

# ВЗАИМОСВЯЗЬ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ СТЕКОЛ В МОДЕЛИ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ

*Б. Д. Сандитов, С. Ш. Сангадиев, Д. С. Сандитов\**

*Бурятский государственный университет  
670000, Улан-Удэ, Россия*

*Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук  
670047, Улан-Удэ, Россия*

Поступила в редакцию 23 ноября 2011 г.

Отношение температуры размягчения (температуры стеклования) к модулю упругости ( $T_g/E$ ) определяется, главным образом, предельной упругой деформацией межатомной связи, характеризующей переход микрообласти структуры из упругого в вязкотекучее состояние. Если в силикатных стеклах данный переход обусловлен предельной деформацией направленных ионно-ковалентных связей Si–O–Si, то в случае аморфных углеводов он связан с относительно слабыми межмолекулярными связями между участками цепных макромолекул и отношение  $T_g/E$  существенно больше, чем у неорганических стекол. У стеклообразных систем одного класса это отношение оказывается постоянным,  $T_g/E \approx \text{const}$ , и между температурой размягчения и модулем упругости наблюдается линейная зависимость, что можно обосновать в рамках модели делокализованных атомов. По значениям величины  $T_g/E$  можно провести определенную классификацию стекол, аналогичную известной классификации Анджелла по так называемой фрагильности.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе с привлечением модели делокализованных атомов [1] рассматривается природа взаимосвязи между модулем упругости и температурой размягчения неорганических стекол и органических аморфных полимеров.

Изучение подобной взаимосвязи между механическими и тепловыми характеристиками аморфных веществ в области стеклования представляет интерес как для получения дополнительной информации о природе перехода жидкость–стекло, так и для стимулирования дальнейших исследований в этом направлении.

Отношение вязкостной ( $T_g$ ) и упругой ( $E$ ) характеристик стекол оказывается структурно-чувствительным параметром, выяснение природы которого несомненно заслуживает внимания. Величина  $T_g/E$  напоминает отношение вязкости к упругому моду-

лю сдвига  $\eta/G$ , равное времени релаксации в теории вязкоупругой деформации аморфных тел.

## 2. МОДЕЛЬ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ

В процессах размягчения стекла [1], вязкого течения стеклообразующих жидкостей [2] и замороженной обратимой деформации стеклообразных твердых тел [1, 3] важную роль играет предельная упругая деформация мостиковой валентной связи  $\Delta r_m$ , обусловленная флуктуационным критическим смещением мостикового атома из равновесного положения, соответствующим максимуму силы межатомного притяжения. Такой атом, способный к критическому смещению, назван делокализованным атомом, а сам подход — моделью делокализованных атомов [1, 4].

Делокализации атома в силикатных стеклах соответствует поперечное критическое смещение мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si перед переключением мостиковой валентной связи. В орга-

\*E-mail: Sanditov@bsu.ru

нических аморфных полимерах в качестве делокализованного атома выступает группа атомов в соединительном «шарнирном» звене цепной макромолекулы. Под делокализацией атома подразумевается его значительное (критическое) отклонение от равновесного положения  $\Delta r_m$ , характерное для процессов типа структурной релаксации, а не потеря локализации атома при небольших тепловых колебаниях около положения равновесия.

Одним из важных параметров модели является флуктуационный объем аморфной среды  $\Delta V_e$ , обусловленный критическими смещениями частиц из равновесных положений,

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e,$$

где  $N_e$  — число делокализованных атомов,  $\Delta v_e$  — элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации (критического смещения) атома. Этот микрообъем определяется, главным образом, масштабом критического смещения атома  $\Delta r_m$  (или, иными словами, масштабом предельной упругой деформации межатомной связи  $\Delta r_m$ )

$$\Delta v_e = s_0 \Delta r_m.$$

Здесь  $s_0$  — площадь эффективного сечения атома, равная  $s_0 = \pi d^2$ , если представим его в виде сферы диаметром  $d$ . В первом приближении можно принять также  $s_0 \approx r_0^2$ ,  $r_0$  — среднее межатомное расстояние.

Аморфное вещество переходит из жидкого в твердое стеклообразное состояние, когда доля флуктуационного объема  $f = \Delta V_e/V$  уменьшается до некоторого минимального значения (2–3 %) [1]

$$f_g = \left( \frac{\Delta V_e}{V} \right)_{T_g} \approx \text{const} \approx 0.020\text{--}0.030, \quad (1)$$

где  $f_g$  — значение  $f$  при температуре стеклования жидкости  $T_g$ , равной температуре размягчения стекла. Величину  $f_g$  можно рассчитывать из экспериментальных данных о вязкости вблизи  $T_g$  как обратную величину «универсального» параметра  $C_1$  известного уравнения Вильямса–Ландела–Ферри [5] для вязкости и времени релаксации:  $f_g = 1/C_1$  [1, 5, 6] (см. ниже (27)).

Полагаем, что предельная упругая деформация межатомной связи  $\Delta r_m$ , соответствующая максимуму силы притяжения между атомами, протекает внутри так называемого дилатона [7–9] под действием флуктуационного теплового давления. Тем самым учитывается коллективный характер взаимодействия атомов в процессе делокализации атома (возбуждения межатомной связи).

Дилатоном называется микрообласть структуры с растянутыми межатомными связями. Его линейный размер определяется длиной свободного пробега фононов. В дилатонной модели [7–9] твердое тело рассматривается как совокупность взаимодействующих фононов.

Вследствие пониженной плотности дилатоны оказываются ловушками для фононов. Как показано авторами [7, 8], при благоприятных условиях они могут кумулировать энергию из окружающей среды, что приводит к их разогреву и тепловому расширению и, в конечном итоге, к возникновению предельно растянутых связей между атомами. Когда говорим о деформации одиночной межатомной связи, подразумеваем, что она протекает внутри дилатона в условиях коллективного взаимодействия атомов.

Ранее предполагалось [10], что как при температуре плавления кристалла, так и при температуре размягчения стекла под действием теплового давления происходит предельная упругая деформация связи (ее возбуждение). В самом деле, недавно экспериментально установлено, что при температуре плавления полиэтилена межмолекулярные связи растянуты до предельной величины [11].

### 3. ПОСТОЯНСТВО ОТНОШЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ К МОДУЛЮ УПРУГОСТИ

В соответствии с моделью делокализованных атомов [1, 10, 12] элементарным актом процесса размягчения стекла служит предельная упругая деформация межатомной или межмолекулярной связи  $\Delta r_m$ . В приближении гармонического осциллятора при температуре размягчения  $T_g$  энергия теплового движения делокализованного (возбужденного) атома равна его потенциальной энергии, иначе, потенциальной энергии предельной упругой деформации связи между атомами,

$$\frac{3}{2} kT_g = \frac{1}{2} a (\Delta r_m)^2,$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Выразив коэффициент квазиупругой силы  $a$  через модуль упругости при одноосной деформации  $E$  и среднее межатомное расстояние  $r_0$ ,

$$E = a/r_0,$$

приходим к представлению о том, что отношение температуры размягчения к модулю упругости опре-

деляется, главным образом, предельной деформацией межатомной связи  $\Delta r_m$ :

$$\frac{3kT_g}{E} = r_0(\Delta r_m)^2.$$

Умножив и разделив правую часть этого равенства на площадь эффективного сечения атома  $r_0^2$ , представим его в виде

$$\frac{3kT_g}{E} = \frac{\Delta r_m}{r_0} r_0^2 \Delta r_m. \quad (2)$$

Произведение площади сечения атома  $r_0^2$  на его критическое смещение  $\Delta r_m$  имеет смысл элементарного объема  $\Delta v_e$ , необходимого для делокализации атома [1, 4],

$$\Delta v_e = r_0^2 \Delta r_m,$$

а относительная предельная упругая деформация межатомной связи  $(\Delta r_m/r_0)$  является функцией параметра Грюнайзена  $\gamma$ , характеризующего ангармонизм колебаний решетки и нелинейность силы межатомного взаимодействия [3, 6, 13],

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{1}{6\gamma}.$$

Поэтому равенство (2) можно переписать окончательно в виде

$$\frac{kT_g}{E} = \frac{1}{18\gamma} \Delta v_e. \quad (3)$$

Элементарный флуктуационный объем делокализации атома рассчитывается по формуле [14]

$$\Delta v_e = \frac{kT_g}{f_g B}, \quad (4)$$

где  $B$  — модуль объемного сжатия, который можно выразить через продольный модуль упругости  $E$  и коэффициент Пуассона  $\mu$ :  $B = E/3(1 - 2\mu)$ , поскольку в справочниках обычно приводятся данные о величинах  $E$  и  $\mu$ :

$$\Delta v_e = \frac{3(1 - 2\mu)kT_g}{f_g E}. \quad (4a)$$

У стеклообразных систем одного структурного типа величина  $\Delta v_e$  слабо зависит от их природы. Например, у натриевосиликатных стекол  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  она фактически постоянна (табл. 1):

$$\Delta v_e \approx \text{const} \approx 9 \text{ \AA}^3.$$

Практическое постоянство  $\Delta v_e$  у силикатных стекол обусловлено постоянством длины валентной связи

$\text{Si}-\text{O}$  у этого класса стекол [15]. У стекол одного класса параметр Грюнайзена, определенный по формуле Беломестных–Теслевой [16],

$$\gamma = \frac{3}{2} \frac{1 + \mu}{2 - 3\mu}, \quad (5)$$

оказывается также практически постоянной величиной (табл. 1, 2). В частности, у стекол  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  имеем (табл. 1)

$$\gamma \approx \text{const} \approx 1.5.$$

Таким образом, из приведенных выше представлений следует, что отношение температуры размягчения  $T_g$  к модулю упругости  $E$  в соответствии с равенством (3) должно быть постоянным у стекол одной группы,

$$\frac{T_g}{E} \approx \text{const}. \quad (6)$$

Легко убедиться, что это утверждение относится и к отношению  $T_g$  к другим модулям упругости. Так, например, из равенства (4) вытекает следующее выражение для отношения  $kT_g$  к модулю объемного сжатия  $B$ :

$$\frac{kT_g}{B} = f_g \Delta v_e. \quad (7)$$

Поскольку у стекол одного типа  $\Delta v_e \approx \text{const}$  и  $f_g \approx \text{const}$ , отношение температуры размягчения к модулю объемного сжатия должно быть постоянным:

$$T_g/B \approx \text{const}.$$

Перейдем к рассмотрению отношения  $T_g$  к модулю сдвига  $G$ .

В валентно-конфигурационной теории вязкого течения [17–19] свободной энергии активации течения  $\Delta F_\eta(T_g)$  в области размягчения стекла

$$\Delta F_\eta = G \Delta v_\eta \quad (8)$$

придается смысл флуктуационного изменения упругой энергии, при котором локальная область структуры — упругий элемент — превращается в вязкий элемент. Активационный объем вязкого течения  $\Delta v_\eta$  соответствует масштабу элементарного смещения кинетической единицы  $\Delta v_\eta^{1/3} \sim \Delta r_m$  перед переключением мостиковой связи в направлении сдвигающего напряжения [18].

С другой стороны, из уравнения Эйринга для вязкости величина  $\Delta F_\eta$  при температуре размягчения выражается соотношением

$$\Delta F_\eta = kT_g \ln \frac{\eta_g}{\eta_0}, \quad (9)$$

Таблица 1. Температура стеклования и модуль упругости щелочно-силикатных стекол [21, 22]

Состав стекла, мол. %		$f_g$	$\mu$	$E \cdot 10^{-10}$ , Па	$T_g$ , К	$\Delta v_e$ , Å <sup>3</sup>	$\Delta v_\eta$ , Å <sup>3</sup>	$\frac{T_g}{E} \cdot 10^8$ , К/Па	$\gamma$
R <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>								
Na <sub>2</sub> O									
19.6	80.4	0.029	0.234	5.67	744	9.8	15.5	1.3	1.43
29.45	70.55	0.028	0.254	5.67	714.6	9.2	15.6	1.3	1.52
30.1	69.9	0.028	0.255	5.68	712.7	9.3	15.6	1.2	1.52
32.9	67.1	0.028	0.255	5.84	704.3	8.8	15.0	1.2	1.52
36.3	63.8	0.029	0.255	6.05	694.4	8.0	13.8	1.1	1.52
K <sub>2</sub> O									
16.7	83.3	0.030	0.236	5.09	766	11.2	17.2	1.5	1.43
18.8	81.2	0.029	0.244	4.95	760	11.3	18.2	1.5	1.47
21.4	78.6	0.029	0.254	4.80	745	10.8	18.6	1.5	1.52
26.9	73.1	0.028	0.275	4.46	733	11.0	20.7	1.6	1.63
28.7	71.3	0.028	0.281	4.34	728	10.8	21.2	1.7	1.66
33.0	67.0	0.027	0.295	4.07	715	11.2	23.3	1.8	1.74

где  $\eta_g$  — вязкость при температуре размягчения  $T_g$ ,  $\eta_0$  — предэкспоненциальный множитель в уравнении вязкости,  $k$  — постоянная Больцмана.

Приравнявая правые части формул (8) и (9) друг другу для отношения  $kT_g$  к модулю сдвига  $G$ , получаем равенство

$$\frac{kT_g}{G} = \ln^{-1} \left( \frac{\eta_g}{\eta_0} \right) \Delta v_\eta. \quad (10)$$

В уравнении Дулитла (см. [6]), записанном при температуре размягчения,

$$\eta_g = \eta_0 \exp \frac{b}{f_g}, \quad (11)$$

величину  $f_g$  можно интерпретировать как долю флуктуационного объема при температуре стеклования [19]. Отсюда для  $1/f_g$  с учетом условия  $b \approx 1$  [6] следует выражение

$$\ln \frac{\eta_g}{\eta_0} = \frac{1}{f_g}. \quad (12)$$

Подставив (12) в (10), приходим к формуле

$$\frac{kT_g}{G} = f_g \Delta v_\eta, \quad (13)$$

которая аналогична соотношению (7).

Активационный объем вязкого течения  $\Delta v_\eta$ , определенный по формуле (8), у стекол одного

структурного типа является практически постоянной величиной. В частности, у силикатных стекол Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> он равен (табл. 1)

$$\Delta v_\eta \approx \text{const} \approx 15 \text{ Å}^3.$$

Постоянна также доля флуктуационного объема  $f_g$ , замороженная при температуре стеклования. У указанных стекол (табл. 1)  $f_g \approx \text{const} \approx 0.028$ .

Это означает, что отношение температуры размягчения к модулю сдвига (13) есть величина постоянная:

$$\frac{T_g}{G} \approx \text{const}. \quad (14)$$

Таким образом, в рамках модели возбужденного состояния и валентно-конфигурационной теории вязкого течения отношение температуры размягчения к модулям упругости определяется главным образом элементарным флуктуационным объемом  $\Delta v_e$ , необходимым для критического смещения атома  $\Delta r_m$  (иными словами, для предельной деформации межатомной связи  $\Delta r_m$ ).

Из приведенных соображений следует ожидать линейной корреляции между температурой размягчения и модулями упругости.

#### 4. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Постоянство отношения  $T_g/E$  у стекол одного класса (6) подтверждается экспериментальными данными [21–28] (табл. 1–6). У силикатных, германатных и фосфатных стекол величина  $T_g/E$  примерно одинакова (табл. 1–3):

$$T_g/E \approx \text{const} \approx (1-1.5) \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}. \quad (15)$$

У боратных и боросиликатных стекол она в два раза выше (табл. 4):

$$T_g/E \approx \text{const} \approx (2-3) \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}, \quad (16)$$

а у линейных аморфных органических полимеров отношение  $T_g/E$  значительно больше, чем у неорганических стекол (табл. 5):

$$T_g/E \approx \text{const} \approx (6-8) \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}. \quad (17)$$

Отношение  $T_g$  к начальному модулю упругости  $E_0$  ряда аморфных полимеров, который определяется из начального линейного участка диаграммы напряжение–деформация [26–28], на порядок больше, чем у неорганических стекол (табл. 6):

$$T_g/E_0 \approx \text{const} \approx (20-30) \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}. \quad (18)$$

Как и следовало ожидать, у неорганических стекол и органических аморфных полимеров наблюдается линейная корреляция между температурой размягчения  $T_g$  и модулями упругости (рис. 1–4). Экспериментальные данные для неорганических стекол взяты из справочников [21, 22], а для аморфных полимеров — из работ [23–27]. Модули упругости относятся к комнатной температуре. Следовательно, в нашей работе используется приближение слабой температурной зависимости модуля упругости. Под величинами  $E$ ,  $B$  и  $G$  здесь следует понимать мгновенные модули упругости, которые при возрастании температуры от 20 °С до области размягчения уменьшаются незначительно.

#### 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Постоянство отношения  $T_g/E$  является следствием критерия размягчения стекла [1], который можно интерпретировать следующим образом: стекло переходит в жидкое состояние, когда энергия тепловых колебаний решетки (выше температуры Дебая)  $3kT_g$ , отнесенная к атому, становится равной

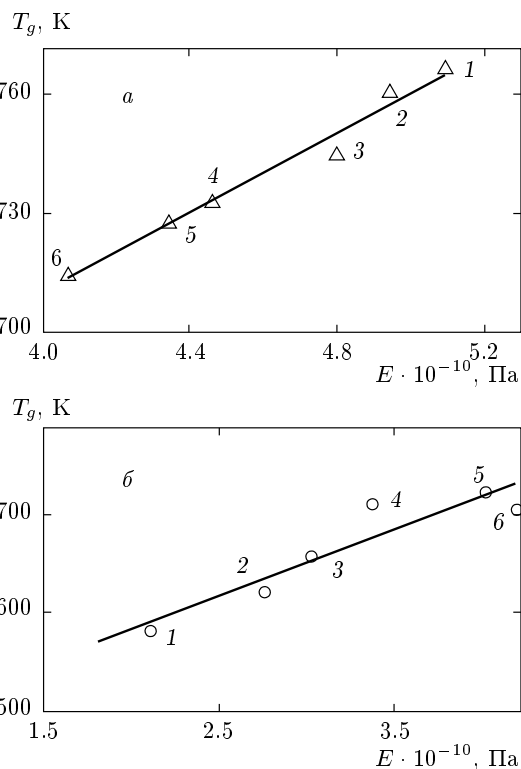


Рис. 1. Корреляция между температурой стеклования и модулем упругости калиево-силикатных (а) и калиево-боратных (б) стекол. Содержание  $K_2O$ , мол. %: а) 1 — 16,7, 2 — 18,8, 3 — 21,4, 4 — 26,9, 5 — 28,7, 6 — 33; б) 1 — 2,5, 2 — 8,5, 3 — 13, 4 — 22,8, 5 — 27,5, 6 — 33,5

или больше энтальпии предельной упругой деформации межатомной связи, иными словами, энтальпии делокализации (возбуждения) атома,  $\Delta H_e$ ,

$$3kT_g \geq \Delta H_e. \quad (19)$$

При температуре стеклования можно записать его в виде равенства [1]

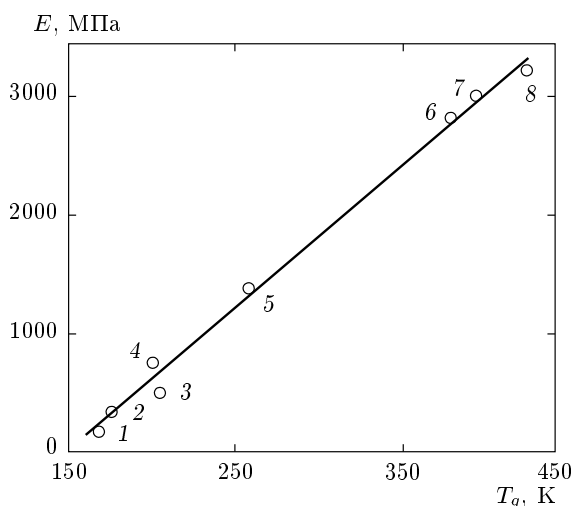
$$3kT_g/\Delta H_e \approx \text{const} \approx 1. \quad (20)$$

Энтальпия  $\Delta H_e = \Delta \epsilon_e + p\Delta v_e$  при обычном внешнем давлении  $p \approx 1$  атм совпадает с энергией возбуждения атома  $\Delta \epsilon_e$ :

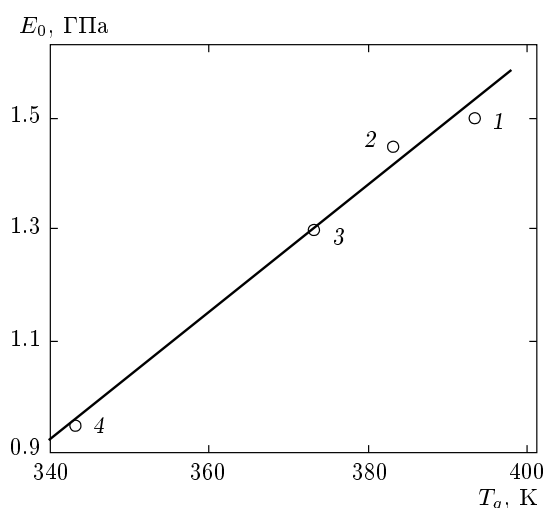
$$\Delta H_e \approx \Delta \epsilon_e = p_i \Delta v_e, \quad (21)$$

поскольку при этих условиях  $\Delta \epsilon_e \gg p\Delta v_e$  ( $p_i \approx 10^4$  атм  $\gg p$ ). Максимальное внутреннее давление  $p_i$ , обусловленное силами межатомного притяжения, пропорционально модулю упругости [6, 29]:

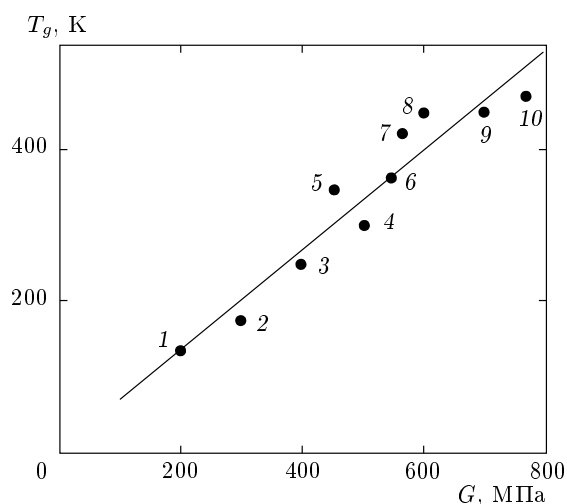
$$p_i = \frac{1}{6\gamma} E, \quad (22)$$



**Рис. 2.** Линейная корреляция между модулем упругости и температурой стеклования аморфных полимеров: 1 — полибутадиен, 2 — фторопласт, 3 — полиэтилен высокой плотности, 4 — полиизопрен, 5 — полипропилен, 6 — полиметилметакрилат, 7 — эпоксидная смола, 8 — полиимид



**Рис. 4.** Корреляция между начальным модулем упругости и температурой стеклования пластифицированного полиметилметакрилата [25–27]: 1 — полиметилметакрилат; 2, 3, 4 — полиметилметакрилат, пластифицированный диоктилфталатом (2 — 5, 3 — 10, 4 — 20 масс. %)



**Рис. 3.** Корреляция между модулем сдвига и температурой стеклования аморфных полимеров: 1 — политетрафторэтилен, 2 — полиэтилен, 3 — полипропилен, 4 — полиамид, 5 — полиэтилентерефталат, 6 — поливинилхлорид, 7 — поликарбонат, 8 — полиарилатсульфон, 9 — полисульфон, 10 — полиарилат

где параметр Грюнайзена у стекол одного структурного типа слабо зависит от их природы,  $\gamma \approx \text{const.}$

Подставив формулу (22) в (21), а затем и (21) в критерий размягчения (20), приходим к соотношению (3) и к заключению (6):

$$\frac{kT_g}{E} = \frac{1}{18\gamma} \Delta v_e \approx \text{const.} \quad (23)$$

Проведем оценку  $T_g/E$  по этой формуле, например, для натриево-силикатного стекла  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  (с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  19.6 мол. %), у которого  $\mu = 0.255$  и  $\Delta v_e = 8 \text{ \AA}^3$  (табл. 1). Расчет параметра Грюнайзена по формуле Беломестных – Теслевой (5) приводит к значению  $\gamma = 1.5$ . Подставив  $\gamma = 1.5$ ,  $\Delta v_e = 8 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$  и  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$  в соотношение (23), приходим к следующей оценке отношения температуры размягчения к модулю упругости для данного силикатного стекла:

$$\begin{aligned} \frac{T_g}{E} &= \frac{1}{18\gamma} \frac{\Delta v_e}{k} = \frac{1}{18 \cdot 1.5} \times \\ &\times \frac{8 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3}{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}} = 2.1 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}, \end{aligned}$$

что по порядку величины находится в согласии с экспериментальными данными  $T_g/E \approx (1.1-1.8) \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}$  для щелочносиликатных стекол (табл. 1). Вследствие приближенности полученного выражения (23) следует считать приведенную оценку удовлетворительной.

2. Из сравнения соотношений (7) и (13) видно, что у стекол одного класса элементарный объем делокализации атома (атомного возбуждения)  $\Delta v_e$  фактически пропорционален активационному объему вязкого течения  $\Delta v_\eta$ ,

Таблица 2. Температура стеклования и модуль упругости сульфатно-фосфатных стекол [23]

Стекло	$f_g$	$\mu$	$E \cdot 10^{-10}$ , Па	$T_g$ , К	$\Delta v_e$ , Å <sup>3</sup>	$\Delta v_\eta$ , Å <sup>3</sup>	$\frac{T_g}{E} \cdot 10^8$ , К/Па	$\gamma$
NaPO <sub>3</sub>	0.016	0.294	3.54	523	15.8	33.1	1.48	1.74
NaPO <sub>3</sub> -ZnSO <sub>4</sub>								
ZnSO <sub>4</sub> , мол. %								
10	0.018	0.288	3.98	493	12.1	24.5	1.24	1.70
20	0.019	0.284	4.14	505	11.5	22.8	1.22	1.68
30	0.020	0.273	4.44	510	10.8	20.2	1.15	1.62
40	0.020	0.259	5.11	515	10.1	17.6	1.01	1.54
NaPO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>								
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мол. %								
10	0.014	0.300	4.06	451	13.2	28.6	1.11	1.77
20	0.013	0.303	4.13	447	13.6	30.0	1.08	1.79
30	0.014	0.304	4.15	429	12.0	26.7	1.03	1.80
NaPO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>								
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мол. %								
10	0.016	0.299	3.66	496	14.1	30.5	1.36	1.77
20	0.016	0.292	3.48	493	15.3	31.7	1.42	1.72
30	0.015	0.288	3.47	490	16.6	33.6	1.41	1.70
NaPO <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>								
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мол. %								
10	0.013	0.316	3.31	444	15.8	37.6	1.34	1.88
20	0.014	0.316	3.29	453	15.0	35.8	1.38	1.88
30	0.014	0.313	3.28	473	16.0	37.4	1.44	1.86
0.4K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 0.6ZnSO <sub>4</sub>	0.011	0.320	2.74	425	21.1	51.5	1.55	1.90

$$\Delta v_e = \frac{G}{B} \Delta v_\eta, \tag{24}$$

где отношение модулей упругости  $B/G$  является функцией только коэффициента Пуассона  $\mu$  и слабо зависит от природы стекол. В частности, у сульфатно-фосфатных стекол ( $\mu \approx 0.270-0.300$ , табл. 2) имеем

$$\frac{B}{G} = \frac{2}{3} \frac{1+\mu}{1-2\mu} \approx \text{const} \approx 1.8-2.2, \tag{25}$$

а у силикатных стекол — ( $\mu \approx 0.25-0.28$ )  $B/G \approx 1.5-2$ .

Из аналогии соотношений (7) и (13), а также на основе тесной связи между элементарными объемами  $\Delta v_e$  и  $\Delta v_\eta$  в виде (24), можно сделать заключение о том, что объем активации вязкого течения  $\Delta v_\eta$ , с точки зрения модели делокализованных атомов, выполняет роль элементарного объема делокализации атома в случае деформации сдвига, а  $\Delta v_e$  —

в случае деформации всестороннего растяжения или сжатия.

Следовательно, с этих позиций объемы  $\Delta v_e$  и  $\Delta v_\eta$  по физическому смыслу близки — более того, можно принять, что они фактически совпадают. Сравнительно небольшое численное различие между ними объясняется тем, что для делокализации атома в условиях всестороннего растяжения требуется меньший объем  $\Delta v_e$ , чем при деформации сдвига  $\Delta v_\eta$ : элементарный объем делокализации (возбуждения) атома зависит от вида напряженного состояния микрообласти структуры (дилатона), внутри которой происходит критическое смещение возбужденного атома.

В валентно-конфигурационной теории вязкого течения стекол [17] отношение  $\Delta F_\eta/G$  в равенстве (8)

$$\Delta v_\eta = \Delta F_\eta/G$$

**Таблица 3.** Температура стеклования и модуль упругости германатных стекол [21, 22]

Стекло	$T_g$ , К	$E \cdot 10^{-10}$ , Па	$\frac{T_g}{E} \cdot 10^8$ , К/Па
$\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ $\text{Na}_2\text{O}$ , мол. %			
5	729	5.04	1.45
20	793	6.72	1.18
25	755	6.19	1.22
30	716	5.53	1.29
$\text{PbO}-\text{GeO}_2$ $\text{PbO}$ , мол. %			
10	728	5.05	1.44
20	723	5.51	1.31
30	709	5.63	1.26
40	682	5.32	1.28

имеет смысл предельной упругой деформации, необходимой для перевода локальной области структуры из упругого в вязкотекучее состояние, иными словами, для размягчения стекла. Следовательно, из приведенных выше представлений ( $\Delta v_e \sim \Delta v_\eta$ , см. (24) и (25)) элементарный объем атомного возбуждения  $\Delta v_e$  можно трактовать как критическую деформацию, характеризующую переход микрообласти структуры из упругого в вязкотекучее состояние.

Таким образом, отношение температуры размягчения стекол к их модулям упругости определяется, главным образом, предельной упругой деформацией межатомной связи, тесно связанной с превращением упругого элемента структуры в вязкий элемент. Такая деформация зависит от особенностей структуры стеклообразующих систем.

3. Как следует из равенств (15)–(18) (табл. 1–6), отношение  $T_g/E$  остается постоянным у стекол одного класса и заметно меняется при переходе от одного класса стекол к другому. Следовательно, по значениям этого отношения  $T_g/E$  можно провести определенную классификацию стеклообразных систем.

Размягчение аморфных органических полимеров характеризуется взаимодействием слабых ван-дер-ваальсовых связей между участками цепных макромолекул. Переход упругого элемента в вязкий элемент в них происходит при значительной

**Таблица 4.** Температура стеклования и модуль упругости боратных стекол [21, 22]

Стекло	$T_g$ , К	$E \cdot 10^{-10}$ , Па	$\frac{T_g}{E} \cdot 10^8$ , К/Па
$\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{K}_2\text{O}$ , мол. %			
0	578	1.73	3.34
2.5	583	2.11	2.76
8.5	623	2.75	2.27
13.0	658	3.03	2.17
22.8	711	3.38	2.10
27.5	723	4.02	1.80
33.5	706	4.19	1.68
$\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2$ , мол. %			
10	543	2.11	2.57
20	560	2.31	2.42
30	564	2.44	2.31
40	581	2.36	2.46

предельной деформации межмолекулярных связей  $\Delta r_m$  и отношение  $T_g/E$  существенно выше, чем у неорганических стекол (табл. 5).

В случае неорганических стекол данный переход обусловлен предельной деформацией направленных ионно-ковалентных связей и характеризуется низким значением отношения температуры размягчения к модулю упругости.

У стекол типа стеклообразного борного ангидрида  $\text{B}_2\text{O}_3$  структура образована тригонально-сочлененными единицами ( $\text{BO}_{3/2}$ ,  $\text{AsS}_{3/2}$  и т.д.), т.е. с тремя мостиковыми связями на структурный узел. У них величина  $T_g/E$  (табл. 4) примерно в два раза больше, чем у силикатных стекол.

Структура стеклообразных систем типа силикатных и германатных стекол характеризуется пространственным каркасом, образованным тетраэдрами, сочлененными через вершины четырьмя мостиковыми связями типа  $\text{SiO}_{4/2}$  и  $\text{GeO}_{4/2}$ . У них отношение  $T_g/E$  мало (табл. 1 и 3), размягчение таких стекол происходит при небольших предельных упругих деформациях межатомных связей.

Рассматриваемая классификация в некоторой степени аналогична классификации стекол, предложенной Анджелло по значениям так называемой



**Таблица 5.** Температура стеклования и модуль упругости линейных аморфных полимеров [24, 25]

Полимер	$T_g$ , К	$E \cdot 10^{-10}$ , Па	$\frac{T_g}{E} \cdot 10^8$ , К/Па
Полипропилен	258	0.43	6.0
Полистирол	363	0.41	8.85
Полиметилметакрилат	373	0.69	5.4
Полиэтилен высокой плотности	253	0.36	7.0
Полиэтилен низкой плотности	248	0.30	8.2

**Таблица 6.** Начальный модуль упругости  $E_0$ , температура стеклования  $T_g$ , предел текучести  $\sigma_y$  и параметры модели делокализованных атомов для ряда аморфных полимеров [26, 27]

Полимер	$E_0$ , ГПа	$T_g$ , К	$\sigma_y$ , ГПа	$\frac{T_g}{E_0} \cdot 10^8$ , К/Па	$\Delta v_e$ , Å <sup>3</sup>	$\Delta \epsilon_e$ , кДж/моль
Полиметилметакрилат	1.5	393	0.124	26	29	12.0
Полиметилметакрилат, пластифицированный 5 масс. % диоктилфталата	1.45	383	0.102	26	34	11.7
10	1.30	373	0.086	29	39	11.4
20	0.95	343	0.065	36	48	10.5
Сополимер метакрилат (ММА)-бутилметакрилат (ВМА) (80–20 мол. %)	1.80	363	0.119	20	28	11.1
(70–30)	1.75	353	0.107	20	30	10.8
(50–50)	1.20	333	0.085	27	36	10.2
Сополимер ММА-лаурилметакрилат (LMA)						
95–5	1.75	368	0.110	21	30	11.3
90–10	1.65	353	0.091	21	35	10.8
85–15	1.47	338	0.082	23	37	10.3
Сополимер ММА-октилметакрилат (ОМА)						
90–10	1.60	363	0.112	23	29	11.1
80–20	1.50	343	0.086	23	36	10.5
Полистирол	1.70	363	0.112	21	29	11.1

фрагильности (см., например, [30]),

$$m = \left. \frac{d \lg \eta}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}, \quad (26)$$

которая определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой вязкости в координатах  $\lg \eta - T_g/T$  в точке  $T = T_g$ . По этой классификации «прочные»

(strong) стекла, например, силикатные, в этих координатах имеют меньшую вогнутость кривых (меньший наклон указанной касательной), чем «хрупкие» (fragile) стекла.

Покажем, что в первом приближении фрагильность  $m$ , задающая вогнутость кривых  $\lg \eta - T_g/T$ , пропорциональна отношению  $T_g/G$ .

С этой целью воспользуемся уравнением Вильямса–Ландела–Ферри (ВЛФ), описывающим температурную зависимость вязкости вблизи  $T_g$  [5, 6],

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad (27)$$

где эмпирические постоянные  $C_1$  и  $C_2$  могут быть интерпретированы следующим образом [5, 6, 14, 20]:

$$C_1 = \frac{1}{f_g}, \quad (28)$$

$$C_2 = \frac{f_g}{\beta_f} \approx \frac{\Delta F_\eta(T_g)}{kC_1}, \quad (29)$$

$\beta_f$  — коэффициент теплового расширения флуктуационного объема при  $T_g$ .

Подстановка зависимости  $\eta(T)$  из уравнения ВЛФ (27) в (26) приводит к соотношению

$$m = \frac{C_1 T_g}{C_2}. \quad (30)$$

Расчет  $m$  по этой формуле (30) находится в согласии с непосредственным определением хрупкости  $m$  (26).

В равенстве (30)  $C_1 \approx \text{const}$ , а постоянная  $C_2$  в рамках приближения (29) пропорциональна модулю сдвига  $G$ :

$$C_2 = \frac{\Delta F_\eta}{kC_1} \approx \frac{G \Delta v_\eta}{kC_1} \approx \frac{\Delta v_\eta}{kC_1} G. \quad (31)$$

У стекол одного класса  $\Delta v_\eta/kC_1 \approx \text{const}$  ( $k$  — постоянная Больцмана). Из последних двух соотношений следует, что хрупкость пропорциональна отношению температуры размягчения к модулю сдвига:

$$m \sim \frac{T_g}{G}, \quad (32)$$

что приближенно подтверждается для представителей трех классов стекол (табл. 7).

Классификация стекол по отношению температуры стеклования (температуры размягчения) к модулю сдвига,

$$m_1 = \frac{T_g}{G}, \quad (33)$$

удобна тем, что данные о величинах  $T_g$  и  $G$  (или  $E$ ), как правило, известны и содержатся в справочниках. Это отношение можно обозначить по аналогии с хрупкостью через  $m_1$ .

Необходимо отметить, что для данного стекла величина  $T_g$  не является константой, а зависит от скорости охлаждения расплава  $q = dT/dt$ , при которой получено это стекло [6, 31–33]. В работах [6, 31, 32]

было предложено ввести стандартную температуру стеклования  $T_g^c$  как температуру, соответствующую вязкости  $\eta_g = 10^{12}$  Па·с ( $10^{13}$  П), ибо подавляющее большинство стеклюющихся жидкостей переходит в твердое стеклообразное состояние именно при этом значении вязкости.

Стандартной температуре стеклования соответствует скорость охлаждения  $q = 1.8$  К/мин. Примерно такая скорость  $q \approx 2$ – $3$  К/мин используется во многих странах в дилатометрии стекол и аморфных полимеров. Поэтому можно считать, что имеющиеся данные о величине  $T_g$  относятся к стандартной температуре стеклования  $T_g \approx T_g^c$  [6, 33].

Зависимость  $T_g = T_g(q)$ , как правило, является слабой и  $q$  входит в уравнение Бартенева [6, 31, 32] под логарифмом,

$$\frac{1}{T_g} = A_1 - A_2 \lg q.$$

При изменении  $q$  в 10 раз температура стеклования смещается лишь на  $\Delta T_g \approx 0.03 T_g^c$ , где  $\Delta T_g = T_g^c - T_g$ .

Показатель хрупкости по Анджеллу (26) не является единственным. Заслуживает внимания вариант хрупкости Доримуса (см., например, [34]), сводящийся к отношению энергий активации вязкого течения при низких и высоких температурах.

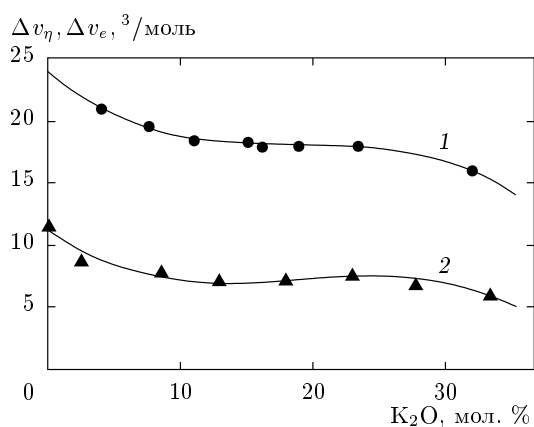
4. Если у боросиликатных стекол  $\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  (табл. 4) отношение  $T_g/E$  постоянно, как и у силикатных, германатных и фосфатных стекол (табл. 1–3), то у калиевоборатных стекол  $\text{K}_2\text{O}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  постоянство  $T_g/E$  выполняется приближенно. С ростом содержания  $\text{K}_2\text{O}$  от 2.5 до 33.5 мол. % отношение  $T_g/E$  хотя и незначительно, но падает с  $2.76 \cdot 10^{-8}$  до  $1.68 \cdot 10^{-8}$  К/Па (табл. 4). В рамках нашей модели это означает, что при высоких содержаниях ионов щелочных металлов (содержания  $\text{K}_2\text{O}$ ) в щелочноборатных стеклах для превращения упругого элемента в вязкий элемент требуется меньшая предельная деформация  $\Delta r_m \sim T_g/E$ , чем при малых содержаниях ионов щелочных металлов.

Известно, что при добавлении к борному ангидриду  $\text{B}_2\text{O}_3$  оксидов щелочных металлов  $\text{R}_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) часть атомов бора из тройной координации по кислороду переходит в четверную координацию. В результате этого образуется комплекс  $[\text{BO}_4]^-$  с отрицательным зарядом, который компенсируется положительным зарядом катиона  $\text{R}^+$ , находящегося около такого комплекса. Это приводит к формированию ионной группировки  $[\text{BO}_4]^- \text{R}^+$ . С ростом содержания  $\text{R}_2\text{O}$  растет концентрация этих ионных группировок  $[\text{BO}_4]^- \text{R}^+$  [35].

**Таблица 7.** Сравнение хрупкости  $m$  с отношением  $T_g/E$  для представителей трех классов аморфных веществ с различными структурами [5, 6, 24]

№	Аморфное вещество	$T_g$ , К	$C_1$	$C_2$ , К	$E \cdot 10^{10}$ , Па	$m = \frac{C_1 T_g}{C_2}$	$\frac{T_g}{E} \cdot 10^8$ , К/Па
1	Поливинилацетат	305	16	47	0.41	102	7.4
2	Стеклообразный борный ангидрид $B_2O_3$	578	13	121	1.73	61	3.3
3	Натриево-силикатное стекло $Na_2O-SiO_2$ (19 мол. % $Na_2O$ )	746	17	317	5.67	39	1.3

Примечание:  $C_1$  и  $C_2$  — параметры уравнения ВЛФ (27).



**Рис. 5.** Зависимость активационного объема вязкого течения  $\Delta v_\eta$  и объема делокализации атома  $\Delta v_e$  от содержания  $K_2O$  в калиево-боратных стеклах: 1 —  $\Delta v_\eta$ , 2 —  $\Delta v_e$

Доля атомов бора в четверной координации достигает максимального значения при 20–25 мол. %  $K_2O$  и убывает при дальнейшем увеличении содержания  $K_2O$ . По-видимому, концентрационная зависимость  $\Delta v_\eta$  в этих стеклах объясняется, главным образом, изменением концентрации структурных группировок  $[BO_4]^-R^+$  (рис. 5). В интервале 2–20 мол. %  $K_2O$  происходит наиболее быстрое уменьшение  $\Delta v_\eta$  (от 22 до 17 см<sup>3</sup>/моль) и при дальнейшем возрастании содержания  $K_2O$  убывание  $\Delta v_\eta$  резко замедляется. Такая же закономерность наблюдается и для элементарного объема делокализации атома (атомного возбуждения)  $\Delta v_e \sim T_g/E$  (рис. 5).

У германатных, фосфатных и силикатных стекол координация центральных атомов (Ge, P и Si)

по кислороду не меняется и для них отношение  $T_g/E$  практически не зависит или слабо зависит от концентрации  $R_2O$ .

5. Введение пластификатора (определенной жидкости) в аморфный полимер в большинстве случаев приводит к понижению как температуры размягчения  $T_g$ , так и модуля упругости  $E_0$  (табл. 6). Так, например, при увеличении содержания пластификатора (диоктилфталата) в полиметилметакрилате от 0 до 20 масс. %  $T_g$  уменьшается от 393 К до 343 К, а  $E_0$  — от 1.5 ГПа до 0.95 ГПа, причем между  $T_g$  и  $E_0$  наблюдается линейная корреляция (рис. 4). Величины  $T_g$  и  $E_0$  меняются согласованно, поскольку они определяются одним и тем же межмолекулярным взаимодействием между участками соседних цепей макромолекул. Молекулы пластификатора проникают в микрообласти структуры между цепями и экранируют силы межмолекулярного взаимодействия, ослабляя их [36].

При пластификации полиметилметакрилата энергия делокализации атома  $\Delta \epsilon_e$  уменьшается вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия, а элементарный объем атомного возбуждения  $\Delta v_e$ , наоборот, заметно возрастает (табл. 6). Это означает, что в пластифицированном аморфном полимере для достижения максимума силы межмолекулярного притяжения требуется значительно большая деформация межмолекулярной связи  $\Delta r_m$ , чем в исходном непластифицированном полимере.

В табл. 6 приведены значения элементарного объема делокализации атома  $\Delta v_e$ , полученные из данных о пределе текучести  $\sigma_y$  и о температуре стеклования [37],

$$\Delta v_e \approx 0.66kT_g/\sigma_y, \tag{34}$$

где  $k$  — постоянная Больцмана. Предел текучести  $\sigma_y$  равен механическому напряжению, выше которого наблюдается пластическая деформация стекол, и у неорганических стекол по величине совпадает с максимальным внутренним давлением  $p_i$ , определяемым по формуле (22). Выражение (34) находится в согласии с соотношением (4а).

6. Модель делокализованных атомов (модель возбужденного состояния) [1–4] в какой-то степени аналогична модели конфигуранов, предложенной Анджелло и Рао [38] и успешно описывающей универсальную природу стеклования жидкостей [33, 39, 40].

В то же время между этими двумя подходами имеется различие. Конфигуран представляет собой дефект структуры (квазичастицу), обусловленный разрывом валентной связи (типа Si–O). Это означает, что кинетическая единица (конфигуран) смещается из равновесного положения до точки, соответствующей вершине потенциального барьера (взбирается на его вершину). А в модели делокализованных атомов возбужденная кинетическая единица смещается до точки перегиба потенциальной кривой (не доходит до вершины барьера). Поэтому энергия делокализации атома существенно меньше энергии образования конфигурана.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе экспериментальных данных установлена линейная корреляция между температурой размягчения (температурой стеклования)  $T_g$  и модулями упругости ( $E$ ,  $G$ ,  $B$ ) стеклообразных систем одного класса.

Дается интерпретация полученных результатов в рамках модели делокализованных атомов и валентно-конфигурационной теории вязкого течения. Показано, что отношение  $T_g/E$  определяется, главным образом, предельной деформацией связи, соответствующей максимуму силы притяжения между атомами. Величина  $T_g/E$  (или  $T_g/G$ ) служит мерой деформации, определяющей переход микрообласти структуры из упругого в вязкотекучее состояние.

Отношение  $T_g/E$  оказывается структурно-чувствительной характеристикой, с помощью которой можно классифицировать стеклообразные твердые тела.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Сандитов, ЖЭТФ **135**, 108 (2009).

2. Д. С. Сандитов, ЖЭТФ **137**, 767 (2010).
3. Б. Д. Сандитов, В. В. Мантатов, Д. С. Сандитов, Высокомолек. соед. **49**, 1679 (2007).
4. Д. С. Сандитов, ДАН **390**, 209 (2003).
5. Дж. Ферри, *Вязкоупругие свойства полимеров*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
6. Д. С. Сандитов, Г. М. Баргенов, *Физические свойства неупорядоченных структур*, Наука, Новосибирск (1982).
7. В. А. Петров, А. Я. Башкарев, В. И. Веттегрень, *Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов*, Политехника, Санкт-Петербург (1993).
8. В. А. Петров, ДАН СССР **301**, 1107 (1988).
9. С. Н. Журков, в сб.: *Физика прочности и пластичности*, Наука, Ленинград (1968), с. 5.
10. Б. Д. Сандитов, М. В. Дармаев, Д. С. Сандитов, В. В. Мантатов, ЖФХ **82**, 812 (2008).
11. В. И. Веттегрень, А. И. Слуцкер, В. Б. Кулик, ФТТ **51**, 198 (2009).
12. Д. С. Сандитов, ЖЭТФ **138**, 850 (2010).
13. А. И. Бурштейн, *Молекулярная физика*, Наука, Новосибирск (1986).
14. Д. С. Сандитов, С. С. Бадмаев, Т. Н. Мельниченко, Б. Д. Сандитов, Физ. и хим. стекла **6**, 56 (2007).
15. М. И. Ожован, ЖЭТФ **130**, 944 (2006).
16. В. Н. Беломестных, Е. П. Теслева, ЖТФ **74**, 140 (2004).
17. С. В. Немиллов, Физ. и хим. стекла **18**, 3 (1992).
18. С. В. Немиллов, Физ. и хим. стекла **4**, 662 (1978).
19. S. V. Nemilov, *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*, CRC Press Inc., London; Tokyo; Boca Raton; Ann Arbor (1995).
20. Д. С. Сандитов, С. Ш. Сангадиев, В. В. Мантатов, Вестник Бурятского гос. ун-та, Химия, Физика **3**, 144 (2011).
21. О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. Н. Швайко-Швайковская, *Свойства стекол и стеклообразующих расплавов*, справочник, тт. 1–6, Наука, Ленинград (1973–1998).
22. SciGlass 6.6, Institute of Theoretical Chemistry, MA, USA (2006).

23. Д. С. Сандитов, В. Л. Мамошин, В. Г. Архипов, *Физ. и хим. стекла* **19**, 593 (1993).
24. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, *Структура и механические свойства полимеров*, Изд-во «Лабиринт», Москва (1994).
25. И. И. Перепечко, *Свойства полимеров при низких температурах*, Химия, Москва (1977).
26. M. S. Arzhakov, S. A. Arzhakov, Z. K. Suptel, I. B. Kevdina, and V. P. Shantarovich, *Intern. J. Polymeric Mater.* **47**, 169 (2000).
27. М. С. Аржаков, Г. М. Луковкин, С. А. Аржаков, *ДАН* **382**, 62 (2002).
28. М. С. Аржаков, А. Е. Жирнов, Г. М. Луковкин, С. А. Аржаков, *Деформация и разрушение материалов* **12**, 12 (2009).
29. Д. С. Сандитов, С. Ш. Сангадиев, *Физ. и хим. стекла* **24**, 741 (1998).
30. С. А. Angell, *J. Phys. Chem. Sol.* **49**, 863 (1988).
31. Г. М. Бартенева, *ДАН СССР* **76**, 227 (1951).
32. Г. М. Бартенева, И. А. Лукьянов, *ЖФХ* **29**, 1486 (1955).
33. M. I. Ojovan, *Entropy* **10**, 334 (2008).
34. M. I. Ojovan and W. E. Lee, *Phys. Chem. Glasses* **46**, 7 (2005).
35. С. В. Немилов, *Физ. и хим. стекла* **23**, 3 (1997).
36. П. П. Кобеко, *Аморфные вещества*, Изд-во АН СССР, Москва-Ленинград (1952).
37. Д. С. Сандитов, С. Ш. Сангадиев, *Высокомолек. соед.* **41**, 977 (1999).
38. С. А. Angell and K. J. Rao, *J. Chem. Phys.* **57**, 470 (1972).
39. M. I. Ojovan and W. E. Lee, *J. Non-Cryst. Sol.* **356**, 2534 (2010).
40. J. F. Stanzione III, K. E. Strawhecker, and R. P. Wool, *J. Non-Cryst. Sol.* **357**, 311 (2011).