



СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

Авторы: А. Я. Малкин

СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ полимеров, релаксационное (физическое) состояние аморфных полимеров, характеризующееся отсутствием молекулярного движения цепи как целого. Вследствие этого в стеклообразном состоянии при отсутствии крупномасштабной структурной упорядоченности полимерам присущи механич. свойства твёрдых материалов. В С. с. сохраняются некоторые формы локальной подвижности на уровне боковых цепей или коротких участков осн. цепи. С. с. достигается понижением темп-ры или высокоскоростным (высокочастотным) деформированием. Отличие полимеров в стеклообразном состоянии от неорганич. стёкол состоит в том, что при нагревании стёкла плавятся и становятся жидкостями, а полимеры переходят в *высокоэластическое состояние*.

Обычно переход в С. с. понимается как кинетич. явление, обусловленное тем, что характерные времена крупномасштабных движений макромолекулы становятся сопоставимыми со временем наблюдения или механич. воздействия. Значение темп-ры стеклования T_c (перехода в С. с.) зависит от методики измерения, в частности от скорости изменения темп-ры. Наиболее распространённые методы оценки T_c – измерение температурной зависимости коэф. термич. расширения (под T_c понимают точку пересечения температурных зависимостей плотности в области высоких и низких темп-р), а также температурной зависимости модуля упругости (за T_c принимают значение темп-ры, при которой модуль достигает определённого значения). Иногда переход в С. с. трактуют как термодинамич. переход 2-го рода, при котором в области низких темп-р становятся невозможными конформац. превращения макромолекулярных цепей. С. с. может рассматриваться как метастабильное равновесие, образующееся вследствие «замораживания» беспорядочной структуры при понижении темп-ры. Согласно кластерной модели С. с., в полимере ниже T_c сохраняются несвязанные кластеры, сохраняющие определённую подвижность участков макромолекул. При повышении темп-ры такие кластеры образуют макроскопич. области, обуславливающие подвижность макромолекул в целом, что приводит к переходу в высокоэластич. состояние.

Физич. свойства полимера в С. с. определяются соотношением энергий межмолекулярных взаимодействий и энергии теплового движения, плотностью молекулярной упаковки (величиной свободного объёма) полимера, а также конформац. свойствами полимерных цепей. Для С. с. типичны следующие значения осн. механич. параметров: модуль упругости 1–10 ГПа, вязкость 10^4 – 10^5 ГПа·с.

Темп-ра стеклования зависит от гибкости осн. цепи макромолекулы, наличия и строения боковых групп, присутствия второго компонента в системе: добавление в полимер пластификатора (*пластификация полимеров*) значительно снижает T_c . Для некристаллизующихся полимеров T_c изменяется в широких пределах: от -127 °С для полидиметилсилоксана до 500 °С для полифениленсульфона. Для мн. реактопластов T_c лежит выше темп-ры разложения, так что они всегда находятся в С. с. В кристаллизующихся полимерах отд. неупорядоченные

области при достаточно низких темп-рах находятся в С. с., так что для таких полимеров также может определяться переход через T_c .

Термопластичные полимеры (полиметилметакрилат, полистирол, поликарбонат и др.) в С. с. используют для формования органич. стёкол, которые в отличие от традиционных неорганич. стёкол обладают повышенной стойкостью к ударным нагрузкам, хотя и существенно меньшей теплостойкостью.

Литература

Лит.: Стеклообразное состояние: Труды VIII Всесоюзного совещания. Л., 1988; Zarzycki J. Glasses and the vitreous state. Camb., 1991; Nemilov S. V. Thermodynamic and kinetic aspects of the vitreous state. Boca Raton, 1994.