

DOI: 10.15593/2224-9400/2017.1.04

УДК 544.233

**Я.О. Шабловский**Гомельский государственный технический университет,  
Гомель, Белоруссия**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАСЧЕТА  
ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ РАСПЛАВОВ  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СКОРОСТИ ИХ ОХЛАЖДЕНИЯ**

*Среди разнообразных химико-технологических процессов стеклование расплавов занимает весьма специфическое положение. С одной стороны, технологии получения стеклообразных материалов имеют очень давнюю историю. С другой стороны, построение теории, способной исчерпывающим образом описать многочисленные нетривиальные особенности процесса стеклообразования, пока далеко от завершения. Последнее обстоятельство имеет несколько причин, среди которых имеются как объективные, так и субъективные. Одной из наиболее существенных причин является то, что стеклообразное состояние вещества термодинамически неравновесно.*

*С формальной точки зрения такое состояние нельзя описывать классическими методами химической термодинамики. Однако это означает невозможность использования понятия температуры стеклования. Другими словами, формально корректная теория стеклования обречена оказаться заведомо неприменимой в технологической практике. Для разрешения этого методологического противоречия в работе проведен термодинамический анализ формальной геометрической модели фазового перехода из термодинамически равновесной фазы в термодинамически неравновесную. Результаты этого анализа в сочетании с анализом имеющихся в литературе экспериментальных данных позволили выдвинуть предположение, что для целей аналитического описания процесса стеклования последний можно формально рассматривать как фазовый переход IV рода между термодинамически равновесной (расплав) и термодинамически неравновесной (стекло) фазами вещества. В связи с этим развита феноменологическая модель стеклования, позволившая получить уравнение, устанавливающее взаимосвязь между скоростью охлаждения расплава и температурой его стеклования. В результате обработки имеющихся в литературе экспериментальных данных табулированы константы этого уравнения для объемных образцов органических и неорганических стеклообразователей.*

**Ключевые слова:** температура стеклования, стеклообразование, стеклообразующий расплав, скорость охлаждения, кинетика стеклования.

Ya.O. Shablovsky

Gomel State Technical University, Gomel, Belorussia

## THE THERMODYNAMICAL GROUND FOR CALCULATION OF GLASS FORMATION TEMPERATURES IN DEPENDENCE ON THE VELOCITY OF MELT COOLING

*Among various technological processes glass formation occupies a very specific position. On the one hand, technology of glass production has a very old history. On the other hand, construction of a theory being capable to describe the numerous non-trivial features of the process of glass formation is very far from completion. The latter fact has several reasons. Some of them are objective, while the others are subjective. One of the most substantial reasons is that the glass state of a substance is thermodynamically non-equilibrium.*

*From the formal point of view the state of this kind can not be described by the classic methods of chemical thermodynamics. However as a consequence of this restriction one can not use the concept of the temperature of glass formation. In other words, a formally correct theory of glass formation is bound to be inapplicable in technological practice. In order to solve this methodological contradiction the thermodynamical analysis of the formal geometrical model of a phase transition is from a thermodynamically equilibrium phase to a thermodynamically non-equilibrium phase is carried out. The results of this analysis in combination with the analysis of available experimental data allowed us to advance a supposition that for the aims of analytical description of the process of glass formation it is possible to consider that process formally as a phase transition of the fourth order between the thermodynamically equilibrium phase (melt) and the thermodynamically non-equilibrium phase (glass). On this basis, the phenomenological model of glass formation allowed to get the equation, setting intercommunication between speed of cooling of fusion and temperature of its glass formation, is developed. Available in the scientific literature experimental data enabled us to tabulate the constants of this equation for organic and inorganic substances.*

**Keywords:** *temperature of glass formation, glass formation, glass-forming melt, cooling speed, kinetics of glass formation.*

Проблема стеклообразования чрезвычайно актуальна, и число публикаций по этой тематике огромно. Знакомство с монографиями [1–4] позволяет составить представление о фундаментальных проблемах химии стеклообразного состояния и о существующих подходах к их решению.

В настоящее время в этой научной отрасли разные авторы придерживаются различных подходов даже в некоторых принципиальных

аспектах осуществления типовых экспериментов и обработки их результатов (см. обзор [5]), не говоря уже об отсутствии единой теории стеклования. Вместе с тем подавляющее большинство исследователей придерживается убеждения [2], что стеклование не является фазовым переходом (ФП) и должно описываться методами термодинамики необратимых процессов.

Такое мнение основывается на том бесспорном факте, что стеклообразное состояние термодинамически неравновесно, так как свойства вещества в этом состоянии зависят от термической предыстории и, в особенности, от скорости охлаждения. Однако, строго следуя такому подходу, нельзя применять понятие температуры стеклования, что заведомо неприемлемо с точки зрения технолога. Поэтому неудивительно, что из появившихся за последние полвека многочисленных подходов, претендующих на корректное количественное описание процесса стеклообразования, ни один не «прижился» в лабораторной и технологической практике [6].

Очевидно, что необходим компромисс между методологической строгостью теории и ее практической применимостью. Ввиду того, что новейшие подходы пока не оказались достаточно плодотворными, представляется целесообразным пересмотреть более раннюю идею, выдвигавшуюся еще в первой половине прошлого века, но затем отвергнутую и почти забытую. Речь идет о принципиальной возможности формально рассматривать стеклование как специфическое фазовое превращение.

Обратим внимание на следующие факты [6]. Во-первых, направление процесса в стеклообразующей системе можно реверсировать соответствующей инверсией знака скорости изменения температуры. Во-вторых, характерные особенности поведения термодинамических свойств веществ самой разной химической природы в области стеклования качественно идентичны. В-третьих, стеклоподобные состояния могут возникать в результате структурных превращений твердых фаз.

Основываясь на этом, некоторые исследователи не только признают корректным рассмотрение стеклования как ФП, но и допускают существование идеальной стеклообразной термодинамической фазы [7, 8]. В настоящей работе стеклование рассматривается как ФП, термодинамическая природа которого детализирована ниже. Это, однако, не должно расцениваться как утвердительный ответ на спорный вопрос, является ли стеклование фазовым переходом. Формальное представление о стеклова-

нии как о ФП используется здесь как составная часть предлагаемой феноменологической модели перехода в стеклообразное состояние, позволяющей получить уравнение зависимости температуры стеклования расплава от скорости его охлаждения.

### 1. Теоретический анализ

Общепринятая классификация относит к ФП  $N$ -го рода превращения, при которых в точке  $(T_\lambda, p_\lambda)$  этого превращения непрерывны все частные производные энергии Гиббса  $G$  вплоть до  $(N - 1)$ -го порядка включительно. Изменение фазового состояния вещества определяется варьированием температуры  $T$  и (или) давления  $p$ , поэтому множество возможных фазовых состояний можно отобразить поверхностью  $G(T, p)$ .

Обозначим  $G'$  и  $G''$  энергии Гиббса граничащих фаз. Рассмотрим фазовое превращение в «строгом» смысле, т.е. как переход из одной термодинамически устойчивой фазы в другую. Тогда при заданном давлении  $p = p_\lambda$  ФП возможен лишь при условии, что профили  $G'(T)$  и  $G''(T)$  изобарных сечений поверхностей  $G'(T, p)$  и  $G''(T, p)$  плоскостью  $p = p_\lambda$  пересекаются при некоторой температуре  $T = T_\lambda$ . Следовательно, в точке ФП кривые  $G'(T)$  и  $G''(T)$  должны иметь касание четного порядка, так как при нечетном порядке касания кривые не пересекаются (рис. 1).

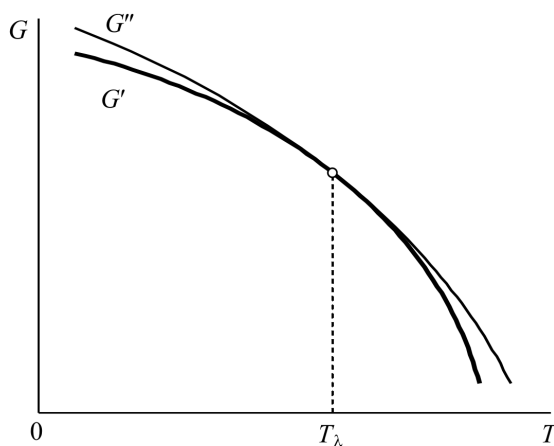


Рис. 1. Профили изобарических сечений поверхностей Гиббса граничащих фаз при ФП четного рода

Названный геометрический факт означает, что в точке ФП, разделяющего термодинамически устойчивые фазы, должны совпадать частные производные их энергий Гиббса  $G'$  и  $G''$  от нулевого до  $2m$ -го порядка включительно ( $m = 0, 1, 2, \dots$ ). Иначе говоря, ФП между термодинамически устойчивыми фазами может быть только нечетного рода:  $N = 2m + 1$ .

При ФП четного рода профили  $G'(T)$  и  $G''(T)$  не пересекаются, т.е. такое превращение не является фазовым переходом в «строгом» смысле. Эту же закономерность можно выразить иначе, а именно: если одна из двух фаз вещества термодинамически неравновесна, то фазовое превращение такого вещества будет представлять собой ФП четного рода. Таким образом, стеклование можно формально рассматривать как ФП четного рода, если считать стеклообразное состояние вещества особой нестабильной фазой.

Кривизна  $K^{(G)}$  поверхности  $G(T, p)$  удовлетворяет соотношению [9]

$$K^{(G)} = kD, \quad (1)$$

где  $k$  – несущественный для дальнейшего рассмотрения положительный коэффициент пропорциональности. Здесь обозначено:

$$D = \frac{C_p \beta}{TV_0} - \alpha^2,$$

$C_p$  – изобарная теплоемкость,  $\alpha = V_0^{-1} (\partial V / \partial T)_p$  – коэффициент теплового расширения,  $\beta = -V_0^{-1} (\partial V / \partial p)_T$  – сжимаемость,  $V$  – удельный объем,  $V_0$  – удельный объем при нормальных условиях.

Известно [10], что термодинамическая устойчивость состояния вещества определяется знаком величины  $D$ , а именно: для термодинамически равновесных состояний

$$D > 0, \quad (2)$$

а для термодинамически неравновесных состояний

$$D < 0. \quad (3)$$

Из (1)–(3) следует, что множество термодинамически равновесных состояний изображается на поверхности  $G(T, p)$  эллиптическими

точками ( $K^{(G)} > 0$ ), а множество термодинамически неравновесных состояний изображается на поверхности  $G(T, p)$  гиперболическими точками ( $K^{(G)} < 0$ ). Тогда точки ФП четного рода суть точки касания поверхностей, одна из которых образована эллиптическими точками, а другая – гиперболическими точками. Следовательно, точки ФП четного рода суть точки нулевой кривизны.

С учетом соотношения (1) сказанное означает, что в точках ФП четного рода

$$TV_0 = \frac{\beta C_p}{\alpha^2}. \quad (4)$$

В частности, это равенство должно выполняться при температуре стеклования  $T = T_g$ , для которой вместо (4) можно записать

$$T_g = V_0^{-1} \left[ \frac{\beta C_p}{\alpha^2} \right]_{T=T_g}. \quad (5)$$

Исследователи, допускающие интерпретацию стеклования как ФП, рассматривают этот процесс как ФП II рода. Однако такой ФП по определению должен сопровождаться скачками изобарной теплоемкости  $C_p$ , коэффициента теплового расширения  $\alpha$  и объемной сжимаемости  $\beta$  при равенстве удельных энтропий и удельных объемов граничащих фаз. В силу равенства (4) это означает, что точки ФП II рода являются выделенными (особыми) точками поверхности  $G(T, p)$ . Между тем на опыте наблюдаются воспроизводимые непрерывные зависимости температуры стеклования  $T_g$  от приложенного давления (см., например, [11]). Следовательно, термодинамическая модель стеклования должна интерпретировать этот процесс как ФП более высокого четного рода, нежели второй, так как в противном случае точки ФП не образуют на поверхности  $G(T, p)$  линию.

На опыте при  $T = T_g$  вместо скачков величин  $C_p$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  наблюдаются их непрерывные изменения [4, 5, 12], форма которых такова, что эти изменения естественно рассматривать как результат скачкообразного изменения выпуклости температурных зависимостей  $C_p(T)$ ,  $\alpha(T)$  и  $\beta(T)$  в точке стеклования, т.е. как проявления ФП IV рода. Руководствуясь вышесказанным, далее мы будем интерпретировать стеклование как ФП IV рода.

Пусть  $q$  – параметр, количественно характеризующий различия между фазами. Конкретная физико-химическая природа этого параметра для нашего рассмотрения несущественна. Поскольку здесь обсуждается ФП между равновесной и неравновесной фазами, достаточно полагать, что  $q$  является мерой отклонения от термодинамического равновесия. Тогда скорость установления равновесия будет определяться величиной сродства  $A = -(\partial G/\partial q)_T$ .

Общепринято, что поведение свойств стеклообразующей системы определяется релаксационными явлениями [13, 14]. Обычно рассматривается безынерционная релаксация, когда сродство определяет скорость изменения параметра  $q$ :  $\dot{q} = k_1 A$ , где  $k_1 = \text{const}$ . Пренебрежение инерционностью структурных единиц равносильно предположению, что скорости их движения существенно больше скорости  $\dot{q}$  изменения параметра  $q$ . Естественной альтернативой является модель инерционной релаксации, когда сродство определяет ускорение изменения параметра  $q$ :  $\ddot{q} = k_2 A$ , где  $k_2 = \text{const}$ . Наиболее корректен одновременный учет обеих названных возможностей, приводящий к уравнению вида

$$a_1 \dot{q} + a_2 \ddot{q} = k A, \quad (6)$$

где  $a_1$ ,  $a_2$  и  $k$  – константы.

Руководствуясь соотношением (6), естественно полагать, что

$$G = G_0 + G_q, \quad (7)$$

где  $G_q$  – некоторая функция параметра  $q$ , а  $G_0$  не зависит от этого параметра. Независимость слагаемого  $G_0$  от  $q$  означает, что эта составляющая энергии Гиббса не связана с отклонениями от термодинамического равновесия, т.е. не зависит от времени  $t$ , тогда как  $G_q$ , напротив, зависит от времени. Очевидно, что аналогичная аддитивность свойственна и остальным термодинамическим потенциалам стеклообразующего вещества, в том числе энтальпии  $H$ . Однако прежде чем записать для энтальпии аддитивное соотношение типа (7) (см. далее формулу (8)), вернемся к утверждению, что стеклование можно рассматривать как ФП IV рода, представленный на рис. 1.

Применительно к стеклованию на этом рисунке  $G'$  – энергия Гиббса расплава,  $G''$  – энергия Гиббса стекла,  $T_\lambda = T_g$ . Приняв во внимание, что энтропия  $S = -(\partial G/\partial T)_p$ , легко видеть, что в области  $T > T_\lambda$  при одном и том же приращении температуры изменение энтропии термодинамически устойчивой фазы (расплава) больше соответствующего изменения энтропии термодинамически неустойчивой фазы (стекла). Другими словами, выше точки стеклования теплоемкость термодинамически устойчивой фазы должна быть больше теплоемкости термодинамически неустойчивой фазы. А поскольку  $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ , для энтальпии стеклообразующего вещества в изобарических условиях будем иметь

$$H(T, t) = h_0(T) - h_r(T, t), \quad (8)$$

где  $h_0$  – равновесная составляющая энтальпии,  $h_r$  – ее неравновесная (релаксационная) составляющая,  $T \geq T_g$ .

В свете идей весьма плодотворной концепции флуктуационного свободного объема [15, 16] темп изменения релаксационной составляющей  $h_r$  со временем должен определяться величиной теплоемкости  $C_p$  вещества в целом, пониженной на величину теплоемкости  $C_t = (\partial H/\partial T)_t$  релаксирующей подсистемы его структурных единиц со степенями свободы, вымороженными в процессе стеклования к моменту времени  $t$ :

$$h_r \sim (C_p - C_t).$$

Релаксация при стекловании весьма специфична, и для ее описания разными авторами предлагались столь же специфические средства [17]. В частности, выдвигались гипотезы о существовании двух характерных времен релаксации (т.е. о совместном либо альтернативном проявлении «быстрой» и «медленной» релаксации), о наличии спектра времен релаксации и т.п. Математическая реализация подобных подходов слишком громоздка и заведомо непригодна для практических расчетов. Поэтому далее мы будем а priori считать, что релаксация в стеклообразующих расплавах подчиняется закону Кольрауша.

«Недостатком» закона Кольрауша принято считать то обстоятельство, что при использовании такого закона сложно раскрыть физико-химическую природу релаксационного отклика [18]. Однако мате-



матическое выражение закона Кольрауша таково, что процессы, подчиняющиеся этому временному закону, можно формально рассматривать как протекающие при измененном масштабе времени («растяжение» либо «сжатие» оси времени). Поэтому мы запишем

$$h_r = (C_p - C_i)T \frac{\zeta t}{\tau_r}, \quad (9)$$

где  $\zeta$  – масштабный множитель.

Температурную зависимость времени релаксации  $\tau_r$  выразим в стандартном виде [2, с. 8]:

$$\tau_r = A \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right), \quad (10)$$

где  $A$  – константа,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $E$  – энергия активации релаксационного смещения частиц стеклообразующего вещества. Аналитическое выражение температурной зависимости величины  $E$  определяется приоритетом учитываемых факторов и может иметь различный вид. Для нашего рассмотрения существенно то, что время релаксации стеклообразующих систем удовлетворяет уравнению Вильямса–Ланделла–Ферри [19]. Это, как известно [3, 4], позволяет описать температурную зависимость энергии активации уравнением Фулчера–Фогеля–Таммана

$$E = \frac{\bar{E}}{1 - T_0/T}, \quad (11)$$

где  $\bar{E}$  – пороговое значение энергии активации,  $T_0$  – реперная температура.

Из (8) следует, что в области стеклования

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_i + \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_T \left(\frac{\partial t}{\partial T}\right)_p = C_i - \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_T w^{-1}, \quad (12)$$

где  $w$  – скорость охлаждения. С учетом (9) равенство (12) преобразуется к виду

$$w\tau_r = \zeta T. \quad (13)$$

Подставляя (10) и (11) в (13) и полагая  $T = T_g$ , находим, что взаимосвязь температуры стеклования расплава и скорости его охлаждения выражается уравнением

$$\frac{w}{T_g} \exp\left(\frac{a}{T_g - T_0}\right) = b, \quad (14)$$

где

$$a = E/k_B; \quad b = \zeta/A. \quad (15)$$

## 2. Обсуждение результатов

Уравнение (14) определяет зависимость  $T_g(w)$ , типичный вид которой представлен на рис. 2 графиками зависимостей температуры стеклования от скорости изменения температуры расплава, построенными по экспериментальным данным [20] для образцов 1,2-синдиотактического полибутадиена, различающихся степенями функционализации.

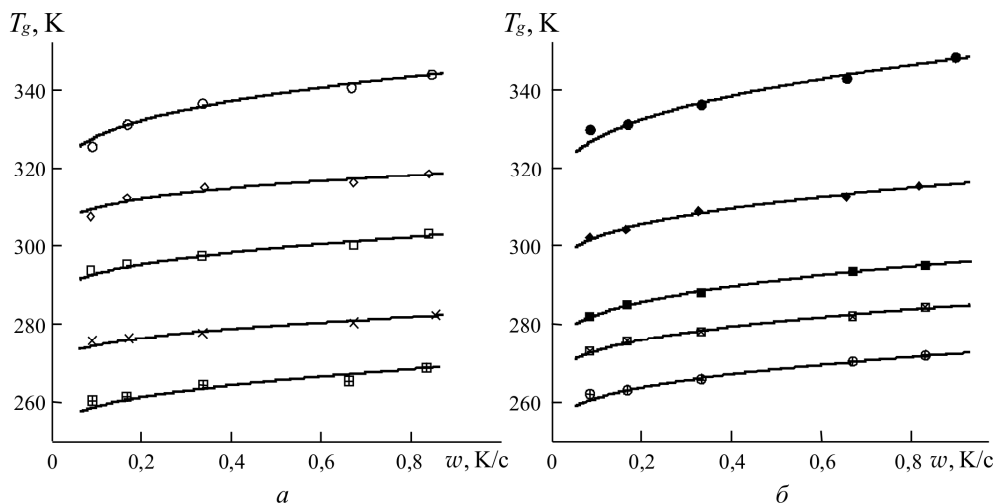


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от скорости изменения температуры для 1,2-синдиотактического полибутадиена, модифицированного введением гем-дихлорциклопропановых групп (а) и атомов брома (б). Сплошные линии – расчет по уравнению (14), точки – экспериментальные данные [20] для различных степеней функционализации полимера: ▣▣▣ – 0 %; ××× – 25,1 %; □□□ – 41,1 %; ◇◇◇ – 68,3 %; ○○○ – 83,2 %; ⊕⊕⊕ – 0 %; ⊗⊗⊗ – 23,3 %; ■ ■ ■ – 35,3 %; ◆◆◆ – 50,0 %; ●●● – 77,6 %

Согласно равенствам (15)  $a > 0$ ,  $b > 0$ , вследствие чего зависимость  $T_g(w)$ , определяемая уравнением (14), есть монотонно убывающая функция. Коэффициент  $a$  однозначно определяется величиной порогового значения  $\bar{E}$  энергии активации, поэтому расчет этого коэффициента не связан с какими-либо трудностями принципиального характера. Так, например, воспользовавшись экспериментальными данными [21], легко получить для полистирола  $\bar{E} = 18,73$  кДж/моль,  $a = 452,15$  К, а для поликарбоната  $E = 110$  кДж/моль,  $a = 44,53$  К. Коэффициент  $b$  определяется характеристиками релаксационного процесса в стеклообразующем расплаве. К сожалению, имеющиеся в литературе данные о таких процессах крайне скудны, поэтому рассчитать коэффициент  $b$  нам пока не удалось.

Для восполнения этого пробела нами была произведена обработка экспериментальных данных [22–67], в ходе которой для органических и неорганических стеклообразователей были определены численные значения параметров  $a$ ,  $b$  и  $T_0$ , обеспечивающие наилучшее согласие между теоретической зависимостью  $T_g(w)$  [уравнение (14)] и результатами экспериментальных исследований кинетики стеклования. Результаты обработки представлены в табл. 1–3. При этом в табл. 3 сокращенные названия «дихлорциклопропанированный 1,2-СПБ» и «бромированный 1,2-СПБ» обозначают 1,2-синдиотактический полибутадиен, модифицированный соответственно введением гем-дихлорциклопропановых групп и введением атомов брома; справа от этих сокращенных названий указаны значения степени функционализации (модификации) соответствующих образцов.

Таблица 1

Константы кинетического уравнения стеклования для неорганических стеклообразующих веществ

Вещество	Параметры уравнения		
	$a$ , К	$b$ , $c^{-1}$	$T_0$ , К
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	237,40	0,094	437,5
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	291,95	0,086	420,9
BeF <sub>2</sub>	482,64	0,591	569,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1006,12	8,125	464,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2659,24	300,385	423,2
LiPO <sub>3</sub>	521,42	4,281	544,7
NaPO <sub>3</sub>	322,33	3,714	526,7
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	238,82	0,070	706,3

Продолжение табл. 1

Вещество	Параметры уравнения		
	$a$ , К	$b$ , $c^{-1}$	$T_0$ , К
$Mg(C_2H_3O_2)_2$	139,14	0,138	459,2
$BaNaB_9O_{15}$	147,11	0,112	781,9
$Bi_2Ge_3O_9$	160,17	0,029	722,2
$TlAsSe_2$	270,68	0,046	334,3
$Ga_5Se_9$	150,39	0,506	294,0
$Se_{75}S_{25}$	124,11	0,020	309,1
$Se_{80}In_{20}$	144,66	0,135	292,3
$Se_{90}In_{10}$	125,13	0,170	301,1
$Se_{95}In_5$	114,45	0,198	301,3
$Se_{70}Te_{30}$	152,07	0,092	315,1
$Se_{80}Te_{20}$	166,18	0,146	308,9
$Se_{85}Te_{15}$	114,64	0,094	312,8
$Se_{90}Te_{10}$	124,14	0,124	308,2
$Se_{95}Te_5$	167,62	0,085	287,5
$As_{10}Sb_{15}Se_{75}$	229,20	0,679	336,4
$As_{20}Sb_{15}Se_{65}$	268,55	0,277	377,1
$As_{22}Sb_{18}Se_{60}$	279,20	0,238	415,4
$As_{25}Sb_{15}Se_{60}$	273,40	0,201	414,2
$As_{30}Sb_{10}Se_{60}$	274,33	0,230	412,4
$As_{30}Sb_{15}Se_{55}$	283,60	0,234	415,4
$As_{35}Sb_5Se_{60}$	274,51	0,218	408,7
$As_{35}Sb_{15}Se_{50}$	322,66	0,289	416,4
$Ge_{13}Te_{82}Sb_5$	144,28	1,119	383,4
$Ge_{20}As_5Se_{75}$	113,40	0,007	423,1
$Ge_{20}As_{10}Se_{70}$	102,88	0,007	446,8
$Se_{75}S_{17}Cd_8$	124,19	0,020	316,1
$Se_{75}S_{19}Cd_6$	137,46	0,023	311,7
$Se_{75}S_{21}Cd_4$	128,52	0,023	312,2
$Se_{75}S_{23}Cd_2$	121,20	0,022	312,3
$Se_{75}Cd_{10}In_{15}$	174,94	0,134	281,3
$Se_{80}In_{10}Pb_{10}$	83,21	0,083	301,0
$Se_{80}In_{14}Pb_6$	151,46	0,086	285,1
$Se_{80}In_{18}Pb_2$	180,98	0,103	283,8
$Se_{70}Te_{20}Ag_{10}$	174,03	0,126	305,9
$Se_{80}Te_{10}Cu_{10}$	144,73	0,089	309,4
$Se_{80}Te_{12}Cu_8$	161,83	0,110	308,8
$Se_{80}Te_{14}Cu_6$	167,05	0,075	308,5
$Se_{80}Te_{16}Cu_4$	167,66	0,068	293,0
$Se_{80}Te_{18}Cu_2$	157,24	0,080	314,5
$Se_{70}Te_{20}Cd_{10}$	202,41	0,119	308,7
$Se_{75}Te_{15}Cd_{10}$	144,50	0,065	296,1
$Se_{70}Te_{22}Zn_8$	225,64	0,046	299,6

Окончание табл. 1

Вещество	Параметры уравнения		
	$a$ , К	$b$ , $c^{-1}$	$T_0$ , К
$Se_{70}Te_{26}Zn_4$	188,56	0,112	316,9
$Se_{70}Te_{28}Zn_2$	191,06	0,095	313,6
$Se_{78,5}Te_{20}Bi_{1,5}$	103,83	0,094	326,5
$Se_{79}Te_{20}Bi$	101,42	0,092	325,9
$Se_{79,5}Te_{20}Bi_{0,5}$	102,52	0,095	324,7
$Se_{79,8}Te_{20}Bi_{0,2}$	104,68	0,098	323,5
$Se_{70}Te_{15}In_{15}$	180,24	0,097	314,9
$Se_{80}Te_{10}In_{10}$	152,83	0,179	306,0
$Se_{80}Te_{12}In_8$	166,14	0,266	307,2
$Se_{80}Te_{14}In_6$	107,10	0,090	314,5
$Se_{80}Te_{16}In_4$	115,24	0,109	314,9
$Se_{80}Te_{18}In_2$	108,64	0,094	316,3
$(Se_{0,7}Te_{0,3})_{90}In_{10}$	118,04	0,088	319,9
$Te_5 (In_{10}Se_{90})_{95}$	151,45	0,060	307,0
$Te_5 (In_{15}Se_{85})_{95}$	159,67	0,053	306,9
$Te_5 (In_{20}Se_{80})_{95}$	192,94	0,057	303,5
$Te_5 (In_{25}Se_{75})_{95}$	161,40	0,054	313,6
$Se_{70}Te_{20}Sb_{10}$	157,26	0,122	323,0
$Se_{72,5}Te_{20}Sb_{7,5}$	297,13	0,594	319,3
$Se_{77}Te_{15}Sb_8$	302,13	0,064	308,3
$Se_{79}Te_{15}Sb_6$	312,87	0,063	300,3
$Se_{81}Te_{15}Sb_4$	368,93	0,099	293,2
$Se_{83}Te_{15}Sb_2$	369,05	0,080	284,7
$Se_{75}Te_5Cd_{10}In_{10}$	154,16	0,076	292,5
$Se_{75}Te_{10}Cd_{10}In_5$	167,72	0,067	298,0

Таблица 2

Константы кинетического уравнения стеклования  
для многокомпонентных неорганических стеклообразующих систем

Система	Параметры уравнения		
	$a$ , К	$b$ , $c^{-1}$	$T_0$ , К
$10CeO_2-90TeO_2$	716,82	0,251	562,3
$10Dy_2O_3-90TeO_2$	817,02	0,290	554,6
$10La_2O_3-90TeO_2$	526,55	0,274	568,6
$10Nd_2O_3-90TeO_2$	616,99	0,214	560,9
$10Sm_2O_3-90TeO_2$	678,73	0,214	557,9
$10Yb_2O_3-90TeO_2$	837,92	0,181	547,1
$23K_2O-77SiO_2$	605,73	0,462	726,2
$80TeO_2-20K_2O$	190,58	0,044	490,1
$95TeO_2-5K_2O$	239,57	0,050	533,2

Система	Параметры уравнения		
	$a, K$	$b, c^{-1}$	$T_0, K$
28,18TeO <sub>2</sub> -71,82P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	264,56	0,211	542,6
36,15TeO <sub>2</sub> -63,85P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	369,22	0,172	528,8
45,72TeO <sub>2</sub> -54,28P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	460,92	0,179	518,9
52,55TeO <sub>2</sub> -47,45P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	560,32	0,267	513,6
62,80TeO <sub>2</sub> -37,20P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	641,08	0,218	503,7
68,40TeO <sub>2</sub> -31,60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	807,27	0,247	486,6
76,49TeO <sub>2</sub> -23,51P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1049,22	0,274	463,7
50TeO <sub>2</sub> -45V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5K <sub>2</sub> O	109,61	0,006	473,5
50TeO <sub>2</sub> -22,5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -27,5Ag <sub>2</sub> O	272,49	0,106	426,6
50TeO <sub>2</sub> -25V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -25Ag <sub>2</sub> O	169,84	0,037	443,4
50TeO <sub>2</sub> -27,5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -22,5Ag <sub>2</sub> O	171,82	0,079	456,1
50TeO <sub>2</sub> -30V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -20Ag <sub>2</sub> O	148,31	0,042	458,4
46SiO <sub>2</sub> -45,32PbO-5,62K <sub>2</sub> O- -2,5Na <sub>2</sub> O-0,56R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	512,17	0,087	642,6

Таблица 3

Константы кинетического уравнения стеклования  
для органических стеклообразующих веществ

Вещество	Параметры уравнения			
	$a, K$	$b, c^{-1}$	$T_0, K$	
Этиленгликоль	67,13	0,817	146,7	
Глицерол	135,32	0,660	172,4	
Сорбитол	82,71	0,417	259,2	
Поливинилхлорид	163,52	0,553	335,3	
Поливинилацетат	231,45	6,586	290,5	
Полиизопрен	115,88	0,780	194,4	
Поликарбонат	46,45	0,018	414,6	
Полистирол	452,15	1,606	294,3	
Полиметилметакрилат	276,48	0,392	314,6	
Поли-5-этилрезорцинофталат	375,86	2,920	372,0	
Эпоксид	133,86	2,335	354,1	
Дихлорциклопропани- рованный 1,2-СПБ	0 %	107,08	0,144	240,7
	25,1 %	92,01	0,184	259,8
	41,1 %	113,77	0,154	274,3
	68,3 %	180,29	0,776	286,7
	83,2 %	280,62	0,417	289,3
Бромированный 1,2-СПБ	0 %	144,20	0,236	238,6
	23,3 %	149,50	0,241	250,2
	35,3 %	186,39	0,274	254,5
	50,0 %	182,30	0,234	274,5
	77,6 %	245,24	0,162	288,7

В завершение вернемся к равенству (5). Оно вытекает из общего соотношения (4), поэтому экспериментальная проверка равенства (5) позволила бы дать убедительный ответ на вопрос о допустимости рассмотрения стеклования как ФП IV рода. Однако измерения термодинамических свойств веществ в точке их стеклования крайне затруднительны, и на данном этапе произвести проверку выполнимости равенства (5), а точнее, равносильного ему равенства

$$\frac{T_g V_0}{\left[ \frac{\beta C_p}{\alpha^2} \right]_{T=T_g}} = 1 \quad (16)$$

оказалось возможным только для поливинилацетата. Согласно экспериментальным данным [68–70] при температуре стеклования  $T_g = 298,6$  К поливинилацетат имеет следующие термодинамические характеристики:  $C_p = 1,568$  кДж/(кг·К),  $\alpha = 4,73 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup>,  $\beta = 3,31 \cdot 10^{-11}$  Па<sup>-1</sup>,  $V_0 = 0,84 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг. Подстановка этих значений в левую часть равенства (16) дает значение  $1,081 \approx 1$ , что позволяет констатировать хорошее согласие развиваемой теории с имеющимися экспериментальными данными.

### 3. Выводы

Проведенный термодинамический анализ геометрической модели фазового перехода из термодинамически равновесной фазы в термодинамически неравновесную в сочетании с анализом имеющихся в литературе экспериментальных данных позволил выдвинуть предположение, что стеклование можно рассматривать как ФП IV рода между термодинамически равновесной (жидкой) и термодинамически неравновесной (стеклообразной) фазами вещества. Названная гипотеза позволила обосновать одно из базовых положений выдвигаемой феноменологической модели стеклования – равенство (8). При допущениях (9)–(11) это дало возможность получить уравнение (14), устанавливающее взаимосвязь между скоростью охлаждения расплава и температурой его стеклования. В результате обработки имеющихся в литературе экспериментальных данных табулированы константы этого уравнения для объемных образцов ряда органических и неорганических стеклообразователей.

### Список литературы

1. Nemilov S.V. Thermodynamic and kinetic aspects of the vitreous state. – Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo: CRC Press, 1995. – 213 p.
2. Schmelzer J.W.P. Kinetic criteria of glass formation and the pressure dependence of the glass transition temperature // J. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 136, no. 7. – P. 074512-1–074512-11.
3. Schmelzer J.W.P., Gutzow I.S. Glasses and the glass transition. – Berlin, Weinheim: Wiley-VCH, 2011. – 408 p.
4. Gutzow I.S., Schmelzer J.W.P. The vitreous state: thermodynamics, structure, rheology, and crystallization. – 2<sup>nd</sup> ed. – Berlin: Springer, 2013. – 565 p.
5. Мазурин О.В. Проблемы обеспечения совместимости значений температур стеклования, публикуемых в мировой литературе // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, № 1. – С. 34–55.
6. Тропин Т.В., Шмельцер Ю.В.П., Аксенов В.Л. Современные аспекты кинетической теории стеклования // УФН. – 2016. – Т. 186, № 1. – С. 47–73.
7. Leuzzi L., Nieuwenhuizen Th.M. Thermodynamics of the glassy state. – New York, London: Taylor & Francis Group, 2007. – 283 p.
8. Stillinger F.H., Debenedetti P.G. Glass transition thermodynamics and kinetics // Annu. Rev. Condens. Matter Phys. – 2013. – Vol. 4. – P. 263–285.
9. Шабловский Я.О. Геометрическая интерпретация фазовых равновесий кристалл-пар и равновесий в гелиевых системах // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 6. – С. 1039–1045.
10. Семенченко В.К. К термодинамике сверхсостояний // Журн. физ. химии. – 1959. – Т. 33, № 6. – С. 1440–1445.
11. Williams E., Angell C.A. Glass transition with negative change in expansion coefficient // J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett. – 1973. – Vol. 11, no. 6. – P. 383–387.
12. Novikov V.N., Sokolov A.P. Qualitative change in structural dynamics of some glass-forming systems // Phys. Rev. E. – 2015. – Vol. 92, no. 6. – P. 062304-1–062304-8.
13. Бартенев Г.М., Лукьянов И.А. Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания и связь температуры стеклования с энергией активации // Журн. физ. химии. – 1955. – Т. 29, № 8. – С. 1486–1498.
14. Мантатов В.В., Сандитов Б.Д., Сандитов Д.С. Элементарный акт процесса размягчения стеклообразных систем в модели возбужденного состояния // Высокомолекул. соединения. Серия А. – 2009. – Т. 51, № 9. – С. 1632–1642.



15. Goldstein M. Viscous liquids and the glass transition. IV. Thermodynamic equations and the transition // *J. Phys. Chem.* – 1973. – Vol. 77, no. 5. – P. 667–673.
16. Нечитайло В.С. Теория свободного объема в полимерах // *Журн. физ. химии.* – 1991. – Т. 65, № 7. – С. 1979–1983.
17. Термомеханика полимерных материалов в условиях релаксационного перехода / В.П. Матвеев, О.Ю. Сметанников, Н.А. Труфанов, И.Н. Шардаков. – М.: Физматлит, 2009. – 176 с.
18. Снопков Б.А. Неэкспоненциальная кинетика химических реакций на поверхности // *Теорет. и эксп. химия.* – 2014. – Т. 50, № 2. – С. 69–93.
19. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – Vol. 77, no. 14. – P. 3701–3707.
20. Сидоров А.В., Селезнева Ю.А. Изучение свойств модифицированных полимерных продуктов на основе 1,2-СПБ методами термического анализа // *Молодежь и наука: сб. материалов VIII Всерос. науч.-техн. конф. студ., асп. и молодых ученых, посвященной 155-летию со дня рождения К.Э. Циолковского.* – Красноярск: Изд-во Сибирского федерального ун-та, 2012. – С. 15–18.
21. Бартенев Г.М., Бартенева Г.А. Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия, 1992. – 384 с.
22. Коломиец Б.Т., Листошин Б.В. Зависимость термомеханической температуры стеклования халькогенидных стекол от скорости нагревания // *Физика и химия стекла.* – 1984. – Т. 10, № 6. – С. 667–675.
23. Onodera N., Suga H., Seki S. Glass transition in amorphous precipitates // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1969. – Vol. 1, no. 4. – P. 331–334.
24. Коломиец Б.Т., Любин В.М., Шило В.П. О температуре размягчения стекла  $As_2Se_3$  // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1971. – Т. 7, № 5. – С. 858–859.
25. Доброхотова Ж.В., Захарова Б.С. Исследование стекол систем  $LiF-BeF_2$  и  $KF-BeF_2$  методом дифференциальной сканирующей калориметрии // *Неорган. материалы.* – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 247–253.
26. Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate / C.T. Moynihan, A.J. Easteal, J. Wilder, J. Tucker // *J. Phys. Chem.* – 1974. – Vol. 78, no. 26. – P. 2673–2677.
27. Brüning R., Samwer K. Glass transition on long time scales // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 46, no. 18. – P. 11318–11322.
28. Richert R., Bassler H. Dynamics of supercooled melts treated in terms of the random-walk concept // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1990. – Vol. 2, no. 9. – P. 2273–2288.

29. Avramov I., Grantscharova E., Gutzow I. Structural relaxation in two metaphosphate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1987. – Vol. 91, no. 3. – P. 386–390.

30. Avramov I., Grantscharova E., Gutzow I. Crystallization and rheological behaviour of alkali metaphosphate glass-forming melts // *J. Cryst. Growth.* – 1981. – Vol. 52, no. 1. – P. 111–114.

31. Maeda M., Ikeda T. The glass transition and crystallization of amorphous  $[x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x) \text{Na}_2\text{O}]-2\text{B}_2\text{O}_3$  // *Journ. Phys. Chem. Solids.* – 1988. – Vol. 49, no. 1. – P. 35–39.

32. Onodera N., Suga H., Seki S. Glass transition in dehydrated amorphous solid // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1968. – Vol. 41, no. 9. – P. 2222.

33. Vaish R., Varma K. The glass transition and crystallization kinetic studies on  $\text{BaNaB}_9\text{O}_{15}$  glasses // *Journ. Phys. D: Applied Physics.* – 2009. – Vol. 42, no. 1. – P. 015409-1–015409-7.

34. Avramov I. Kinetics of structural relaxation of glass-forming melts // *Thermochimica Acta.* – 1996. – Vol. 280/281. – P. 363–382.

35. El-Oyoun M.A. Differential scanning calorimetric study of  $\text{Ga}_5\text{Se}_{95}$  glass // *Journ. Phys. Chem. Solids.* – 2003. – Vol. 64, no. 5. – P. 821–826.

36. Khan S.A. Kinetics of  $\text{Se}_{75}\text{S}_{25-x}\text{Cd}_x$  glassy system using differential scanning calorimeter // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2009. – Vol. 484, no. 1/2. – P. 649–653.

37. Khan S.A., Zulfequar M., Husain M. On the crystallization kinetics of amorphous  $\text{Se}_{80}\text{In}_{20-x}\text{Pb}_x$  // *Solid State Commun.* – 2002. – Vol. 123, no. 10. – P. 463–468.

38. Kotkata M.F., Mansour Sh.A. Study of glass transition kinetics of selenium matrix alloyed with up to 10 % indium // *Journ. Thermal Analysis & Calorimetry.* – 2011. – Vol. 103, no. 2. – P. 555–561.

39. Kumar A. Modification of polymeric chains of selenium on alloying with tellurium: a DSC study // *Recent advances in polymers and composites* / Ed. by G. N. Mathur, L. D. Kandpal, A. K. Sen. – New Delhi: Allied Publishers Pvt. Ltd., 2000. – P. 240–242.

40. Mahadevan S., Giridhar A., Singh A.K. Calorimetric measurements on As–Sb–Se glasses // *Journ. Non-Cryst. Solids.* – 1986. – Vol. 88, no. 1. – P. 11–34.

41. Rocca J. Crystallization process on amorphous GeTeSb samples near to eutectic point  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$  // *Journ. Non-Cryst. Solids.* – 2009. – Vol. 355, no. 37/42. – P. 2068–2073.

42. Singh K., Saxena N.S. Kinetics of  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{As}_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$  and  $20$ ) in glass transition region // *Bull. Mater. Sci.* – 2003. – Vol. 26, no. 5. – P. 543–546.

43. Kumar S., Singh K., Mehta N. Calorimetric studies of the glass transition phenomenon in glassy  $\text{Se}_{75}\text{Te}_{15-x}\text{Cd}_{10}\text{In}_x$  alloys using the non-isothermal DSC technique // *Physica Scripta*. – 2010. – Vol. 82, no. 4. – P. 045601-1–045601-6.

44. Mehta N., Shukla R.K., Kumar A. Effect of some metallic additives on the kinetics of glass transition in  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  glassy alloy // *Journal of Opto-electronics and Advanced Materials*. – 2004. – Vol. 6, no. 4. – P. 1185–1192.

45. Ahmad A. Differential scanning calorimetric study of  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20-x}\text{Cu}_x$  chalcogenide glasses // *Physica B: Condensed Matter*. – 2006. – Vol. 382, no. 1/2. – P. 92–97.

46. Srivastava S. Kinetics of crystallization in glassy  $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30-x}\text{Zn}_x$  using DSC technique // *Physica B: Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 403, no. 19/20. – P. 3429–3433.

47. Suri N. Thermal investigations in bulk  $\text{Se}_{80-x}\text{Te}_{20}\text{Bi}_x$  chalcogenide glass // *Journal of Ovonic Research*. – 2006. – Vol. 2, no. 6. – P. 111–118.

48. Tripathi S.K., Patial B.S., Thakur N. Glass transition and crystallization study of chalcogenide  $\text{Se}_{70}\text{Te}_{15}\text{In}_{15}$  glass // *Journ. Therm. Analysis & Calorimetry*. – 2012. – Vol. 107, no. 1. – P. 31–38.

49. Imran M., Bhandari D., Saxena N.S. Glass transition phenomena, crystallization kinetics and thermodynamic properties of ternary  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20-x}\text{In}_x$  ( $x = 2, 4, 6, 8$  and  $10$ ) semiconducting glasses: theoretical and experimental aspects // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – Vol. 292, no. 1. – P. 56–65.

50. Mehra R.M., Gurinder A.G., Mathur P.C. M. Effect of In impurity on crystallization kinetics of  $(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_{100-x}\text{In}_x$  system // *Journ. Thermal Analysis & Calorimetry*. – 1995. – Vol. 45, no. 3. – P. 405–415.

51. Maan A.S., Goyal D.R. Kinetics of glass transition in  $\text{Te}_5(\text{In}_x\text{Se}_{100-x})_{95}$  glassy alloys // *Journal of Ovonic Research*. – 2007. – Vol. 3, no. 2. – P. 45–50.

52. Moharram A.H., El-Oyoun M.A., Abu-Sehly A.A. Calorimetric study of the chalcogenide  $\text{Se}_{72.5}\text{Te}_{20}\text{Sb}_{7.5}$  glass // *Journ. Phys. D: Applied Physics*. – 2001. – Vol. 34, no. 16. – P. 2541–2546.

53. Shaaban E.R. Thermal stability and crystallization kinetics of ternary Se–Te–Sb semiconducting glassy alloys // *Journ. Thermal Analysis & Calorimetry*. – 2009. – Vol. 98, no. 2. – P. 347–354.

54. Elkholy M.M. Nonisothermal kinetic studies of rare earth doped tellurite glasses // *Physics and Chemistry of Glasses*. – 2001. – Vol. 42, no. 4/5. – P. 315–319.

55. El-Mallawany R. Calorimetric study on tellurite glasses // *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*. – 1997. – Vol. 163, no. 2. – P. 377–386.

56. Shelby J.E. Introduction to glass science and technology. 2<sup>nd</sup> ed. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005. – 291 p.

57. Öz B. Thermal, microstructural and optical characterisation of TeO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O glasses: Master of Science thesis in materials and engineering. Advance Technologies Department of the Istanbul Technical University. – Istanbul, 2006. – 57 p.

58. Elkholy M.M. Non-isothermal kinetic studies for binary TeO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass system // Journ. Mater. Science: Materials in Electronics. – 1995. – Vol. 6, no. 6. – P. 404–408.

59. Farahmandjou M., Salehizadeh S.A. Investigation on calorimetric and elastic properties of 50TeO<sub>2</sub>–(50-x) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–xK<sub>2</sub>O glassy systems // Chalcogenide Letters. – 2015. – Vol. 12, no. 11. – P. 619–631.

60. Rasmussen D.H., MacKenzie A.P. Glass transition in amorphous water. Application of the measurements to problems arising in cryobiology // J. Phys. Chem. – 1971. – Vol. 75, no. 7. – P. 967–973.

61. McMillan J.A. Kinetics of glass transformation by thermal analysis. I. Glycerol // J. Chem. Phys. – 1965. – Vol. 42, no. 10. – P. 3497–3501.

62. Influence of heating and cooling rates on the glass transition temperature and the fragility parameter of sorbitol and fructose as measured by DSC / D. Simatos, G. Blond, G. Roudaut, D. Champion, J. Perez, A.L. Faivre // J. Therm. Anal. – 1996. – Vol. 47, no. 5. – P. 1419–1436.

63. Слущер А.И., Поликарпов Ю.И., Васильева К.В. К определению энергии активации релаксационных переходов в полимерах методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Журн. техн. физики. – 2002. – Т. 72, № 7. – С. 86–91.

64. Prud'homme J., Gourso P., Laramée A. Phénomènes cinétiques associés à la transition vitreuse du polyisoprène de structure 1,4 prépondérante // Makromolekulare Chemie. – 1977. – Vol. 178, № 5. – P. 1561–1576.

65. Бартнев Г.М., Горбаткина Ю.А., Лукьянов И.А. Тепловые свойства и методы измерения теплового расширения, теплоемкости и теплопроводности полимеров // Пласт. массы. – 1963. – № 1. – С. 56–64.

66. Barton J.M. Dependence of polymer glass transition temperatures on heating rate // Polymer. – 1969. – Vol. 10. – P. 151–154.

67. Riesen R. The rate dependence and comparability of glass transition temperatures // Thermochem. Acta. – 1985. – Vol. 93. – P. 213–216.

68. Meares P. The second-order transition of polyvinyl acetate // Trans. Faraday Soc. – 1957. – Vol. 53. – P. 31–40.

69. Gupta P.K., Moynihan C.T. Prigogine-Defay ratio for systems with more than one order parameter // J. Chem. Phys. – 1976. – Vol. 65, no. 10. – P. 4136–4140.

70. McKinney J.E., Goldstein M. PVT relationships for liquid and glassy poly (vinyl acetate) // *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A.* – 1974. – Vol. 78A, no. 3. – P. 331–353.

### References

1. Nemilov S.V. Thermodynamic and kinetic aspects of the vitreous state. Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo: CRC Press, 1995, 213 p.

2. Schmelzer J.W.P. Kinetic criteria of glass formation and the pressure dependence of the glass transition temperature. *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 136, no. 7, pp. 074512-1–074512-11.

3. Schmelzer J.W.P., Gutzow I.S. Glasses and the glass transition. Berlin, Weinheim: Wiley-VCH, 2011, 408 p.

4. Gutzow I.S., Schmelzer J.W.P. The vitreous state: thermodynamics, structure, rheology, and crystallization. Berlin, Springer, 2013, 565 p.

5. Mazurin O.V. Problemy obespecheniya sovместimosti znachenii temperatur steklovaniya, publikuemykh v mirovoi literature [Problems of compatibility of the values of glass transition temperatures published in the world literature]. *Fizika i khimiya stekla*, 2007, vol. 33, no. 1, pp. 34–55.

6. Tropin T.V., Shmel'tser Yu.V.P., Aksenov V.L. Sovremennye aspekty kineticheskoi teorii steklovaniia [Modern aspects of the kinetic theory of glass transition]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2016, vol. 186, no. 1, pp. 47–73.

7. Leuzzi L., Nieuwenhuizen Th.M. Thermodynamics of the glassy state. New York, London: Taylor & Francis Group, 2007, pp. 283.

8. Stillinger F.H., Debenedetti P.G. Glass transition thermodynamics and kinetics. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2013, vol. 4, pp. 263–285.

9. Shablovskii Ia.O. Geometricheskaiia interpretatsiia fazovykh ravnovesii kristall–par i ravnovesii v geliyvykh sistemakh [Geometrical interpretation of crystal-vapor phase equilibria and equilibria in helium systems]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2009, vol. 83, no. 6, pp. 1039–1045.

10. Semenchenko V.K. K termodinamike sverkhsostoianii [To the thermodynamics of superstates]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 1959, vol. 33, no. 6, pp. 1440–1445.

11. Williams E., Angell C.A. Glass transition with negative change in expansion coefficient. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, 1973, vol. 11, no. 6, pp. 383–387.

12. Novikov V.N., Sokolov A.P. Qualitative change in structural dynamics of some glass-forming systems. *Phys. Rev. E*, 2015, vol. 92, no. 6, pp. 062304-1–062304-8.

13. Bartenev G.M., Luk'ianov I.A. Zavisimost' temperatury steklovaniia amorfnykh veshchestv ot skorosti nagrevaniia i sviaz' temperatury steklovaniia s energiei aktivatsii [Heating rate dependence of the glass transition temperature in amorphous substances and correlation of this temperature with the activation energy]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 1955, vol. 29, no. 8, pp. 1486–1498.

14. Mantatov V.V., Sanditov B.D., Sanditov D.S. Elementarnyi akt protsessa razmiagcheniia stekloobraznykh sistem v modeli vzbuzhdenogo sostoianiia [The elementary softening event in glassy systems in terms of the model of the excited state]. *Vysokomolekulyarnye soedineniia. Seriya A*, 2009, vol. 51, no. 9, pp. 1632–1642.

15. Goldstein M. Viscous liquids and the glass transition. IV. Thermodynamic equations and the transition. *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, no. 5, pp. 667–673.

16. Nechitailo V.S. Teoriia svobodnogo ob»ema v polimerakh [The free volume theory in polymers]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 1991, vol. 65, no. 7, pp. 1979–1983.

17. Matveenko V.P., Smetannikov O.Iu., Trufanov N.A., Shardakov I.N. Termomekhanika polimernykh materialov v usloviakh relaksatsionnogo perekhoda [Thermomechanics of polymer materials under relaxation transition]. Moscow, FIZMATLIT, 2009. 176 p.

18. Snopok B.A. Neekspontentsial'naiia kinetika khimicheskikh reaktcii na poverkhnosti [Nonexponential kinetics of surface chemical reactions]. *Teoreticheskaya i eksperimental'naya khimiya*, 2014, vol. 50, no. 2, pp. 69–93.

19. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, vol. 77, no. 14, pp. 3701–3707.

20. Sidorov A.V., Selezneva Iu.A. Izuchenie svoistv modifitsirovannykh polimernykh produktov na osnove 1,2-SPB metodami termicheskogo analiza [Study of the properties of modified polymeric products based on syndiotactic 1,2-polybutadiene by thermal analysis methods]. *Sbornik materialov VIII Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh "Molodezh' i nauka", posvyashchennoi 155-letiyu so dnya rozhdeniya K.E. Tsiolkovskogo*, Krasnoyarsk, Sibirskii federal'nyi universitet, 2012, pp. 15.

21. Bartenev G.M., Barteneva G.A. Relaksatsionnye svoistva polimerov [Relaxational properties of polymers]. Moscow, Khimia, 1992, 384 p.

22. Kolomiets B.T., Listoshin B.V. Zavisimost' termomekhanicheskoi temperatury steklovaniia khal'kogenidnykh stekol ot skorosti nagrevaniia [Dependence of the thermomechanical glass transition temperature of chalcogenide glasses on the heating rate].

genide glasses on the heating rate]. *Fizika i khimiia stekla*, 1984, vol. 10, no. 6, pp. 667–675.

23. Onodera N., Suga H., Seki S. Glass transition in amorphous precipitates. *J. Non-Cryst. Solids*, 1969, vol. 1, no. 4, pp. 331–334.

24. Kolomiets B.T., Liubin V.M., Shilo V.P. O temperature razmiagcheniia stekla  $As_2Se_3$  [About the softening temperature of  $As_2Se_3$  glass]. *Izvestiia Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1971, vol. 7, no. 5, pp. 858–859.

25. Dobrokhotova Zh.V., Zakharova B.S. Issledovanie stekol sistem  $LiF-BeF_2$  i  $KF-BeF_2$  metodom differentsial'noi skaniruiushchei kalorimetrii [Studies of  $LiF-BeF_2$  and  $KF-BeF_2$  glasses by differential scanning calorimetry]. *Neorganicheskie materialy*, 2000, vol. 36, no. 2, pp. 247–253.

26. Moynihan C.T., Eastal A.J., Wilder J., Tucker J. Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate. *J. Phys. Chem.*, 1974, vol. 78, no. 26, pp. 2673–2677.

27. Brüning R., Samwer K. Glass transition on long time scales. *Phys. Rev. B*, 1992, vol. 46, no. 18, pp. 11318–11322.

28. Richert R., Bassler H. Dynamics of supercooled melts treated in terms of the random-walk concept. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1990, vol. 2, no. 9, pp. 2273–2288.

29. Avramov I., Grantscharova E., Gutzow I. Structural relaxation in two metaphosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, vol. 91, no. 3, pp. 386–390.

30. Avramov I., Grantscharova E., Gutzow I. Crystallization and rheological behaviour of alkali metaphosphate glass-forming melts. *J. Cryst. Growth*, 1981, vol. 52, no. 1, pp. 111–114.

31. Maeda M., Ikeda T. The glass transition and crystallization of amorphous  $[xLi_2O \cdot (1-x) Na_2O]-2B_2O_3$ . *Journ. Phys. Chem. Solids.*, 1988, vol. 49, no. 1, pp. 35–39.

32. Onodera N., Suga H., Seki S. Glass transition in dehydrated amorphous solid. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1968, vol. 41, no. 9, pp. 2222.

33. Vaish R., Varma K. The glass transition and crystallization kinetic studies on  $BaNaB_9O_{15}$  glasses. *Journ. Phys. D: Applied Physics*, 2009, vol. 42, no. 1, pp. 015409-1–015409-7.

34. Avramov I. Kinetics of structural relaxation of glass-forming melts. *Thermochimica Acta*, 1996, vol. 280/281, pp. 363–382.

35. El-Oyoun M.A. Differential scanning calorimetric study of  $Ga_5Se_{95}$  glass. *Journ. Phys. Chem. Solids*, 2003, vol. 64, no. 5, pp. 821–826.

36. Khan S.A. Kinetics of  $Se_{75}S_{25-x}Cd_x$  glassy system using differential scanning calorimeter. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 484, no. 1/2, pp. 649–653.

37. Khan S.A., Zulfequar M., Husain M. On the crystallization kinetics of amorphous  $\text{Se}_{80}\text{In}_{20-x}\text{Pb}_x$ . *Solid State Commun.*, 2002, vol. 123, no. 10, pp. 463–468.

38. Kotkata M.F., Mansour Sh.A. Study of glass transition kinetics of selenium matrix alloyed with up to 10 % indium. *Journ. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, vol. 103, no. 2, pp. 555–561.

39. Kumar A. Modification of polymeric chains of selenium on alloying with tellurium: a DSC study. Recent advances in polymers and composites. Ed. G.N. Mathur, L.D. Kandpal, A.K. Sen. New Delhi, Allied Publishers Pvt. Ltd., 2000, pp. 240–242.

40. Mahadevan S., Giridhar A., Singh A.K. Calorimetric measurements on As–Sb–Se glasses. *Journ. Non-Cryst. Solids*, 1986, vol. 88, no. 1, pp. 11–34.

41. Rocca J. Crystallization process on amorphous GeTeSb samples near to eutectic point  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ . *Journ. Non-Cryst. Solids*, 2009, vol. 355, no. 37/42, pp. 2068–2073.

42. Singh K., Saxena N.S. Kinetics of  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{As}_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$  and  $20$ ) in glass transition region. *Bull. Mater. Sci.*, 2003, vol. 26, no. 5, pp. 543–546.

43. Kumar S., Singh K., Mehta N. Calorimetric studies of the glass transition phenomenon in glassy  $\text{Se}_{75}\text{Te}_{15-x}\text{Cd}_{10}\text{In}_x$  alloys using the non-isothermal DSC technique. *Physica Scripta*, 2010, vol. 82, no. 4, pp. 045601-1–045601-6.

44. Mehta N., Shukla R.K., Kumar A. Effect of some metallic additives on the kinetics of glass transition in  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  glassy alloy. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2004, vol. 6, no. 4, pp. 1185–1192.

45. Ahmad A. Differential scanning calorimetric study of  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20-x}\text{Cu}_x$  chalcogenide glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 2006, vol. 382, no. 1/2, pp. 92–97.

46. Srivastava S. Kinetics of crystallization in glassy  $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30-x}\text{Zn}_x$  using DSC technique. *Physica B: Condensed Matter*, 2008, vol. 403, no. 19/20, pp. 3429–3433.

47. Suri N. Thermal investigations in bulk  $\text{Se}_{80-x}\text{Te}_{20}\text{Bi}_x$  chalcogenide glass. *Journal of Ovonic Research*, 2006, vol. 2, no. 6, pp. 111–118.

48. Tripathi S.K., Patial B.S., Thakur N. Glass transition and crystallization study of chalcogenide  $\text{Se}_{70}\text{Te}_{15}\text{In}_{15}$  glass. *Journ. Therm. Analysis and Calorimetry*, 2012, vol. 107, no. 1, pp. 31–38.

49. Imran M., Bhandari D., Saxena N.S. Glass transition phenomena, crystallization kinetics and thermodynamic properties of ternary  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20-x}\text{In}_x$  ( $x = 2, 4, 6, 8$  and  $10$ ) semiconducting glasses: theoretical and experimental aspects. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, vol. 292, no. 1, pp. 56–65.



50. Mehra R.M., Gurinder A.G., Mathur P.C.M. Effect of In impurity on crystallization kinetics of  $(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_{100-x}\text{In}_x$  system. *Journ. Thermal Analysis and Calorimetry*, 1995, vol. 45, no. 3, pp. 405–415.
51. Maan A.S., Goyal D.R. Kinetics of glass transition in  $\text{Te}_5(\text{In}_x\text{Se}_{100-x})_{95}$  glassy alloys. *Journal of Ovonic Research*, 2007, vol. 3, no. 2, pp. 45–50.
52. Moharram A.H., El-Oyoun M.A., Abu-Sehly A.A. Calorimetric study of the chalcogenide  $\text{Se}_{72.5}\text{Te}_{20}\text{Sb}_{7.5}$  glass. *Journ. Phys. D: Applied Physics*, 2001, vol. 34, no. 16, pp. 2541–2546.
53. Shaaban E.R. Thermal stability and crystallization kinetics of ternary Se–Te–Sb semiconducting glassy alloys. *Journ. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, vol. 98, no. 2, pp. 347–354.
54. Elkholy M.M. Nonisothermal kinetic studies of rare earth doped tellurite glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 2001, vol. 42, no. 4/5, pp. 315–319.
55. El-Mallawany R. Calorimetric study on tellurite glasses. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, 1997, vol. 163, no. 2, pp. 377–386.
56. Shelby J.E. Introduction to glass science and technology. 2nd ed. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2005, 291 p.
57. Öz B. Thermal, microstructural and optical characterisation of  $\text{TeO}_2\text{--K}_2\text{O}$  glasses: Master of Science thesis in materials and engineering. Istanbul, Advance Technologies Department of the Istanbul Technical University, 2006, 57 p.
58. Elkholy M.M. Non-isothermal kinetic studies for binary  $\text{TeO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$  glass system. *Journ. Mater. Science: Materials in Electronics*, 1995, vol. 6, no. 6, pp. 404–408.
59. Farahmandjou M., Salehizadeh S.A. Investigation on calorimetric and elastic properties of  $50\text{TeO}_2\text{--}(50-x)\text{V}_2\text{O}_5\text{--}x\text{K}_2\text{O}$  glassy systems. *Chalcogenide Letters*, 2015, vol. 12, no. 11, pp. 619–631.
60. Rasmussen D.H., MacKenzie A.P. Glass transition in amorphous water. Application of the measurements to problems arising in cryobiology. *J. Phys. Chem.*, 1971, vol. 75, no. 7, pp. 967–973.
61. McMillan J.A. Kinetics of glass transformation by thermal analysis. I. Glycerol. *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 42, no. 10, pp. 3497–3501.
62. Simatos D., Blond G., Roudaut G., Champion D., Perez J., Faivre A.L. Influence of heating and cooling rates on the glass transition temperature and the fragility parameter of sorbitol and fructose as measured by DSC. *J. Therm. Anal.*, 1996, vol. 47, no. 5, pp. 1419–1436.
63. Slutsker A.I., Polikarpov Iu.I., Vasil'eva K.V. K opredeleniiu energii aktivatsii relaksatsionnykh perekhodov v polimerakh metodom differentsial'noi

skaniruiushchei kalorimetrii [On the determination of the energy of activation of relaxation transitions in polymers by differential scanning calorimetry]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*, 2002, vol. 72, no. 7, pp. 86–91.

64. Prud'homme J., Goursot P., Laramée A. Phénomènes cinétiques associés à la transition vitreuse du polyisoprène de structure 1,4 prépondérante. *Makromolekulare Chemie*, 1977, vol. 178, no. 5, pp. 1561–1576.

65. Bartenev G.M., Gorbatkina Iu.A., Luk'ianov I.A. Teplovye svoistva i metody izmereniia teplovogo rasshireniia, teploemkosti i teploprovodnosti polimerov [Thermal properties and methods of measurement of thermal expansion, heat capacity, and thermal conductivity of polymers]. *Plasticheskie massy*, 1963, no. 1, pp. 56–64.

66. Avramov I., Avramova N., Fakirov S. Kinetics of structural relaxation of poly (ethylene terephthalate). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1989, vol. 27, no. 12, pp. 2419–2425.

67. Barton J.M. Dependence of polymer glass transition temperatures on heating rate. *Polymer*, 1969, vol. 10, pp. 151–154.

68. Meares P. The second-order transition of polyvinyl acetate. *Trans. Faraday Soc.*, 1957, vol. 53, pp. 31–40.

69. Gupta P.K., Moynihan C.T. Prigogine-Defay ratio for systems with more than one order parameter. *J. Chem. Phys.*, 1976, vol. 65, no. 10, pp. 4136–4140.

70. McKinney J.E., Goldstein M. PVT relationships for liquid and glassy poly (vinyl acetate). *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, 1974, vol. 78A, no. 3, pp. 331–353.

Получено 03.03.2017

### Об авторе

**Шабловский Ярослав Олегович** (Гомель, Белоруссия) – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЧ Гомельского государственного технического университета (246746, г. Гомель, пр. Октября, 48; e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru).

### About the author

**Shablowsky Yaroslav Olegovich** (Gomel, Belorussia) – Ph.D. of Phys.-Math. Sciences, Senior Researcher of the Scientific Department, Gomel State Technical University (48, October av., Gomel, Belorussia, 246746; e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru).