

© В.В. Мантатов, Б.Д. Сандитов, Д.С. Сандитов

Россия, Улан-Удэ, Бурятский государственный университет

Изменение энтальпии и объема в области стеклования жидкостей¹

Предложен метод определения изменения энтальпии ΔH_f и объема ΔV_f при переходе жидкость – стекло, основанный на развитии представления об изотермическом стекловании жидкости при температуре кристаллизации. Полученные данные о величинах ΔH_f и ΔV_f для ряда стеклующихся систем согласуются с результатами расчета в рамках модели возбужденного состояния.

© V.V. Mantatov, B.D. Sanditov, D.S. Sanditov

Change of an enthalpy and size in the field of a glass transition of fluids

The method of definition of change of enthalpy ΔH_f and size ΔV_f is offered at transition a fluid - a glass, grounded on development of representation about an isothermal glass transition of a fluid at crystallization temperature. Obtained data about ΔH_f and ΔV_f for of some стеклующихся systems will be coordinated will be agreed; are compounded with effects of calculation within the limits of model of the excited state.

Очевидно, что объем жидкости выше температуры плавления T_f один и тот же, независимо от того, получена ли жидкость путем плавления кристалла или размягчения стекла. То же самое можно сказать по отношению к энтальпии жидкости H . Поэтому началом совмещения значений объема и энтальпии должна служить точка T_f . Из нее по разным путям расходятся кривые $V(T)$ и $H(T)$ для стекла и кристалла, которые в дальнейшем у большинства веществ становятся параллельными друг другу (рис.1 а, б) [1].

Представим, что процесс кристаллизации протекает в два этапа, одним из которых является изотермическое стеклование – переход жидкость-стекло при температуре кристаллизации (плавления) T_f по пути АВ, а второй этап представляет собой переход стекло – кристалл по пути ВС (рис.1). С этой точки зрения стеклование можно реализовать в принципе двумя независимыми путями: обычным изобарическим АД и изотермическим АВ (рис.1). В том и другом случаях процесс стеклования сопровождается изменением энтальпии на одну и ту же величину ΔH_f , которая определяется разностью энтальпий жидкости $H(T_f)$ и стекла $H_g(T_f)$ при температуре T_f

$$\Delta H_f = H_f(T_f) - H_g(T_f),$$

где $H_g(T_f)$ находится экстраполяцией энтальпии стекла к температуре плавления

(рис.1а). Аналогичным образом находится приращение объема $\Delta V_f = V_f(T_f) - V_g(T_f)$ (рис.1б).

Определенное таким образом приращение энтальпии ряда органических стеклующихся веществ в интервале температуры $\Delta T = (T_f - T_g)$ составляет около $\Delta H_f \approx 248$ кДж/моль (табл. 1) [1], что по порядку величины близко к энтальпии возбуждения атома («энтальпии квазифазового перехода жидкость - стекло») ΔH_e для органических аморфных полимеров, рассчитанной по формуле модели возбужденного состояния [2, 3].

$$\Delta H_e = kT_g \ln(\Delta v_e / f_g v), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T_g – температура стеклования, Δv_e – флуктуационный объем, необходимый для возбуждения атома, v – атомный объем, f_g – доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования.

Относительное приращение объема в интервале $\Delta T = (T_f - T_g)$ для аморфных веществ различной химической природы составляет $\Delta V_f/V \approx \text{const} \approx 0.034 \div 0.04$, т.е. объем увеличивается на 3-4% (табл.2). По порядку величины объем ΔV_f близок к Δv_e . Например, у глицерина $\Delta V_f \approx 4$ см³/моль (7Е³). Относительное изменение энтальпии между T_g и T_f также слабо зависит от при-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 05-01-00071а) и гранта БГУ «Лучшая научная школа».

98 роды стеклующихся систем $\Delta H_f / W \approx \text{const}$ (табл. 1).

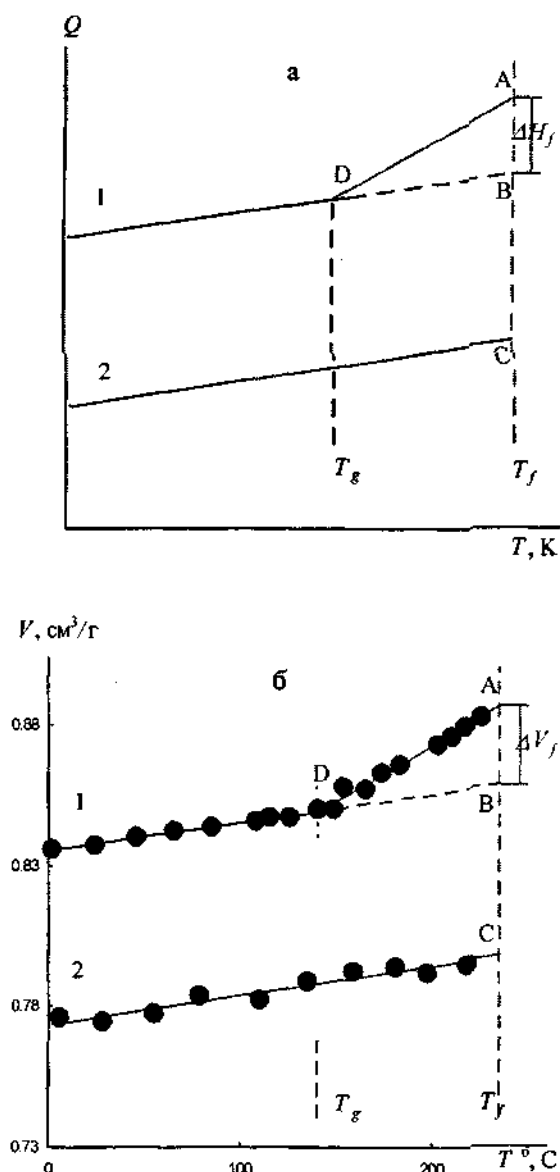


Рис. 1. Температурная зависимость энтальпии (а) и объема (б) в аморфном (1) и кристаллическом (2) состояниях. АВ – изотермическое стеклование, АД – изобарическое стеклование. T_f – температура плавления, T_g – температура стеклования. б – поликарбонат.

При изотермическом сжатии (пластической деформации) полистирола после температурных скачков вблизи температуры, близкой к T_g , наблюдается взаимодополнительное соответствие скоростей релаксации объема и энтальпии [4]. Развито представление о том, что изменения энтальпии ΔH и объема ΔV образца при этом пропорцио-

нальны изменению количества дефектов вакансионного типа (по-видимому, аналогичных возбужденным атомам [2]). Отношение $\Delta H / \Delta V$ не зависит от кинетики процесса релаксации и служит характеристикой данного типа дефектов. Для полистирола оно равно [4]

$$\frac{\Delta H}{\Delta V} = 1400 \text{ МПа.}$$

Примечательно то, что расчет по модели [2,3] энтальпии возбуждения атома («энтальпии квазифазового перехода жидкость-стекло»), отнесенной на единицу изменения флуктуационного объема Δv_e , по порядку величины совпадает с этим значением ($T_g = 369 \text{ К}$, $dP_g/dT_g = 3.86 \text{ МПа/К}$ [5])

$$\frac{\Delta H_e}{\Delta v_e} = T_g \left(\frac{dP_g}{dT_g} \right) = 1419 \text{ МПа.}$$

По-видимому, такое совпадение не случайно, ибо в рамках модели возбужденного состояния пластическая деформация и размягчение стекла (стеклование жидкости) имеют один и тот же молекулярный механизм [2]. Пластическая деформация сопровождается такими же структурными изменениями, что и стеклование жидкости. В связи с этим отметим, что в теории сильного возбуждения [6] зарождение элементарного пластического сдвига в твердых телах представляет собой локальный кинетический структурный переход, происходящий в зоне сильного возбуждения за счет производства энтропии.

Таблица 1. Теплота плавления W и приращение энтальпии ΔH_f в интервале между температурами размягчения и плавления (использованы данные [1])

Аморфное вещество	W	ΔH_f	$\frac{\Delta H_f}{W}$
	кДж/моль		
Этиловый спирт	4.6	2.1	0.46
Пропиловый спирт	4.6	2.5	0.54
Глицерин	18.5	8.8	0.47
Бензол	3.4	2.1	0.62
Бензофенон	17.6	8.4	0.48

Таблица 2. Приращение объема аморфных веществ в интервале от температуры стеклования до температуры плавления

Аморфное вещество	T_g , К	T_f , К	$V_A(T_f)$	$V_S(T_f)$	$\frac{\Delta V_f}{V}$
			см ³ /г		
Манноза	297	405	0.689	0.669	0.030
Глюкоза	301	419	0.690	0.670	0.030
Галактоза	303	438	0.696	0.672	0.036
Глицерин	185	291	0.795	0.765	0.037
Полистирол	353	508	1.020	0.990	0.030
Поликарбонат	413	493	0.895	0.865	0.033
Кварцевое стекло	1473	1983	28.00*	27.300*	0.025
Натуральный каучук	198	281	1.000	0.970	0.030
Стекло Na ₂ O- SiO ₂ **	673	1173	44.00*	42.000*	0.045
Три- нафтилбензол	350	470	423.00*	400.00*	0.054

* Значения молярного объема в см³/моль

** Содержание Na₂O составляет 33.3 мол.%

При одноосном, а также при всестороннем сжатии под высоким напряжением при 20°С стекла пластически уплотняются до 10% [7]. Такое неупруго деформированное стекло может сохраняться сколь угодно долго. Однако при нагревании ($T < T_g$) оно возвращается к исходному недеформированному состоянию. Данное явление согласуется с неравновесной термодинамикой, которая предсказывает обратимость структурных изменений, происходящих ниже температуры стеклования T_g [8]. Уплотненные стекла в действительности оказываются переуплотненными и при благоприятных внешних условиях переходят в исходное квазиравновесное невозбужденное состояние, соответствующее постоянному значению внутреннего структурного параметра $\xi = \text{const}$ ($f_g \approx \text{const}$). При пластической деформации структура стекол переходит из неравновесного состояния в еще более неравновесное, возбужденное состояние, характеризующееся избыточным числом критически смещенных атомов. При термостимулируемой релаксации остаточной деформации стекол избыточные возбужденные атомы возвращаются в основное со-

стояние, соответствующее недеформированному стеклу [9].

99

Заключение

Показано, что приращение энтальпии ΔH_f и объема ΔV_f ряда органических стеклующихся жидкостей в интервале от температуры стеклования T_g до температуры плавления T_f составляют около $\Delta H_f \approx 2-8$ кДж/моль и $\Delta V_f \approx 4-8$ Е³, что по порядку величины совпадают с данными, полученными по модели возбужденного состояния. Также установлено, что отношение изменения энтальпии к изменению объема $\Delta H/\Delta V$ при изотермическом сжатии полистирола вблизи температуры стеклования совпадает с отношением энтальпии возбуждения атома к флуктуационному объему $\Delta H_e/\Delta v_e$.

Литература

1. Кобеко П.П. Аморфные вещества. – М., Л.: Изд. АН СССР, 1952. – 432 с.
2. Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и вязкоупругие свойства аморфных полимеров и стекол // Высокомолекул. соедин. А. – 2005. – Т. 47. – № 3. – С. 478-489.
3. Сандитов Б.Д., Мантатов В.В., Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и линия стеклования жидкости // Вестник БГУ. – Математика и информатика, физика и техника. – 2007 (Настоящий сборник статей).
4. Гусев А.А., Бешенко С.И., Олейник Э.Ф. Релаксация объема и энтальпии атактического полистирола // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 289. – № 5. – С. 1143-1146.
5. Айнбиндер С.Б., Алксне Л.И., Тюнина Э.Л., Лака М. Г. Свойства полимеров при высоких давлениях. – М.: Химия, 1973. – 218 с.
6. Структурные уровни пластической деформации и разрушения / под ред. В.Е. Панина. – Новосибирск: Наука, 1990. – 255 с.
7. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 259 с.
8. Немилов С.В. Критерии устойчивости в термодинамической теории стеклования // Физ. и хим. стекла. – 1987. – Т. 13. – № 5. – С. 645-652.
9. Цыдыпов Ш.Б., Сандитов Д.С. Низкотемпературная релаксация пластической деформации стеклообразных веществ в модели возбужденного состояния // Физ. и хим. стекла. – 2006. – Т. 32. – № 3. – С. 524-527.