Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Л. Аксенов, Т. В. Тропин, Ю. В. П. Шмельцер, Кинетические уравнения для описания перехода жидкость–стекло в полимерах, *ТМФ*, 2018, том 194, номер 1, 168–174

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf9392>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением <http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.209.158.208

26 апреля 2023 г., 16:10:36

© 2018 г.

В. Л. Аксенов^{*†}, Т. В. Тропин[†],
Ю. В. П. Шмельцер^{‡§}

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ–СТЕКЛО В ПОЛИМЕРАХ

Представлен основанный на неравновесной термодинамике теоретический подход к описанию кинетики перехода из жидкого состояния в стеклоподобное (стеклообразование). В рамках этого подхода составлены кинетические уравнения, описывающие временную и температурную эволюцию структурного параметра. Обсуждаются модификации уравнений, необходимые для учета неэкспоненциального и нелинейного характера релаксации в области стеклования. Для описания образования полимерных стекол представлены модифицированные выражения для времени релаксации систем. Полученные результаты сравниваются с экспериментальными данными – измерениями стеклообразования полистирола при разных скоростях охлаждения методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Обсуждаются перспективы развития метода для описания стеклообразования полимеров.

Ключевые слова: кинетика стеклования, полимеры, кинетические уравнения, неравновесная термодинамика.

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf9392>

1. ВВЕДЕНИЕ

Стеклообразование – это динамический переход системы из жидкого термодинамически равновесного состояния в замороженное термодинамически неравновесное, стеклоподобное состояние. Описание кинетики стеклообразования и структуры стекол различных материалов по-прежнему остается одной из нерешенных фундаментальных задач, также актуальных и для практических применений. Более того, следует особо отметить широкий класс материалов и систем, в которых наблюдаются аналогичные процессы, – это молекулярные и атомарные жидкости, спиновые

^{*}Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

[†]Лаборатория нейтронной физики им. И. М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия. E-mail: ttv@jinr.ru

[‡]Institute of Physics, University of Rostock, Rostock, Germany

[§]Лаборатория теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия

магнетики, полимеры, дипольные стекла, сверхпроводники и даже компьютерные системы. При этом для перечисленных разнообразных систем характер изменения макроскопических характеристик при переходе в состояние стекла является схожим. Развитие общей теории стеклообразования, способной качественно описать наблюдаемые явления в рамках единого подхода, представляет собой интригующую задачу современной физики конденсированного состояния вещества.

Разнообразие современных теоретических подходов, применяемых в этой области, также подчеркивает сложность рассматриваемой задачи [1]. Активно применяются разнообразные феноменологические подходы, развитые более 30 лет назад [2], [3], различные статистические модели [4], [5], а также микроскопические подходы [6]. В настоящей работе представлен общий подход к описанию кинетики стеклообразования, основанный на неравновесной термодинамике Пригожина и Дефэя [7], [8], описана статистическая модель стеклообразующей жидкости [9], обсуждаются модификации базового подхода, позволяющие учитывать такие яркие свойства систем в области стеклообразования, как нелинейный и неэкспоненциальный характер релаксации. В заключение представлены общие результаты применения подхода к описанию кинетики стеклования полистирола в широком интервале скоростей охлаждения [10].

2. КИНЕТИКА СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ: ТЕРМОДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Описание стеклообразования с применением термодинамики неравновесных процессов подразумевает введение дополнительного параметра порядка, поведение которого определяет переход жидкость–стекло. Основы данного подхода заложены в работах Мандельштама и Леонтовича [11] и де Донде [12] и получили развитие в работах Пригожина и Дефэя [7]. Данный подход, по мнению авторов, хорошо соответствует задаче общего описания кинетики стеклообразования различных материалов, сочетая общность термодинамического описания с возможностью детального определения особенностей системы с помощью моделей статистической физики.

Пусть ξ – это структурный параметр, определяющий переход системы в неравновесное состояние, а ξ_{eq} – его значение при равновесии. Отклонение ξ от равновесия описывается уравнением вида [9]

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau(p, T, \xi)}(\xi - \xi_{\text{eq}}), \quad (1)$$

где $\tau(p, T, \xi)$ – время релаксации системы, которое в силу нелинейности стеклования зависит не только от давления и температуры, но и от ξ . Задав зависимость $\tau(p, T, \xi)$, с помощью уравнения (1) можно исследовать эволюцию всех термодинамических функций системы при стекловании.

Определение структурного параметра и получение выражения для его равновесных значений делается в рамках рассматриваемой феноменологической или статистической модели системы. Для полного статистического описания необходимо вычислить конфигурационную часть статистической суммы:

$$Q = \int_V \cdots \int_V \exp\left(-\frac{U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T}\right) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2)$$

где U_N – потенциальная энергия системы N частиц. Свободная энергия тогда записывается как

$$F = -k_B T \ln Q + N k_B T \left(\ln N - 1 - \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right). \quad (3)$$

В рамках решеточной модели жидкости или полимера выражение для статистической суммы Z в общем случае имеет вид [9]

$$Z = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \exp \left(-\frac{N E_0}{2 k_B T} \right) v_{\text{fm}}^N, \quad (4)$$

где E_0 – энергия взаимодействия одной частицы со всеми остальными для заданной конфигурации решетки и

$$v_{\text{fm}}^N = \int_{v_0} \exp \left(-\frac{\varphi(\mathbf{r})}{k_B T} \right) d\mathbf{r}, \quad (5)$$

где v_0 – объем одной ячейки, а $\varphi(\mathbf{r})$ – потенциал, выражающий изменение потенциальной энергии частицы при ее смещении относительно положения равновесия в ячейке. При переходе к описанию жидкости мы предполагаем, что часть ячеек виртуальной решетки оказывается незанятой. В результате необходимо учесть вклад в термодинамические функции, обусловленный “дырками” в решетке. Упрощение расчетов обеспечено предположением, что взаимодействие между дырками и между частицами и дырками в системе равно нулю. Также мы предполагаем, что все возможные конфигурации системы равновероятны. Для расчета энтропии системы тогда достаточно пересчитать все возможные конфигурации.

Обозначим число дырок в системе как N_0 , а общее число молекул возьмем равным числу Авогадро N_A . Полный объем системы равен $V = (N_A + N_0)v_0$. Параметр N_0 изменяется при нагревании/охлаждении системы, т. е. параметр порядка есть мольная доля дырок в системе:

$$\xi = \frac{N_0}{N_A + N_0}. \quad (6)$$

Полное число различных конфигураций системы равно

$$\Omega = \frac{(N_A + N_0)!}{N_A! N_0!}. \quad (7)$$

Пользуясь формулой Стирлинга для энтропии, получаем типичное выражение для энтропии смешения, которое, учитывая выражение (6), можно привести к виду [9]

$$\Delta S_{\text{mol}} = -R \left[\ln(1 - \xi) + \frac{\xi}{1 - \xi} \ln \xi \right]. \quad (8)$$

Энергия Гиббса задается следующим выражением [9]:

$$\Delta G_{\text{mol}} = \Delta E_0 \xi + p V_0 \frac{\xi}{1 - \xi} + R T \left[\ln(1 - \xi) + \frac{\xi}{1 - \xi} \ln \xi \right], \quad (9)$$

где ΔE_0 – энергия образования дырки в решетке. Решая уравнение

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = 0, \quad (10)$$

можно получить зависимость ξ_{eq} от температуры и давления в системе. Для молекулярных жидкостей можно показать, что зависимость ξ_{eq} от температуры определяется уравнением [13]

$$\frac{1 - \xi_{\text{eq}}}{\ln \xi_{\text{eq}}} = -\frac{1}{\chi} \frac{T}{T_m}, \quad (11)$$

где $\chi \approx 3.3$ для большого числа систем, а T_m – температура плавления материала.

В зависимости от типа материала зависимость времени релаксации от температуры описывается законом Аррениуса $\tau(T) = \tau_0 e^{-U_0/RT}$ или формулой Фогеля–Фулчера–Таммана

$$\tau(T) = \tau_0 e^{-U_0/R(T-T_\infty)}, \quad (12)$$

где $\tau_0 \sim 10^{-12} \div 10^{-13}$ с., а U_0 и T_∞ – параметры рассматриваемой системы. Однако для описания реальных систем, как правило, необходимо также учесть нелинейный и неэкспоненциальный характер релаксации [1], [3]. Учитывая нелинейность, модифицируем уравнение (1) как [14]

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{\xi - \xi_{\text{eq}}}{\tau_{\text{eq}}(T)} \exp\left[-\frac{b_2}{RT}(\xi - \xi_{\text{eq}})\right], \quad (13)$$

(здесь b_2 – это модельный параметр, отражающий нелинейность релаксации при стекловании); это делает наш анализ эквивалентным методу Нарайанасвами [2]. В работе [14] также показано, что неэкспоненциальный характер релаксации в форме Кольрауша можно получить из уравнения вида

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau_{\text{eq}}(p, T)} \varphi(t)(\xi - \xi_{\text{eq}}), \quad (14)$$

где $\varphi(t) = A_0/t^{1-\beta}$, A_0 – параметр модели, а константа β определяет отличие закона релаксации от экспоненциального ($0 < \beta < 1$, $\beta = 1$ соответствует экспоненте).

3. ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИСТИРОЛА

Рассмотрим применение изложенного выше теоретического подхода к описанию кинетики стеклования полистирола. Экспериментальные данные представляют собой набор зависимостей приведенной изобарической теплоемкости полистирола от температуры, полученных в широком интервале скоростей охлаждения [10]. Расчет приведенной теплоемкости из эксперимента делается по формуле

$$C_p^{\text{red}}(T) = \frac{C_p(T) - C_p^{\text{gl}}(T)}{C_p^{\text{liq}}(T) - C_p^{\text{gl}}(T)}, \quad (15)$$

где $C_p(T)$ – изобарическая теплоемкость при заданной температуре, а C_p^{gl} и C_p^{liq} – линейные аппроксимации теплоемкости материала в состоянии стекла и жидкости.

Моделирование кинетики стеклообразования мы начнем с описания эксперимента по охлаждению и последующему нагреванию полистирола со скоростью 10 К/мин. На рис. 1 представлены результаты расчетов, выполненных в соответствии с уравнением (1), в котором для времени релаксации использовано выражение (12). Отметим, что учет нелинейности посредством применения уравнения (13) не приводит к значительным изменениям. Отдельно было выполнено моделирование с учетом

Рис. 1. Моделирование кинетики стеклования полистирола с помощью уравнений (1) и (14), в которых использована функция (12). Скорость нагревания (а) и охлаждения (б) равна 10 К/мин. Сплошные кривые – экспериментальные данные [10], штриховые и пунктирные – результаты моделирования. Параметры расчетов: $\ln(\tau_0/c.) = -8.18$, $U_0/R = 500$ К, $T_\infty = 328.2$ К для модели (1), (12) и $\ln(\tau_0/c.) = -20.8$, $U_0/R = 1634$ К, $T_\infty = 308$ К, $\beta = 0.666$ для модели (14), (12).

неэкспоненциального характера релаксации полистирола (использовались выражения (14) и (12)). Как видно из рис. 1, в данном случае наблюдается улучшение в описании кривой охлаждения и несколько лучшее совпадение с кривой нагревания, однако расхождение по-прежнему значительное. Более того, следует отметить, что при моделировании кинетики стеклообразования при разных значениях скоростей охлаждения расхождения становятся неприемлемыми.

Одним из возможных решений данной проблемы является модификация выражения для времени релаксации системы. В работе [10] была выбрана функция вида

$$\tau(T, \xi) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0}{R(T - T_\infty)} - \frac{A}{RT(\ln(1 - \xi) + \frac{\xi}{1 - \xi} \ln \xi)}\right), \quad (16)$$

которая является комбинацией формулы (12) с выражением для времени релаксации Адама-Гиббса [5], основанном на энтропии смешения. Результаты моделирования в этом случае представлены на рис. 2. В данном случае моделировались кривые C_p^{norm} , равные разности $C_{p,i}^{\text{red}} - C_{p,0}^{\text{red}}$ приведенных теплоемкостей, где $C_{p,i}^{\text{red}}$ соответствуют экспериментам по нагреванию образца из состояния стекла после его охлаждения с разной скоростью, а $C_{p,0}^{\text{red}}$ – нагреванию после охлаждения со скоростью 0.5 К/с.

Отметим, что даже модифицированного выражения недостаточно для качественного описания кинетических кривых стеклования полистирола. Так, на рис. 2а показаны результаты расчетов с одним набором параметров – по мере увеличения скорости охлаждения расхождения теоретических и экспериментальных кривых увеличиваются. Аналогичные трудности имеют место и при использовании других тео-

Рис. 2. Моделирование нескольких экспериментов по охлаждению полистирола в рамках термодинамики неравновесных процессов, заданной уравнениями (1), (16). Скорости охлаждения равны $1.7 \cdot 10^{-4}$ К/с., $1.5 \cdot 10^{-3}$ К/с., $5 \cdot 10^{-2}$ К/с., $0.15 \cdot 10^{-4}$ К/с.; расчет проводился при одном наборе параметров для всех скоростей охлаждения (а) и в случае, когда параметры варьировались для каждой скорости охлаждения (б). По мере роста скорости охлаждения максимум значения теплоемкости уменьшается.

решеточных подходов [1], [10], включая современные микроскопические теории [15]. На рис. 2б показаны результаты аппроксимации каждой экспериментальной кривой по отдельности, которые являются более качественными.

4. ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты предыдущего раздела показывают, что теоретическое описание кинетики стеклования полимеров в широком интервале скоростей охлаждения является нерешенной задачей. Обсудим возможные направления продвижения к ее решению в рамках описанного подхода.

Как показали наши расчеты, формулы Фогеля–Фулчера–Таммана или ее модификации (16) недостаточно для описания всех особенностей стеклования полимеров. Поэтому в первую очередь следует перейти от статистической модели молекулярной жидкости к модели полимерной системы. Опишем один из возможных подходов, когда мы остаемся в рамках решеточного представления и предполагаем, что при заданной температуре из $N + N_0$ доступных ячеек N заняты мономерами макромолекулы. Введем среднюю степень полимеризации по формуле

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} x_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}, \quad (17)$$

где N_i – число цепочек длиной x_i . Тогда $N = \bar{N} \bar{x}$. Обозначая через f параметр гибкости цепочки, можно показать, что конфигурационная энтропия системы содержит следующие члены [9], [16]:

$$\Delta S^{(\text{conf})}(T) = \Delta^{(\xi)} S + \Delta^{(\bar{x})} S + \Delta^{(f)} S + \Delta^{(c)} S, \quad (18)$$

где $\Delta^{(\xi)} S$ – вклад, обусловленный свободным объемом, $\Delta^{(\bar{x})} S$ – вклад, обусловленный наличием в расплаве цепочек различной длины, $\Delta^{(f)} S$ – вклад, обусловленный

изменением жесткости связей в полимере и $\Delta^{(c)}S$ – вклад, отвечающий возможным конфигурациям цепочки с заданными значениями $\bar{x}$ и f . Первые три слагаемых в (18) представляют собой энтропию смешения с аргументами ξ , $\bar{x}$ и f соответственно. Последний член имеет вид

$$\Delta^{(c)}S = R \left(1 - \frac{1}{\bar{x}} \right) f \ln \frac{z-1}{e}, \quad (19)$$

где z – координационное число квазирешетки. В настоящее время ведутся работы по приложению данного подхода к описанию стеклования полистирола.

Список литературы

- [1] Т. В. Тропин, Ю. В. П. Шмельцер, В. Л. Аксенов, “Современные аспекты кинетической теории стеклования”, *УФН*, **186**:1 (2016), 47–73.
- [2] O. S. Narayanaswamy, “A model of structural relaxation in glass”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**:10 (1971), 491–498.
- [3] О. В. Мазурин, *Стеклование*, Наука, Л., 1986.
- [4] J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, “Nature of the glass transition and the glassy state”, *J. Chem. Phys.*, **28**:3 (1958), 373–383.
- [5] G. Adam, J. H. Gibbs, “On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids”, *J. Chem. Phys.*, **43**:1 (1965), 139–146.
- [6] V. Lubchenko, “Theory of the structural glass transition: a pedagogical review”, *Adv. Phys.*, **64**:3 (2015), 283–443.
- [7] И. Пригожин, Р. Дефэй, *Химическая термодинамика*, Наука, М., 1966.
- [8] T. V. Tropin, J. W. P. Schmelzer, C. Schick, “On the dependence of the properties of glasses on cooling and heating rates II. Prigogine–Defay ratio, fictive temperature, and fictive pressure”, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**:4 (2011), 1303–1309.
- [9] I. S. Gutzow, J. W. P. Schmelzer, *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [10] T. V. Tropin, G. Schulz, J. W. P. Schmelzer, C. Schick, “Heat capacity measurements and modeling of polystyrene glass transition in a wide range of cooling rates”, *J. Non-Cryst. Solids*, **409**:1 (2015), 63–75.
- [11] Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович, “К теории поглощения звука в жидкостях”, *ЖЭТФ*, **7**:3 (1937), 438–444.
- [12] T. de Donder, P. van Rysselberghe, *Thermodynamic Theory of Affinity*, Stanford Univ. Press, Stanford, 1936.
- [13] J. Möller, I. Gutzow, J. W. P. Schmelzer, “Freezing-in and production of entropy in vitrification”, *J. Chem. Phys.*, **125**:9 (2006), 094505.
- [14] I. Gutzow, T. Grigorova, I. Avramov, J. W. P. Schmelzer, “Generic phenomenology of vitrification and relaxation and the Kohlrausch and Maxwell equations”, *Phys. Chem. Glasses*, **43C** (2002), 477–486.
- [15] A. Wisitsorarak, P. G. Wolynes, “Dynamical heterogeneity of the glassy state”, *J. Phys. Chem. B*, **118**:28 (2014), 7835–7847.
- [16] B. Petroff, A. Milchev, I. Gutzow, “Thermodynamic functions of both simple (monomeric) and polymeric melts: MFA approach and Monte Carlo simulation”, *J. Macromol. Sci. B*, **35**:5 (1996), 763–794.