

УДК 541.64:539.199

О ПРИРОДЕ ФЛУКТУАЦИОННЫХ ДЫРОК В ПРОСТЕЙШЕЙ МОДЕЛИ РЕЛАКСАЦИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1996 г. Д. С. Сандитов, Г. В. Козлов

*Бурятский филиал Новосибирского государственного университета
670020 Улан-Удэ, ул. Пушкина, 25*

Поступила в редакцию 15.09.95 г.

Развито представление о том, что образование свободного объема – дырок в жидкости или аморфном твердом теле обусловлено предельными смещениями кинетических единиц (атомов, групп атомов) из равновесных положений в результате флуктуаций плотности. При таком механизме рождения и миграции дырок преодолевается трудность в объяснении ряда явлений, в частности температурной зависимости вязкости при фиксированном объеме системы. Предложена интерпретация известных соотношений модели свободного объема в рамках теории флуктуаций. Показано, что в области стеклования жидкостей доля доступного флуктуационного свободного объема ($f_g \approx 0.025$) составляет лишь небольшую часть общего флуктуационного свободного объема ($\Delta\alpha T_g = 0.1$).

ВВЕДЕНИЕ

В физике и химии жидкого и стеклообразного состояния вещества широкое распространение получила модель свободного объема, исходящая из классических работ Френкеля и Эйринга [1–3]. Вместе с тем физический смысл параметров этой модели остается во многом неопределенным. Разные исследователи по-разному определяют свободный объем и получают несовпадающие между собой численные оценки [3–6].

В настоящей работе обсуждается природа свободного объема в рамках теории флуктуаций и с этих позиций дается интерпретация ряда соотношений модели свободного объема стеклообразующих систем.

СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ И ФЛУКТУАЦИЯ ПЛОТНОСТИ

Упорядочение небольшого кооператива атомов жидкости в результате флуктуаций плотности может так перестроить его, что свободное пространство, принадлежащее всем его членам, аккумулируется в одном месте. Вероятность перескока кинетической единицы из одного временного положения равновесия в соседнее определяется вероятностью образования в ее окрестности минимального свободного микрообъема V_h . Эта вероятность равна доле кинетических единиц, располагающих свободным объемом V_h . Относительное число дырок N_h/N практически совпадает с долей флуктуационного свободного объема $f = V_h/V = v_h N_h/v_a N$ [1, 3]

$$f = \left(\frac{V_h}{V_a} \right) \exp \left(- \frac{\varepsilon_h + V_h p}{kT} \right), \quad (1)$$

где ε_h – энергия образования минимальной микропустоты – дырки объемом V_h ; V_a – объем кинетической единицы, близкий объему минимальной дырки ($V_h \approx V_a$); p – давление.

Соотношение (1) можно представить в виде уравнения состояния и вывести из него формулу для изотермической сжимаемости κ , из которой в свою очередь следует выражение $f = \kappa kT/V_h$, аналогичное уравнению среднего квадрата относительной флуктуации плотности в термодинамической теории флуктуаций

$$\overline{(\Delta\rho/\rho)^2} = \kappa kT/V_a$$

Отсюда видно, что доля флуктуационного свободного объема жидкостей тесно связана с флуктуацией плотности [3]

$$f = (V_a/V_h) \overline{(\Delta\rho/\rho)^2}, \quad (2)$$

обусловленной локальными отклонениями кинетических единиц от положений равновесия вследствие тепловых флуктуаций. В отсутствие флуктуаций плотности $\overline{(\Delta\rho/\rho)^2} = 0$ и, следовательно, $f = 0$.

Из этого факта следует важный вывод о природе флуктуационного свободного объема $V_f = V - V_0$. Занятый объем V_0 имеет смысл объема жидкости в отсутствие флуктуации плотности; он равен объему жидкости без флуктуационных дырок, когда все кинетические единицы находятся в своих равновесных положениях (в центрах ячеек). Не всякие смещения атомов из положений равновесия приводят к образованию доступного для кинетических единиц свободного объема. Для перемещения кинетической единицы требуется образование около нее флуктуационной дырки с

объемом, по крайней мере близким к объему частицы. Рождение такой минимальной дырки связано с некоторым критическим смещением кинетической единицы из равновесного положения.

Таким образом, доступный флюктуационный свободный объем жидкостей определяется предельными флюктуационными отклонениями кинетических единиц от положения их равновесия в результате флюктуации плотности. Он составляет лишь небольшую долю от общего флюктуационного свободного объема системы.

В гармоническом приближении средняя потенциальная энергия упругих колебаний атома $(1/2)a_x \overline{\Delta x^2}$ равна его средней энергии теплового движения на одну степень свободы $(1/2)kT$, откуда можно получить следующее выражение для среднего квадрата флюктуационного смещения атома из равновесного положения [1, 3]

$$\overline{\Delta x^2} = kT/a_x,$$

где k – постоянная Больцмана, a_x – коэффициент квазиупругой силы. Согласно работе [6], средние квадраты смещений трехмерного релаксатора по двум другим осям $\overline{\Delta y^2}$ и $\overline{\Delta z^2}$ вычисляются по той же формуле. Поэтому флюктуационный свободный объем релаксатора равен

$$V_f = 8(\overline{\Delta x^2 \Delta y^2 \Delta z^2}) = (4kT/a_c)^{3/2} \quad (3)$$

Здесь $a_c = (a_x a_y a_z)^{1/2}$ – усредненный коэффициент квазиупругой силы.

При сравнении с экспериментальными данными эта формула приводит к разумным результатам. Однако определение среднего коэффициента квазиупругой силы и других параметров данной модели представляет собой непростую задачу. В связи с этим целесообразно рассмотреть в рамках теории флюктуаций традиционный подход к свободному объему, основанный на данных о тепловом расширении и вязкоупругих свойствах жидкостей и стекол [2, 3].

ТРАДИЦИОННЫЙ ПОДХОД И ТЕОРИЯ ФЛУКТУАЦИЙ

При температуре стеклования T_g коэффициент объемного теплового расширения скачкообразно возрастает на величину $\Delta\alpha = \alpha_g - \alpha_f$, где α_f и α_g – коэффициенты теплового расширения выше и ниже T_g соответственно. В теории свободного объема предполагается, что выше T_g к механизму теплового расширения стекла α_g добавляется механизм, обусловленный ростом флюктуационного свободного объема α_f . Тем самым скачок коэффициента теплового расширения при T_g приравнивается к коэффициенту теплового расширения свободного объема $\Delta\alpha \approx \alpha_f$.

Согласно правилу Симха–Бойера [3], произведение $\Delta\alpha T_g$, представляющее собой долю флюктуационного свободного объема при T_g , у стекол одного структурного типа является величиной постоянной (табл. 1)

$$\Delta\alpha T_g \approx \text{const} \approx 0.1 \quad (4)$$

Будем полагать, что лишь часть этого объема доступна для кинетических единиц, ответственных за стеклование

$$f_g = \Delta\alpha T_g - \Delta\alpha T_0, \quad (5)$$

где $\Delta\alpha T_0$ – доля недоступного флюктуационного свободного объема, T_0 – температура, ниже которой прекращаются перемещения кинетических единиц и время релаксации $\tau = \infty$. Предположим, что в области стеклования (вблизи T_g) доля доступного флюктуационного свободного объема при данной температуре T определяется аналогичной формулой

$$f = \Delta\alpha T - \Delta\alpha T_0 \quad (6)$$

При $T = T_0$ доступный флюктуационный свободный объем равен нулю и $f = 0$.

Подстановка $f(T)$ из равенства (6) в уравнение Дулитла для вязкости жидкости [3]

$$\eta = \eta_0 \exp(1/f) \quad (7)$$

приводит к соотношению Фогеля–Фульчера–Таммана

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\frac{(1/\Delta\alpha)}{T - T_0}\right]$$

Отсюда можно получить известное уравнение Вильмаса–Ландела–Ферри [3] для температурной зависимости вязкости и времени релаксации в области стеклования

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad (8)$$

где $a_T = \eta(T)/\eta(T_g) = \tau(T)/\tau(T_g)$, C_1 и C_2 – эмпирические постоянные, которые приобретают следующий физический смысл:

$$C_1 = 1/(\Delta\alpha T_g - \Delta\alpha T_0), \quad C_2 = T_g - T_0$$

Следовательно, величины T_0 и $\Delta\alpha$ можно рассчитать без особого труда на основе данных о параметрах уравнения Вильмаса–Ландела–Ферри

$$T_0 = T_g - C_2, \quad \Delta\alpha = 1/C_1 C_2$$

В свою очередь это дает возможность оценить $\Delta\alpha T_g$ и f_g по соотношениям (4) и (5):

$$\Delta\alpha T_g = (T_g/C_1 C_2) \quad (9)$$

$$f_g = (\Delta\alpha T_g - \Delta\alpha T_0) = 1/C_1 \quad (10)$$

Подстановка зависимости (1) в уравнение Дулитла (7) приводит к эмпирическому уравнению Уотертона–Шипкина, из которого вблизи T_g вы-

Таблица 1. Скачок коэффициента теплового расширения при температуре стеклования и доля флюктуационного свободного объема стеклообразных систем [3,7]

Стекло*	$\alpha_g \times 10^6$	$\alpha_t \times 10^6$	T_g, K	$\Delta\alpha T_g$	f_g	μ	$\frac{\Delta\alpha T_g}{(1+\mu)(1-2\mu)}$
	град ⁻¹						
Класс I							
Тяжелый флинт SF 64	29.3	206	851	0.150	0.054	0.264	0.056
Флинтглас F 51	32.7	240	688	0.142	0.049	0.257	0.055
Тяжелый флинт SF 16	27.9	208	716	0.129	0.043	0.232	0.056
Флинтглас F 2	25.9	213	705	0.131	0.044	0.225	0.059
Стекло для спаев с коваром 8250	15.2	157	763	0.108	0.033	0.190	0.056
Стекло дуран-50 8330	11.3	132	803	0.097	0.028	0.170	0.055
Класс II							
$Cs_2O \cdot 3B_2O_3$	43.0	173	693	0.090	0.025	0.290	0.029
Телевизионный экран 8209	30.3	136	785	0.083	0.022	0.260	0.032
Телевизионная трубка 8198	28.9	142	703	0.079	0.021	0.250	0.032
$Na_2O \cdot 3B_2O_3$	24.7	140	693	0.080	0.021	0.215	0.037
Стекло Керан 8558	14.8	96	948	0.077	0.020	0.213	0.036
$Li_2O \cdot 3B_2O_3$	13.2	116	693	0.071	0.019	0.145	0.044
Класс III							
Полиакрилат	220	545	378	0.123	0.039	0.40	0.018
ПВА	266	664	301	0.120	0.038	0.39	0.019
ПВХ	200	525	354	0.115	0.036	0.38	0.020
ПС	169	459	370	0.107	0.032	0.37	0.020
Полибутидиен	195	677	189	0.091	0.026	0.32	0.025
Полизопрен	158	593	200	0.087	0.024	0.31	0.025

* Обозначения по каталогу фирмы "Шотт" [3, 7].

водится уравнение Вильямса—Ландела—Ферри [3]. Примечательно то, что при соответствующих температурных зависимостях доступного флюктуационного свободного объема из уравнения Дулитла можно получить известные эмпирические и полуэмпирические соотношения для вязкости жидкостей и стекол. Вблизи T_g оправдана линейная зависимость $f(T)$ типа (6).

В табл. 2 приводятся результаты расчета по формулам (9) и (10). У аморфных полимеров значения доли флюктуационного свободного объема при температуре стеклования $\Delta\alpha T_g \approx 0.1$ и доли доступного флюктуационного свободного объема $f_g = 0.025$ находятся в согласии с соответствующими оценками и определением флюктуационного свободного объема (3) на основе теории флюктуации [6].

Таким образом, традиционное определение свободного объема по данным о вязкоупругих свойствах жидкостей и стекол ($f_g = 0.025$) соответствует определению флюктуационного свободного объема в теории флюктуации (2) или (3). Он со-

ставляет лишь четвертую часть общего флюктуационного свободного объема, вычисляемого по данным о тепловом расширении ($\Delta\alpha T_g \approx 0.1$).

НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ

Флюктуационное отклонение кинетической единицы от равновесного положения с образованием минимальной дырки может быть реализовано в принципе при постоянном объеме системы. При таком подходе к механизму рождения и миграции дырок преодолевается трудность в объяснении температурной зависимости вязкости жидкости и стекол при фиксированном объеме. Нетрудно убедиться, что этот механизм находится в согласии с кластерной моделью стеклообразных систем [7, 8].

Образование критической минимальной дырки связано со значительными смещениями кинетической единицы из положения равновесия, при которых нарушается линейная зависимость квазиупругой силы от смещения и проявляются ан-

Таблица 2. Параметры уравнения Вильямса–Ландела–Ферри и флюктуационный свободный объем аморфных полимеров [2] и неорганических стекол [3]

Стекло	T_g , К	C_1	C_2 , К	$\Delta\alpha \times 10^4, \text{К}^{-1}$		$\Delta\alpha T_g = T_g/C_1 C_2$	T_0 , К	f_g	$Z = \frac{T_g}{C_2}$
				расчет	опыт				
Поливинилацетат	305	36	47	5.9	5	0.18	258	0.028	6.5
Натуральный каучук	300	38	54	4.8	4	0.14	246	0.026	5.5
Полиэтилметакрилат	335	40	66	3.7	3	0.12	269	0.024	5.1
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	300	39	97	2.6	3	0.08	203	0.025	3.1
Поли- <i>n</i> -октилметакрилат	253	37	107	2.5	2–3	0.06	146	0.027	2.4
Трибутират целлюлозы в диметилфталате:									
21%-ный раствор	188	48	43	4.8	5	0.09	145	0.021	4.4
43%-ный раствор	193	54	39	4.8	4	0.09	154	0.019	5.0
Селен	303	32	58	5.4	2.7	0.16	245	0.030	5.2
$\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ (мол. %)									
81.0 : 19.0	746	38	317	0.8	—	0.06	429	0.025	2.4
67.1 : 32.9	704	36	275	1.0	0.9	0.07	429	0.028	2.6
73.8 : 26.2	694	34	246	1.2	1.1	0.08	448	0.029	2.8
Na–Pb–Si	761	32	280	1.1	1.0	0.08	481	0.031	2.7
Na–Ca–Si	833	37	320	0.9	0.9	0.07	513	0.029	2.6

гармонизм колебаний квазирешетки и нелинейность сил межатомного взаимодействия [7, 8]. Вследствие этого флюктуационный свободный объем стеклообразных систем $\Delta\alpha T_g$ зависит от решеточного параметра Грюнайзена, который можно оценить по приближенной формуле [7, 9]

$$\gamma_L = A \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right) = \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right),$$

где μ – коэффициент Пуассона, $A = (2/9)\ln(1/f_g)$ – коэффициент, близкий к единице $A \approx 0.7$ – 0.9 . Правило Симха–Бойера (4) выполняется для стекол одного структурного типа с одинаковой степенью ангармонизма $\gamma_L \approx \text{const}$. У силикатных стекол с сеточной структурой (класс I) значение $\Delta\alpha T_g$ колеблется в пределах 0.097–0.150, а отношение $\Delta\alpha T_g/\gamma_L$ оказывается постоянным (табл. 1)

$$\frac{\Delta\alpha T_g}{\gamma_L} \equiv \frac{\Delta\alpha T_g}{(1 + \mu)/(1 - 2\mu)} \approx \text{const} \approx 0.055$$

Для линейных аморфных полимеров это отношение не является строго постоянным. По-видимому, для них величина $\Delta\alpha T_g$ наряду с ангармонизмом зависит от других структурных факторов.

Преобразовав соотношение (5), легко убедиться, что в первом приближении между $\Delta\alpha T_g$ и f_g имеет место линейная корреляция $\Delta\alpha T_g = zf_g$, где множитель z , равный

$$z = T_g/(T_g - T_0) = T_g/C_2. \quad (11)$$

у стекол одного класса оказывается практически постоянным (табл. 2): у линейных аморфных полимеров $z \approx 4$, а у силикатных стекол $z \approx 2.5$. Эту величину z в физике полимеров иногда трактуют как число мономеров в активационном объеме процесса стеклования [7].

В рамках теории флюктуационного свободного объема с помощью формулы (1) и равенства $\alpha_f = \Delta\alpha$ можно показать, что $\Delta\alpha T_g$ является функцией только доли доступного флюктуационного свободного объема при температуре стеклования [3]

$$\Delta\alpha T_g = f_g \ln(1/f_g) \quad (12)$$

С этой точки зрения коэффициент $z = \ln(1/f_g)$ в соотношении (11) зависит от f_g . Однако значение f_g меняется в узких пределах (табл. 1 и 2), поэтому логарифм этой величины можно принять практически за константу. При $f_g = 0.025$ имеем $\ln(1/f_g) = 4$. На основе экспериментальных данных по $\Delta\alpha T_g$ с помощью уравнения (12) можно рассчитать величину f_g (табл. 1), что находится в согласии с результатами, полученными из вязкоупругих свойств (табл. 2).

Таким образом, часто встречающиеся значения относительного свободного объема ~ 0.1 и ~ 0.025 у большинства стеклюющих систем в области стеклования относятся соответственно к доле общего флюктуационного свободного объема, которая рассчитывается по данным о тепловом расширении (в частности, $\Delta\alpha T_g$), и к доле доступного флюктуационного свободного объема f_g ,

определенной из кинетических и вязкоупругих свойств жидкостей и стекол. Образование минимальной дырки обусловлено критическим флуктуационным отклонением кинетических единиц от положений их равновесия в результате флуктуации плотности.

Следует отметить, что в данной работе рассмотрена простейшая дискретная модель релаксации, согласно которой молекулярная подвижность определяется одноактным перескоком кинетической единицы в соседнюю дырку. В соответствии с более совершенной непрерывной моделью релаксации [4] процесс перескока частицы в неупорядоченной структуре представляет собой длинную цепь последовательных перемещений кинетической единицы. Однако конечный результат структурного изменения в рамках обеих моделей совершенно идентичен. Надо только помнить, что параметры дискретной дырочной модели по существу являются феноменологическими. Впрочем, это замечание в той или иной мере относится и к непрерывной модели релаксации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945.
2. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
3. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
4. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
5. Липатов Ю.С. // Успехи химии. 1978. Т. 42. № 2. С. 332.
6. Нечитайло В.С. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1979.
7. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994.
8. Сандитов Д.С., Козлов Г.В., Белоусов В.Н., Липатов Ю.С. // Физика и химия стекла. 1994. Т. 20. № 1. С. 3.
9. Сандитов Д.С., Манятов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 31. № 11. С. 869.

On the Nature of Fluctuation Holes in a Simplest Model of Relaxation in Amorphous Polymers

D. S. Sanditov and G. V. Kozlov

Buryatian Department, Novosibirsk State University,
ul. Pushkina, 25, Ulan-Ude, Buryatian Republic, 670020 Russia

Abstract—An approach is developed, according to which the formation of free volume (i.e., holes) in a liquid or an amorphous solid is related to limiting displacements of certain kinetic units (atoms or atomic groups) from their equilibrium positions as a result of density fluctuations. This mechanism of hole birth and migration removes difficulties in explaining some phenomena, including the temperature variation of viscosity for a fixed volume of the system. The known relationships of the free volume model are interpreted within the framework of the fluctuation hole theory. It is shown that, in the domain of the glass transition in liquids, the accessible fraction of the free fluctuation volume ($f_g \approx 0.025$) accounts for only a small proportion of the total free fluctuation volume ($\Delta\alpha T_g \approx 0.1$).