

УДК 541.64:539.199

О МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ, НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АМОРФНЫХ СПЛАВАХ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ¹

© 2006 г. Б. Д. Сандитов, С. Ш. Сангадиев, Д. С. Сандитов

*Бурятский государственный университет
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а*

*Бурятский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8*

Поступила в редакцию 12.09.2005 г.

Принята в печать 25.07.2006 г.

Переход кинетических единиц (атомов, групп атомов) в аморфных средах из одного квазиравновесного положения в другое определяется флуктуацией как энергии, так и энтропии системы. В области стеклования жидкостей и полимеров доминирующую роль играет энтропийный механизм: флуктуация упаковки частиц оказывается важнее, чем аккумуляция энергии. Выше области стеклования решающую роль начинает играть энергетический механизм. Применяемая в настоящее время методика расчета константы в уравнении Бартенева, устанавливающей связь между временем релаксации и скоростью охлаждения при температуре стеклования, приводит к завышенным значениям. Предложен метод расчета этого параметра с учетом температурной зависимости энергии активации в области перехода жидкость–стекло. Обсуждено применение данного уравнения в релаксационной спектроскопии аморфных полимеров, неорганических стекол и металлических аморфных сплавов.

ВВЕДЕНИЕ

Природа перехода аморфного вещества (полимера) из жидкого (высокоэластического) в твердое стеклообразное состояние остается во многом неясной [1–7]. Среди различных подходов к данному явлению доминирующее место занимает релаксационная теория [4, 5], согласно которой в процессе стеклования жидкости решающую роль играет соотношение между временем релаксации τ , характеризующим скорость перегруппировки кинетических единиц (атомов, молекул), и скоростью охлаждения жидкости $q = dT/dt$ [5]

$$q\tau_g = C, \quad (1)$$

где τ_g – значение τ при температуре стеклования T_g , C – эмпирическая константа. Чем больше q , тем меньше τ_g при температуре перехода и, следовательно, тем выше T_g . Это соотношение используют для установления зависимости температуры

стеклования от скорости охлаждения [5], а также в других целях [6, 7]. Для C известны следующие приближенные значения: у аморфных органических полимеров $C \approx 10$ К, у силикатных стекол $C \approx 20$ К.

Задача настоящей работы – показать, что приведенные значения C существенно завышены, и на основе обсуждения природы молекулярной подвижности в области стеклования провести корректный и обоснованный расчет этого параметра.

В данной работе под τ подразумевается наиболее вероятное время релаксации, соответствующее максимуму кривой на непрерывном спектре времен релаксации, характеризующем процесс стеклования жидкостей и полимеров. В релаксационной спектроскопии это время релаксации обозначается через τ_α и служит характеристикой α -процесса релаксации [6, 7].

Для расчетов использовали данные о температуре стеклования, полученные разными исследователями из dilatометрических кривых, измеренных при скоростях порядка 1–3 град/мин. Они

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-01-00071а).

E-mail: sanditov@bsu.ru (Сандитов Дамба Сангадиевич).

относятся, как правило, к режиму нагревания, а не охлаждения, что объясняется доступностью и простотой такого режима. В релаксационной спектроскопии эту температуру называют температурой структурного стеклования (размягчения), хотя слово “структурного” часто опускается. Она отличается от температуры динамического стеклования, которая определяется в режиме периодических внешних воздействий при различных частотах [7].

В связи с зависимостью температуры структурного стеклования от скорости охлаждения $T_g(q)$ вводится стандартная скорость охлаждения (нагревания) $q = 2$ град/мин (0.033 К/с), которой соответствуют стандартная температура стеклования T_g и стандартное время релаксации τ_g [5–7]. Поскольку практически всегда при исследованиях применяют скорость $q \approx 1\text{--}3$ град/мин, фактически совпадающую со стандартной скоростью, можно принять, что имеющиеся в литературе экспериментальные данные относятся к стандартным T_g и τ_g . Следует отметить, что зависимость T_g от q является сравнительно слабой. В формулу Бартенева [5] для этой зависимости скорость охлаждения входит под логарифмом и при изменении q на порядок величины температура стеклования смещается лишь на $0.03T_g$, где T_g – стандартная температура стеклования при $q \approx 2$ град/мин.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Волькенштейн и Птицын [4] рассмотрели модель жидкости, состоящей из одинаковых кинетических единиц, которые могут находиться в основном и возбужденном состояниях и характеризуются временем релаксации τ . Изменение концентрации частиц в возбужденном состоянии n определяется кинетическим уравнением

$$\frac{dn}{dT} = \left(-\frac{1}{q\tau}\right)(n - n_0),$$

где n_0 – равновесное значение n . Решение этого уравнения и его анализ приводят к такому условию стеклования:

$$\left(\frac{d\tau}{dT}\right)_{T=T_g} = -\frac{1}{q} \quad (2)$$

Релаксационная теория удовлетворительно описывает основные закономерности стеклова-

ния. Вместе с тем она оказывается несостоятельной при объяснении ряда экспериментальных данных, в которых проявляются более тонкие особенности, связанные с проблемой неравновесного состояния, в частности зависимость релаксации от температурно-временной предыстории формирования образцов (см. ссылки в работе [3]).

В работе [4] использовалось простейшее уравнение для времени релаксации, в котором энергия активации перехода частицы из основного в возбужденное состояние не зависит от температуры $U = \text{const}$:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \quad (3)$$

Подстановка этой зависимости в уравнение (2) приводит к соотношению, которое совпадает с уравнением (1), если постоянная C имеет следующий физический смысл:

$$C = \frac{kT_g^2}{U} \quad (4)$$

Приведенные выше значения C были получены по указанной формуле [5–7]. Предполагалось, что при $T = T_g$ время релаксации всех аморфных веществ одинаково $\tau = \tau_g = 10^2$ с, и период колебания частицы около положения равновесия равен $\tau_0 = 10^{-12}$ с. С учетом этих данных из уравнения времени релаксации (3) вытекает приближенное универсальное выражение, которое позволяет оценить постоянную C по температуре стеклования (4)

$$C = \left(\frac{kT_g}{U}\right)T_g \approx \frac{T_g}{32} \quad (5)$$

У аморфных полимеров, у которых $T_g \approx 300$ К, $C \approx 10$ К, у силикатных стекол ($T_g \approx 800$ К) – $C \approx 20$ К.

При таком подходе не учитывается температурная зависимость энергии активации в области стеклования. Вместе с тем известно, что при охлаждении стеклообразующей жидкости вблизи T_g наблюдается резкое возрастание энергии активации [1, 3, 7].

Если в формуле времени релаксации (3) энергию активации считать функцией температуры $U(T)$, то, повторив приведенные выше операции,

нетрудно вывести уравнение (1) с другой интерпретацией константы C :

$$C = \frac{kT_g^2}{U_g} \left[1 - \frac{T_g}{U_g} \left(\frac{dU}{dT} \right)_{T_g} \right]^{-1} \quad (6)$$

Здесь $U_g = U(T_g)$. При $U = \text{const}$ выражение в квадратной скобке равно единице, и данное соотношение переходит в равенство (4). Однако на самом деле $(dU/dT)_{T_g} < 0$, поскольку при $dT < 0$ $dU > 0$. Поэтому выражение в квадратных скобках больше единицы, откуда следует, что оценки C по формуле (4) завышены.

Рассмотрим механизм теплового движения молекул жидкости в области стеклования. Формула времени молекулярной релаксации (3) основана на известном представлении о том, что при элементарном акте кинетических процессов в жидкостях молекула перескакивает из одного временного положения равновесия в другое, преодолевая потенциальный барьер U , связанный с флуктуацией свободной энергии [8, 9].

В аморфных средах при хаотической упаковке частиц существует, однако, и другая возможность элементарного смещения молекулы, а именно вследствие локальной флуктуации энтропии, а не энергии [10, 11]. Флуктуация упаковки частиц во многих случаях (особенно в области стеклования) оказывается важнее, чем аккумуляция энергии, которую молекула все равно не сможет эффективно использовать для продвижения сквозь плотный заслон соседних частиц, тогда как флуктуации локального беспорядка структуры способны открыть брешь в этой плотной стене и тем самым предоставить возможность молекуле сместиться.

В настоящее время до конца не установлено соотношение между указанными механизмами молекулярной подвижности в жидкостях и аморфных средах. Рядом исследователей они противопоставляются друг другу [12]. Вместе с тем известны попытки отождествления двух указанных механизмов, т.е. сведения одного из них к другому [8]. На наш взгляд, наиболее перспективно их объединение в общую концепцию, согласно которой переход кинетической единицы из одного равновесного положения в другое определяется одновременно как энергетическим, так и эн-

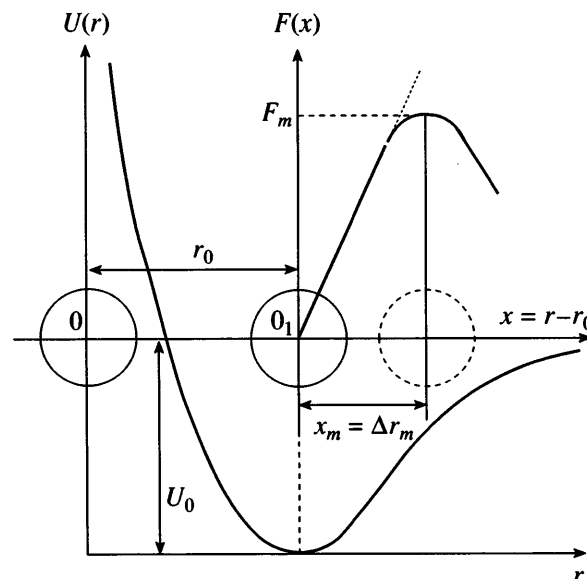


Рис. 1. Схема механизма возбуждения атома: r_0 – равновесное межатомное расстояние, Δr_m – предельное смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного взаимодействия F_m [16, 17].

тропийным механизмами, рассматриваемыми как два независимых фактора (события) [13, 14]:

$$\tau \cong \tau_0 \exp \left[\frac{U_0}{kT} + \frac{1}{f} \right], \quad (7)$$

где U_0 – энергия активации перехода кинетической единицы из основного в возбужденное состояние при $T \rightarrow \infty$, $f = (V_f/V)$ – объемная доля флуктуационного объема, которая фактически однозначно определяется конфигурационной энтропией [15]

$$S_k = cRf \ln(1/f)$$

Здесь c – некоторая константа: для простых жидкостей $c \approx 1$, для аморфных полимеров $c \approx 3-5$.

Флуктуационный объем жидкостей и аморфных сред обусловлен критическими смещениями возбужденных кинетических единиц (атомов, групп атомов), соответствующими максимуму силы межатомного взаимодействия (рис. 1). В линейных аморфных полимерах в качестве “возбужденного атома” выступает небольшой участок основной цепи макромолекулы, а в силикатных стеклах – мостиковый атом кислорода во фрагменте Si–O–Si [16, 18].

С этих позиций энергия активации в уравнении времени релаксации (3) зависит от температуры

$$U = U_0 + \frac{kT}{f(T)}$$

При высоких температурах $T \gg T_g$ вследствие быстрого возрастания доли флуктуационного объема $f(T)$ молекулярная подвижность определяется главным образом энергетическим механизмом (3) при $U = U_0$ ($U_0/kT \gg 1/f$). При температурах вблизи T_g , наоборот, $f(T)$ уменьшается и энтропийное слагаемое резко увеличивается, поэтому в сравнении с ним можно пренебречь энергетическим слагаемым ($U_0/kT \ll 1/f$)

$$\tau \cong \tau_0 \exp(1/f) \quad (8)$$

Таким образом, в области стеклования доминирующую роль играет энтропийный фактор [19] – вероятность локальной перегруппировки частиц вблизи возбужденной кинетической единицы [11, 17].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приняв в соотношении (8) линейную зависимость $f(T)$ вблизи T_g [1, 20]

$$f = f_g + \alpha_f(T - T_g)$$

(f_g – значение f при $T = T_g$, α_f – температурный коэффициент f вблизи T_g), приходим к уравнению Вильямса–Ландела–Ферри [20]

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2} \quad (9)$$

$$C_1 = 1/f_g$$

$$C_2 = f_g/\alpha_f$$

Это уравнение хорошо описывает температурную зависимость времени релаксации и вязкости в области стеклования ($a_T = \tau/\tau_g = \eta/\eta_g$). Решение уравнения относительно зависимости $\tau(T)$ с последующей подстановкой в условие стеклования (2), приводит к соотношению вида

$$q\tau_g = \frac{C_2}{C_1}, \quad (10)$$

что позволяет рассчитать постоянную C , исходя из данных об эмпирических постоянных уравнения Вильямса–Ландела–Ферри

$$C = \frac{C_2}{C_1} \quad (11)$$

В табл. 1 приведены значения C , найденные по этой формуле. Как видно, у аморфных полимеров и силикатных стекол они равны соответственно $C = 1-2$ и $6-9$ К, что существенно ниже значений (10 и 20 К), следующих из формулы (5), которая не учитывает зависимость $U(T)$. Металлические стекла со значением $C = 2-4$ К занимают промежуточное положение между аморфными полимерами и силикатными стеклами. Интересно заметить, что величина $C = 1.8$ К для стеклообразного селена (табл. 1), который принадлежит к классу неорганических стекол, совпадает с данными для органических аморфных полимеров: 1–2 К. Этот факт согласуется с представлением о том, что стеклообразный селен – это линейный аморфный полимер со структурой из цепей $-\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}-$.

В области стеклования энергия активации как функция температуры удовлетворительно описывается соотношением [1]

$$U = \frac{BkT}{T - T_0}, \quad (12)$$

где B и T_0 – параметры известного уравнения Фогеля–Фульчера–Таммана для вязкости. Из сравнения (8) с формулой (3) с учетом (12) видно, что величину U здесь следует рассматривать как эффективную энергию активации, которая определяется энтропийным фактором [1]

$$U = \frac{BkT}{T - T_0} = \frac{kT}{f}, \quad f = \frac{T - T_0}{B} \quad (13)$$

Использование зависимости $U(T)$ в виде (12) в соотношениях (2) и (3) приводит к следующему выражению для константы C :

$$C = \frac{(T_g - T_0)^2}{B} \quad (14)$$

Для аморфных полимеров и силикатных стекол на основе данных о величинах T_g , T_0 и B [6, 21, 23, 24] получаем соответственно оценки (табл. 2):

Таблица 1. Параметры уравнения Вильямса–Ландела–Ферри и постоянная уравнения (1) C для аморфных полимеров, силикатных стекол и аморфных металлических сплавов

Стекло	T_g , К	C_1	C_2 , К	$C = \frac{C_2}{C_1}$, К	τ_g , с	$\nu_{\text{экв}} \times 10^4$, Гц	$C^* \times 10^3$	f_g	Литература
Поливинилацетат	305	36	47	1.3	39	40.8	4	0.028	[20]
Натуральный каучук	300	38	54	1.4	42	37.9	5	0.026	[20]
Метакрилат этиловый	335	40	65	1.6	48	33.2	5	0.025	[20]
Трибутират целлюлозы в диметилфталате									
21%	188	48	43	0.9	27	59.0	5	0.021	[20]
43%	193	54	39	0.7	21	75.8	4	0.019	[20]
Селен	303	32	58	1.8	54	29.5	6	0.031	[1]
B_2O_3	533	43	246	5.7	172	9.3	11	0.023	[1]
Na_2O-SiO_2									
Na_2O , мол. %									
19.0	746	38	317	8.3	251	6.3	11	0.026	[1]
26.1	721	39	339	8.7	264	6.0	12	0.026	[1]
32.9	704	36	275	7.9	239	6.7	11	0.028	[1]
44.8	667	44	211	4.8	145	11.0	7	0.023	[1]
Листовое	807	36	305	8.5	258	6.2	10	0.028	[1]
БФ-12	759	34	196	5.8	176	9.1	8	0.029	[1]
БК-9	851	32	192	6.0	182	8.7	7	0.031	[1]
Металлические стекла									
Ni	430	35	135	3.8	115	13.8	9	0.029	[21]
$Ni_{62.4}Nb_{37.6}$	945	40	135	3.4	103	15.5	4	0.025	[21]
$Fe_{89}B_{11}$	640	37	125	3.4	103	15.5	5	0.027	[21]
$Co_{75}Si_{15}B_{10}$	785	38	110	2.9	88	18.1	4	0.026	[21]
Te	290	41	92	2.2	67	23.8	8	0.024	[21]
Пропанол	98	41	25	0.6	18	88	6	0.024	[22]
Пропиленгликоль	160	44	40	0.9	27	59	5	0.023	[22]
Глицерин	185	42	53	1.3	39	41	7	0.024	[22]

Примечание. $f_g = 1/C_1$.

$C \approx 1.3$ и 6 К, что согласуется с полученными выше результатами (табл. 1).

Параметр C используется в релаксационной спектроскопии, например, при определении времени релаксации τ_g в формуле для так называемой эквивалентной частоты [6, 7]

$$\nu_{\text{экв}} \approx \frac{1}{2\pi\tau_g}$$

При частоте внешнего (механического, электрического) воздействия $\nu = \nu_{\text{экв}}$ температура дина-

мического стеклования T_v совпадает с температурой структурного стеклования: $T_g = T_v$.

Величина τ_g в этом соотношении определяется по уравнению (1)

$$\tau_g = \frac{C}{q}$$

В табл. 1 и 2 приведены результаты расчета стандартного времени релаксации τ_g на основе полученных нами данных о параметре C и стандартной скорости охлаждения (см. выше). Для

Таблица 2. Постоянная C , рассчитанная по формуле (14) с учетом температурной зависимости энергии активации

Стекло	T_g , К	T_0 , К	B , К	C , К	τ_g , с	$\nu_{\text{экв}} \times 10^4$, Гц	f_g	Литература
Na ₂ O–SiO ₂								
Na ₂ O, мол. %								
0	1445	590	31300	23.3	706	2.3	0.027	[6]
10.4	877	591	10573	7.7	233	6.8	0.027	[23]
13.5	847	591	9213	7.1	215	7.4	0.028	[23]
16.5	815	548	9725	7.3	221	7.2	0.027	[23]
19.6	799	565	8349	6.5	197	8.1	0.028	[23]
34.1	725	594	3657	4.7	142	11.2	0.036	[23]
B ₂ O ₃	500	340	3976	6.4	194	8.2	0.040	[6]
Ni	430	295	4700	3.8	115	13.8	0.029	[9]
Ni _{62.4} Nb _{37.6}	945	810	5380	3.3	100	15.9	0.025	[9]
Fe ₈₉ B ₁₁	640	515	4625	3.4	103	15.4	0.027	[9]
Te	290	198	3790	2.2	67	23.8	0.024	[9]
Стеклообразный Se	305	241	2048	1.0	30	53.1	0.031	[6]
Поливинилацетат	305	258	1692	1.3	39	40.8	0.028	[6]
Натуральный каучук	300	262	2052	1.4	42	37.9	0.019	[6]
As ₅ Se ₉₅	318	230	3834	2.0	60	26	0.023	[24]
As ₃₀ Se ₇₀	384	265	3600	3.9	118	13	0.033	[24]
As ₅₀ Se ₅₀	432	305	4794	3.4	103	156	0.026	[24]
Ge ₁₀ As ₂₀ Se ₇₀	432	305	3546	4.5	136	12	0.036	[24]
Ge ₂₀ As ₂₀ Se ₆₀	544	374	4547	6.4	194	8	0.037	[24]
Ge ₃₀ As ₁₀ Se ₆₀	611	426	5117	6.7	203	8	0.036	[24]

Примечание. Величина f_g рассчитана по формуле $f_g = (T_g - T_0)/B$ [1].

аморфных полимеров и неорганических стекол величина τ_g составляет соответственно

$$\tau_g = \frac{C}{q} = \frac{(1-1.5) \text{ К}}{0.033 \text{ К/с}} \approx 30-45 \text{ с} \quad (15)$$

$$\tau_g = \frac{6-8 \text{ К}}{0.033 \text{ К/с}} \approx 2 \times 10^2 \text{ с}$$

В настоящее время для аморфных полимеров, как было отмечено, принимают $C = 10 \text{ К}$ и получают значение τ_g

$$\tau_g = \frac{10 \text{ К}}{0.033 \text{ К/с}} \approx 3 \times 10^2 \text{ с},$$

которое на порядок величины больше приведенного выше значения $\tau_g \approx 30-45 \text{ с}$.

В табл. 1 и 2 приведена эквивалентная частота

$$\nu_{\text{экв}} \cong \frac{1}{2\pi\tau_g} \approx 10^{-3}-10^{-4} \text{ Гц}$$

Как видно, только при малых частотах внешнего воздействия $10^{-3}-10^{-4} \text{ Гц}$ T_v совпадает с T_g , т.е. происходит одновременно структурное и динамическое стеклования – замораживание одновременно топологического (структурного) и вязкого компонентов деформации.

Рассмотрим модификацию уравнения (1). С этой целью разделим обе части данного соотношения на температуру стеклования и введем обозначения:

$$q^* = \frac{q}{T_g} = \frac{1}{T_g} \left(\frac{dT}{dt} \right), \quad C^* = \frac{C}{T_g}, \quad (16)$$

с учетом которых уравнение (1) принимает вид

$$q^*\tau_g = C^* \quad (17)$$

В таком варианте, во-первых, обе части равенства являются безразмерными величинами и, во-вторых, новая постоянная C^* слабо зависит от природы стекла (табл. 1).

В самом деле, подставив в выражение (16) $C = C_2/C_1$ и принимая во внимание интерпретацию параметров уравнения Вильямса–Ландела–Ферри в рамках модели возбужденного состояния (9) [16–18], имеем

$$C^* = \frac{C}{T_g} = \frac{C_2}{C_1 T_g} = \frac{f_g^2}{\alpha_f T_g} = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \approx \text{const} \approx 0.007,$$

где использовано равенство [1, 17] $\alpha_f T_g = f_g \ln(1/f_g)$ и значение доли флуктуационного объема при температуре стеклования (табл. 1 и 2) [17, 18]:

$$f_g = \left(\frac{V_f}{V} \right)_{T=T_g} \equiv \text{const} \approx 0.025 \quad (18)$$

Из соотношений (9), (10) и (18) видно, что вместо выражения (17) можно получить более универсальное уравнение, если разделить обе части уравнения (1) на температуру [1] $C_2 = (T_g - T_0)$ (табл. 1)

$$\frac{q\tau_g}{C_2} = \frac{q\tau_g}{T_g - T_0} = \frac{1}{C_1} = f_g \approx \text{const} \approx 0.025$$

У ряда стеклообразных систем (одного структурного типа) величина C_2 оказывается пропорциональной температуре стеклования (рис. 2).

Равенство (18) представляет собой приближенное условие стеклования жидкостей и полимеров в модели возбужденного состояния [16–18]. В теории [4] не рассматривается природа возбуждения кинетической единицы. В работе [16] предложен один из вариантов механизма возбуждения атома (рис. 1). Значения f_g рассчитаны по формулам (9) и (13).

В связи с обсуждаемыми здесь вопросами рассмотрим синергетическую теорию [25], согласно которой процесс стеклования жидкостей представляет собой спонтанное появление сдвиговых компонентов упругих полей деформации и напряжений в результате охлаждения жидкости со скоростью, превышающей некоторую критическую величину q_c :

$$q_c \tau_T = G \left| \frac{dG}{dT} \right|^{-1}, \quad (19)$$

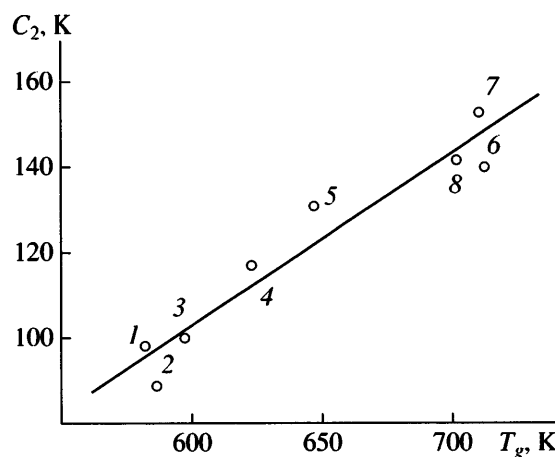


Рис. 2. Корреляция между параметром уравнения Вильямса–Ландела–Ферри C_2 и температурой стеклования калиевообратных стекол. $[K_2O] = 1.1$ (1), 2.1 (2), 3.9 (3), 8.5 (4), 11.6 (5), 23.5 (6), 31.5 (7) и 34.4 мол. % (8).

где G — модуль упругости при сдвиге, τ_T — характерное время релаксации (время теплопроводности)

$$\tau_T = \frac{l^2 C_p}{\chi},$$

χ — коэффициент теплопроводности, C_p — теплоемкость, l — характерный размер теплопроводности.

Чем меньше величина $|dG/dT|$, тем ниже критическая скорость охлаждения. Следовательно, к стеклованию предрасположены системы, обладающие относительно небольшими значениями модуля упругости, сильно зависящими от температуры. Именно такая ситуация имеет место в аморфных полимерах. Среди металлических стекол этому свойству удовлетворяют эвтектики [25, с. 10].

В синергетической теории стеклования вводится максимально достижимая деформация ϵ_m , соответствующая максимуму функции $\sigma(\epsilon)$, которая выражает зависимость упругих напряжений от деформации ϵ :

$$\epsilon_m^{-2} = \frac{1}{C_p} \left| \frac{dG}{dT} \right| \tau_T \tau_\epsilon \omega_k$$

Здесь τ_ϵ — время релаксации деформации, ω_k — частота звуковых колебаний. Очевидно, что вели-

чина ϵ_m по своему смыслу связана с предельной деформацией межатомной связи или, что одно и то же, с критическим смещением возбужденного атома Δr_m , соответствующим максимуму силы межатомного взаимодействия [16–18]. При деформациях $\epsilon \ll \epsilon_m$ ($\Delta r \ll \Delta r_m$) зависимость $\sigma(\epsilon)$ линейная (рис. 1) и соответствует закону Гука с эффективным модулем упругости при сдвиге G_{eff} , который определяется из соотношения [25, с. 10]

$$q\tau_T = G_{\text{eff}} \left| \frac{dG}{dT} \right|^{-1}, \quad (20)$$

где q – скорость охлаждения ($q < q_c$). Процесс стеклования обусловлен тем, что эффективный модуль упругости вблизи T_g начинает превышать характерное значение G ($G_{\text{eff}}/G = q/q_c$, см. (19) и (20)).

С точки зрения как релаксационной, так и си-нергетической теорий стеклования параметр C в уравнении (1) зависит от некоторого критического роста поля упругих сил взаимодействия кинетических единиц при охлаждении системы в области стеклования ($dU/dT)_{T_g}$ и $(dG/dT)_{T_g}$, где величина U выражается через модуль упругости вблизи T_g [26, 27]: $U = GV_\eta$ (V_η – объем активации вязкого течения).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
2. Мазурин О.В. Стеклование. Л.: Наука, 1986.
3. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
4. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 103. № 5. С. 795.
5. Бартенев Г.М., Лукьянов И.А. // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 8. С. 1486.
6. Бартенев Г.М., Ломовской В.А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2266.
7. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
9. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
10. Cohen M.H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
11. Сандитов Д.С. // Докл. РАН. 2005. Т. 403. № 4. С. 213.
12. Бурштейн А.И. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 5. С. 1109.
13. Macedo P.B., Litovitz T.A. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 245.
14. Сандитов Д.С. // Изв. вузов. Физика. 1971. № 2. С. 17.
15. Matsuoka S., Aloisio C.J., Bair H.E. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 10. P. 4058.
16. Сандитов Д.С. // Докл. РАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209.
17. Сандитов Д.С. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 478.
18. Сандитов Д.С., Баинова А.Б. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 2. С. 153.
19. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
20. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
21. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987.
22. Дуров В.А., Шахпаронов М.И. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 10. С. 2456.
23. Bornhoft H., Bruckner R. // Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 1999. V. 72. № 10. P. 315.
24. Мельниченко Т.Д., Ризак В.М., Мельниченко Т.Н., Феделиш В.И. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 5. С. 553.
25. Олемской А.И., Хоменко А.В. // Журн. техн. физики. 2000. Т. 70. № 6. С. 6, 10.
26. Немиллов С.В. // Физика и химия стекла. 1992. Т. 18. № 1. С. 3.
27. Nemilov S.V. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo: CRC Press Inc., 1995.

On the Molecular Mobility in Amorphous Polymers, Inorganic Glasses, and Amorphous Metal Alloys in the Glass Transition Range

B. D. Sanditov, S. Sh. Sangadiev, and D. S. Sanditov

Buryat State University,

ul. Smolina 24a, Ulan-Ude, 670000 Russia

Buryat Research Center, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,

ul. Sakh"yanovoi 8, Ulan-Ude, 670047 Russia

e-mail: sanditov@bsu.ru

Abstract—The transition of kinetic units (atoms or groups of atoms) in amorphous media from one quasi-equilibrium state to another is determined by fluctuations of both energy and entropy of the system. In the glass transition range of liquids and polymers, the entropic mechanism plays a determining role: the fluctuation of packing of particles turns out to be more important than accumulation of energy. Above the glass transition range, the energy mechanism begins to play a dominating role. The procedure that is currently used to calculate the constant for the Bartenev equation, which relates the relaxation time to the cooling rate at the glass transition temperature, leads to overestimated values. A procedure for the calculation of this parameter was proposed with allowance for the temperature dependence of the entropy of activation in the region of the liquid–glass transition. The use of this equation in the relaxation spectrometry of amorphous polymers, inorganic glasses, and amorphous metal alloys is discussed.