

## ЯВЛЯЕТСЯ ЛИ БОРНЫЙ АНГИДРИД ПОЛИМЕРОМ?

*Г. М. Бартенев, А. С. Еремеева*

В настоящее время представлениям о полимерном строении неорганических стекол уделяется все большее внимание. Неорганические стекла, как правило, являются многокомпонентными системами, поэтому их строение сложнее, чем стеклообразователей типа борного ангидрида  $B_2O_3$ , кремнезема  $SiO_2$ , фосфорного ангидрида  $P_2O_5$ , входящих в состав этих стекол.

Один из них (стеклообразный кремнезем — кварцевое стекло), по Уоррену и Захариазену, представляет собой трехмерный полимер в виде непрерывной беспорядочной сетки. Стеклообразный  $B_2O_3$ , по Захариазену [1], характеризуется слоистой структурой. Относительно этого взгляда Тарасовым [2] были высказаны критические замечания. По Тарасову, этот стеклообразователь (в отличие от  $SiO_2$ ) представляет собой разветвленный линейный полимер, что подтверждается данными о низкотемпературной теплоемкости, скорости ультразвука и сжимаемости [2, 3, 4].

В последнее время нами обнаружены новые физические свойства этого стеклообразователя выше температуры стеклования, связанные с его строением.

Изучение упругих и реологических свойств проводилось методами, которыми уже исследовались упругие свойства некоторых стекол [5].

Если стеклянную нить (диаметром 0,5—1,2 мм) изогнуть в пламени газовой горелки и быстро охладить, то при повторном нагреве нить частично или полностью распрямляется — эффект, впервые обнаруженный Левенгудом [6]. Аналогичное явление еще более четко наблюдается на нитях из борного ангидрида (рис. 1).

Это явление объясняется, как отмечалось нами [5], наличием высокоупругих замороженных напряжений в охлажденных стеклянных нитях. По своему характеру эти напряжения напоминают высокоэластические замороженные напряжения в полимерах. При медленном охлаждении изогнутой нити эти напряжения, по-видимому, успевают отрелаксироваться, в результате чего при последующем нагреве распрямление нити  $B_2O_3$  не наблюдается (рис. 1).

Другие данные получены методом кручения образцов в виде стержней с круглым поперечным сечением.

На приведенных ниже графиках по оси ординат отложен угол кручения в условных единицах шкалы  $\phi$ .

При испытании на кручение на тщательно сбалансированном приборе в отсутствие внешней нагрузки обнаружено выше температуры размягчения ( $T_c \approx 260^\circ$ ) самопроизвольное кручение образцов, что аналогично ранее установленному нами эффекту на некоторых промышленных стеклах [5]. Самопроизвольное кручение образцов происходит как по часовой, так и против часовой стрелки. Сама величина деформации самопроизвольного кручения меняется от образца к образцу, что, по-видимому, связано с различным тепловым прошлым отдельных образцов.

Причиной, вызывающей это явление, по-видимому, следует считать те же замороженные высокоупругие напряжения, которые обнаруживаются в опытах с нитями. При нагреве эти напряжения релаксируют, в результате чего происходит самопроизвольное деформирование образцов. Образцы, внутренние напряжения у которых удалены, при повторном нагреве и выдержке выше температуры стеклования  $T_c$ , как правило, самопроизвольного кручения не обнаруживают<sup>1</sup>.

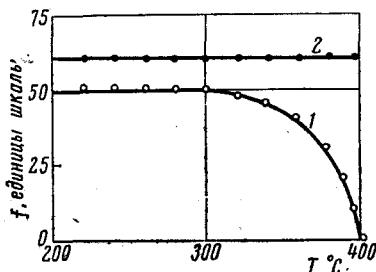


Рис. 1

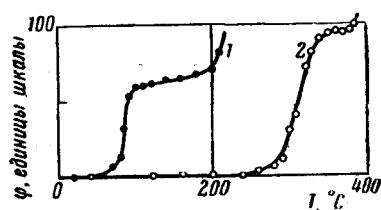


Рис. 2

Рис. 1. Влияние нагревания на стрелу прогиба нитей диаметром 1 мм из  $B_2O_3$ , изогнутых при высоких температурах и затем охлажденных:

1 — быстро на воздухе; 2 — медленно со скоростью 1 град/мин

Рис. 2. Термомеханические кривые, полученные методом кручения стержней, при скорости нагревания 3 град/мин.:

1 — полиметилметакрилат; 2 — борный ангидрид, при максимальных напряжениях сдвига  $\tau_{\max}$ , равных: 1 —  $0,25 \text{ кГ/см}^2$ ; 2 —  $0,10 \text{ кГ/см}^2$

Данные о самопроизвольном кручении стержней и выпрямлении нитей указывают на то, что в стеклообразном борном ангидриде (аналогично неорганическим стеклам) имеются два рода внутренних напряжений — упругие и высокоэластичные.

Наличие замороженных внутренних напряжений в  $B_2O_3$  не может быть объяснено микродвухфазным строением, характерным для ряда промышленных микрогетерогенных стекол (типа боросиликатных и др.). В то же время известно, что аналогичные замороженные напряжения наблюдаются в полимерах. Отсюда следует, что вероятным объяснением наблюдаемого эффекта у чистого стеклообразователя является предположение о его полимерном строении.

Другие экспериментальные факты также подтверждают этот вывод. При испытании образцов стеклообразного  $B_2O_3$  на кручение под статической нагрузкой в процессе нагревания с постоянной скоростью обнаруживаются термомеханические кривые (рис. 2), аналогичные таковым для полимеров.

На рис. 2 приводится также термомеханическая кривая полиметилметакрилата, полученная на нашей установке тем же методом. Из сравнения кривых видно, что область высокоэластичности у  $B_2O_3$  существенно меньше, чем у полиметилметакрилата.

Модуль сдвига борного ангидрида выше температуры стеклования (т. е. на площадке, рис. 2) равен для различных образцов  $0,1-0,6 \text{ кГ/мм}^2$  и аналогично органическим стеклам примерно на три порядка величины меньше модуля сдвига ( $600 \text{ кГ/мм}^2$ ), измеренного при низких температурах. Упругие свойства стеклообразного  $B_2O_3$  выше  $T_c$  сильно зависят от теплового прошлого и условий формования образцов<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Следует отметить, что из 20 испытанных образцов в двух образцах не удалось полностью снять напряжения.

<sup>2</sup> Например, образцы, отлитые из разных тиглей одной варки, обнаруживают несколько различные упругие свойства при испытаниях в одинаковых условиях.

Борный ангидрид в высокоупругом (высокоэластическом) состоянии обнаруживает предел текучести. При напряжениях сдвига  $\tau_{\max}$  выше 0,10–0,15 кГ/см<sup>2</sup> наблюдается (рис. 3) течение, тем сильнее выраженное, чем больше напряжение сдвига<sup>1</sup>.

Существование условного предела текучести отчетливо выявляется из термомеханических кривых, полученных при различных напряжениях (рис. 4). При напряжениях, превышающих предел текучести, на

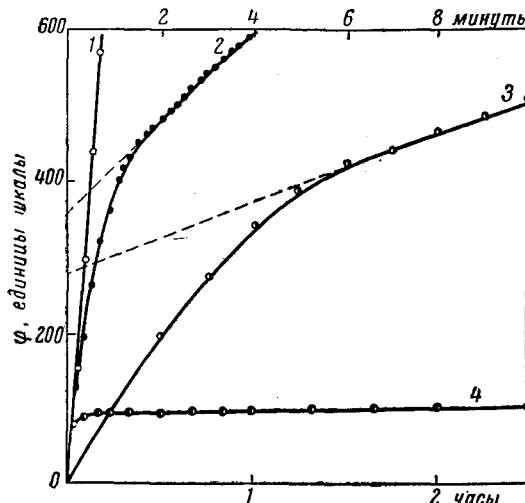


Рис. 3

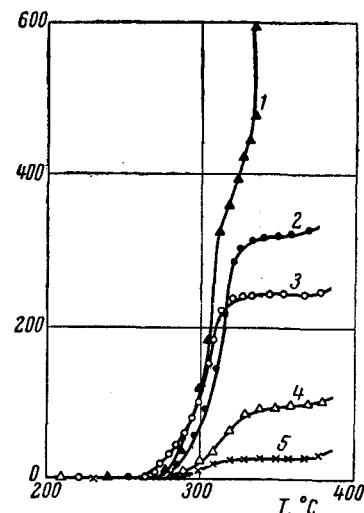


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость между деформацией кручения в условных единицах и временем для образцов  $B_2O_3$  при  $322^\circ$  и различных максимальных напряжениях сдвига  $\tau_{\max}$ , равных:

1 — 0,21; 2 — 0,14; 3 — 0,09; 4 — 0,03 кГ/см<sup>2</sup>. Для кривых 1, 2, 3 — отсчет времени по верхнему масштабу, для кривой 4 — по нижнему

Рис. 4. Термомеханические кривые образцов стеклообразного борного ангидрида при скорости нагревания 3 град/мин., и различных максимальных напряжениях сдвига  $\tau_{\max}$ , равных:

1 — 0,15; 2 — 0,12; 3 — 0,11; 4 — 0,10; 5 — 0,05 кГ/см<sup>2</sup>

термомеханических кривых площадка постепенно исчезает — высокоупругие свойства теряются и материал обнаруживает только вязкое течение.

Скорость необратимого течения существенно зависит от напряжения, что видно из данных рис. 3, на котором приведены результаты испытания образцов борного ангидрида при постоянной температуре ( $322^\circ$ ) и различных напряжениях. При малых напряжениях (ниже условного предела текучести) практически устанавливается равновесная деформация (кривая 4) или медленное течение (кривая 3). При напряжениях, превышающих предел текучести (кривая 2), обнаруживается заметное необратимое течение (линейный участок), переходящее с дальнейшим увеличением напряжения (кривая 1) в ньютоновское течение материала с разрушенной структурой.

Из наклона прямолинейных участков (рис. 3) определены скорости необратимой деформации кручения и использованы для построения реологической кривой (рис. 5). Реологическая кривая течения борного ангидрида в точности соответствует реологическим кривым дисперсных систем и структурированных жидкостей [7, 8].

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем рассматривается  $\tau_{\max}$  — максимальное напряжение сдвига (на поверхности стержня) при кручении.

Прямолинейный участок (рис. 5) соответствует чисто вязкому течению с вязкостью  $\eta_m$ , подчиняющемуся закону Ньютона, что свидетельствует о полностью разрушенной пространственной структуре  $B_2O_3$  при больших напряжениях [7, 8].

При напряжениях ниже предела текучести или близких к нему прямая пропорциональность между скоростью деформации и напряжением не наблюдается. Ниже предела текучести ( $\sim 0,10 \text{ кГ/см}^2$ ) материал

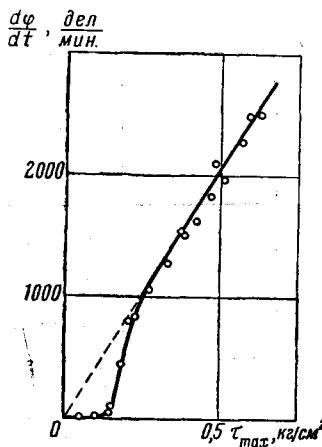


Рис. 5

Рис. 5. Реологическая кривая стеклообразного борного ангидрида при  $322^\circ$

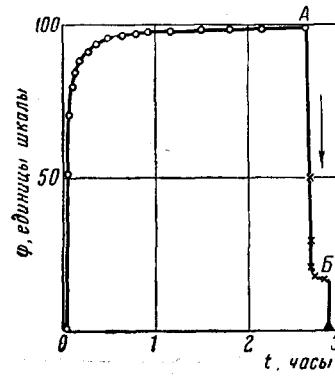


Рис. 6

Рис. 6. Кривые нагрузки и разгрузки стеклообразного  $B_2O_3$  при  $322^\circ$

OA — кривая деформация под нагрузкой, AB — кривая разгрузки в статических условиях, ниже Б — кривая разгрузки под воздействием вибраций

обнаруживает практически только высокоэластические деформации, о чем свидетельствуют и прямые опыты нагрузки и разгрузки образца (рис. 6).

У органических полимеров второй линейный участок на реологической кривой с вязкостью  $\eta_m$  не реализуется, а первый (ниже предела текучести) с высокой вязкостью  $\eta_0$  наблюдается во многих случаях. Наши данные (рис. 5) не позволяют судить о наличии у  $B_2O_3$  при малых напряжениях ньютоновского течения с высокой вязкостью  $\eta_0$ . Однако они позволяют четко выявить наличие ньютоновского течения с разрушенной структурой (линейный участок при больших напряжениях, рис. 5).

Различие в реологических свойствах полимеров и  $B_2O_3$  свидетельствует о том, что борный ангидрид является линейным полимером с относительно небольшим молекулярным весом.

В работах Макензи [9], посвященных исследованию вязкости жидкого расплава  $B_2O_3$  при  $800-1000^\circ$  установлено, что энергия активации вязкого течения у  $B_2O_3$  аномально низка (40 ккал/моль) по сравнению с энергией активации расплава  $SiO_2$  (180 ккал/моль). Объяснить это явление менее прочными химическими связями борного ангидрида по сравнению со связями кремнезема нельзя, так как прочности связей B—O (110 ккал) и связей Si—O (106 ккал) примерно равны.

Это противоречие устраивается, если принять, что у борного ангидрида, как и у линейных полимеров, энергия активации вязкого течения определяется силами взаимодействия между цепными молекулами. Следовательно, предположение о полимерном строении естественно объясняет и вязкие свойства жидкого борного ангидрида. В то же время высокая энергия активации течения расплава кремнезема свидетельствует о том, что он скорее является пространственным полимером, чем линейным

Таким образом наши данные позволяют дать положительный ответ на вопрос, поставленный в заглавии статьи.

В заключение авторы выражают благодарность В. В. Тарасову за обсуждение результатов работы.

### Выводы

Приведенные нами результаты показывают, что в размягченном состоянии стеклообразный  $B_2O_3$  ниже предела текучести находится в высокоэластическом состоянии такого же рода, как и органические полимеры. Выше предела текучести наблюдается ньютоновское вязкое течение. Эти данные указывают на то, что стеклообразный борный ангидрид является линейным неорганическим полимером с относительно короткими цепями, чем и объясняется сравнительно низкий предел текучести и узкий температурный интервал высокой эластичности. Этим же, по-видимому, объясняется и сходство реологических кривых борного ангидрида и дисперсных систем.

Государственный институт стекла  
Москва

Поступила в редакцию  
25 V 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Z a c h a r i a s e n , J. Amer. Chem. Soc., 54, 3841, 1932.
2. B. B. Т а р а с о в , Новые вопросы физики стекла, Госстройиздат, 1959.
3. А. В. Г л а д к о в , Ж. техн. физики 27, 682, 1957; Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 24, 1957.
4. P. W. B r i d g m a n , J. S i m o n , J. Appl. Phys., 24, 405, 1953.
5. Г. М. Б а р т е н е в , А. С. Е р е м е е в а , Коллоидн. ж., 21, 249, 1959; Высоко-молек. соед., 2, 508, 1960.
6. W. C. L e w e n g o o d , J. Soc. Glass. Techn., 41, 289, 1957.
7. W. P h i l i p p o f f , Koll.-Zs., 4, 71, 1935; Viskosität der Kolloide, Verl. von Steinkopff, Dresden—Leipzig, 1944.
8. Н. В. М и х а и л о в , П. А. Р е б и н д е р , Коллоидн. ж., 17, 107, 1955.
9. J. D. M a c k e n z i e , J. Chem. Phys., 24, 925, 1956; 25, 187, 1956; J. Phys. Chem., 63, 1875, 1959.

### IS BORIC ANHYDRIDE A POLYMER?

*G. M. Bartenev, A. S. Eremeeva*

#### S u m m a r y

The mechanical properties of glassy boric anhydride have been investigated above and below the glass transition temperature. In its mechanical properties glassy boric anhydride is similar to both organic polymers and disperse systems. Softened glassy  $P_2O_3$  below the yield point is in a high elastic state of the same type as with organic polymers; above the yield point Newtonian flow is observed. These facts indicate that glassy boric anhydride is a linear inorganic polymer with relatively short chains, explaining the relatively low yield value and narrow temperature range of high elasticity. This is probably also the explanation of the similarity between the rheological curves of boric anhydride and disperse systems.