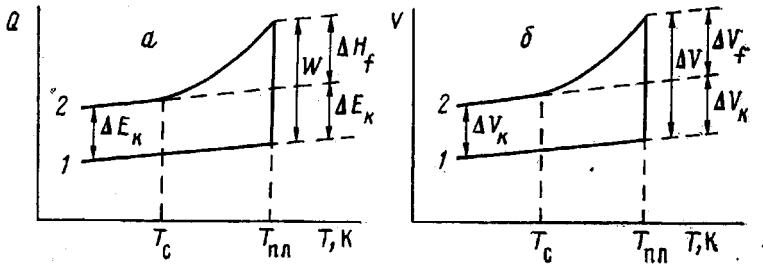
откуда следует, что с точки зрения неравновесной термодинамики процесс образования флюктуационной дырки минимального объема есть процесс неравновесного структурного превращения.

В таком сопоставлении нет противоречия. Все величины, входящие в равенство (9), отнесены к молю вещества. Изменения теплоты  $\Delta'Q$  и объема  $\Delta'V$  при внутреннем неравновесном структурном превращении жидкости сводятся к изменению теплоты  $H_h$  и объема  $V_h$  системы в результате «гетерофазных» флюктуаций плотности, которые в рамках дырочной модели описываются как процессы образования и схлопывания флюктуационных микропустот. С точки зрения равновесной термодинамики, имеющей дело со средними значениями физических величин за очень большие промежутки времени, нет различия между гетерофазными флюктуациями, приводящими к образованию зародышей новой фазы, и обычными «гомофазными» флюктуациями плотности, которые связаны с общим изменением расстояний между частицами без существенного нарушения однородности системы в малых объемах [5].

Перейдем к количественным оценкам. Отношение  $\Delta'Q/\Delta'V$  можно рассчитать по уравнению (2)

$$\frac{\Delta'Q}{\Delta'V} = T_c \left( \frac{dp_c}{dT_c} \right) \quad (10)$$

Для ряда аморфных полимеров имеем  $\Delta'Q/\Delta'V \approx 800-2000$  МПа (табл. 1), что в первом приближении по порядку величины согласуется



Температурная зависимость энталпии (а) и объема (б) в кристаллическом (1) и аморфном (2) состояниях. Общая схема – по работам [3, 18]

с данными для  $\varepsilon_h/V_h$ , полученными другими методами [8–13]. К сожалению, по уравнению (2) невозможно определить  $\Delta'Q$  и  $\Delta'V$  в отдельности. Однако, исходя из равенства (9), можно предположить, что  $\Delta'Q \approx \varepsilon_h$  и  $\Delta'V \approx V_h$ . Полагая  $\ln(1/f_c) \approx 3,5$  для большинства стеклюющих веществ [7–9], с помощью формулы (6), записанной в виде

$$\frac{dp_c}{dT_c} \approx \frac{3,5k}{V_h}, \quad (11)$$

можно оценить изменение объема при неравновесном структурном превращении  $\Delta'V \approx V_h$

$$\Delta'V \approx 3,5k(dT_c/dp_c) \quad (12)$$

Зная  $\Delta'V$ , по уравнению (10) нетрудно оценить  $\Delta'Q$ . Результаты расчета для ряда полимеров и низкомолекулярных аморфных веществ приведены в табл. 1. Для сравнения в табл. 2 даны значения параметров дырочной модели. Как видно, по порядку величины  $\Delta'Q$  и  $\Delta'V$  в первом приближении совпадают с данными для  $\varepsilon_h$  и  $V_h$ .

Однако во втором приближении следует учесть, что расчет  $\Delta'Q/\Delta'V$  по дырочной модели приводит к заниженным значениям. Например, для ПС отношение  $\varepsilon_h/V_h$  (табл. 2) в ~3 раза ниже  $\Delta'Q/\Delta'V$ . Известно также, что истинные значения  $d\rho_c/dT_c$  в 2–3 раза больше величин, следующих из дырочной теории [1]. Следовательно, процесс стеклования не описывается полностью в рамках дырочной модели.

Один из вариантов объяснения расхождения между дырочной теорией и экспериментальными данными заключается в следующем [9, 14]. При стекловании замораживаются как структурные изменения (морфологическая структура), так и подвижность определенных кинетических единиц (динамическая структура [14, 15]). Дырочная теория не учитывает кинетику, а обращает внимание лишь на изменение (морфологической) равновесной структуры жидкости при охлаждении и на ее фиксацию при  $T_c$ . Поэтому величина  $\Delta'Q/\Delta'V$ , включающая оба фактора (как морфологическую, так и динамическую структуру), превышает  $\varepsilon_h/V_h$ .

**Изменение энталпии и объема в области стеклования.** При изотермическом сжатии атактического ПС после температурных скачков выше и ниже температуры  $T_0$ , близкой к  $T_c$ , наблюдается взаимооднозначное соответствие скоростей релаксации объема и энталпии [16, 17], причем предполагается, что изменения энталпии  $\Delta H$  и объема  $\Delta V$  образца в области стеклования пропорциональны изменению числа дефектов вакансационного типа. Отношение  $\Delta H/\Delta V$  не зависит от кинетики процесса и является характеристикой данного типа дефектов.

Легко убедиться, что это отношение равно работе захлопывания единицы флюктуационного свободного объема

$$\frac{\Delta H}{\Delta V} = \frac{n_h H_h}{n_h V_h} = \frac{H_h}{V_h} \approx \frac{\varepsilon_h}{V_h}, \quad (13)$$

где  $n_h$  – количество дырок, которые схлопываются при сжатии образца в заданном режиме испытания. Из сравнения соотношений (9) и (13) вид-

но, что

$$\frac{\Delta'Q}{\Delta'V} = \frac{\Delta H}{\Delta V} \quad (14)$$

Действительно, у ПС величина  $\Delta H/\Delta V=1400$  МПа [16] практически совпадает с  $\Delta'Q/\Delta'V$  (табл. 1).

Рассмотрим приращение энталпии  $\Delta H_f$  и объема  $\Delta U_f$  в интервале между температурами размягчения и плавления  $T_{пл}$  (рисунок). В жидкоком состоянии выше  $T_{пл}$  энталпия и объем одни и те же, независимо от того, получена ли жидкость путем плавления кристалла или размягчения стекла того же химического состава.

В теории свободного объема переход из стеклообразного в жидкое состояние связывают с появлением определенного количества новых дырок, характеризующихся мольным объемом  $V_h$  и мольной избыточной энталпиией  $H_h$ . Естественно предположить, что эти величины  $V_h$  и  $H_h$  должны быть равны соответственно «изменению объема»  $\Delta V_f$  и «изменению энталпии»  $\Delta H_f$  при размягчении:  $V_h \approx \Delta V_f$ ,  $H_h \approx \Delta H_f$ .

По данным Кобеко [18] приращение энталпии  $\Delta H_f$  в интервале температуры ( $T_{пл}-T_c$ ) для ряда стеклюющих веществ по порядку величины совпадает с  $H_h$  (табл. 1 и 3). В частности, для глицерина  $\Delta H_f = -8,8$  кДж/моль, для пропилового спирта  $\Delta H_f = 2,5$  кДж/моль. Приращение объема  $\Delta V_f = (3-6) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$  близко к  $V_h$ . Для глюкозы, например,  $\Delta V_f = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ . Величина  $\Delta V_f$  имеет смысл приращения флукуационного свободного объема в указанном интервале температуры [9], причем его объемная доля  $\Delta V_f/V = 0,03$  для аморфных веществ различной химической природы оказывается практически постоянной [3, 8]. Относительное изменение энталпии между  $T_c$  и  $T_{пл}$  также слабо зависит от природы стеклообразующих систем  $\Delta H_f/W \approx \text{const}$  (табл. 3), где  $W$  — теплота плавления.

Таким образом, имеются некоторые основания для сравнения параметров неравновесной термодинамики  $\Delta'Q$  и  $\Delta'V$  с приращением соответственно энталпии  $\Delta H_f$  и объема  $\Delta V_f$  аморфных веществ в области  $T_c$ , в интервале от температуры размягчения до температуры плавления.

**Линия стеклования и активационный объем вязкого течения.** Величина  $dp/dT_c$  является функцией коэффициента, характеризующего зависимость сдвиговой вязкости от давления [13]. Согласно формуле (11), линия стеклования определяется главным образом минимальным объемом флукуационной микропустоты, который в свою очередь тесно связан с активационным объемом вязкого течения  $V_h$  по работе [19], определенным вблизи температуры стеклования [8]

$$V_h \approx \frac{3}{2\gamma} V_n; \quad (15)$$

где  $\gamma$  — решеточный параметр Грюнайзена, который является функцией только коэффициента Пуассона. Для стекол одного класса  $\gamma \approx \text{const}$  [20, 21].

Таким образом, приходим к выводу о том, что линия стеклования за-

Таблица 3

Теплота плавления  $W$  и приращение энталпии  $\Delta H_f$  в интервале между температурами размягчения и плавления [18]

Название вещества	$W$	$\Delta H_f$	$\Delta H_f/W$
	кДж/моль		
Этиловый спирт	4,6	2,1	0,5
Пропиловый спирт	4,6	2,5	0,5
Глицерин	18,4	8,8	0,5
Бензол	3,3	2,1	0,6
Бензофенон	17,6	8,4	0,5

## ВИСИТ В ОСНОВНОМ ОТ АКТИВАЦИОННОГО ОБЪЕМА ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ

$$\frac{dp_c}{dT_c} \approx \frac{2,3k\gamma}{V_n^*} \quad (16).$$

Линейный размер этого объема  $V_n^*$  соответствует масштабу смещения структурного узла  $\delta$  при переключении соседних валентных связей [19]. У силикатных стекол  $\delta$  представляет собой предельное смещение мостикового атома кислорода из равновесного положения, необходимое для переключения мостиковых связей Si—O—Si.

Следовательно, трактовка  $\Delta'V \approx V_h$  в рамках дырочной модели приводит к определенной корреляции между изменением объема при неравновесном структурном превращении и активационным объемом вязкого течения в области стеклования.

**Уплотнение стекол и неравновесная термодинамика.** Известно, что путем сжатия под высоким давлением можно уплотнить неорганические стекла до 7–10%. После снятия внешнего давления при 20° уплотненные стекла сохраняют высокую плотность. Однако при нагревании постепенно восстанавливается нормальная плотность, т. е. процесс уплотнения стекла под давлением обратимый [8].

Это явление получает естественное обоснование в рамках неравновесной термодинамики, согласно которой структурные изменения, происходящие ниже  $T_c$ , должны обладать свойством обратимости [4]. В интервале от 0 К до  $T_c$  стекло имеет фиксированную структуру, строго определенную условиями его получения ( $T_c, \xi = \text{const}$ ).

Уплотнение стекол удовлетворительно описывается как процесс схлопывания флуктуационных микропустот [8, 22]. В частности, порог давления, выше которого наблюдается обратимое уплотнение силикатных стекол, совпадает по величине с максимальным внутренним давлением (с работой схлопывания единицы свободного объема)  $\varepsilon_h/V_h$ . Отсюда следует связь уплотнения со стеклованием, например, линейная корреляция между пороговым давлением и температурой стеклования [8].

Таким образом, обратимое уплотнение стекол под высоким давлением следует рассматривать как неравновесное структурное превращение, связанное с изменением структуры, фиксированной ниже  $T_c$ .

Приведенные выше данные показывают, что теплота процесса неравновесного структурного превращения  $\Delta'Q$  и изменение объема  $\Delta'V$ , входящие в термодинамическое уравнение для зависимости температуры стеклования от давления, тесно связаны с энталпийей схлопывания минимальной флуктуационной дырки  $H_h$  и ее объемом  $V_h$ . Схлопывание флуктуационной дырки в результате гетерофазной флуктуации можно рассматривать как процесс неравновесного структурного превращения.

Авторы благодарны С. В. Немилову за обсуждение результатов и внимание к работе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Стеклование полимеров. Л., 1987. 192 с.
2. Сандитов Д. С. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 5. С. 1127.
3. Сандитов Д. С. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 7. С. 1653.
4. Немилов С. В. // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13. № 5. С. 645.
5. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л., 1945. 424 с.
6. Белинский Б. А. // Применение ультраакустики к исследованию вещества. Вып. 31. М., 1981. С. 75.
7. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. 535 с.
8. Сандитов Д. С., Бергенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982. 259 с.
9. Баргенев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск, 1986. 256 с.
10. Сандитов Д. С. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1987. 35 с.
11. Бесклубенко Ю. Д. Автореф. ... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1981. 22 с.
12. Привалко В. П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1969. 20 с.

13. Айнбандер С. Б., Тюнина Э. Л., Цируле К. И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М., 1981. 232 с.
14. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 535.
15. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
16. Гусев А. А., Бешенко С. И., Олейник Э. Ф. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 5. С. 1143.
17. Гусев А. А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1986. 116 с.
18. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.; Л., 1952. 432 с.
19. Немилов С. В. // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 682.
20. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М., 1982. 280 с.
21. Сандинов Д. С., Бартенев Г. М., Мангалов В. В. // Нелинейные эффекты в кинетике разрушения. Л., 1988. С. 38.
22. Сандинов Д. С., Бартенев Г. М., Разумовская И. В. // Стекла и стекловидные покрытия. Рига, 1970. С. 70.
23. Shen M. C., Eisenberg A. // Progress in Solid State Chemistry. V. 3. N. Y., 1966. P. 407.
24. Zoller P. // J. Polymer Sci. 1982. V. 20. № 8. P. 1452.
25. Шишков Н. И. // Физика твердого тела. 1960. Т. 2. № 2. С. 350.

Институт физической химии  
АН СССР  
Бурятский государственный  
педагогический институт  
им. Д. Банзарова

Поступила в редакцию  
14.01.89

D. S. Sanditov, G. M. Bartenev

ON THE NATURE OF THE DEPENDENCE OF THE GLASS  
TRANSITION TEMPERATURE ON PRESSURE

**S u m m a r y**

Basing on the data on the dependence of  $T_g$  on pressure the thermodynamic theory of the glass transition and the model of the fluctuational free volume are compared. The heat of the nonequilibrium structural transformation and change of the volume being the terms of the nonequilibrium thermodynamics equation for the glass transition are related with enthalpy of formation of the minimal fluctuational hole and its volume. These parameters correlate also with increments of enthalpy and volume of amorphous substances in the region of glass transition (softening). The relation between the volume change parameter and the activation volume of viscous flow is shown.