

СТРУКТУРА  
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.199

ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ АТОМА И ОБРАЗОВАНИЕ ФЛУКТУАЦИОННОЙ  
ДЫРКИ В АМОРФНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ  
И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

© 2019 г. Д. С. Сандитов<sup>a,b,\*</sup>, А. А. Машанов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Бурятский государственный университет  
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, Россия

<sup>b</sup>Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук  
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Россия

\* e-mail: sanditov@bsu.ru

Поступила в редакцию 18.07.2018 г.

После доработки 19.11.2018 г.

Принята к публикации 03.12.2018 г.

Развита представление о том, что образованию дырки в аморфных веществах соответствует процесс делокализации атома – его флуктуационное предельное смещение из временного равновесного положения. Молекулярно-кинетические процессы, протекающие в жидкостях и аморфных твердых телах, зависят не от классического ван-дер-ваальсова свободного объема – “пустого статического пространства между атомами”, а главным образом от флуктуационного, динамического свободного объема, который совпадает с флуктуационным объемом, обусловленным делокализацией атомов. Процесс делокализации атома (локальное конфигурационное структурное изменение) играет важную роль в вязком течении стеклообразующих жидкостей. Размягчение стекол (при  $T_g$ ) и их замороженная обратимая деформация (при 20°C) характеризуются одним и тем же молекулярным механизмом, а именно делокализацией атома. С этих же позиций, отмеченных выше, рассмотрен эффект пластичности неорганических стекол и аморфных органических полимеров.

DOI: 10.1134/S230811201902010X

ВВЕДЕНИЕ

В физике жидкостей, аморфных полимеров и стекол широкое распространение получила теория свободного объема [1–15]. Вместе с тем по природе свободного объема аморфных веществ возникают вопросы, которые остаются до конца нерешенными, особенно при применении этого понятия к вязкому течению и к переходу из жидкого (высокоэластического) в стеклообразное состояние.

В настоящей работе с привлечением модели делокализованных атомов [16, 17] рассмотрены понятия “дырка”, “свободный объем” и доля флуктуационного объема, замороженная в области стеклования. В тесной связи с размягчением аморфных тел обсуждается природа эффекта пластичности стекол.

Основные кинетические закономерности стеклования в качественном отношении оказываются примерно одинаковыми для многих аморфных веществ: для органических аморфных полимеров, неорганических стекол, металлических аморфных сплавов, водных растворов, халькогенидов. Об этом свидетельствует наличие универсальных уравнений и правил в области стеклования типа

приближенного правила “двух третей” и уравнений Бартенева–Ритланда и Вильямса–Ландела–Ферри (см., например, работы [3, 5]). В качестве объектов исследования наряду с аморфными полимерами нами выбраны силикатные стекла, для которых имеются необходимые экспериментальные данные.

ТЕОРИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА И МОДЕЛЬ  
ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ

Если дырка в кристалле имеет четкий физический смысл и представляет собой пустой узел решетки, то в случае жидкости она остается не совсем ясным понятием, как отмечал Я.И. Френкель. Под дыркой он подразумевал “очень маленькие атомные полости, которые открываются и захлопываются благодаря тепловым флуктуациям” [1]. Свободный объем жидкости  $V_f$  по Френкелю определяется как суммарный объем дырок [1]

$$V_f = v_h N_h, \quad (1)$$

где  $N_h$  – число дырок,  $v_h$  – объем дырки. Для относительного числа дырок используется соотношение, заимствованное из теории кристаллической решетки,

$$\frac{N_h}{N} = \exp\left(-\frac{\epsilon_h + v_h p}{kT}\right) \quad (2)$$

( $\epsilon_h$  – энергия образования дырки,  $N$  – число атомов).

Нами развито представление о том, что “образованию дырки” в жидкостях и аморфных веществах соответствует процесс делокализации атома – его флуктуационное предельное смещение из равновесного положения. Здесь и далее под “равновесным положением” атома подразумевается “временное равновесное положение”, которое равновесно только локально.

Методами статистической физики одним из авторов получена формула для относительного числа делокализованных атомов [16] (см. Приложение)

$$\frac{N_e}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_e + p\Delta V_e}{kT}\right), \quad (3)$$

где  $\Delta\epsilon_e = p_i\Delta v_e$  – энергия делокализации атома, равная работе смещения атома из равновесного положения, совершаемой против внутреннего давления  $p_i$ , вызванного силами межатомного притяжения,  $\Delta v_e$  – элементарный флуктуационный объем, необходимый для смещения атома (объем делокализации атома). Данный подход назван моделью делокализованных атомов [16, 17], одним из важных параметров которой является флуктуационный объем аморфного вещества  $\Delta V_e$ , обусловленный тепловыми смещениями атомов,

$$\Delta V_e = N_e\Delta v_e \quad (4)$$

Из сравнения соотношений (2) и (3), а также (1) и (4) следует, что свободный объем  $V_f = N_h v_h$  приобретает смысл флуктуационного объема (4), а число дырок  $N_h$  – числа делокализованных атомов  $N_e$ . Энергия образования дырки  $\epsilon_h$  совпадает с энергией делокализации атома  $\Delta\epsilon_e$  и объем дырки  $v_h$  – с объемом делокализации атома  $\Delta v_e$ .

Теорию свободного объема по Френкелю иногда называют теорией флуктуационного свободного объема [3, 4], подчеркивая тем самым флуктуационный, динамический характер процесса образования дырки, что заложено в экспоненте уравнения (2).

Классический свободный объем по Ван-дер-Ваальсу  $V_f$  (пустое “статическое” пространство между атомами) входит в состав атомных комплексов структуры и для аморфных систем не является ее дефектом. Его называют геометрическим [3], структурно-обусловленным [6] свободным объемом. Для аморфных полимеров и стекол

он составляет 25–35% от объема системы ( $V_f/V \approx 0.30$ ), что находится из данных о коэффициенте упаковки атомов по известной методике А.И. Китайгородского [3, 18]. А доля флуктуационного свободного объема, определенная по данным о вязкости, равна  $\approx 3\%$  ( $V_f/V \approx 0.03$  [3, 4]), т.е. на порядок меньше ван-дер-ваальсова свободного объема.

Как видно, эти два свободных объема отличаются и качественно, и количественно. Тем не менее для их названий используется, как правило, один и тот же термин “свободный объем”, что иногда приводит к путанице.

В качестве примера такой путаницы или кажущегося противоречия приведем работу [19], где утверждается, что исследование массивных и ленточных металлических стекол (состава  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ ), отличающихся на четыре порядка по скорости закалки и имеющих примерно вдвое различающийся свободный объем, не выявило сколько-нибудь заметной разницы их сдвиговых вязкостей, что как бы противоречит теории свободного объема. Здесь авторы [19] под свободным объемом подразумевают структурно-обусловленный (геометрический) свободный объем, который фактически не оказывает влияния на вязкость.

Основная причина данного кажущегося противоречия заключается, на наш взгляд, в следующем. Очевидно, что процесс делокализации атома (“образование дырки”) в локальных областях указанных выше как массивных, так и ленточных металлических стекол (с разными геометрическими свободными объемами) происходит одинаково, поэтому доля флуктуационного объема (флуктуационного свободного объема) и значения сдвиговых вязкостей должны быть близки в обоих случаях, что и подтверждает эксперимент [19].

Мы считаем, что термин “свободный объем” следует сохранить для традиционного ван-дер-ваальсова свободного объема. А “флуктуационный свободный объем”, введенный Я.И. Френкелем, целесообразно переименовать на “флуктуационный объем” без прилагательного “свободный”, ибо он обусловлен делокализацией атомов и по существу не является свободным объемом как таковым (“пустым геометрическим пространством между атомами”).

Отметим, что в нашей стране мало статей по теории свободного объема, а за рубежом публикуется множество работ (см., например, работы [8–15]). Развито представление о том, что не весь флуктуационный свободный объем принимает участие в конфигурационных перестройках в аморфных системах, а лишь его часть [9]. Обсуждаются два типа дырок: жидкоподобные и твердоподобные [14]. Молекулярно-кинетические процессы в органических аморфных полимерах

связаны с жидкоподобными дырками. А твердоподобные дырки не участвуют в этих кинетических перестройках.

В настоящее время мы не можем дать конкретный ответ на вопрос: имеет ли какое-либо отношение делокализация атома к образованию разных дырок? Можем лишь предположить, что флуктуационные дырки, обусловленные делокализацией атомов, скорее всего, близки к жидкоподобным дыркам, принимающим участие в кинетических перестройках в аморфных системах. Флуктуационный свободный объем, совпадающий с флуктуационным объемом модели делокализованных атомов (и составляющий в области стеклования около 3% от объема системы), по-видимому, является частью общего флуктуационного свободного объема стекол и их расплавов.

### ФЛУКТУАЦИОННЫЙ ОБЪЕМ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

В области стеклования жидкости температурная зависимость времени структурной релаксации  $\tau(T)$  и вязкости  $\eta(T)$  успешно описывается уравнением Вильямса–Ландела–Ферри [4, 20], получившим широкое распространение в физике аморфных полимеров [4], стекол [3] и других аморфных веществ [20, 21]:

$$\ln a_T = C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \cong \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} \quad (5)$$

Это уравнение не зависит от конкретного вида функций  $\tau(T)$  и  $\eta(T)$  [22]. Эмпирическая постоянная  $C_1$  выражается через параметр модели делокализованных атомов  $f_g$  следующим образом [16, 23]:

$$C_1 = \frac{1}{f_g},$$

где  $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$  – доля флуктуационного объема (по ранней терминологии – доля флуктуационного свободного объема [3, 4]), замороженная в интервале стеклования. Отсюда величина  $f_g$  рассчитывается по данным о параметре уравнения Вильямса–Ландела–Ферри  $C_1$  и сравнительно слабо зависит от природы стеклообразующих веществ [16, 17] (табл. 1)

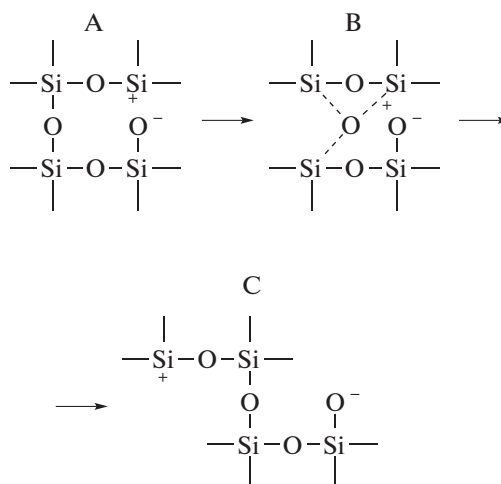
$$f_g = \frac{1}{C_1} \approx 0.020-0.030 \quad (6)$$

### ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ–СТЕКЛО

При делокализации атома речь идет о локальной упругой деформации межатомных (межмолекулярных) связей без разрыва последних. Под “делокализацией атома”, например, в неоргани-

ческих стеклах и их расплавах подразумевается смещение мостикового атома (типа атома кислорода в мостике Si–O–Si), связанное с предельной локальной низкоактивационной деформацией сетки валентных связей.

Ниже приведена схема элементарного акта вязкого течения силикатного стекла [24], который, как мы считаем, состоит из двух этапов: делокализации мостикового атома кислорода (A–B) (его критическое смещение из равновесного положения) и переключения валентной связи Si–O (B–C) (подъема мостикового атома кислорода на вершину барьера).



Полагаем, что делокализация атома (предельное смещение мостикового атома кислорода) служит необходимым условием переключения валентной связи и, значит, самого вязкого течения. Без делокализации атома (“пускового механизма” текучести) невозможно вязкое течение. Поэтому замораживание процесса делокализации активного атома в области стеклования приводит к прекращению вязкого течения и к переходу расплава в стеклообразное состояние.

Такой момент наступает тогда, когда энергия тепловых колебаний решетки, в расчете на атом, становится равной или меньше энергии делокализации атома:  $(i/2)kT \leq \Delta \epsilon_e$ . Отсюда следует приближенное условие стеклования

$$\frac{i}{2} k T_g \cong \Delta \epsilon_e, \quad (7)$$

где  $i$  – число степеней свободы кинетической единицы, ответственной за стеклование. Как и следовало ожидать, в соответствии с данной формулой энергия  $\Delta \epsilon_e$ , определенная независимым способом ( $R$  – газовая постоянная)

$$\Delta \epsilon_e = RD, \quad (8)$$

линейно зависит от температуры стеклования  $T_g$  (рис. 1). Линейная зависимость  $\Delta \epsilon_e$  от  $T_g$  обнаружена у силикатных, германатных и сульфатно-

**Таблица 1.** Параметры уравнения Вильямса–Ландела–Ферри  $C_1$ ,  $C_2$  и доля флуктуационного объема  $f_g$ , замороженная при температуре стеклования  $T_g$  [16, 17, 23]

Аморфное вещество	$T_g, K$	$C_1$	$C_2, K$	$f_g$	$\ln(1/f_g)$	$\Delta\epsilon_e$ , кДж/моль
Натриевосиликатные стекла $Na_2O-SiO_2$						
$Na_2O$ , мол. %						
15	782	36	430	0.028	3.6	23
20	759	36	390	0.028	3.6	23
25	739	35	355	0.028	3.6	22
30	721	35	322	0.028	3.6	22
33	712	35	304	0.028	3.6	21
35	705	35	291	0.028	3.6	21
Металлические стекла (аморфные сплавы)						
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	602	39	93	0.026	3.6	18
$Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$	500	37	95	0.027	3.6	15
$Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$	653	38	100	0.026	3.6	19
$Fe_{80}P_{13}C_7$	736	38	120	0.026	3.6	22
Аморфные органические полимеры и селен						
Поливинилацетат	305	36	47	0.028	3.6	9
Натуральный каучук	300	38	54	0.026	3.6	9
Метакрилат этиловый	335	40	65	0.025	3.6	10
Селен	303	32	58	0.031	3.5	9
Низкомолекулярные органические стекла						
Пропанол	98	41	25	0.024	3.7	3
Протиленгликоль	160	44	40	0.023	3.8	5
Глицерин	185	42	53	0.024	3.7	6

фосфатных стекол. Здесь  $D$  – эмпирический параметр уравнения Енкеля [25, 26]

$$\eta = A \exp\left[\frac{B}{T} + \frac{C}{T} \exp\left(\frac{D}{T}\right)\right], \quad (9)$$

успешно описывающего температурную зависимость вязкости  $\eta(T)$  стеклообразующих расплавов в широком интервале температур.

При выводе этого уравнения в рамках модели делокализованных атомов и активационной теории вязкости величина  $RD$  приобретает смысл энергии делокализации атома  $\Delta\epsilon_e$ , а  $RB$  – смысл высокотемпературного предела свободной энергии активации вязкого течения  $\Delta F_\infty = RB$  ( $v = V/N$  – атомный объем) [27, 28]

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{\Delta F_\infty}{RT} + \frac{\Delta v_e}{v} \left[\exp\left(\frac{\Delta\epsilon_e}{RT}\right) - 1\right]\right\}. \quad (10)$$

Второе слагаемое в фигурных скобках здесь отражает локальное конфигурационное изменение структуры. При повышенных температурах  $\Delta\epsilon_e \ll \ll RT$  указанное слагаемое обращается в нуль, и тогда приходим к обычной аррениусовской экс-

поненциальной зависимости от температуры, что согласуется с опытными данными в области высоких температур:  $\eta = \eta_0 \exp(\Delta F_\infty/RT)$ .

Предполагаем, что вязкое течение расплавов стекол выше  $T_g$  обеспечивается наряду с другими причинами главным образом наличием возбужденных делокализованных атомов с энергией возбуждения  $\Delta\epsilon_e$ . У щелочно-силикатных стекол эта энергия, рассчитанная по формуле модели делокализованных атомов [16] (табл. 1)

$$\Delta\epsilon_e = RT_g \ln(1/f_g) \approx (20-23) \text{ кДж/моль}, \quad (11)$$

совпадает с расчетом энергии делокализации атома по формуле (8) из данных об эмпирической постоянной  $D = 2500$  К [26] для силикатных стекол (табл. 2)

$$\Delta\epsilon_e = RD = 21 \text{ кДж/моль}$$

Уравнение модели делокализованных атомов (11) справедливо не только при температуре стеклования, но и при других температурах в области стеклования, где “работает” уравнение (9). Было показано, что величина  $\Delta\epsilon_e$  для силикатных стекол

остаётся постоянной величиной, равной около 20 кДж/моль, в достаточно широком температурном интервале ( $T_g$ ,  $T_g + 700^\circ\text{C}$ ) [29].

В полуквантовой трактовке стеклования как “вымерзания” характерных акустических частот [30] возбужденные делокализованные атомы (кинетические единицы) рассматриваются как квантовые осцилляторы с квантом энергии возбуждения (энергии делокализации) [31, 32]:

$$\Delta\varepsilon_e = h\nu, \quad (12)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота возбуждения (делокализации) атома.

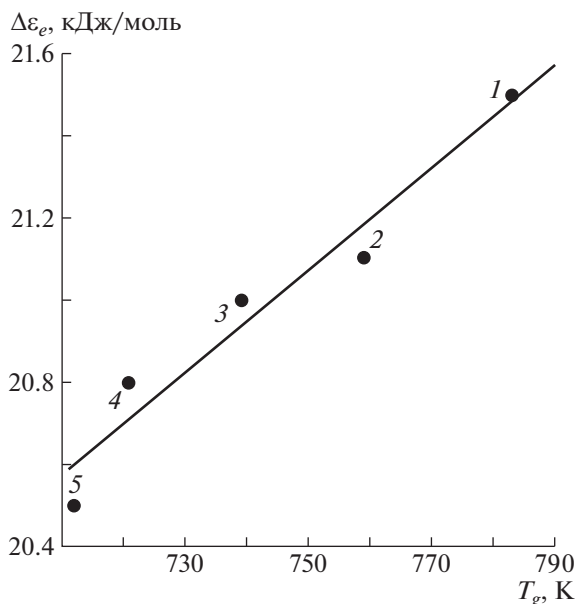
Представляет интерес тот факт, что частоты, вычисленные по формулам (8) и (12) с привлечением данных о постоянной  $D$ , для низкомолекулярных органических стекол – глицерина и минеральных масел

$$\nu = \frac{\Delta\varepsilon_e}{h} = \frac{kD}{h} \approx (1.2-2.0) \times 10^{13} \text{ Гц}, \quad (13)$$

и для аморфного органического полимера – полиизобутилена,  $\nu = 10^{13}$  Гц (табл. 2), совпадают с частотами квантового размораживания конфигурационной подвижности макромолекул в области размягчения аморфных полимеров – поливинилацетата и полиэтилентерефталата

$$\nu = (1.8-2.4) \times 10^{13} \text{ Гц}, \quad (14)$$

определенными из спектра поглощения в ИК-области [33]. Было высказано предположение о том, что температура стеклования аморфных полимеров совпадает с температурой квантово-



**Рис. 1.** Корреляция между энергией делокализации атома  $\Delta\varepsilon_e$  и температурой стеклования  $T_g$  натриево-силикатных стекол  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .  $\Delta\varepsilon_e = RD$ , где  $R$  – газовая постоянная,  $D$  – эмпирический параметр уравнения вязкости (9). Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ , 15 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4) и 35 мол. % (5).

го замораживания вибрационной динамики макромолекул [33].

При охлаждении стеклообразующего расплава относительное число делокализованных атомов ( $N_e/N$ ), ответственных за вязкое течение выше  $T_g$ ,

**Таблица 2.** Эмпирические постоянные уравнения (9) и вычисленные из них характеристики вязкого течения и стеклования аморфных веществ ( $\Delta F_\infty = kB$  и  $\Delta\varepsilon_e = kD$ )

Вещество	$B$	$D$	$\Delta F_\infty$	$\Delta\varepsilon_e$	$\nu = kD/h$ , Гц	Литература
	К		кДж/моль			
Силикатное стекло						
№15	13226	2500	110	21	$5.3 \times 10^{13}$	[26]
№18	13348	2500	111	21	$5.3 \times 10^{13}$	[26]
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	–	1840	–	15	$3.7 \times 10^{13}$	[25]
Минеральное масло						
XII	1195	800	10	7	$1.7 \times 10^{13}$	[26]
XIII	928	700	8	6	$1.5 \times 10^{13}$	[26]
XIV	741	600	6	5	$1.2 \times 10^{13}$	[26]
XV	686	600	6	5	$1.2 \times 10^{13}$	[26]
XVI	615	600	5	5	$1.2 \times 10^{13}$	[26]
Глицерин	–	920	–	8	$0.2 \times 10^{13}$	[25]
Полиизобутилен	–	460	–	4	$1.0 \times 10^{13}$	[25]

в интервале стеклования уменьшается до ничтожно малого значения, порядка 3%,

$$\left(\frac{N_e}{N}\right)_{T=T_g} \approx \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_e}{kT_g}\right) \approx \text{const} \approx 0.03, \quad (15)$$

что равносильно их замораживанию. В области стеклования замораживается процесс делокализации атома (переход активной частицы из основного в возбужденное). Нагревание приводит к размягчению стекла и делокализации атомов, причем количество таких атомов возрастает от малых значений в замороженном состоянии до концентрации  $(N_e/N)$ , соответствующей жидкому (высокоэластическому) состоянию. Соотношение (15) следует из формулы (3) при  $p_i \gg p$  (см. Приложение).

### ЭФФЕКТ ПЛАСТИЧНОСТИ АМОΡФНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СТЕКОЛ

Под действием механического напряжения, превышающего некоторый предел  $\sigma_y$ , при 20°C в стеклообразных полимерах возникает деформация, которая сохраняется после снятия внешнего напряжения [3, 34]. Однако примечательно то обстоятельство, что при нагревании (ниже и вблизи  $T_g$ ) данная деформация релаксирует практически до исчезновения. Следовательно, она оказывается замороженной обратимой деформацией [3, 34–37]. Тем не менее, следуя многим авторам, будем пользоваться термином “пластическая”, а величину  $\sigma_y$  назовем пределом текучести (“пластичности”).

Аналогичная замороженная обратимая деформация наблюдается у неорганических стекол [3, 38]. У массивных металлических стекол недавно обнаружены также замороженная деформация и ее термостимулированная релаксация [39], основные закономерности которых фактически такие же, как у неорганических стекол и аморфных полимеров, т.е. эффект пластичности стекол носит универсальный характер (см. обзор [40]).

“Пластичность” хрупких неорганических стекол удобно изучать методом микротвердости. При вдавлении алмазной пирамидки Виккерса и других заостренных инденторов в силикатное стекло образуется “пластичный” микрорезец — лунка (при 20°C). Микротвердость по Виккерсу  $H_v$  у силикатных, германатных и других неорганических стекол совпадает с предельным напряжением  $\sigma_y$ . Следовательно, микротвердость для них служит пределом текучести  $H_v \approx \sigma_y$ , выше которого наблюдается “пластическая” деформация [41, 42].

Для объяснения природы этого явления предложены различные подходы. Например, Э.Ф. Олейник с соавторами [35, 36] развивают представление о том, что “пластическая” дефор-

мация и ее термостимулируемая релаксация протекают не в исходной, а в иной структуре, возникающей в процессе деформации. Элементарными носителями таких процессов являются сдвиговые трансформации — локальные микросдвиги, возникающие под действием внешнего напряжения и исчезающие при нагревании. Согласно работе [37], “пластическая” деформация связана с последовательным размягчением структурных микрообластей, характеризующихся различной плотностью упаковки и собственными локальными температурами размягчения, что является следствием исходной структурной неоднородности аморфных систем.

Представление о том, что элементарный акт “пластической” деформации стекол сводится к делокализации атома (кинетической единицы), соответствует экспериментальным данным: расчеты предела текучести и энергии активации этой деформации согласуются с экспериментом.

Предел текучести  $\sigma_y$  имеет смысл напряжения, необходимого для критического смещения (делокализации) кинетической единицы. По величине  $\sigma_y$  совпадает с внутренним давлением

$$p_i = \Delta\epsilon_e / \Delta v_e, \quad (16)$$

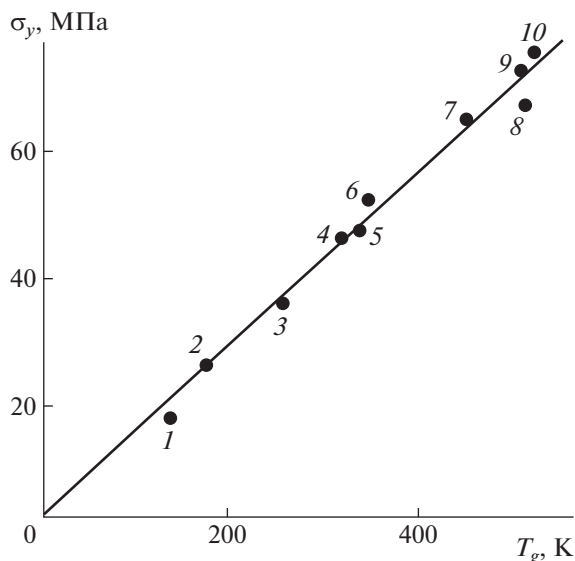
против которого совершается работа по делокализации атома. Принимая во внимание равенство  $\sigma_y = p_i$  и подставив в выражение (16) соотношение для энергии делокализации атома  $\Delta\epsilon_e$  (11), приходим к следующей связи между пределом текучести  $\sigma_y$  и температурой размягчения (температурой стеклования)  $T_g$ :

$$\sigma_y = \frac{k \ln(1/f_g)}{\Delta v_e} T_g \quad (17)$$

Как отмечалось выше, в качестве кинетических единиц, способных к делокализации, в неорганических стеклах выступают мостиковые “шарнирные” атомы типа мостикового атома кислорода в мостике Si—O—Si (см. приведенную выше схему). Объем делокализации атома  $\Delta v_e$  определяется природой мостикового атома и мостиковой связи. У стекол одного класса он фактически одинаков:  $\Delta v_e \approx \text{const}$  [16, 17].

В соответствии с формулой (17) при слабой зависимости  $f_g$  и  $\Delta v_e$  от природы аморфных веществ для стекол одного типа должна наблюдаться линейная корреляция между величинами  $\sigma_y$  и  $T_g$ , а также между  $H_v$  и  $T_g$ . В самом деле, у аморфных полимеров между  $\sigma_y$  и  $T_g$  обнаруживается линейная корреляция (рис. 2) [41, 42]. Как видно на рис. 3 и 4, микротвердость (предел текучести) ряда стекол также линейно зависит от температуры стеклования  $T_g$ .

Скорость термостимулированного восстановления “пластически” деформированных стекол



**Рис. 2.** Корреляция между пределом текучести 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.

образных полимеров  $v_{rel}$  как функция температуры и давления подчиняется экспоненциальной зависимости [43]

$$v_{rel} = A \exp\left(-\frac{\Delta u + p\Delta v_y}{kT}\right) \quad (18)$$

При этом для эпоксидного аморфного полимера получено следующее значение активационного объема данного релаксационного процесса:

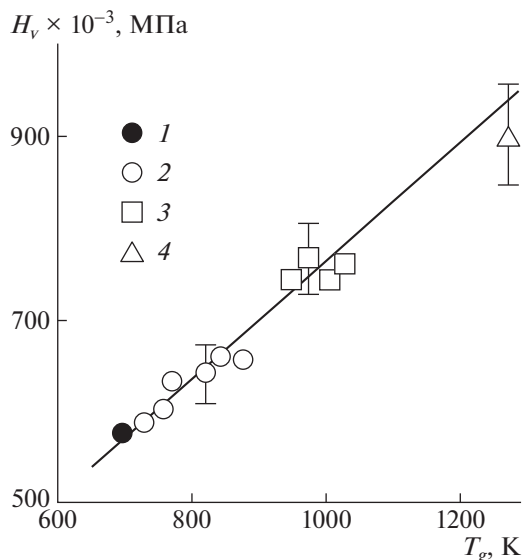
$$\Delta v_y = (55 \pm 8) \text{ \AA}^3$$

В рамках модели делокализованных атомов скорость термостимулированного восстановления исходного состояния недеформированного стекла (18) определяется скоростью изменения числа делокализованных атомов в данном процессе

$$v_{rel} \sim (dN_e/dt),$$

откуда зависимость (18) выводится из уравнения модели (3). При этом активационный объем  $\Delta v_y$  получает такую трактовку:  $\Delta v_y = \Delta v_e$ . У сетчатых эпоксидных полимеров типа модифицированной эпоксидной смолы ЭД-16 значения объема делокализации атома, рассчитанные по формуле модели [16]

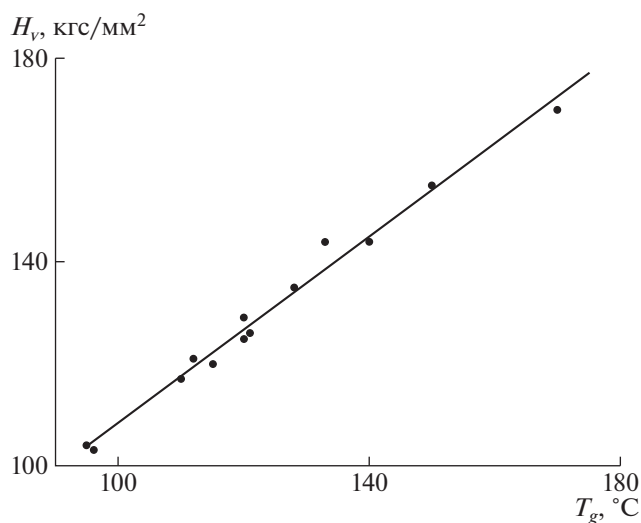
$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E} \cong 45-74 \text{ \AA}^3 \quad (19)$$



**Рис. 3.** Корреляция между микротвердостью  $H_v$  и температурой стеклования  $T_g$  свинцовосиликатного (1), щелочносиликатного (2), алюмосиликатного (3) и кварцевого стекла (4).

( $\mu$  – коэффициент Пуассона,  $E$  – модуль упругости при одноосной деформации), имеют такой же порядок величины, что и приведенное выше значение активационного объема  $\Delta v_y$ . Для указанных эпоксидных полимеров для расчета  $\Delta v_e$  приняты следующие данные [44]:  $T_g = 358 \text{ К}$ ,  $\mu = 0.33-0.37$ ,  $E = (28-35) \times 10^8 \text{ Па}$ ,  $f_g \approx 0.025$ .

С помощью метода аннигиляции позитронов для эпоксидного аморфного полимера получе-



**Рис. 4.** Линейная корреляция между  $H_v$  и  $T_g$  для бескислородных халькогенидных стекол системы мышьяк–теллур–алюминий при разном содержании компонентов [51].

но значение объема флуктуационной дырки  $v_h$  [45, 46]

$$v_h = 62 \text{ \AA}^3,$$

которое совпадает с приведенными выше данными для  $\Delta v_e$ . Этого следовало ожидать, поскольку объем дырки совпадает с объемом делокализации атома ( $v_h = \Delta v_e$ ), а флуктуационный свободный объем  $V_f$  – с флуктуационным объемом  $\Delta V_e$ , обусловленным делокализацией атомов. Обращает внимание совпадение  $v_h$  и  $\Delta v_e$ .

### СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Остается открытым вопрос о том, как происходит переход аморфного вещества из жидкого (высокоэластического) в твердое стеклообразное состояние с точки зрения внутренних изменений на атомно-молекулярном уровне (см. обзор [47]).

Наличие линейной корреляции между температурой стеклования  $T_g$  и пределом текучести (“пластичности”)  $\sigma_y$  позволяет высказать предположение, что в окрестности  $T_g$  происходят примерно такие же обратимые конфигурационные изменения, реализуемые при небольших смещениях атома (групп атомов), которые наблюдаются при обратимой замороженной (“пластической”) деформации стеклообразных твердых тел, а также при ее термостимулируемой релаксации.

Размягчение стекол (при  $T_g$ ) и их замороженная “пластическая” деформация (при 20°C) характеризуются одним и тем же молекулярным механизмом, а именно делокализацией атома.

Наш подход согласуется с известной концепцией W. Kauzmann [48] и заключением С.В. Немилова [49]: “Несомненно, что при размягчении стекла появляются некоторые состояния, не характерные для твердого стекла. Таким состояниям соответствуют определенные внутренние степени свободы. Есть основания предполагать, что этими степенями свободы являются конфигурационные степени свободы”.

Представляет интерес модель А.Я. Беленького [50], в соответствии с которой в металлических стеклах вблизи температуры стеклования происходят структурные изменения, состоящие в обратимом перераспределении кинетических единиц, характеризующих локальной дилатацией (расширением и сжатием). Данный вывод можно отнести и к другим стеклюющимся системам, ибо, как отмечалось выше, многие аморфные вещества в области стеклования ведут себя качественно одинаково независимо от их природы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представление, что образование флуктуационной дырки в жидкостях и стеклах объясняется делокализацией атома, хотя и косвенно, но более или менее удовлетворительно подтверждается экспериментальными данными.

Замороженная “пластическая” деформация стекол, реализуемая под действием высокого механического напряжения при 20°C, и их размягчение при нагревании в области температур вблизи  $T_g$  характеризуются одним и тем же молекулярным механизмом, а именно делокализацией атома, что подтверждается, в частности, линейной корреляцией между пределом текучести  $\sigma_y$  и температурой размягчения (стеклования)  $T_g$ .

Отсюда можно предположить, что в окрестности температуры стеклования происходят такие же обратимые конфигурационные изменения структуры, что и при замороженной обратимой (“пластической”) деформации стекол.

Переход жидкость–стекло объясняется замораживанием процесса делокализации атома, а размягчение стекла при нагревании – размораживанием данного процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (грант № 3.5406.2017/8.9).

### ПРИЛОЖЕНИЕ

#### Вывод формулы (3)

Необходимым условием делокализации активного (возбужденного) атома – его предельного смещения из равновесного положения – служит образование вблизи него элементарного флуктуационного объема  $\Delta v_e$ .

Кинетические единицы аморфных веществ отличаются друг от друга главным образом величиной флуктуационного объема  $\tilde{v}$ , который образуются в их окрестности. Число частиц  $dn$ , обладающих флуктуационным объемом от  $\tilde{v}$  до  $\tilde{v} + d\tilde{v}$ , описывается функцией [16]

$$dn = A \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\tilde{v} = A \exp\left[-\frac{(p_i + p)\tilde{v}}{kT}\right] d\tilde{v},$$

где  $H = (p_i + p)\tilde{v}$  – энтальпия образования объема  $\tilde{v}$ . Сумма внутреннего  $p_i$  и внешнего  $p$  давлений  $(p_i + p)$  выступает в качестве константы, не зависящей от  $\tilde{v}$ . После нормировки

$$\int_0^N dn = N,$$

позволяющей получить соответствующее выражение ( $N$  – число атомов)



$$A = \frac{(p_i + p)N}{kT},$$

находим число делокализованных атомов  $N_e$ , у которых  $\tilde{v} \geq \Delta v_e$ ,

$$N_e = \int_{\Delta v_e}^{\infty} \frac{(p_i + p)N}{kT} \exp\left[-\frac{(p_i + p)\tilde{v}}{kT}\right] d\tilde{v} = \quad (\text{П1})$$

$$= N \exp\left[-\frac{(p_i + p)\Delta v_e}{kT}\right],$$

откуда следует формула (3)

$$\frac{N_e}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_e + p\Delta v_e}{kT}\right), \quad (\text{П2})$$

где  $\Delta \epsilon_e = p_i \Delta v_e$  – энергия делокализации атома.

При обычном атмосферном внешнем давлении  $p \approx 1$  атм в формуле (П1) внутреннее давление значительно больше внешнего  $p_i \gg p$ , ибо у твердых тел и жидкостей  $p_i \approx (10^4 - 10^5)$  атм [3]. В связи с этим в данном случае равенство (П2) приближенно можно представить в виде

$$\frac{N_e}{N} \cong \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_e}{kT}\right). \quad (\text{П3})$$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
2. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
3. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
4. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
6. Бетехтин В.И., Глезер А.М., Кадомцев А.Г., Кипяткова А.Ю. // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 1. С. 85.
7. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 977.
8. Bartos J., Kristiakova K., Sausa O., Kristiak J. // Polimer. 1996. V. 37. № 15. P. 3397.
9. Moulinire L.A. // Polymer Physics: From Suspensions to Nanocomposites and Beyond / Ed. by L.A. Utracki, A.M. Jameson. Hoboken: Wiley, 2010.
10. Egami T. // Progr. Mater. Sci. 2011. V. 56. P. 637.
11. George Z. // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 225104.
12. Robertson R.E., Simha R., and Curro J.G. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 911.
13. Dlubek G. // Polymer Physics: From Suspensions to Nanocomposites and Beyond / Ed. by L.A. Utracki, A.M. Jameson. Hoboken: Wiley, 2010.
14. Cohen M.H., Grest G.S. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 1077.
15. Di Michiel M., Kvick A. // Acta Materialia. 2005. V. 53. P. 1611.
16. Сандитов Д.С. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2012. Т. 142. № 1 (7). С. 123.
17. Сандитов Д.С., Бадмаев С.С. // Физика и химия стекла. 2015. Т. 40. № 5. С. 621.
18. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Китайгородской А.И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 494.
19. Лысенко А.В., Ляхов В.А., Хоник В.А., Язвицкий М.Ю. // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. С. 209.
20. Williams M.L., Landel R.E., Ferry J.D. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 14. P. 3701.
21. Сандитов Д.С., Доржиев Д.Б., Балданов Ж.П. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 12. С. 2990.
22. Sanditov D.S., Razumovskaya I.V. // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 2. P. 156.
23. Сандитов Д.С. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2016. Т. 150. № 3 (9). С. 501.
24. Немилев С.В. // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 662.
25. Jenckel E. // Z. Physik. Chem. 1939. B. 184. № 1. S. 309.
26. Meerlender G. // Rheol. Acta. 1967. V. 6. № 4. P. 359.
27. Сандитов Д.С. // Докл. РАН. 2013. Т. 451. № 6. С. 650.
28. Sanditov D.S., Ojovan M.I. // Physica B. 2017. V. 523. P. 96.
29. Сандитов Д.С., Машанов А.А. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 12. С. 112.
30. Разумовская И.В., Бартенев Г.М. // Стеклообразное состояние. Тр. V Всесоюз. совещ. по стеклообразному состоянию. Л.: Наука, 1971. С. 34.
31. Сандитов Д.С. // Докл. РАН. 2015. Т. 461. № 5. С. 542.
32. Сандитов Д.С. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2010. Т. 138. Вып. 3 (9). С. 912.
33. Slutsker A.I., Polikarpov Yu.I., Karov D.D. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 11. P. 1054.
34. Лазуркин Ю.С., Фогельсон Р.Л. // Журн. техн. физики. 1954. Т. 21. С. 267.
35. Oleinik E.F., Rudnev S.N., Salamatina O.B., Kotelyanskii M.I. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 5. P. 494.
36. Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б. // Докл. РАН. 2015. Т. 465. С. 46.
37. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 5. С. 629.
38. Sanditov D.S. // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 5. P. 549.
39. Чах К., Ляхов С.А., Хоник В.А. // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 8. С. 22.
40. Benzine O., Bruns S., Pan Z., Durst K., Wondraczek L. // Advanced Science (Adv. Sci.). 2018. 1800916.
41. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш., Сандитов Б.Д. // Деформация и разрушение материалов. 2013. № 3. С. 2.

42. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 6. С. 741.
43. Магафуров И.Ш., Тополкараев В.А., Маркарян Р.Е., Коварский А.Л., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 2. С. 147.
44. Филянов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 975.
45. Deng G., Sunder C.S., Jean Y.C. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 1. P. 492.
46. Jean Y.C., Nakanishi H., Hao L.Y., Sundereski T.C. // Phys. Rev. 1990. V. 2. № 15. P. 9705.
47. Тропин Т.В., Шмельцер Ю.В.П., Аксенов В.Л. // Успехи физ. наук. 2016. Т. 186. № 1. С. 47.
48. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 219.
49. Немилев С.В. // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6. № 3. С. 257.
50. Бельский А.Я. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 4. С. 950.
51. Дунаев А.А., Борисова З.У., Михайлов М.Д., Привалова И.В. // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 3. С. 346.