

УДК 541.64:539.2

## ДИНАМИЧЕСКАЯ И МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПРИРОДА СТЕКЛОВАНИЯ

Бартенев Г. М.

Стеклование в отличие от других релаксационных переходов имеет двойственную природу. Ведущим является релаксационный процесс замораживания динамической структуры (сегментальной подвижности), но он сопровождается существенным вкладом замораживания морфологической структуры (равновесной структуры жидкости). Такая двойственная природа стеклования нашла отражение в развитии двух подходов: релаксационного и термодинамического. Все релаксационные процессы ниже  $T_c$  происходят в условиях замороженной (морфологической) структуры. Поэтому природа всех низкотемпературных релаксационных переходов чисто релаксационная.

Под структурой обычно понимают характер пространственного расположения структурных элементов (атомов, ионов, молекул). Такую структуру в последнее время называют морфологической. Тепловые движения структурных элементов и структурные перестройки в процессе атомно-молекулярного движения, являющиеся причиной релаксационных переходов, приводят к понятию о динамической структуре [1].

Релаксационные переходы связаны с замораживанием (при охлаждении) и размораживанием (при нагревании) различных форм атомно-молекулярного движения. Для аморфных твердых тел структура ниже  $T_c$  заморожена. Поэтому при понижении температуры в стеклах наблюдаются релаксационные переходы, при которых замораживаются те или иные формы атомно-молекулярного движения, при неизменной морфологической структуре. Выше  $T_c$  подвижна и морфологическая структура (так называемая «равновесная» структура), постепенно изменяющаяся с температурой [2, 3]. Природа стеклования ( $\alpha$ -процесса релаксации) до сих пор является предметом дискуссии, несмотря на обширную литературу по данному вопросу.

Отчасти это связано с тем, что атомно-молекулярный механизм, ответственный за стеклование, различен для различных веществ. Так, для низкомолекулярных органических жидкостей стеклование связано с замораживанием трансляционных движений молекул (для жидких металлов — атомов). В данном случае кинетическими единицами являются сами молекулы (атомы), а их подвижность ответственна как за стеклование, так и за вязкое течение. Температуры стеклования  $T_c$  и текучести  $T_t$  совпадают и зависят от ММ. Для линейных полимеров стеклование связано с замораживанием сегментальной подвижности, тогда как движение макромолекул в целом и вязкое течение наблюдается при  $T_t$ , превышающей  $T_c$  на десятки и даже сотни градусов. При этом  $T_c$  не зависит от ММ полимера, а  $T_t$  зависит. Для кварцевого стекла и силикатных стекол стеклование связано с замораживанием термофлуктуационного распада при высоких температурах химических связей, ответственных за вязкое течение.

Таким образом, механизм стеклования различных стекол может быть связан как с физическими, так и с химическими релаксационными процессами. Поэтому не может быть единой атомно-молекулярной теории для

всех стеклющихся веществ, хотя и имеются известные общие черты и закономерности, объединяющие стекла всех классов (термодинамический подход).

Для кварцевого и силикатных стекол стеклование связано с замораживанием подвижности химических связей Si—O кремнекислородной сетки (термофлуктуационный разрыв и рекомбинация связей). Однако этому механизму сопутствует замораживание перестройки в процессе охлаждения морфологической структуры. Такой двойственный механизм стеклования (и вязкого течения) объясняется тем, что процесс стеклования силикатных стекол по релаксационным данным [4, 5] определяется подвижностью атома кислорода, а по термодинамической концепции [6, 7] кооперативным процессом движения атомов в объеме, охватывающем  $\sim 100$  частиц. До сих пор данный феномен достаточно ясно не объяснен, хотя в известных уравнениях вязкоупругости расплава стекла [3] содержится два множителя, каждый из которых связан с различными механизмами: разрывом химических связей и образованием флукутационного объема («дырок»). Для органических полимеров [3] наблюдается аналогичная картина с тем отличием, что в качестве кинетической единицы выступает сегмент, преодолевающий при своем движении межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия, а не химические связи. При этом характеристика кооперативность механизма процесса стеклования.

Двойственный подход к механизму стеклования сказывался и в развитии теоретических представлений. Так, независимо друг от друга развивалась релаксационная и термодинамическая теории стеклования. Наиболее выраженные черты двух подходов развивались на примере полимеров. Релаксационный подход развивался в основном в СССР [2, 8–11], а термодинамический за рубежом [12–17].

Термодинамическая трактовка  $T_c$  как температуры фазового перехода второго рода оказалась неверной, поскольку  $T_c$  с увеличением скорости охлаждения сдвигается в сторону высоких температур, что является признаком релаксационных переходов. Анализ теории Ландау фазовых переходов второго рода, сделанный Гольдштейном [18] применительно к стеклованию, также привел к этому выводу.

Современный термодинамический подход имеет дело с равновесной структурой и соответствующими термодинамическими величинами (энталпийей, энтропией, объемом), которые изменяются с температурой и давлением. При этом зависимость  $T_c$  от скорости охлаждения — нагревания обычно пренебрегалось. Подобное пренебрежение релаксационной сущностью явления приводило к противоречивым данным о  $T_c$ , полученным при структурной и механической релаксации. Впервые оно было снято в работе [19], где введено понятие о структурном и механическом стекловании, а затем была выяснена их взаимосвязь [2, 20].

При термодинамическом подходе обычно вводится какой-либо критерий, при котором происходит переход в стеклообразное состояние. Например, установлено, что стеклование наступает для всех веществ тогда, когда свободный объем  $V_f$  расплава достигает  $\sim 2,5\%$  объема образца. Концепция свободного объема (флукутационного) применялась в той или иной форме во многих работах [3, 21–25]. Гиббс и Димарцио [13, 14] предложили для полимеров статистическую термодинамическую теорию. Здесь в качестве критерия стеклования рассматривалась конфигурационная энтропия, которая при некоторой температуре  $T_0$  ниже  $T_c$  обращается в ноль. Эту температуру авторы считали температурой фазового перехода второго рода. Более точнее рассмотрение [24] приводит к значению  $T_0 = -0\text{ K}$ , что вообще лишает смысла вопрос о фазовом переходе второго рода. Применение методов статистической термодинамики позволяет раскрыть молекулярный смысл термодинамических функций, зависящих от ряда молекулярных параметров: энергии перехода частицы через потенциальный барьер (для полимеров — это энергия конформационного перехода), энергии образования флукутационного объема (энергия образования дырок), координационного числа, ММ. Время релаксации, которое вводится в этих теориях, обусловлено только процессом релаксации морфологиче-

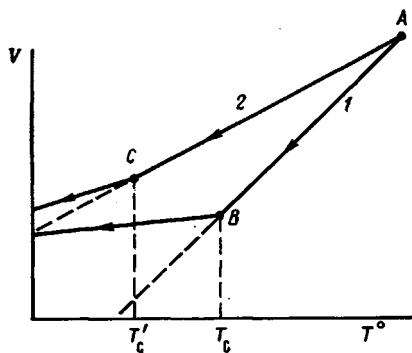


Рис. 1

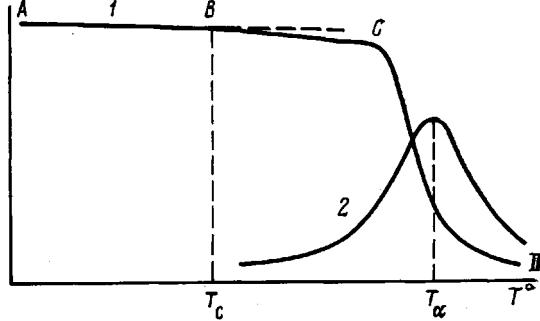


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости объема полимера при охлаждении от температуры  $T_A (> T_c)$  с постоянной скоростью при изменении с температурной равновесной структуры (1) или при неизменной структуре расплава полимера (2).  $T_c$  и  $T_c'$  – соответствующие температуры стеклования

Рис. 2. Температурные зависимости логарифма динамического модуля сдвига полимера при частоте  $v > v_c$  (1) и механических потерь (2).  $T_c$  – температура структурного стеклования,  $T_\alpha$  – температура механического стеклования

ской структуры от неравновесной к равновесной. В результате можно сделать вывод, что термодинамический подход связан только с учетом морфологической структуры (ее равновесной структуры, зависящей от  $p$ ,  $T$ ) и с изотермической структурной релаксацией.

Ниже  $T_c$ , когда морфологическая структура заморожена и наблюдаемые релаксационные переходы не связаны с изменением морфологической структуры, происходят релаксационные переходы с замораживанием различных несегментальных форм атомно-молекулярного движения, т. е. различных форм динамической структуры, и природа этих переходов чисто релаксационная. Отсюда следует, что процесс стеклования среди других релаксационных процессов явление более сложное: при стекловании замораживается и морфологическая и динамическая структура.

Если бы равновесная (морфологическая) структура полимеров не изменялась с температурой, термодинамическую теорию стеклования можно было бы не принимать во внимание. При этом процесс стеклования происходил бы как чисто релаксационный, поскольку с понижением температуры или повышением давления подвижность соответствующих кинетических единиц была бы в конце концов заморожена. В данном случае стеклование наступило бы при более низкой температуре (рис. 1). Такой процесс описан релаксационной теорией [11] в приближении одного времени релаксации  $\tau$ , которое подчиняется уравнению Больцмана – Аррениуса  $\tau = B \exp(U/kT)$ , где энергия активации  $U$  не должна зависеть от температуры вследствие того, что структура по условию не меняется с изменением температуры.

Могут быть, однако, реализованы случаи, когда стеклование происходит в условиях  $U = \text{const}$ . Один из них наблюдается в изотермических условиях при увеличении частоты деформации  $v$ . Тогда подвижность кинетических единиц, ответственных за стеклование и вязкое течение, замораживается при некоторой частоте стеклования  $v_c$  (механическое стеклование [2, 19, 20, 26]). Частота стеклования  $v_c$  при  $T = \text{const}$  определяется из условия  $v_c = c_i / 2\pi\tau(T)$ , где  $c_i \approx 10$  (для сегментов гибкоцепных полимеров).

При изменении температуры стеклование можно наблюдать не только методами структурной (при скорости охлаждения  $q = \text{const}$ ), но и методами механической релаксации при частоте ( $v = \text{const}$ ) [2, 19, 26, 27], например, по температурной зависимости модуля упругости [27] (рис. 2) при  $v > v_c$ . По точке излома определяется температура структурного стеклования канифоли ( $T_c = 30^\circ$  при  $q = 1$  град/мин), а по максимуму механических потерь определяется температура механического стеклования  $T_\alpha \approx 70^\circ$  при частоте  $v = 2,8 \cdot 10^3$  Гц.

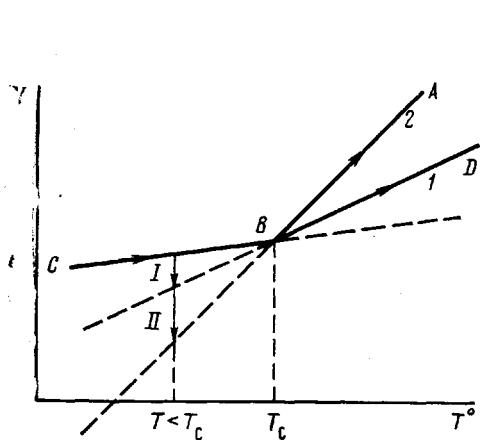


Рис. 3

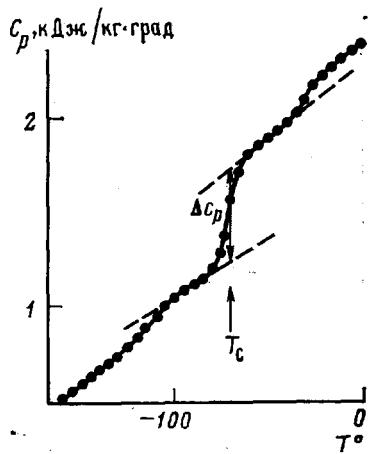


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости объема полимерного стекла при нагревании от низкой температуры (точка  $C$ ) с постоянной скоростью ( $q=\text{const}$ ) при неизменной морфологической структуре и изменении при температуре стеклования динамической структуры (1) или при одновременном изменении морфологической и динамической структуры (2)

Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости цис-1,4-полизопрена при  $q=-3$  град./с. Показан скачок теплоемкости при температуре стеклования

Может быть реализован случай, когда при изменении морфологической структуры в изотермических условиях  $T=\text{const}$  кинетические единицы теряют подвижность, и система переходит в стеклообразное состояние. Этот случай реализуется в процессе сшивания линейных полимеров химическими или радиационными методами. В результате у полимера при некоторой концентрации поперечных сшивок  $c=c_c$  происходит переход в стеклообразное состояние. Температура  $T=\text{const}$  для системы с  $c=c_c$  представляет собой температуру структурного стеклования  $T_c$ . Она ниже для слабосшитых полимеров ( $c < c_c$ ) и выше для густосшитых ( $c > c_c$ ). Классическим примером является переход эластомера в эбонит. Цис-1,4-полизопрен имеет  $T_c=-72^\circ$ , а эбонит на его основе  $T_c=80^\circ$ .

Если стекло нагревать (то точки  $C$  на рис. 3) со скоростью  $q=\text{const}$ , то до температуры  $T_c$  (точка  $B$ ) изменение объема стекла происходит без изменений структуры (например, за счет увеличения ангармоничности колебаний атомов). После точки  $B$  структура стекла разморожена, и с повышением температуры равновесная структура изменяется. Вследствие этого объем  $V$  изменяется сильнее (прямая  $BA$ ). Выясним, что произойдет, если выше  $T_c$  морфологический компонент структуры не будет размораживаться. Тогда при  $T_c$  будет размораживаться только динамическая структура. В результате появятся новые степени свободы (новые формы молекулярной подвижности), и температурная зависимость объема после прохождения точки  $B$  несколько изменится (прямая  $BD$ ).

В работах [28, 29] предложена схема, в которой повторяющиеся звенья полимера рассматриваются как набор ангармонических осцилляторов, при нагревании последовательно теряющих устойчивость, динамическая структура претерпевает изменения. Коэффициент объемного расширения  $\alpha$  обнаруживает на температурной зависимости ряд скачков, которые могут быть плавными вследствие взаимосвязанности осцилляторов. Переход в высокоэластическое состояние происходит тогда, когда весь набор осцилляторов теряет устойчивость. Анализ этого механизма приводит в первом приближении к аддитивному соотношению для описания зависимости  $\alpha$  и температуры стеклования  $T_c$  от химического строения звена с учетом молекулярных параметров. Этот подход согласуется с представлениями о роли динамической структуры в релаксационных переходах.

Из сказанного следует, что, во-первых, размораживание или замораживание подвижности кинетических единиц (динамической структуры) яв-

ляется «спусковым механизмом» для начала подвижности морфологической структуры, поэтому без размораживания динамической структуры стекла морфологическая структура не будет размораживаться. Во-вторых, в реальную температурную зависимость объема выше  $T_c$  вклад дает как динамическая, так и морфологическая структуры (поэтому  $\alpha$ -переход по сравнению с другими релаксационными переходами в стеклах самый мощный с наиболее высоким релаксационным максимумом, большими скачками коэффициента теплового расширения  $\Delta\alpha$  и теплоемкости  $\Delta C_p$ ). В-третьих, ниже  $T_c$  в процессе отжига стекла релаксация объема стекла происходит (последовательно и одновременно) по двум механизмам I и II (рис. 3).

Отсюда следует, что для аморфных веществ основным процессом, ответственным за стеклование, является релаксационный. Сопутствующим фактором, играющим существенную роль, служит морфологический структурный вклад в процесс, анализируемый в термодинамических теориях стеклования. Вклад морфологической структуры значительно влияет на температуру стеклования, смешая ее к высоким температурам.

Скачок теплоемкости  $\Delta C_p$  (рис. 4) при стекловании отражает роль морфологической и динамической структуры в процессе стеклования. По данным работ [30, 31], для СКИ (натурального каучука)  $\Delta C_p = 47 \text{ Дж/г}\cdot\text{град}$ . В таблице приведены значения скачков теплоемкости  $\Delta C_p$  и температуры стеклования для ряда линейных полимеров [17, 30–35], а также  $\Delta C_p$  для этих полимеров, рассчитанные по правилу Вундерлиха [36, 37]

$$\Delta C_p = 11,3 \cdot n \text{ (Дж/моль\cdotград)},$$

где  $n$  — число С—С или других простых связей (ротаторов) в главной цепи на одно повторяющееся звено, а  $\Delta C_p$  рассчитывается на 1 моль таких связей, и по правилу Симхи — Бойера [38]

$$\Delta C_p = 104,5/T_c \text{ (Дж/г\cdotград)}$$

Как видно из таблицы, правило Вундерлиха лучше соответствует экспериментальным данным (за исключением ПЭ и ПОМ).

Участок кривой теплоемкости ниже  $T_c$  соответствует вкладу в основном колебательных степеней свободы. В области  $T_c$  происходит размораживание степеней свободы, главным образом вращательных, что приводит к переходу в высокоэластическое состояние. При этом одна колебательная степень свободы (крутильная) заменяется на одну вращательную. Если считать, что при переходе через  $T_c$  вращение является свободным, вклад каждого ротатора в теплоемкость равен  $R/2$  на 1 моль связей С—С. Одновременно снижается теплоемкость на  $R$  (Дж/моль\cdotград), приходящаяся на один вибратор, перешедший в ротатор. В результате вклад в скачок теплоемкости при  $T_c$  за счет размораживания динамической структуры (рис. 5) будет отрицательным

$$\Delta C_{p_i} = -nR/2 \text{ (Дж/моль\cdotград)},$$

где  $n$  — число вращательных степеней свободы в главной полимерной цепи, приходящихся на одно звено макромолекулы. Точные значения  $\Delta C_{p_i}$ , должны быть меньше, так как не все вращательные степени свободы сразу включаются после  $T_c$ . Кроме того, в действительности вращение ротаторов является заторможенным и учет этого [39, 40] приводит к выводу, что вклад заторможенного ротатора составляет в области 200–300 К величину от 0,75 до 1  $R$ , т. е. реально  $\Delta C_{p_i}$  находится в пределах от 0 до  $-0,25 R$ .

Согласно данным Вундерлиха [34, 40], скачок теплоемкости аморфного ПЭ при  $T_c = 237 \text{ К}$  равен  $0,63 \text{ Дж/г\cdotград}$ . Моделируя морфологическую структуру дырочным механизмом, Вундерлих рассчитал для ПЭ вклад  $\Delta C_{p_2}$  морфологической структуры в скачок теплоемкости. Он оказался равным  $0,60 \text{ Дж/г\cdotград}$ . Такое хорошее совпадение имеет элемент случайности, но из этого следует вывод, что для ПЭ вклад  $\Delta C_{p_i} = -0,03 \text{ Дж/г\cdotград}$ . Расхождение между правилом Вундерлиха для ПЭ, согласно которому  $\Delta C_p = 0,81 \text{ Дж/г\cdotград}$ , можно объяснить тем, что  $\Delta C_{p_i} = -0,21 \text{ Дж/г\cdotград}$ . Есть, однако, основания считать, что метод экстраполяции для определе-

**Скачки теплоемкости линейных полимеров по экспериментальным и расчетным данным при стекловании**

Полимер	$T_c$ , К	Повторяющаяся группа (звено)	Молекулярная масса	Число вращательных степеней свободы в главной цепи на 1 звено	Скачки теплоемкости $\Delta C_p$ Дж/г·град			
					эксперимент	расчет по правилу Вандерлиха	расчет по правилу Симха — Бойера	вклад размораживания вращательных степеней свободы (<0)
ПДМС	150	SiOC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	74,1	2	0,30 [17]	0,305	0,70	0,11 (37 %)
СКВ	180	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54	3	0,62 [17]	0,63	0,58	0,23 (37 %)
СКИ	202	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	68	3	0,47 [30, 31]	0,50	0,52	0,18 (38 %)
ПИБ	205	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	2	0,40 [17]	0,40	0,51	0,15 (37,5 %)
ПЭТФ	340	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	192	6	0,336 [17]	0,353	0,31	0,13 (38,6 %)
ПВХ	350–355	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	62,5	2	0,27–0,33 [17, 32, 33]	0,36	0,30	0,13 (39–48 %)
ПММА	388	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	100	3	0,342 [17]	0,34	0,27	0,125 (37 %)
ПОМ (аморфный)	195	CH <sub>2</sub> O	30	2	0,25 * [35]	0,75	0,54	0,28 (117 %)
ПЭ (аморфный)	237	CH <sub>2</sub>	14	1	0,63 * [34]	0,81	0,44	0,29 (46 %)

\* Результат получен экстраполяцией на 100% содержания аморфной фазы по данным для аморфно-кристаллических полимеров.

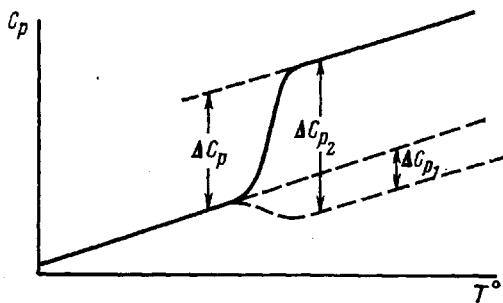


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости полимерного стекла при  $q=\text{const}$ , равной скорости охлаждения, при которой получено стекло из расплава.  $\Delta C_p$  – скачок теплоемкости при стеклование,  $\Delta C_{p1}$  и  $\Delta C_{p2}$  – составляющие скачка, соответствующие размораживанию динамической и морфологической структуры полимера

ния  $\Delta C_p$  (на 100% аморфной фазы) в аморфно-кристаллических полимерах дает заниженное значение  $\Delta C_p$  [35]. Поэтому скачок теплоемкости для аморфного ПЭ в действительности больше, чем 0,63 Дж/г·град.

Из анализа других менее существенных вкладов в скачок теплоемкости ПЭ сделанный Вундерлихом [34, 35] следует, что вклад  $\Delta C_{p1}$  за счет динамической структуры в целом небольшой. Одним из таких вкладов динамической структуры в теплоемкость является переход между поворотными изомерами с различными уровнями энергии (транс-гош-переходы). Этот вклад в скачок теплоемкости положительный, поэтому можно считать, что в целом динамическая структура дает для линейных аморфных полимеров хотя и небольшой, но, по-видимому, положительный вклад в скачок теплоемкости.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
- Бартенев Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М., 1966. 216 с.
- Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядочных структур. Новосибирск, 1982. 258 с.
- Бартенев Г. М. Wiss. Z. Univ. Jena. Naturwiss. Rh. 1983. B. 32. № 2/3. S. 385.
- Бартенев Г. М., Щеглова Н. Н. // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. № 1. С. 61.
- Donth E. J. Glasübergang, Berlin, 1981. 202 S.
- Немилов С. В. // Физ. и хим. стекла. 1978. Т. 4. № 2. С. 129.
- Кобеко П. П. Аморфные вещества. Л., 1952. 432 с.
- Александров А. П., Лазуркин Ю. С. // Журн. техн. физики. 1939. Т. 9. № 14. С. 1249.
- Бартенев Г. М. // Докл. АН СССР. 1951. Т. 77. № 1. С. 227.
- Волькенштейн М. В., Штицын О. Б. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. № 10. С. 2204.
- Adam G., Gibbs J. H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
- Gibbs J. H., Di Marzio E. A. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 3. P. 373.
- Gibbs J. H. // Modern Aspect of the Vitreous State. L., 1960. P. 152.
- Shen M. C., Eisenberg A. Glass Transitions in Polymers: Progress in Solid State Chemistry. Oxford, 1966. V. 3. P. 407.
- Chow T. S. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 2. P. 362.
- Havliček I., Vojta V., Ilavsky M., Hrouz J. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 2. P. 357.
- Goldstein M. // J. Macromolec. Sci. B. 1980. V. 18. № 3. P. 445.
- Бартенев Г. М. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 110. № 5. С. 805.
- Бартенев Г. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Лазоренко М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 405.
- Липатов Ю. С. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 2. С. 332.
- Chow T. S. // Polymer Engng. Sci. 1984. V. 24. № 14. P. 1079.
- Milchev A., Gutzov I. // J. Macromolec. Sci. B. 1982. V. 21. № 4. P. 583.
- Gutzow I. // Amorphous Materials/Ed. by Douglas R. W., Ellis B. L., 1972. P. 159.
- Chow T. S. // Polymer Engng. Sci. 1984. V. 24. № 11. P. 915.
- Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. // Физика и механика полимеров. М., 1983. 391 с.
- Корифельд М. Упругость и прочность жидкостей. Л., 1951. 120 с.
- Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Матвеев Ю. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А., 1976. Т. 18. № 9. С. 2067.

29. Аскадский А. А., Мареев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
30. Wood L. A., Bekkedahl N. // Polymer Letters. 1967. V. 5. № 1. P. 169.
31. Баргев Г. М., Карасев М. В. // Высокомолек. соед. А., 1987. Т. 29. № 3. С. 498.
32. Pizzoli M., Scandola M., Ceccorulli G., Pezzin G. // Polymer Bull. 1983. V. 9. P. 429.
33. Naoki M., Owada A. // Polymer. 1984. V. 25. № 1. P. 75.
34. Wunderlich B. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 10. P. 2429.
35. Suzuki H., Grabowicz J., Wunderlich B. // Brit. Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 1.
36. Wunderlich B. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 8. P. 1052.
37. Gaur H., Wunderlich B. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 2. P. 445.
38. Simha R., Boyer R. F. // J. Phys. Chem. 1962. V. 37. P. 1003.
39. Herzberg G. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. N. Y., 1945.
40. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М., 1972. 238 с.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19.IX.1986

## DYNAMIC AND MORPHOLOGICAL STRUCTURE AND GLASS TRANSITION NATURE

Bartenev G. M.

### Summary

Glass transition unlike other relaxational transitions has the dual nature. The relaxation process of freezing of the dynamic structure (segmental mobility) is a predominant one but is accompanied by essential contribution of freezing of morphological structure (equilibrium structure of a liquid). Such dual nature of glass transition is reflected in development of two approaches — relaxational and thermodynamic ones. Below  $T_g$  all the relaxational processes proceed in conditions of freezed morphological structure and as a result have the pure relaxational nature.