

УДК 54-161.6:544.236.2

DOI: 10.20535/1810-0546.2016.4.69207

Я.О. Шабловский, В.В. Киселевич

Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого, Гомель, Белоруссия

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Background. Thermodynamics of the glass transition of the bulk samples of glass-forming substances.

Objective. The aim of the paper is analytical description of the correlations between thermodynamic characteristics of substance in the glass transition point and prediction of thermodynamic properties of organic and polymeric glass-forming substances.

Methods. Thermodynamic analysis of the glass transition in view of the formal consideration of the melt in the glass transition as the second-order phase transition.

Results. The applicability ranges of Ehrenfest-type relations for description of the correlation between thermodynamic characteristics of substance in the glass transition point are determined. The increments of the isobaric heat capacity and the thermal expansion coefficient at the glass transition point, as well as the pressure coefficient of the glass transition temperature are predicted with the "entropic" correlation ratio for a number of organic and polymeric glass-forming substances.

Conclusions. "Entropic" correlation ratio is obtained and successfully tested. "Volumetric" correlation ratio is inapplicable to glass transition process.

Keywords: glass transition; thermodynamic properties of glasses; second-order phase transition; Ehrenfest-type relations.

Введение

Повышенный интерес к исследованию стеклообразного состояния вещества обусловлен двумя основными факторами. Во-первых, стеклообразные материалы имеют чрезвычайно широкую область практического применения. Во-вторых, изменение временного режима воздействия на стеклообразующий расплав позволяет варьировать физико-химические свойства получаемых стекол.

Существуют два основных подхода к описанию процесса стеклования: кинетический и термодинамический. В основе кинетического подхода лежит уравнение зависимости температуры стеклования от скорости изменения температуры. Термодинамический подход, использованный в настоящей работе, подразумевает полное либо частичное формальное отождествление стеклования с фазовым переходом II рода и, в отличие от кинетического подхода, позволяет объяснить проявляющиеся в области стеклования аномалии температурных зависимостей термодинамических параметров.

Стеклование не является фазовым переходом в строгом термодинамическом смысле. Вместе с тем по ряду существенных признаков переход "расплав-стекло" аналогичен фазовому переходу II рода. В области такого перехода взаимосвязь свойств веществ описывается корреляционными соотношениями эренфестовского типа, однако вопрос о применимости этих соотношений к процессу стеклования, поставленный еще в работе [1], до сих пор не решен.

Ввиду явного недостатка аналитических выражений, описывающих стеклообразное состояние, давно назрела необходимость выяснить, насколько корректно описание свойств стеклообразующих систем с помощью корреляционных соотношений.

Постановка задачи

Целями исследования являются аналитическое выражение взаимосвязи между термодинамическими характеристиками вещества в точке стеклования посредством корреляционных соотношений и прогнозирование термодинамических свойств стеклообразующих веществ.

Теоретический анализ

Будем исходить из того, что классические соотношения эренфестовского типа являются термодинамической конкретизацией общего дифференциального соотношения, устанавливающего взаимосвязь между частными производными произвольной аналитической функции. Параметры этого общего соотношения могут иметь различный физический смысл. Для наглядности применим геометрическую формализацию типа [2], а именно будем отображать термодинамическую координату z , характеризующую состояние вещества, поверхностью $z(x, y)$, где x и y – независимые параметры термодинамического состояния вещества, задаваемые экспериментатором. В частности, можно принять $x = T$, $y = p$,

где T – температура, p – давление, а зависимый параметр z отождествить с энтропией S или удельным объемом v . Между стеклом и расплавом вещества имеются явные макроскопические различия, поэтому естественно полагать, что поверхности $z'(x, y)$ и $z''(x, y)$, отображающие множества состояний стекла и расплава в пространстве термодинамических переменных, пересекаются по некоторой линии, являющейся геометрическим местом точек стеклования. Исходя из требования равенства полных дифференциалов функций z' и z'' на линии пересечения этих поверхностей, легко получить уравнение этой линии:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{\left(\frac{\partial z'}{\partial y} - \frac{\partial z''}{\partial y}\right)}{\left(\frac{\partial z''}{\partial x} - \frac{\partial z'}{\partial x}\right)}. \quad (1)$$

Если теперь принять $x = T_g$, $y = p$, $z' = S'_g$, $z'' = S''_g$, то можно получить “энтропийное” корреляционное соотношение:

$$\gamma_g(\Delta C_p)_g = T_g v_0(\Delta\alpha)_g. \quad (2)$$

Использованы следующие обозначения: T_g – температура стеклования; S'_g и S''_g – энтропии стекла и расплава в точке стеклования; $\gamma_g = dT_g/dp$; C_p – изобарная теплоемкость; v_0 – удельный объем вещества при нормальных усло-

виях; $\alpha = v_0^{-1}(\partial v/\partial T)_p$; Δ – приращение (скачок) соответствующей величины в точке перехода; Δ определяется как разность между значениями термодинамической характеристики для расплава и стекла в точке стеклования.

Полагая в (1) $x = T_g$, $y = p$, $z' = v'_g$, $z'' = v''_g$, получаем “объемное” корреляционное соотношение:

$$\gamma_g(\Delta\alpha)_g = (\Delta\beta)_g, \quad (3)$$

где $\beta = -v_0^{-1}(\partial v/\partial p)_T$; v'_g и v''_g – удельные объемы стекла и расплава в точке стеклования. Объединив “энтропийное” и “объемное” соотношения, можно получить комбинированное равенство:

$$(\Delta C_p)_g(\Delta\beta)_g = v_0(\Delta\alpha)_g^2 T_g. \quad (4)$$

Результаты исследования

С помощью равенства (2) по экспериментальным данным [3–15] был выполнен расчет удельного объема стеклообразующих веществ при нормальных условиях. Результаты расчета представлены в табл. 1. Расхождения между расчетными (v_0^{calc}) и экспериментальными (v_0) значениями удельного объема не превышают 7,5 %. Это подтверждает справедливость выражения (2) и позволяет рекомендовать его для прогнозирования термодинамических свойств малоизученных стеклообразующих веществ.

Таблица 1. Расчет термодинамических характеристик стеклообразующих веществ в точке стеклования

Вещество	T_g, K	$(\Delta C_p)_g, \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{K}}$	$(\Delta\alpha)_g, 10^{-4} \text{K}^{-1}$	$\gamma_g, 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Па}}$	$v_0, 10^{-3} \frac{\text{M}^3}{\text{кг}}$	$v_0^{\text{calc}}, 10^{-3} \frac{\text{M}^3}{\text{кг}}$
Se	303	188	2,50	0,090	0,233	0,223
40Ca(NO ₃) ₂ –60KNO ₃	340	590	2,30	0,061	0,455	0,460
<i>n</i> -Пропанол	95	670	4,00	0,069	1,244	1,217
Глицерол	183	888	2,40	0,039	0,793	0,789
Фенил салицилат	221	516	5,85	0,204	0,800	0,814
Салицин	316	1549	3,60	0,049	0,718	0,667
<i>o</i> -Терфенил	243	491	5,49	0,260	0,922	0,957
Поливинилхлорид	353	285	3,10	0,276	0,722	0,719
Поливинилметилэфир	248	530	4,29	0,177	0,945	0,882
Поливинилацетат	299	419	3,78	0,217	0,839	0,804
Полиизобутилен	199	398	4,50	0,237	1,089	1,053
Полиметилметакрилат	378	360	2,55	0,236	0,855	0,881
Полистирол	353	314	3,70	0,360	0,917	0,865
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	291	209	1,56	0,204	0,948	0,939
Бифенол-А поликарбонат	417	290	3,78	0,434	0,835	0,798
Натуральный каучук	252	523	4,40	0,237	1,094	1,118
Канифоль	300	544	2,30	0,128	0,935	1,009

В то же время стеклообразное состояние не удовлетворяет соотношению (3) и, как следствие, соотношению (4). Обсудим причину этих расхождений.

Легко видеть (см. предыдущий раздел), что для вывода корреляционных соотношений (2)–(4) не обязательно полагать, что стеклование является фазовым переходом II рода. Достаточно ограничиться двумя предположениями:

1) состояния стекла и расплава могут быть однозначно описаны адекватными непрерывными функциями термодинамических переменных;

2) переход “стекло–расплав” сопровождается качественными изменениями термодинамической природы стеклообразующего вещества.

Первое допущение позволяет отобразить множество состояний стекла и расплава соответствующими поверхностями, а второе допущение дает основания моделировать процесс стеклования пересечением этих поверхностей.

Стеклование – это превращение, при котором вещество приобретает твердоподобные ме-

ханические свойства, оставаясь жидкоподобным по своей структуре. Поскольку переход “расплав–стекло” является релаксационным процессом, сказанное означает, что релаксация затрагивает преимущественно объемные характеристики стеклообразователя, определяющие его механические (в т.ч. упругие) свойства. В то же время для того, чтобы структура твердоподобного вещества осталась жидкоподобной, она должна быть “заморожена”, что будет отображаться изломом поверхности энтропии стеклообразующей системы в пространстве термодинамических переменных или, что равносильно, пересечением двух поверхностей энтропии, соответствующих состояниям стекла и расплава. Отсюда следует, что при описании объемных свойств стекла “статическую” формализацию использовать нельзя: релаксирующий (т.е. неравновесный) объем стекла не определяется однозначно параметрами T и p . Поэтому “объемное” соотношение (3), и, как следствие, соотношение (4), в области стеклования выполняться не может.

Таблица 2. Прогнозирование термодинамических характеристик стеклообразующих веществ в точке стеклования

Вещество	T_g, K	$v_0, 10^{-3} \frac{\text{M}^3}{\text{кг}}$	$(\Delta C_p)_g, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{K}}$	$(\Delta \alpha)_g, 10^{-4} \text{K}^{-1}$	$\gamma_g, 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Па}}$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	212	0,549	992	3,66*	0,043
<i>m</i> -Фторанилин	173	0,865	776	4,20*	0,081
Циклогексанол	150	1,039	310	0,80*	0,040
Глюкоза	300	0,640	754	2,80	0,071*
Сахароза	340	0,633	313	3,87	0,266*
<i>d</i> -Сорбит	267	0,672	1040	2,49*	0,043
<i>m</i> -Толуидин	187	0,638	859	3,24*	0,045
1,1-бис (<i>n</i> -метоксифенил) циклогексан	247	0,909	410	3,32*	0,182
Атактический полипропилен	261	1,154	481	2,52*	0,158
1,2-полибутадиен	249	1,067	366*	3,31	0,240
Полиметилакрилат	282	0,820	491	2,90	0,137*
Поливинилэтилэфир	240	1,064	500*	4,21	0,215
Полиэтилакрилат	251	0,893	455	3,30	0,163*
Полиэтилметакрилат	338	0,894	278	2,65	0,288*
Поли-4-метил-1-пентен	302	1,193	400	3,78	0,340*
Поли- <i>n</i> -бутилакрилат	218	0,926	354	3,40	0,194*
Поли- <i>n</i> -хлорстирол	389	0,803	224	3,52	0,491*
Поли- <i>o</i> -метилстирол	453	0,939	223	3,07	0,586*
Поли- <i>o</i> -метилстирол	404	0,974	118*	2,19	0,730
Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид	480	0,935	266	3,20	0,540*
Полиэтилентерефталат	337	0,752	360	3,51	0,247*
Полициклогексилметакрилат	380	0,911	522*	3,38	0,224
Сополимер формальдегида и фенилглицидил эфира	258	0,815	571	4,18*	0,154
Полиимино-1-оксогексаметилен (Нейлон 6)	313	0,923	827	4,52*	0,158
Полииминоадипоиминогексаметилен (Нейлон 66)	323	0,935	641	2,10*	0,099

“Энтропийное” соотношение (2), напротив, способно вполне корректно описывать изменения свойств вещества в точке стеклования. С учетом этого для ряда стеклообразующих веществ, представленных в табл. 2, нами спрогнозированы значения не измерявшихся на опыте термодинамических величин, входящих в уравнение (2). Расчеты выполнялись для веществ, для которых в литературе имеются экспериментальные данные о температуре стеклования T_g , удельном объеме при нормальных условиях v_0 , а также каких-либо двух из трех следующих характеристик: $(\Delta C_p)_g$, $(\Delta\alpha)_g$ либо γ_g . Опытные значения этих величин, необходимые для расчета третьей (неизменявшейся) характеристики по “энтропийному” соотношению (2), заимствованы из работ [1, 3–5, 14–23]. Спрогнозированные таким образом свойства стеклообразующих веществ отмечены в табл. 2 звездочкой.

Выводы

В рамках геометрической формализации процесса стеклования: 1) получены корреляционные соотношения (2)–(4); 2) установлена спра-

ведливость “энтропийного” (2) и принципиальная невыполнимость “объемного” (3) и комбинированного (4) соотношений.

Полученные результаты позволяют прогнозировать термодинамические характеристики малоизученных веществ, а также производить аналитический расчет трудноизмеримых свойств, экспериментальное определение которых сопряжено со значительной погрешностью. Так, на примере низко- и высокомолекулярных органических веществ нами успешно апробировано “энтропийное” корреляционное соотношение (2). В частности, выполнен расчет барического коэффициента температуры стеклования γ_g , а также приращений изобарной теплоемкости $(\Delta C_p)_g$ и изобарного коэффициента объемного термического расширения $(\Delta\alpha)_g$ в точке стеклования.

Ввиду установленной в данной работе неприменимости “статического” описания релаксирующих (в частности, объемных) свойств стекла в дальнейшем предполагается разработка обобщенной модели стеклования, сочетающей термодинамическую формализацию и учет фактора временной эволюции свойств стеклующейся системы.

Список литературы

1. *Davies R.O., Jones G.O.* The irreversible approach to equilibrium in glasses // *Proc. R. Soc. A.* – 1953. – **217**, № 1128. – P. 26–42.
2. *Goldstein M.* Viscous liquids and the glass transition. IV. Thermodynamic equations and the transition // *J. Phys. Chem.* – 1973. – **77**, № 5. – P. 667–673.
3. *Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure / C.M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, R. Casalini // Rep. Prog. Phys.* – 2005. – **68**, № 6. – P. 1405–1478.
4. *Van Krevelen D.W., Te Nijenhuis K.* Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. – 4th ed. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – 1030 p.
5. *Lange's handbook of chemistry / J.G. Speight, Ed.* – 16th ed. – New York: McGraw-Hill, 2005. – 1623 p.
6. *O'reilly J.M.* The effect of pressure on glass temperature and dielectric relaxation time of polyvinyl acetate // *J. Polym. Sci.* – 1962. – **57**, № 165. – P. 429–444.
7. *Rotational relaxation in ortho-terphenyl: using atomistic simulations to bridge theory and experiment / M.P. Eastwood, T. Chitra, J.M. Jumper et al. // J. Phys. Chem. B.* – 2013. – **117**, № 42. – P. 12898–12907.
8. *Wood L.A.* Glass transition temperatures of copolymers // *J. Polym. Sci.* – 1958. – **28**, № 117. – P. 319–330.
9. *Heat capacity of poly(vinyl methyl ether) / M. Pyda, K. Van Durme, B. Wunderlich, B. Van Mele // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* – 2005. – **43**, № 16. – P. 2141–2153.
10. *Wunderlich B.* Study of the change in specific heat of monomeric and polymeric glasses during the glass transition // *J. Phys. Chem.* – 1960. – **64**, № 8. – P. 1052–1056.
11. *Hirai N., Eyring H.* Bulk viscosity of polymeric systems // *J. Polym. Sci.* – 1959. – **37**, № 131. – P. 51–70.
12. *Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. VI. Acrylic polymers / U. Gaur, S. Lau, B.B. Wunderlich, B. Wunderlich // J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1982. – **11**, № 4. – P. 1065–1089.
13. *Study of poly(bisphenol A carbonate) relaxation kinetics at the glass transition temperature / L. Delbreilh, E. Dargent, J. Grenet et al. // Eur. Polym. J.* – 2007. – **43**, № 1. – P. 249–254.
14. *Sharma S.C., Mandelkern L., Stehling F.C.* Relation between expansion coefficients and glass temperature // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* – 1972. – **10**, № 5. – P. 345–356.
15. *Donth E.-J.* The glass transition: relaxation dynamics in liquids and disordered materials. – Berlin: Springer, 2001. – 419 p.

16. Ke H.B., Wen P., Wang W.H. Excess heat capacity in glass-forming liquid systems containing molecules // *Sci. China: Phys., Mech. Astron.* – 2013. – **56**, № 6. – P. 1090–1095.
17. Alba-Simionesco C., Fan J., Angell C.A. Thermodynamic aspects of the glass transition phenomenon. II. Molecular liquids with variable interactions // *J. Chem. Phys.* – 1999. – **110**, № 11. – P. 5262–5272.
18. Finegold L., Franks F., Halley R.H.M. Glass/rubber transitions and heat capacities of binary sugar blends // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1989. – **85**, № 9. – P. 2945–2951.
19. Patkowski A., Gapiński J., Meier G. Dynamics of supercooled van der Waals liquid under pressure. A dynamic light scattering study // *Colloid Polym. Sci.* – 2004. – **282**, № 8. – P. 874–881.
20. Effect of temperature and pressure on the dynamic miscibility of hydrogen-bonded polymer blends / K. Mpoukouvalas, G. Floudas, S.H. Zhang, J. Runt // *Macromolecules.* – 2005. – **38**, № 2. – P. 552–560.
21. Relation between structural relaxation time and configurational entropy: A test of the Adam-Gibbs model on epoxy resins / S. Corezzi, D. Fioretto, S.C. Santucci et al. // *Philos. Mag. B.* – 2002. – **82**, № 3. – P. 339–346.
22. Paluch M., Hensel-Bielzyńska S., Ziolo J. Scaling behavior of the α relaxation in fragile glass-forming liquids under conditions of high compression // *Phys. Rev. E.* – 2000. – **61**, № 1. – P. 526–531.
23. Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. VIII. Polyesters and polyamides / U. Gaur, S. Lau, B.B. Wunderlich, B. Wunderlich // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1983. – **12**, № 1. – P. 65–89.

References

1. R.O. Davies and G.O. Jones, “The irreversible approach to equilibrium in glasses”, *Proc. R. Soc. A*, vol. 217, no. 1128, pp. 26–42, 1953.
2. M. Goldstein, “Viscous liquids and the glass transition. IV. Thermodynamic equations and the transition”, *J. Phys. Chem.*, vol. 77, no. 5, pp. 667–673, 1973.
3. C.M. Roland et al., “Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure”, *Rep. Prog. Phys.*, vol. 68, no. 6, pp. 1405–1478, 2005.
4. D.W. van Krevelen and K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2009, 1030 p.
5. *Lange's Handbook of Chemistry*, J.G. Speight, Ed. New York: McGraw-Hill, 2005, 1623 p.
6. J.M. O'reilly, “The effect of pressure on glass temperature and dielectric relaxation time of polyvinyl acetate”, *J. Polym. Sci.*, vol. 57, no. 165, pp. 429–444, 1962.
7. M.P. Eastwood et al., “Rotational relaxation in *ortho*-terphenyl: using atomistic simulations to bridge theory and experiment”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 42, pp. 12898–12907, 2013.
8. L.A. Wood, “Glass transition temperatures of copolymers”, *J. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 117, pp. 319–330, 1958.
9. M. Pyda et al., “Heat capacity of poly(vinyl methyl ether)”, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, vol. 43, no. 16, pp. 2141–2153, 2005.
10. B. Wunderlich, “Study of the change in specific heat of monomeric and polymeric glasses during the glass transition”, *J. Phys. Chem.*, vol. 64, no. 8, pp. 1052–1056, 1960.
11. N. Hirai and H. Eyring, “Bulk viscosity of polymeric systems”, *J. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 131, pp. 51–70, 1959.
12. U. Gaur et al., “Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. VI. Acrylic polymers”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 11, no. 4, pp. 1065–1089, 1982.
13. L. Delbreilh et al., “Study of poly(bisphenol A carbonate) relaxation kinetics at the glass transition temperature”, *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 1, pp. 249–254, 2007.
14. S.C. Sharma et al., “Relation between expansion coefficients and glass temperature”, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 345–356, 1972.
15. E.-J. Donth, *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*. Berlin, Germany: Springer, 2001, 419 p.
16. H.B. Ke et al., “Excess heat capacity in glass-forming liquid systems containing molecules”, *Sci. China: Phys., Mech. Astron.*, vol. 56, no. 6, pp. 1090–1095, 2013.
17. C. Alba-Simionesco et al., “Thermodynamic aspects of the glass transition phenomenon. II. Molecular liquids with variable interactions”, *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 11, pp. 5262–5272, 1999.
18. L. Finegold et al., “Glass/rubber transitions and heat capacities of binary sugar blends”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 85, no. 9, pp. 2945–2951, 1989.
19. A. Patkowski et al., “Dynamics of supercooled van der Waals liquid under pressure. A dynamic light scattering study”, *Colloid Polym. Sci.*, vol. 282, no. 8, pp. 874–881, 2004.
20. K. Mpoukouvalas et al., “Effect of temperature and pressure on the dynamic miscibility of hydrogen-bonded polymer blends”, *Macromolecules*, vol. 38, no. 2, pp. 552–560, 2005.

21. S. Corezzi *et al.*, “Relation between structural relaxation time and configurational entropy: A test of the Adam-Gibbs model on epoxy resins”, *Philos. Mag. B*, vol. 82, no. 3, pp. 339–346, 2002.
22. M. Paluch *et al.*, “Scaling behavior of the α relaxation in fragile glass-forming liquids under conditions of high compression”, *Phys. Rev. E*, vol. 61, no. 1, pp. 526–531, 2000.
23. U. Gaur *et al.*, “Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. VIII. Polyesters and polyamides”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 12, no. 1, pp. 65–89, 1983.

Я.О. Шабловський, В.В. Киселевич

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СКЛОТВІРНИХ РЕЧОВИН

Проблематика. Термодинаміка склування об'ємних зразків склотвірних речовин.

Мета дослідження. Аналітичний опис взаємозв'язків між термодинамічними характеристиками речовини в точці склування і прогнозування термодинамічних властивостей органічних та полімерних склотвірних речовин.

Методика реалізації. Термодинамічний аналіз склування у світлі формального розгляду переходу розплаву в скло як фазового переходу II роду.

Результати дослідження. Визначено межі застосовності кореляційних співвідношень для опису взаємозв'язку між термодинамічними характеристиками речовини в точці склування. З використанням “ентропійного” кореляційного співвідношення для органічних та полімерних склотвірних речовин спрогнозовано значення баричного коефіцієнта температури склування і приростів ізобарної теплоємності та коефіцієнта об'ємного термічного розширення в точці склування.

Висновки. Отримано й успішно апробовано “ентропійне” кореляційне співвідношення. Встановлено, що “об'ємне” кореляційне співвідношення до процесу склування непридатне.

Ключові слова: склування; термодинамічні властивості стеклок; фазовий перехід II роду; співвідношення еренфестівського типу.

Я.О. Шабловский, В.В. Киселевич

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Проблематика. Термодинамика стеклования объемных образцов стеклообразующих веществ.

Цель исследования. Аналитическое описание взаимосвязей между термодинамическими характеристиками вещества в точке стеклования и прогнозирование термодинамических свойств органических и полимерных стеклообразующих веществ.

Методика реализации. Термодинамический анализ стеклования в свете формального рассмотрения перехода расплава в стекло как фазового перехода II рода.

Результаты исследования. Определены границы применимости корреляционных соотношений для описания взаимосвязи между термодинамическими характеристиками вещества в точке стеклования. С использованием “энтропийного” корреляционного соотношения для ряда органических и полимерных стеклообразующих веществ спрогнозированы значения барического коэффициента температуры стеклования и приращений изобарной теплоемкости и коэффициента объемного термического расширения в точке стеклования.

Выводы. Получено и успешно апробировано “энтропийное” корреляционное соотношение. Установлено, что “объемное” корреляционное соотношение к процессу стеклования неприменимо.

Ключевые слова: стеклование; термодинамические свойства стеклок; фазовый переход II рода; соотношения эренфестовского типа.

Рекомендована Радою
фізико-математичного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
19 травня 2016 року