Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 5

ФИЗИКА

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН и О. Б. ПТИЦЫН

РЕЛАКСАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ СТЕКЛОВАНИЯ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 13 IV 1955)

Как известно, стеклование жидкостей и полимеров есть релаксационный процесс — явление кинетическое, а не термодинамическое ([1,2]). Допустим, что кинетические единицы рассматриваемой системы могут находиться в двух состояниях 1 и 2 с молярными долями ν_1 и ν_2, причем $\nu_1 + \nu_2 = 1$. Имеем

$$\dot{\nu}_2 = -\dot{\nu}_1 = w_{12}\nu_1 - w_{21}\nu_2, \tag{1}$$

где w_{12} и w_{21} — вероятности переходов $1 \to 2$ и $2 \to 1$, зависящие от температуры T и давления p. Обозначив $\tau = (w_{12} + w_{21})^{-1}$ и $\nu_{2p} = w_{12}/(w_{12} + w_{21})$, получаем

$$\dot{\nu}_2 = -\tau^{-1}(\nu_2 - \nu_{2p}). \tag{2}$$

Легко видеть, что ν_{2p} — равновесное значение ν_2, для которого $\dot{\nu}_2 = 0$. Для малых отклонений от равновесия уравнение (2) есть следствие теории Л. И. Мандельштама и М. А. Леонтовича ([3], ср. [4]). Примем, что и при больших отклонениях от равновесия w_{12} и w_{21} в первом приближении не зависят от ν_2. Решая (2), находим

$$\nu_2(t) = \nu_{20}e^{-\varphi(t)} + e^{-\varphi(t)}\int_{t_0}^{t}\frac{\nu_{2p}}{\tau}e^{\varphi(t)}\,dt, \tag{3}$$

где $\varphi(t, t_0) = \int_{t_0}^{t}\frac{dt}{\tau}$; ν_{20} — значение ν_2 в момент $t = t_0$.

В общем случае T и p, а следовательно τ и ν_{2p} зависят от времени. В частном случае приближения к равновесию при $T, p = \text{const}$, когда τ и ν_{2p} не зависят от времени, получаем из (3) очевидное соотношение

$$\nu_2(t) - \nu_{2p} = (\nu_{20} - \nu_{2p})e^{-(t-t_0)/\tau}. \tag{4}$$

Величина τ имеет смысл времени релаксации.

Рассмотрим процессы охлаждения и нагревания системы при постоянном p. Введя скорость изменения температуры $q = dT/dt$, получаем из (3)

$$\nu_2(T) = \nu_{20}e^{-\varphi(T)} + e^{-\varphi(T)}\int_{T_0}^{T}\frac{\nu_{2p}}{q\tau}e^{\varphi(T)}\,dT, \tag{5}$$

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

Будем исходить из предположения, что кинетические свойства системы, характеризуемые величиной τ, значительно сильнее зависят от T, чем равновесные (ν_{2p}). Тогда

$$\nu_2(T) \cong \nu_{20} e^{-\varphi(T)} + \nu_{2p}(T_m)\, e^{-\varphi(T)} \int_{T_0}^{T} f(T)\, dT, \tag{6}$$

где $f(T) = \frac{1}{q\tau}\, e^{\varphi(T)}$; T_m — температура, при которой $|f(T)|$ имеет в замкнутом промежутке от T_0 до T наибольшее значение. Учитывая, что $f(T) = \frac{d\varphi(T)}{dT}\, e^{\varphi(T)}$, получаем

$$\nu_2(T) \cong \nu_{2p}(T_m) + [\nu_{20} - \nu_{2p}(T_m)]\, e^{-\varphi(T)}. \tag{7}$$

Функция $|f(T)|$ в рассматриваемом промежутке от T_0 до T может либо принимать наибольшее значение на одном из концов промежутка (T_0, T), либо иметь максимум при некоторой температуре $T = T_g$. Условие максимума имеет вид

$$-\left(\frac{d \ln q}{dT}\right)_{T_g} - \left(\frac{d \ln \tau}{dT}\right)_{T_g} + \left(\frac{1}{q\tau}\right)_{T_g} = 0, \tag{8}$$

откуда, считая, что q зависит от T значительно слабее, чем τ, получаем

$$\left(\frac{d\tau}{dT}\right)_{T_g} = \frac{1}{q(T_g)} \equiv \left(\frac{dt}{dT}\right)_{T_g}. \tag{9}$$

Считаем, что при изменении T от 0 до ∞ τ и $|d\tau/dT|$ уменьшаются от ∞ до 0. Такому предположению удовлетворяет, в частности, функция вида $\tau = \tau_0 e^{U/kT}$. Так как $d\tau/dT < 0$, соотношение (9) может удовлетворяться лишь при охлаждении, когда $q < 0$. Следовательно, если при охлаждении $T < T_g < T_0$, то $T_m = T_g$. Если T_g лежит вне промежутка (T_0, T), то T_m совпадает с ближайшим к T_g концом промежутка, т. е. если $T < T_0 < T_g$, то $T_m = T_0$, а если $T_g < T < T_0$, то $T_m = T$. Получаем для охлаждения

$$\text{при } T_0 > T_g \qquad \nu_2(T) = \begin{cases} \nu_{2p}(T) + [\nu_{20} - \nu_{2p}(T)]\, e^{-\varphi(T)} & (T > T_g); \\ \nu_{2p}(T_g) + [\nu_{20} + \nu_{2p}(T_g)]\, e^{-\varphi(T)} & (T < T_g); \end{cases} \tag{10}$$

$$\text{при } T_0 < T_g \quad \nu_2(T) = \nu_{2p}(T_0) + [\nu_{20} - \nu_{2p}(T_0)]\, e^{-\varphi(T)}. \tag{11}$$

При нагревании $q > 0$, условие (9) не выполняется, и во всех случаях $T_m = T$. Следовательно, при нагревании

$$\nu_2(T) = \nu_{2p}(T) + [\nu_{20} - \nu_{2p}(T)]\, e^{-\varphi(T)}. \tag{12}$$

Так как τ быстро убывает с ростом T, то

$$\varphi(T) = \int_{T_{\text{мин}}}^{T_{\text{макс}}} \psi(T)\, dT \cong \psi(T_{\text{макс}})\, \Delta T, \tag{13}$$

где $\psi(T) = (|q|\tau)^{-1}$; $T_{макс}$ — наибольшая, $T_{мин}$ — наименьшая температура в интервале (T_0, T); ΔT — промежуток, определяемый из условия $\psi(T_{макс} - \Delta T) \ll \psi(T_{макс})$. Имеем

$$\left(\frac{d\psi}{dT}\right)_{T_{макс}} \cong \frac{\psi(T_{макс}) - \psi(T_{макс} - \Delta T)}{\Delta T} \cong \frac{\psi(T_{макс})}{\Delta T}. \qquad (14)$$

Из (13) и (14) получаем оценку $\varphi(T)$ по порядку величины:

$$\varphi(T) \sim \varphi(T_{макс}) \sim \psi^2(T_{макс}) \left(\frac{d\psi}{dT}\right)^{-1}_{T_{макс}} = -\left(|q| \frac{d\tau}{dT}\right)^{-1}_{T_{макс}}. \qquad (15)$$

$\varphi(T)$ быстро растет с ростом $T_{макс}$. При охлаждении $T_{макс} = T_0$. Если $T_0 \cong T_g$, то из (9) и (15) следует, что $\varphi \sim 1$. Если T_0 заметно больше T_g, то $\varphi \gg 1$, а если T_0 заметно меньше T_g, то $\varphi \ll 1$. Получаем из (10) и (11):

$$\text{при } T_0 = T_g \qquad \nu_2(T) = \begin{cases} \nu_{2p}(T) & T > T_g; \\ \nu_{2p}(T_g) & T < T_g; \end{cases} \qquad (16)$$

$$\text{при } T_0 < T_g \qquad \nu_2(T) = \nu_{20}. \qquad (17)$$

Следовательно, T_g имеет смысл температуры, ниже которой практически прекращаются переходы $1 \rightleftarrows 2$, т. е. температуры стеклования. Уравнение (9) выражает T_g через параметры системы и q. T_g растет с ростом $|q|$.

При нагревании $T_{макс} = T$. При $T \to 0$ $\varphi(T) \to 0$ и $\nu_2(T) \to \nu_{20}$, а при $T \to \infty$ $\varphi(T) \to \infty$ и $\nu_2(T) \to \nu_{2p}(T)$. Так как φ резко зависит от T, переход величины $e^{-\varphi(T)}$ от значений, близких к 1, к значениям, близким к 0, происходит в сравнительно узком температурном интервале, имеющем смысл интервала размягчения. Естественно определить точку размягчения T_g' условием $\varphi(T_g') \sim 1$.

Пользуясь (15), получаем

$$\left(\frac{d\tau}{dT}\right)_{T_g'} \sim -\frac{1}{q(T_g')}. \qquad (18)$$

Очевидно, что T_g' практически совпадает с T_g, если скорость нагревания равна по абсолютной величине скорости охлаждения.

Легко видеть, что при $q \to 0$ T_g, $T_g' \to 0$ и $\nu_2(T) = \nu_{2p}(T)$ при любых T. Напротив, при $q \to \infty$ T_g, $T_g' \to \infty$ и $\nu_2(T) = \nu_{20}$.

Рассмотрим общий ход $\nu_2(T)$. Из (16) следует, что при охлаждении со скоростью q^* от $T_2 > T_g$ до $T_1 < T_g$ ход $\nu_2(T)$ может быть представлен кривой *1* на рис. 1. При нагревании такого закаленного стекла от T_1 до T_2 $\nu_{20} = \nu_{2p}(T_g)$. Исследование уравнения (12) показывает, что если T_1 и T_2 заметно отличаются от T_g, то при скорости нагревания $q = |q^*|$ $\nu_2(T)$ следует по той же кривой *1*, при $q < |q^*|$ — по кривой *2* и при $q > |q^*|$ — по кривой *3*. Пунктиром для сравнения изображена равновесная кривая.

Если перед нагреванием закаленное стекло было отожжено, т. е. переведено в равновесное состояние, то $\nu_{20} = \nu_{2p}(T_1)$ и при нагревании $\nu_2(T)$ изменяется по кривой *4*, изображенной на рис. 1 для случая $q = |q^*|$. Температурный ход величин, линейно зависящих от ν_2, например, энтальпии или объема, качественно описывается кривыми рис. 1, что согласуется с опытом [2]. Рассмотрим также температурный ход производных этих величин, определяемых $d\nu_2/dT$ (например, теплоемкости).

Покажем, что при нагревании $d\nu_2/dT$ имеет в T_g' экстремум. Пользуясь тем, что в интервале размягчения $d\varphi/dT \gg d\nu_{2p}/dT$, получаем при $\nu_{20} \neq \nu_{2p}(T_g')$ условие экстремума

$$\frac{d^2\nu_2}{dT^2} \cong (\nu_{20} - \nu_{2p})\, e^{-\varphi}\left(\frac{1}{q^2\tau^2} + \frac{1}{q\tau}\frac{d\tau}{dT}\right) = 0, \qquad (19)$$

совпадающее с (18). Легко видеть, что если $\nu_{20} < \nu_{2p}(T_g')$, то вблизи T_g' $d\nu_2/dT > 0$ и имеет в T_g' максимум; если $\nu_{20} > \nu_{2p}(T_g')$, то вблизи T_g' $d\nu_2/dT < 0$ и имеет в T_g' минимум. Если $\nu_{20} = \nu_{2p}(T_g')$, то $d\nu_2/dT$ не имеет в T_g' экстремума. Случай $\nu_{20} < \nu_{2p}(T_g')$ отвечает нагреванию закаленных стекол при $q > |q^*|$ и нагреванию отожженных стекол при любых q, случай $\nu_{20} > \nu_{2p}(T_g')$ отвечает $q < |q^*|$ и случай $\nu_{20} = \nu_{2p}(T_g')$ отвечает $q = |q^*|$. Положение экстремума зависит от q, так как T_g' зависит от q; высота максимума для первого случая тем больше, чем больше q. Эти результаты также качественно согласуются с опытными данными [1, 2, 5].

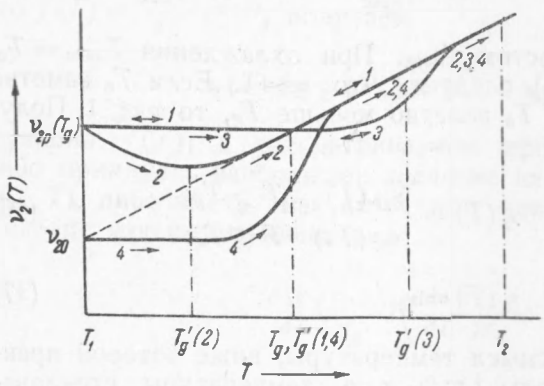


Рис. 1

Изложенные представления должны быть применимы и к рассмотрению механических релаксационных свойств аморфных тел, а также к некоторым проблемам химической кинетики и кинетики фазовых переходов. Дальнейшее развитие теории связано с учетом кооперативных эффектов и наличия спектра времен релаксации.

Мы благодарим Л. Э. Гуревича, В. Г. Левича и Ю. Я. Готлиба за ценную дискуссию.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
22 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952. [2] R. Davies, G. Jones, Adv. in Phys., 2, 370 (1953). [3] Л. И. Мандельштам, Полн. собр. тр., 2, Изд. АН СССР, 1947, стр. 176. [4] И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Усп. физ. наук, 50, 3 (1953). [5] С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Сборн., посвящ. 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд. АН СССР, 1950, стр. 260.