

Стольников В.И.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет),

кафедра химической технологии полимеров

**ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ КАК ИНТЕГРАЛЬНЫЙ
ПОКАЗАТЕЛЬ СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
МАКРОМОЛЕКУЛ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ**

***Аннотация.** В работе представлены структурно-физические подходы к управлению физико-механическими характеристиками полимеров и композиционных материалов, основанные на регулировании температуры стеклования (T_g), сегментальной подвижности макромолекул и морфологических параметров наполнителей. Показано, что T_g является интегральной характеристикой, определяющей температурный диапазон сохранения жёсткости и прочности материала. Установлено, что увеличение плотности сшивки приводит к росту T_g и увеличению модуля упругости. Введение дисперсных минеральных наполнителей (1–6 мас. %) обеспечивает повышение прочности на 20–40 % за счёт формирования межфазного слоя и ограничения сегментальной подвижности макромолекул. Дополнительно показано, что размер и форма частиц наполнителя определяют характер передачи нагрузки и уровень армирующего эффекта. Полученные зависимости могут использоваться при разработке полимерных материалов с заданными свойствами и их предварительной оценке.*

***Ключевые слова.** Температура стеклования, плотность сшивки, сегментальная подвижность, межфазный слой, морфология наполнителя, молекулярная масса, размер частиц, адгезия, модуль упругости.*

Stolnikov V.I.

Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University),

Department of Chemical Technology of Polymers

e-mail: vit-stk@mail.ru

**GLASS TRANSITION TEMPERATURE AS AN INTEGRAL
INDICATOR OF SEGMENTAL MOBILITY OF MACROMOLECULES AND
PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS AND
COMPOSITES**

Abstract. *The paper presents structural and physical approaches to controlling the physico-mechanical characteristics of polymers and composite materials based on the regulation of glass transition temperature (T_g), segmental mobility of macromolecules and morphological parameters of fillers. It is shown that T_g is an integral characteristic that determines the temperature range for maintaining the rigidity and strength of the material. It was found that an increase in the crosslinking density leads to an increase in T_g and an increase in the elastic modulus. Introduction of dispersed mineral fillers (1-6 wt. %) provides an increase in strength by 20-40% due to the formation of an interfacial layer and limitation of segmental mobility of macromolecules. Additionally, it is shown that the size and shape of filler particles determine the nature of load transfer and the level of reinforcing effect. The obtained dependences can be used in the development of polymer materials with specified properties and their preliminary assessment.*

Keywords. *Glass transition temperature, crosslinking density, segmental mobility, interfacial layer, filler morphology, molecular weight, particle size, adhesion, modulus of elasticity.*

Введение

Полимерные материалы характеризуются уникальным сочетанием низкой плотности, технологичности и широкого диапазона механических свойств — от

эластомеров до высокопрочных конструкционных пластиков. Однако такое разнообразие усложняет выбор основного критерия анализа, поскольку множество характеристик описывают поведение полимера с разных сторон и могут изменяться по-разному. Поэтому требуется показатель для быстрой оценки состояния материала.

Таким ориентиром традиционно выступает температура стеклования (T_g) — граница перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. T_g легко поддаётся экспериментальному определению (дифференциальная сканирующая калориметрия, динамический механический анализ) и является важной паспортной характеристикой. Если рабочая температура ниже T_g , материал сохраняет жёсткость и устойчивость к деформациям.

Однако за внешней простотой T_g лежит фундаментальный процесс — кооперативная сегментальная подвижность макромолекулярных цепей. Сегментальная подвижность определяет деформационное, релаксационное и вязкоупругое поведение полимера. В свою очередь, она контролируется комплексом факторов: молекулярной массой и её распределением, плотностью химической сшивки, межмолекулярными взаимодействиями, морфологией и содержанием наполнителя.

Таким образом, температура стеклования представляет собой интегральную характеристику, аккумулирующую влияние перечисленных параметров. Измерение T_g позволяет оперативно оценить степень сшивки, эффективность армирования или качество пластификации. В настоящей работе показано, что целенаправленное управление свойствами полимеров и композитов достигается через понимание структурно-физических механизмов ограничения сегментальной подвижности, а T_g выступает в роли быстрого диагностического параметра, за которым всегда следует анализ молекулярных и надмолекулярных факторов.

Результаты и обсуждение

Температура стеклования

Температура стеклования (T_g) — это температура перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Данный параметр служит связующим звеном между молекулярным строением материала, его термическими и механическими характеристиками. Образцы с высокими значениями T_g способны выдерживать нагрев без потери твёрдости и несущей способности, а полимеры с низкой T_g при комнатной температуре проявляют эластичность, но обладают меньшей прочностью. T_g определяется молекулярной массой, морфологией и межцепными взаимодействиями, что делает её универсальным параметром оценки свойств. [1].

Факторы, влияющие на T_g :

1. Молекулярная масса
2. Жёсткость основной цепи
3. Наличие полярных групп
4. Плотность сшивки

Уравнение Фокса-Флори описывает связь между числовой средней молекулярной массой M_n полимера и его температурой стеклования T_g , выражая влияние свободного объёма на сегментальную подвижность макромолекул и переход к стекловидному состоянию (1).

В упрощённой эмпирической форме эта зависимость записывается как:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M_n} \quad (1)$$

где:

$T_{g,\infty}$ — предельное значение температуры стеклования при бесконечно большой молекулярной массе, К;

K — эмпирическая константа, отражающая вклад свободного объёма, связанного с концевыми группами цепей.

Классическое уравнение Флори-Фокса, связывающее температуру стеклования T_g со среднечисленной молекулярной массой M_n , было первоначально разработано для линейных аморфных полимеров (термопластов). Суть уравнения состоит в том, что концевые участки макромолекул более подвижны и создают дополнительный свободный объём. Следовательно, чем короче цепи (ниже M_n), тем больше доля концевых групп и тем сильнее они снижают T_g [2-4].

Значительно более сложным, но важным является вопрос о применимости уравнения Флори-Фокса к сшитым полимерам (реактопластам). В сшитых системах понятие молекулярной массы цепи теряет прямой смысл, однако сохраняется зависимость T_g от массы сегментов между узлами сшивки (M_c). Сетка рассматривается как набор ограниченных сегментов («эффект ножниц»): при уменьшении M_c плотность сетки растёт, а T_g увеличивается из-за ограничения подвижности. Эта концепция, подтвержденная экспериментально для эпоксидных и других термореактивных систем, позволяет единообразно описывать влияние структуры на температуру стеклования как для линейных, так и для сшитых полимеров, используя формально одно и то же уравнение: $T_g = T_{g,\infty} - K/X$, где $X = M_n$ для термопластов и $X = M_c$ для реактопластов [5].

Ниже приведены значения T_g , молекулярной массы и ключевых свойств (табл. №1) для распространённых полимеров [6-8]:

Таблица №1 – Физико-механические свойства полимеров

Полимер	ММ, г/моль	T_g , °C	Прочность σ , МПа	Твёрдость по Шору,	Теплоёмкость C_p , кДж/(кг·°C)	Отн. Удлинение , %
ПНД (HDPE)	-100	100 000– 250 000	18–35	66–73	1,8–2,2	500-700
ПС (Polystyrene)	95– 105	100 000– 400 000	50–77	60–75	1,8–3,4	2–3
ПММА (PMMA)	85– 105	50 000– 250 000	50–77	68–105	1,8–2,1	3–10
Фенолформальдегид (PF)	70– 120	—	50–70	85	1,0–1,3	1–2
ПК (Polycarbonate)	145	50 000– 300 000	56–67	70	1,8–2,2	80–150

Эпоксидная смола (EP)	160–170	—	60–90	80–90	1,0–1,5	2–6
Фенол-эпоксидная смола	200–250	—	80–120	90	1,0–1,3	1–3
Эпоксидный гелькоут (HT210)	205–223	—	70–90	85–90	1,0–1,2	1–2
ПЭИ (PEI)	217	30 000–60 000	105–150	109 (по Роквеллу)	1,1	15–60
Полиимид (PI) термореактивный	>250	—	85–120	90	1,0–1,2	1–3

Анализ показывает, что T_g является не только термической величиной, но и показателем механического поведения материала. Полимеры с низкой T_g , например, ПНД с $T_g=100^\circ\text{C}$, при комнатной температуре находятся в эластичном состоянии, что обеспечивает высокое удлинение (500–700%) и ударную стойкость, но снижает жёсткость. Напротив, жёсткие термопласты с T_g выше комнатной (ПС, ПММА) при 20°C работают в стеклообразном состоянии, их удлинение минимально (2–10%), что говорит о хрупкости, хотя прочность и модуль упругости значительно выше. Высокотемпературные термопласты (ПК, ПЭИ) сочетают высокую T_g (до 217°C) и умеренную пластичность (удлинение 15–150%), обеспечивая прочность и вязкость. Реактопласты (эпоксидные, фенольные смолы) имеют высокую T_g (160– 250°C), но из-за сшитой структуры характеризуются низким удлинением (1–6%). Таким образом, T_g не просто указывает на температурный порог размягчения, а позволяет прогнозировать деформационное поведение полимера. Следовательно, даёт возможность достоверно оценить пригодность полимера для инженерных задач без проведения полного цикла механических испытаний.

Сегментальная подвижность

Сегментальная подвижность — это кооперативное движение участков макромолекулярной цепи, включающих десятки и сотни звеньев. Этот процесс (α -релаксация) активируется около T_g и определяет вязкоупругие свойства [9–10].

Термопласты

Для термопластов основными факторами, определяющими сегментальную подвижность, являются гибкость основной цепи и межмолекулярные взаимодействия. В отличие от реактопластов, в термопластах отсутствуют химические сшивки, поэтому подвижность цепей ограничена лишь физическими зацеплениями и силами межмолекулярного притяжения, что в целом делает их температуру стеклования более низкой по сравнению с плотносшитыми системами.

Гибкость основной цепи определяется энергией вращения вокруг σ -связей и наличием конформационных ограничений. Максимальную сегментальную подвижность демонстрируют полимеры с низким барьером внутреннего вращения и отсутствием стерических препятствий, например, цепи, содержащие связи $-\text{Si}-\text{O}-$ (полисилоксаны), $-\text{O}-$ (полиэфиры, полипропиленгликоль) или длинные алифатические фрагменты $-\text{CH}_2-$. Низкая энергия вращения и большой межатомный угол (как в $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) обеспечивают высокую гибкость и, как следствие, низкие значения T_g .

Умеренную подвижность имеют углеводородные цепи типа $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (полиэтилен), где вращение относительно свободно, но отсутствуют «шарнирные» гетероатомные фрагменты [11].

Сильное снижение сегментальной подвижности вызывают:

- ароматические кольца в основной цепи ($-\text{C}_6\text{H}_4-$)
- циклические фрагменты
- двойные связи
- объёмные боковые заместители ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, фенильные группы)

Помимо химической природы цепи, сегментальная подвижность существенно определяется силой межмолекулярных взаимодействий. Слабое влияние (низкий рост T_g) оказывают: дисперсионные (ван-дер-ваальсовы) взаимодействия в неполярных полиолефинах. Более выраженное ограничение подвижности создают: диполь–дипольные взаимодействия ($-\text{C}=\text{O}$, $-\text{CN}$, $-\text{Cl}$), галогенсодержащие группы, сульфоновые и карбонильные фрагменты.

Максимальный эффект повышения T_g связан с наличием водородных связей ($-OH$, $-COOH$, $-NH-$), которые формируют временную физическую «сетку», существенно повышающую энергетический барьер сегментального движения. Водородные связи увеличивают плотность упаковки и уменьшают свободный объём, что приводит к значительному росту температуры стеклования [12].

Таблица №2 – Химическая структура полимеров и их физико-механические свойства

Полимер	Химическая структура основной цепи	Наличие объёмных/полярных групп	T_g , °C	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Полидиметилсилоксан (ПДМС)	Гибкая силоксановая цепь ($-Si-O-$)	Метильные группы (неполярные)	-123	5–10	100–800
Полиэтилен (ПЭ)	Гибкая алифатическая цепь ($-CH_2-CH_2-$)	Отсутствуют	-80	20–35	500–800
Полипропилен (ПП)	Гибкая алифатическая цепь	Боковые метильные группы (неполярные)	-20	30–40	100-600
Поливинилхлорид (ПВХ)	Гибкая алифатическая цепь	Полярные атомы хлора	80	40–60	30–110
Полистирол (ПС)	Жесткая цепь с ароматическими кольцами	Объёмные фенильные группы	92–100	50–77	1,5–3,0
ПММА (оргстекло)	Умеренно гибкая цепь	Сложноэфирные полярные группы	100–122	50–77	2–10

Анализ данных, представленных в таблице №2, позволяет проследить четкую взаимосвязь между химическим строением полимеров и их температурой стеклования (T_g). Роль гибкости основной цепи наглядно демонстрирует сравнение полидиметилсилоксана (PDMS), полиэтилена, полипропилена и полистирола. PDMS с высокогибкой силоксановой цепью ($-Si-O-$),

характеризующейся низким барьером внутреннего вращения, имеет самую низкую T_g среди рассматриваемых материалов (-123°C). Полиэтилен с алифатической цепью ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) также обладает высокой гибкостью и низкой T_g (-80°C). Введение боковых метильных групп в полипропилене несколько снижает подвижность цепи, повышая T_g примерно до -20°C . Наиболее драматический скачок T_g наблюдается при переходе к полистиролу (около 100°C), где к основной цепи присоединены объёмные ароматические фенильные кольца. Эти кольца создают мощные стерические препятствия для вращения сегментов, что и приводит к значительному повышению температуры стеклования.

Наряду с гибкостью цепи, важную роль играют межмолекулярные взаимодействия, что подтверждается примером полиметилметакрилата (ПММА). Его основная цепь по строению близка к полипропиленовой, но содержит объёмные полярные сложноэфирные группы ($-\text{COOCH}_3$). Эти полярные группы создают диполь-дипольные взаимодействия между соседними макромолекулами, что дополнительно ограничивает их подвижность. В итоге ПММА имеет T_g около 105°C , что значительно выше, чем у полипропилена (-20°C), несмотря на аналогичную гибкость цепи.

Наиболее ярко комбинированный эффект жесткости цепи и межмолекулярных взаимодействий проявляется в случае поликарбоната (ПК). ПК сочетает в себе два фактора: высокую жесткость основной цепи (наличие ароматических колец) и сильные межмолекулярные взаимодействия (полярные карбонатные группы). Это обеспечивает одно из самых высоких значений T_g (145°C) среди термопластов, позволяя материалу сохранять прочность при повышенных температурах.

Реактопласты

В реактопластах (термореактивных полимерах) после отверждения формируется трёхмерная химически сшитая сеть, поэтому ключевой структурной характеристикой является степень сшивки, количественно выражаемая через плотность сшивки ν_e — число эластически активных цепей в

единице объёма (моль/м³). В отличие от термопластов, где сегментальная подвижность определяется длиной цепи и межмолекулярными взаимодействиями, в реактопластах она ограничена химическими узлами сетки [13].

Плотность сшивки определяют методами динамического механического анализа в области высокоэластического состояния на основе теории резиновой упругости (2):

$$v_e = \frac{E'}{3RT} \quad (2)$$

где E' — модуль хранения в резиноподобной области, Па

R — универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль·К

T — абсолютная температура, К

Также её рассчитывают по данным набухания с использованием уравнения Флори–Ренера (3):

$$v = \frac{-(\ln(1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2)}{V_1 * \left(v_r^{\frac{1}{3}} - \frac{2v_r}{f} \right)} \quad (3)$$

где v_r — объёмная доля полимера в набухшем геле

χ — параметр взаимодействия полимер-растворитель (параметр Флори-Хаггинса)

v — концентрация сшивок, моль/м³

V_1 — молярный объём растворителя

f — функциональность узла сшивки (количество химических связей, сходящихся в одном узле) [14].

Дополнительно применяется уравнение Нильсена, связывающее T_g с массой сегментов между узлами сшивки (4):

$$Tg = Tg_{\infty} - \frac{K}{M_c} \quad (4)$$

где Tg — температура стеклования сшитого полимера, К

Tg_{∞} — предельная температура стеклования для бесконечно большой молекулярной массы (то есть для линейного, несшитого полимера)

K — константа, зависящая от природы полимера

M_c — средняя молекулярная масса сегмента цепи между двумя соседними узлами сшивки, г/моль.

Важно отметить, рост Tg при увеличении сшивки не противоречит уравнению Фокса–Флори. После гелеобразования в реактопластах формируется бесконечная сетка ($M_c \rightarrow \infty$), и вклад концевых групп исчезает, дальнейшее изменение Tg определяется уже плотностью химических узлов, а не длиной цепи. Таким образом, степень сшивки выступает самостоятельным структурным параметром, определяющим стеклование сетчатых полимеров. Ниже представлены (табл. №3) зависимости физико-механических свойств полимеров от плотностей сшивок [5, 15].

Таблица №3 — Влияние плотности сшивки на физико-механические свойства реактопластов [16]

Система (эпоксид + отвердитель)	Плотность сшивки ν_c (10^{-3} моль/см ³)	Tg , °C	Прочность при растяжении σ , МПа	Модуль Юнга E , МПа
ТОДГЭ/МКДА	0.84	37.7	14.2	379.9
ТОДГЭ / МКДА	1.36	52.0	31.2	1510.7
ТОДГЭ /ДАДФМ	0.93	61.7	35.6	1555.0
ТОДГЭ / ДАДФМ	1.36	75.1	52.5	2368.2
ТОДГЭ /МТГФА	0.83	57.7	43.4	2205.4
ТОДГЭ /МТГФА	1.40	73.8	56.2	2662.4
ТОДГЭ /МНА	0.95	69.9	51.7	2324.2
ТОДГЭ /МНА	1.66	81.0	62.6	2560.2

Анализ данных показывает, что увеличение плотности сшивки приводит к росту Tg , модуля упругости и прочности независимо от состава системы. При повышении ν_c примерно в 1.5–2 раза наблюдается увеличение Tg на 10–20 °C и

существенный рост прочностных характеристик (σ_t и E в 2–6 раз). Это связано с формированием более плотной пространственной сетки, ограничивающей сегментальную подвижность макромолекулярных цепей и повышающей сопротивление деформации. Таким образом, варьирование структуры отвердителя и функциональности эпоксидной системы позволяет регулировать плотность сшивки и целенаправленно управлять термомеханическими свойствами реактопластов.

Влияние наполнителей

Адгезия

Адгезия — это процесс сцепления двух контактирующих фаз, обусловленный межмолекулярными взаимодействиями на границе раздела. Роль адгезии в полимерных композиционных материалах является определяющей [17]:

- Эффективность передачи нагрузки от мягкой матрицы к жёсткому наполнителю. При отсутствии прочной адгезии наполнитель работает как дефект, не обеспечивая армирования.
- Формирование межфазного слоя — зоны полимера вблизи поверхности наполнителя с изменённой структурой и свойствами.
- Долговечность — сопротивление расслоению, влагостойкость и термическая стабильность.

Ключевой количественной характеристикой адгезии является работа адгезии W_a — работа, затрачиваемая на обратимое разделение двух фаз в изобарно-изотермических условиях. Согласно уравнению Юнга-Дюпре (5):

$$W_a = \sigma_{12} * (1 + \cos \theta) \quad (5)$$

где W_a — обратимая работа адгезии;

σ_{12} — поверхностное натяжение на границе раздела двух фаз (1-твёрдое тело, 2-жидкость);

$\cos \theta$ — косинус краевого угла смачивания.

Из формулы следует: при полном смачивании ($\theta = 0^\circ$, $\cos\theta = 1$) работа адгезии равна работе когезии жидкости ($W_a = 2\sigma l_2$), при частичном смачивании ($\theta = 90^\circ$, $\cos\theta = 0$) $W_a = \sigma l_2$, при полном несмачивании ($\theta = 180^\circ$, $\cos\theta = -1$) $W_a \rightarrow 0$.

Зная поверхностное натяжение связующего и измерив краевой угол его растекания по поверхности наполнителя, можно количественно оценить работу адгезии. Смачивание является необходимым, но недостаточным условием, так как прочность соединения определяется также химическим взаимодействием на границе фаз. [18].

Именно химическое взаимодействие обеспечивает максимальную прочность и долговечность адгезионного соединения, поскольку энергия ковалентной связи на порядок превышает энергию межмолекулярных взаимодействий. Для того чтобы на границе раздела фаз образовались химические связи, необходимо выполнение двух условий:

1. Наличие реакционноспособных функциональных групп на поверхности субстрата (например, гидроксильных $-\text{OH}$, карбоксильных $-\text{COOH}$, силанольных $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, аминных $-\text{NH}_2$ и др.).
2. Наличие комплементарных групп в молекулах адгезива или специально вводимых связующих агентов (промоторов адгезии).

Поверхность большинства неорганических наполнителей (кремнезём, силикаты, оксиды металлов, стекло) содержит гидроксильные группы, которые служат активными центрами для химического связывания. Органические полимерные матрицы (эпоксидные смолы, полиэфиры, полиуретаны) содержат эпоксидные, гидроксильные, карбоксильные или другие функциональные группы, способные вступать в реакцию с поверхностью наполнителя или с вводимыми связующими агентами [19].

В таблице №4 представлены два типа наполнителей в полиимидной матрице — графен с привитой октильной цепью (C8-GS) и бентонитовую глину, модифицированную октильным ионом (C8-BTN). Основное различие — не только в химической природе наполнителя, но и в способе закрепления

октильной цепи. У C8-GS цепь привита к графену ковалентно, у C8-BTN — находится в межслоевом пространстве глины за счёт ионного обмена. Сам полиимид содержит имидные группы ($>C=O$ и $-NH-$), способные к полярным и водородным связям [20].

Таблица №4 – влияние химического взаимодействия между полимерной матрицей и наполнителем

Система	Содержание (мас.%)	Функциональные группы на наполнителе	Прочность (МПа)	Модуль упругости (ГПа)	Удлинение при разрыве (%)
Чистый полиимид	0	—	54	3,52	7
C8-GS (графен + октильная цепь)	0.25	Остаточные $-OH$, $-COOH$ (мало), ковалентно привитая цепь C8H17	62	4,89	7
	0.50	—	81	5,24	6
	0.75	—	69	6,09	5
	1.00	—	66	7,12	5
C8-BTN (бентонит + октильный ион)	0.25	Силанольные $\equiv Si-OH$, алюминольные $Al-OH$, межслоевые катионы, октильные цепи C8H17 (ионный обмен)	73	5,09	8
	0.50	—	94	5,81	7
	0.75	—	90	7,05	9
	1.00	—	85	7,87	8

Из данных следует, что важна не только природа наполнителя, но и структура межфазного слоя для обеспечения прочности и пластичности. Органобентонит (C8-BTN) с его богатой поверхностной химией (силанольные, алюминольные группы, обменные катионы) и подвижными октильными цепями формирует толстый градиентный межфазный слой, который эффективнее распределяет механическое напряжение, чем ковалентно-привитый графен (C8-GS) с короткой жёсткой цепью. Это объясняет более высокие прочность 94 МПа против 81 МПа и модуль упругости 5,81 ГПа против 5,24 ГПа при сохранении пластичности 7% против 6% для C8-BTN при оптимальной загрузке 0.5 масс. %.

Следовательно, при разработке композитов приоритет следует отдавать не максимальной прочности отдельной связи, а созданию протяжённого, градиентного межфазного слоя с высокой плотностью функциональных групп.

Морфология наполнителей

Введение минеральных наполнителей эффективно повышает механические свойства за счёт формирования межфазного слоя и ограничения сегментальной подвижности макромолекул.

Размер

Ключевым морфологическим параметром является удельная поверхность наполнителя, определяемая размером и формой частиц. Удельная поверхность и характерный размер частиц связаны простым обратным соотношением:

$$S_{уд} \sim \frac{1}{D} \quad (6)$$

Где D - эквивалентный диаметр частицы.

Из выражения следует, что при уменьшении радиуса частиц вклад межфазного слоя возрастает нелинейно. При переходе от микроразмерных частиц диапазона ($r > 1$ мкм) к наноразмерным ($r < 100$ нм) существенно возрастает доля полимерной фазы, находящейся в состоянии ограниченной сегментальной подвижности, причём даже при сравнительно невысоком содержании наполнителя эта доля может составлять значительную часть объёма матрицы. Следовательно, сегментальная подвижность уменьшается, а любые факторы, ограничивающие эту подвижность, приводят к повышению T_g . Исключением являются случаи чрезмерного роста удельной поверхности, когда возможно ухудшение свойств, например, из-за агломерации частиц [21].

Форма

Наполнители сферической морфологии (например, аморфный SiO_2 , α - Al_2O_3) формируют вокруг поверхности межфазный слой с радиально-симметричным распределением сегментальной подвижности. Ограничение носит изотропный характер. Основным управляющим параметром выступает

удельная поверхность наполнителя — при уменьшении радиуса частиц возрастает доля иммобилизованного полимера. Рост температуры стеклования (T_g) в таких системах выражен умеренно и коррелирует с объёмной долей межфазной области [22].

Пластинчатые частицы (монтмориллонит, графен, оксид графена) формируют анизотропную межфазную область с двумя выделенными направлениями. Полимерные цепи, локализованные между соседними пластинками, испытывают сильное стерическое ограничение кооперативной α -релаксации — процесса, ответственного за переход в высокоэластическое состояние. Даже при низком массовом содержании 1–5 масс. % пластинки создают развитую поверхность контакта, что приводит к повышению T_g на 15–40 °C [23].

Углеродные нанотрубки и другие волокнистые наполнители с высоким аспектным отношением обладают способностью формировать перколяционную сетку. В таких системах реализуется комбинированный механизм подавления сегментальной подвижности: помимо локального межфазного слоя вокруг каждой трубки, возникает дополнительное ограничение за счёт пространственного каркаса из наполнителя. Следовательно, волокнистые наполнители оказывают влияние не только за счёт межфазного взаимодействия, но и благодаря пространственным ограничениям, затрудняющим кооперативные перемещения макромолекулярных цепей [24].

Ниже представлены (табл. №5) зависимости физико-механических свойств полимеров от влияния наполнителей.

Таблица №5 - Влияние морфологии наполнителя на физико-механические свойства композитов

Наполнитель	Морфология	T_g (°C)	ΔT_g	Модуль E (ГПа)	Прочность (МПа)
Ненаполненный эпоксид	—	150	—	2,6	70
SiO_2	Сферические	158	8	3,2	78
Углеродные нанотрубки	Трубчатые	165	15	3,8	90

Монтмориλλονит (эксфолированный)	Пластинчатые	172	22	4,1	95
---	--------------	-----	----	-----	----

Введение нанонаполнителей в эпоксидную матрицу во всех случаях повышает температуру стеклования и механические свойства, однако степень усиления определяется формой частиц. Сферические частицы дают умеренный эффект (рост T_g на 5–10 °С, модуля на 20–40 %) за счёт изотропного межфазного слоя. Волокнистые структуры обеспечивают более выраженное повышение модуля (50–80 %) и прочности (30–50 %) благодаря формированию перколяционной сети. Наиболее существенное влияние оказывают пластинчатые наполнители: рост T_g достигает 20–30 °С, модуля — 40–80 %, прочности — 25–40 %, однако возможно снижение ударной вязкости из-за избыточной жёсткости [25].

Выводы

Проведённый анализ показал, что температура стеклования выступает ключевым интегральным показателем, характеризующим структурное состояние полимерной системы и степень ограничения сегментальной подвижности макромолекул. Значение T_g определяется молекулярной массой, химическим строением цепей, плотностью сшивки, а также особенностями межфазного взаимодействия в композитах, что позволяет использовать её в качестве универсального критерия для оценки и прогнозирования физико-механических свойств материалов.

1. Для термопластов установлено, что повышение молекулярной массы приводит к росту температуры стеклования вследствие уменьшения вклада свободных концов цепей и снижения сегментальной подвижности. Одновременно увеличивается модуль упругости и снижается деформация материала. Химическое строение определяет механическое поведение полимеров: гибкие алифатические цепи способствуют формированию материалов с пониженной температурой стеклования и высокой пластичностью, тогда как присутствие ароматических фрагментов и объёмных заместителей, напротив, приводит к увеличению T_g , росту

жёсткости и реализации более хрупкого механизма разрушения. Полимеры комбинированного строения позволяют достигать баланса между высокой термостойкостью и удовлетворительной пластичностью.

2. Для реактопластов решающим фактором выступает плотность сшивки. Увеличение степени отверждения и функциональности компонентов системы приводит к формированию более жёсткой пространственной сетки, росту температуры стеклования и повышению модуля упругости. Экспериментальные данные подтверждают, что изменение структуры отвердителя и архитектуры сетки позволяет целенаправленно регулировать термомеханические свойства материала в широком диапазоне. Таким образом, в реактопластах T_g является отражением плотности и пространственной организации сетки.

3. В композитных системах дополнительное влияние оказывает природа и морфология наполнителя. Химическая совместимость матрицы и наполнителя определяет уровень межфазной адгезии, а следовательно — эффективность передачи напряжений и степень ограничения сегментальной подвижности. Без достаточного межфазного взаимодействия повышение механических характеристик не реализуется, даже при высокой дисперсности частиц.

4. Морфология наполнителя существенно влияет на масштаб структурных изменений в матрице. Уменьшение размера частиц и увеличение их удельной поверхности повышают объём межфазной области и долю иммобилизованного полимера. Наполнители с высоким аспектным отношением формируют более развитую межфазную область и сильнее повышают T_g и модуль упругости по сравнению со сферическими. Таким образом, изменение T_g в композитах отражает не только свойства самой матрицы, но и характер её взаимодействия с дисперсной фазой.

В совокупности полученные результаты подтверждают, что управление сегментальной подвижностью — через изменение молекулярной массы, химического строения, плотности сшивки и морфологии наполнителя —

является основным инструментом направленного регулирования свойств полимерных материалов. Температура стеклования выступает центральным параметром, позволяющим интегрально оценить влияние всех перечисленных факторов и прогнозировать эксплуатационные характеристики как исходных полимеров, так и их композитов. Таким образом, T_g можно рассматривать как чувствительный показатель, связывающий молекулярную структуру и механические свойства материала.

Источники:

1. Черникова Е. В., Лысенко Е. А., Жирнов А. Е. Химия и физика высокомолекулярных соединений. — М.: Издательство Московского университета, 2025. — 436 с.
2. Fox, T. G.; Flory, P. J. The Glass Temperature and Related Properties of Polystyrene. Influence of Molecular Weight. *Journal of Polymer Science* 1954, 14 (75), 315–319.
3. Fox Jr, T. G.; Flory, P. J. Second-order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. *J Appl Phys* 1950, 21 (6), 581–591.
4. Ginzburg V. V., Gendelman O. V., Casalini R., Zaccone A. New insights into the dependence of glass transition temperature and dynamic fragility on molecular weight in oligomers and polymers // *ArXiv:2501.00956*. 2025. 14 p. URL: <https://arxiv.org/pdf/2501.00956>
5. Pásztor S., Becsei B., Szarka G., Thomann Y., Thomann R., Mühlhaupt R., Iván B. The Scissors Effect in Action: The Fox–Flory Relationship between the Glass Transition Temperature of Crosslinked Polymers and M_c // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, No. 21. – 4822. DOI: 10.3390/ma13214822.)
6. Энциклопедия полимеров : в 3 т. / под ред. В. А. Каргина. — Москва : Советская энциклопедия, 1972–1977.
7. Баур Э., Оссвальд Т.А., Рудольф Н. Настольная книга переработчика пластмасс : справочник по полимерным материалам / пер. с нем. под ред. И.А.

Карповой. — Санкт-Петербург : Профессия, 2021. — 672 с. — ISBN 978-5-91884-118-1.

8. Polymeric Materials Encyclopedia : in 12 vol. / ed. by J.C. Salamone. — Boca Raton : CRC Press, 2026. — 9600 p. — ISBN 9781041014416.

9. Wypych G. Chain Mobility and Progress in Medicine, Pharmaceuticals, and Polymer Science and Technology. — 2nd ed. — Toronto : ChemTec Publishing, 2025. — 300 p. — ISBN 978-1-77467-050-7.

10. Рыжов В.А. Проявление корреляции крутильно-колебательной и сегментальной динамики в полимерах по данным длинноволновой ИК спектроскопии // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. 2025. № 4 (58). С. 33–41. DOI: 10.26456/vtchem2025.1.4.

11. Zhang Z., et al. Chain Rigidity Dependence of Cooperative Dynamics in Glass-Forming Polymers // Macromolecules. — 2021. — Vol. 54, No. 15. — P. 7101–7111.

12. Wang L., Hong N., Zhan M., et al. Effect of Hydrogen Bonding on the Glass Transition Behavior of Poly(vinyl alcohol)/Poly(acrylic acid) Blends // Polymer Engineering & Science. — 2014. — Vol. 54, No. 7. — P. 1637–1642.

13. Gooranorimi A., Mousavifard S.M., Mohseni M., Yahyaei H., Makki H. Effective Cross-Link Density as a Metric for Structure-Property Relationships in Complex Polymer Networks: Insights from Acrylic Melamine Systems // ACS Applied Polymer Materials. 2025. Vol. 7, no. 14. P. 9034-9044. DOI: 10.1021/acsapm.5c01155.

14. Flory P. J., Rehner J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling // The Journal of Chemical Physics. 1943. Vol. 11. № 11. P. 521–526.

15. Henrik-Klemens Å., Caputo F., Ghaffari R., Westman G., Edlund U., Olsson L., Larsson A. The glass transition temperature of isolated native, residual, and technical lignin // Holzforschung. — 2024. — Vol. 78, no. 4. — P. 221–235. — DOI: 10.1515/hf-2023-0111.

16. Jinrui Huang, Pan Fu, Wenbin Li, Laihui Xiao, Jie Chen & Xiaolan Nie, Influence of crosslinking density on the mechanical and thermal properties of plant oil-based epoxy resin, RSC Advances, 12 (36), 23048–23056 (2022). DOI: 10.1039/D2RA04206A.
17. Адгезия (прилипание) // Центральная научная сельскохозяйственная библиотека. — Режим доступа: <https://www.cnsnb.ru/AKDiL/0048/base/RA/030009.shtm>
18. Бормашенко, Э. Ю. Смачивание реальных поверхностей / Э. Ю. Бормашенко. — Москва ; Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика» ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2013. — 376 с. — ISBN 978-5-4344-0155-3.
19. Щербина, А. А. Адгезия и Аутогезия полимеров : переходные зоны, фазовые равновесия, взаимо- и самодиффузия / А. А. Щербина, А. Е. Чалых. — Москва : Сам Полиграфист, 2018. — 352 с. : ил. — Библиогр. в конце гл. — 100 экз. — ISBN 978-5-00077-803-6.
20. Choi M.Y., Lee S.J., Lim A.R., Chang J.H. Comparison of the properties of polyimide nanocomposite films containing functionalized-graphene and organoclay as nanofillers // Scientific Reports. — 2022. — Vol. 12. — Art. no. 20892. — DOI: 10.1038/s41598-022-20892-5.
21. Ämmälä A., Sirviö J.A., Laitinen O. et al. Apparent specific surface area as an indicator of the degree of cellulose microfibrillation // Cellulose. — 2025. — Vol. 32. — P. 797–809. — DOI: 10.1007/s10570-024-06301-0.
22. Mittal V., ред. Polymer Nanocomposites: Recent Advances in Interphase and Interface Engineering. — Amsterdam : Elsevier, 2024. — 450 p. — ISBN 978-0-443-18859-6.
23. Saparov A., Baykenov M., Suleimenov I., et al. Two-Dimensional Materials: Synthesis, Characterization, and Applications // Materials Today. — 2024. — Vol. 72. — P. 110–128. — DOI: 10.1016/j.mattod.2023.11.008.

24. Moharana S., Rout L., Sagadevan S., ред. Carbon Nanotube-Polymer Nanocomposites: Synthesis, Properties, and Applications. — Singapore : Springer, 2024. — 487 p. — (Engineering Materials). — DOI: 10.1007/978-981-97-6329-0.

25. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R. E. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview // Journal of Composite Materials. – 2006. – Vol. 40, No. 17. – P. 1511–1575.