

ТЕРМОХИМИЯ СТЕКЛОВАНИЯ РАСПЛАВОВ

Я.О. Шабловский

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
Белоруссия, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48*

*Адрес для переписки: Шабловский Ярослав Олегович,
E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru*

Стеклообразное состояние вещества принято рассматривать как продукт вымораживания степеней свободы структурных единиц вещества, причём это состояние обычно предполагается более неравновесным, чем метастабильный переохлаждённый расплав того же вещества. Данный подход применим только к макромолекулярному стеклованию – затвердеванию жидкости, кристаллизация которой невозможна. Применение таких представлений к фазообразующему стеклованию приводит к противоречию, вынуждая принять, что для метастабильной фазы (переохлаждённого расплава) трансформация в ещё более неравновесное состояние термодинамически предпочтительнее релаксации до равновесного состояния. В представленной работе использован иной подход. Доказано, что в общем случае на линии плавления существует точка её прекращения, отделяющая область двухфазного равновесия «кристалл – жидкость» от области аморфных состояний. Термодинамическая возможность аморфизации вещества означает возможность его перехода в стеклообразную фазу. Фазообразующее стеклование представляет собой затвердевание расплава, термодинамически альтернативное по отношению к кристаллизации того же расплава, и является монотропным фазовым переходом IV рода. В работе найдена взаимосвязь термодинамических характеристик стеклообразователя в точке такого перехода, а также получено выражение зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения расплава.

Ключевые слова: стеклование, фазообразование, монотропный фазовый переход, кинетика стеклования, уравнение стеклования, фазообразующее стеклование, макромолекулярное стеклование

THERMOCHEMISTRY OF MELTS VITRIFICATION

Ya.O. Shablovsky

*Gomel State Technical University,
Belorussia, 246746, Gomel, prosp. Oktyabrya, 48*

Corresponding author: Shablovsky Yaroslav Olegovich,

E-mail: ya.shablovsky@yandex.ru

Vitreous (glassy) substances and materials are now quite ubiquitous and have innumerable applications. Nevertheless, the principal features of glassy state as well as its very nature are still the subject of endless discussions. Supercooled liquids and solutions can become so viscous that they solidify without crystallization and form glassy phases. Besides, modern high technologies deal with producing glasses upon rapid cooling. Since such condensed phases are metastable, one should apply the formalism of nonequilibrium thermodynamics to provide a rigorous and precise analysis of vitrification, but then it will turn out to be illegal of use the concept of the vitrification temperature. It is unacceptable for chemical technology therefore we regard the glassy state of a substance as its special phase while vitrification is considered as a particular phase transition. The paradigm of this kind enabled to reveal nontrivial laws of vitrification and to provide the kinetic equation of the vitrification.

Keywords: vitrification, phase forming, monotropic phase transition, vitrification kinetics, equation of vitrification, phase-forming vitrification, macromolecular vitrification

Введение. Среди конструкционных материалов стёкла занимают исключительное положение в силу уникальности их свойств [1]. Вместе с тем, стеклование – отнюдь не специфический процесс, свойственный специфическим веществам. У «классических» стеклообразователей различной химической природы [2], органических композитов [3], полиметаллических систем [4] и т.д. обнаруживаются качественно идентичные закономерности стеклования. Единообразии этих закономерностей свидетельствует об их универсальности.

В общем случае высокотемпературная структурно разупорядоченная фаза при своём охлаждении трансформируется в низкотемпературную фазу с более упорядоченной структурой. Недавно авторы [5] доказали преемственность стеклообразного состояния вещества по отношению к его кристаллической фазе, из расплава которой данное стекло было получено. Такая преемственность означает, что стеклообразное состояние вещества можно рассматривать как особую фазу этого вещества, а стеклование – как фазообразующий процесс. Руководствуясь этим, в настоящей работе мы исследуем термодинамические закономерности стеклования расплавов.

Геометрическая термодинамика агрегатных фазовых равновесий

Полагая, что термодинамическое состояние вещества определяется заданием температуры T и давления p , будем различать характеристики смежных фаз вещества одним и двумя штрихами. Тогда линия фазового равновесия (λ -линия) отобразится кривой пересечения поверхностей $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$ энергий Гиббса смежных фаз, а проекция λ -линии на (T, p) -плоскость ($\bar{\lambda}$ -линия) будет представлять собой зависимость $T_\lambda(p)$.

К фазовому переходу (ФП) N -го рода принято относить фазовое превращение, при котором в точке ФП непрерывны все частные производные энергии Гиббса до $(N-1)$ -го порядка включительно. При нечётном порядке касания поверхности не пересекаются, поэтому в λ -точке поверхности $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$ должны иметь касание чётного порядка, т.е. должно существовать такое натуральное число n , что в точке ФП совпадают все частные производные энергий Гиббса обеих фаз до $2n$ -го порядка включительно. Таким образом, между термодинамически равновесными фазами возможны переходы только нечётного рода:

$$N = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2. \quad (1)$$

При $N \geq 5$ у смежных фаз различаются свойства, соответствующие эффектам высших порядков, вследствие чего в точке ФП можно обнаружить только

экстремумы зависимостей характеристик вещества от температуры и давления. Эти экстремумы окажутся тем более размыты, чем больше N .

При фазовых равновесиях III рода и соответствующих им ФП совпадают первые и вторые производные молярной энергии Гиббса, вследствие чего равновесие фаз – безразличное. Геометрически это проявляется в существовании в каждой точке λ -линии III рода асимптотического направления ФП, а в конечном итоге обуславливает нулевую кривизну $\bar{\lambda}$ -линии III рода: эта линия – прямая. То же верно для $\bar{\lambda}$ -линий высшего рода ($N > 3$), и данный факт далее будет иметь решающее значение при доказательстве равенства (11).

$\bar{\lambda}$ -линия I рода, напротив, не может быть прямой. При этом $\bar{\lambda}$ -линия I рода также не может иметь точек перегиба.

Указанное сочетание свойств обусловлено тем, что λ -линия I рода есть линия касания нулевого порядка поверхностей $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$ и потому образована эллиптическими точками. Если точка поверхности – эллиптическая, то поверхность целиком располагается по одну сторону от плоскости, касающейся её в данной точке. Вследствие этого λ -линия I рода не может пересекаться своими касательными; соответственно, $\bar{\lambda}$ -линия I рода не может иметь точек перегиба. Огибающая семейства соприкасающихся плоскостей λ -линии I рода, будучи образована эллиптическими точками, заведомо не является линейчатой поверхностью. По этой причине λ -линия I рода имеет ненулевое кручение; соответственно, $\bar{\lambda}$ -линия I рода не может быть прямой.

Мерой выпуклости $\bar{\lambda}$ -линии I рода служит величина

$$\Omega_{\lambda} = \frac{d^2(\ln T_{\lambda})}{dp^2} = - \frac{\Delta V (\Delta V + T_{\lambda} \cdot V^{\circ} \cdot \Delta \alpha)}{\Theta^2} - \frac{V^{\circ} \cdot \Delta \beta}{\Theta}. \quad (2)$$

Здесь

$$\Delta V = V'_{\lambda} - V''_{\lambda}, \quad \Delta \alpha = \alpha'_{\lambda} - \alpha''_{\lambda}, \quad \Delta \beta = \beta'_{\lambda} - \beta''_{\lambda},$$

$$\alpha = \frac{1}{V^{\circ}} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = - \frac{1}{V^{\circ}} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

V – молярный объём, V° – молярный объём при стандартных условиях, Θ – молярная теплота ФП. Существенно, что $\Theta \neq 0$, т. к. инверсия величины Θ при движении фигуративной точки вдоль $\bar{\lambda}$ -линии агрегатного фазового равновесия невозможна, если зависимость $T_\lambda(p)$ однозначна.*) Вместе с тем, на $\bar{\lambda}$ -линии равновесия «кристалл – жидкость» может существовать изохорная точка – точка инверсии величины скачка объёма ΔV , являющаяся экстремальной точкой зависимости $T_\lambda(p)$. Эта возможность имеет принципиальное значение: если на $\bar{\lambda}$ -линии имеется изохорная точка, то такая линия ограничена точкой прекращения фазового равновесия.

В самом деле, при переходе фигуративной точки $\bar{\lambda}$ -линии через изохорную точку этой линии изменяется знак у величины ΔV , тогда как знак величины $\Delta\beta$ при этом движении фигуративной точки измениться не может. Ввиду (2) симбатная инверсия величин ΔV и $\Delta\beta$ означала бы изменение знака Ω_λ (т.е. перегиб $\bar{\lambda}$ -линии), поэтому если на $\bar{\lambda}$ -линии имеется изохорная точка, то эта линия ограничена точкой вырождения, в которой достигается равенство

$$\Omega_\lambda = 0. \quad (3)$$

В силу невозможности перегиба $\bar{\lambda}$ -линия I рода не может продолжаться за точкой вырождения, которая таким образом оказывается точкой прекращения фазового равновесия.

В точке прекращения равновесия «кристалл – жидкость» нивелируются различия между кристаллическим состоянием вещества и его расплавом, т.е. имеет место аморфизация – образование изотропной твёрдой (сверх высоковязкой) фазы. Термодинамическая возможность аморфизации вещества означает возможность его перехода в стеклообразную фазу, поэтому далее мы будем рассматривать фазообразующее стеклование как затвердевание расплава, тер-

*) Экспериментальная практика показывает, что это условие выполняется для любых расплавов за исключением гелиевых систем

модинамически альтернативное по отношению к кристаллизации того же расплава.

Термодинамика стеклования

Стеклообразное состояние принято идентифицировать по превышению порога динамической вязкости:

$$\eta > \bar{\eta} = 10^B \text{ Па} \cdot \text{с},$$

где $B = 12$ для органических расплавов, $B = 13$ для неорганических расплавов. С учётом этого критерия отправной реперной точкой термодинамического анализа должна служить температура идеального стеклования \bar{T}_g , для которой по определению

$$\eta|_{T=\bar{T}_g} = \bar{\eta}. \quad (4)$$

Ход процесса стеклообразования определяется удалённостью начальной температуры T_0 охлаждаемого расплава от температуры идеального стеклования \bar{T}_g . Поскольку продукт этого процесса термодинамически равнодоступен при высокой скорости охлаждения, сочетающейся с малым временем релаксации, и при низкой скорости охлаждения, сочетающейся с большим временем релаксации, имеет место равенство

$$w\tau_r = \xi(T_0 - \bar{T}_g), \quad (5)$$

где w – скорость охлаждения расплава, τ_r – время релаксации, ξ – безразмерная константа.

Температуру идеального стеклования выразим, приняв, что динамическая вязкость расплава при его нагреве от точки плавления T_m убывает по закону

$$\eta = Z \exp \left[a (T_m/T)^b \right], \quad (6)$$

где

$$Z = \eta_m / e^a, \quad \eta_m = \lim_{T \rightarrow T_m} \eta(T),$$

a и b – положительные константы. Из (4), (6) получаем:

$$\bar{T}_g = T_m \cdot \left[\frac{a}{\ln(\bar{\eta}/Z)} \right]^{1/b}. \quad (7)$$

Чтобы определить время релаксации, вначале конкретизируем термодинамическую природу ФП стеклования. Для этого, применяя формализацию [6], оценим полную (гауссову) кривизну K_G поверхностей $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$ энергий Гиббса смежных фаз.

Выше уже отмечалось, что энантиотропные ФП могут быть только нечётного рода {см. (1)}. Если же $N = 2n$, то при таких переходах касание изобарических профилей $G'(T)$ и $G''(T)$ имеет нечётный порядок, т.е. эти профили не пересекаются. Данный геометрический факт означает, что ФП чётного рода монотропны и могут иметь место только в случае, когда одна из смежных фаз термодинамически неравновесна. Именно такой случай реализуется при стекловании.

Если континуум неравновесных состояний вещества отображается поверхностью его энергии Гиббса $G(T, p)$, то у его энтропии S в любом таком состоянии разнонаправленные изобарические вариации равновероятны. Поскольку $S = -(\partial G / \partial T)_p$, в силу этой равновероятности поверхностная окрестность любой точки любого изобарического сечения поверхности $G(T, p)$ находится по обе стороны от плоскости, касающейся этой поверхности в данной точке. Следовательно, область неравновесных состояний отображается на поверхности $G(T, p)$ гиперболическими точками.

Таким образом, точки ФП чётного рода суть точки касания поверхностей $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$, одна из которых отображает континуум равновесных состояний и потому эллиптична ($K_G > 0$), а другая отображает континуум неравновесных состояний и потому гиперболична ($K_G < 0$). В итоге приходим к выводу: точки ФП чётного рода суть точки нулевой полной кривизны:

$$K_G = 0. \quad (8)$$

Из (8) вытекает, что в точках ФП чётного рода и, в частности, в точке стеклования T_g должно выполняться соотношение

$$\left[\frac{\beta C_p}{\alpha^2} \right]_{T=T_g} = T_g V^\circ, \quad (9)$$

где C_p – изобарная теплоёмкость. Для проверки соотношения (9) мы рассчитали величину безразмерного параметра

$$\aleph = \frac{\left[\frac{\beta C_p}{\alpha^2} \right]_{T=T_g}}{T_g V^\circ}, \quad (10)$$

воспользовавшись экспериментальными данными [7]. Представленные в таблице 1 результаты этого расчёта показывают: в пределах экспериментальной погрешности $\aleph \approx 1$.

Таблица 1

Результаты расчёта по формуле (10)

Вещество	\aleph	Вещество	\aleph
Селен	1,024	Глюкоза	1,049
Оксид бора	0,988	о-терфенил	1,067
Оксид германия(IV)	0,983	Полистирол	1,094
Глицерин	1,054	Поливинилацетат	1,081

Известно [8, с. 54], что на опыте всегда наблюдаются непрерывные, и притом линейные, зависимости температуры стеклования от приложенного давления. Ввиду этого обстоятельства стеклованию соответствует ФП высокого чётного рода:

$$N = 2n, \quad (11)$$

где $n > 1$. В то же время,

$$N \leq 4. \quad (12)$$

В самом деле, обсуждаемый ФП не может быть выше четвёртого рода, поскольку в противном случае невозможны макроскопические проявления термодинамических различий смежных фаз. Сопоставляя (11) и (12), заключаем: стеклование должно рассматриваться как ФП IV рода.

Кинетика стеклования

Итоговый вывод предыдущего раздела имеет принципиальное значение. При ФП четвёртого и более высокого рода вырождаются температурные зависимости феноменологических параметров релаксационной теории стеклования [9], [10], благодаря чему упрощается получаемое на основе этой теории выражение для времени релаксации:

$$\tau_r = \bar{\tau} \exp\left(\frac{\bar{T}_g - T}{\sigma + T - \bar{T}_g}\right), \quad (13)$$

где $\bar{\tau} = \tau_r|_{T=\bar{T}_g}$. А именно, применительно к нашему случаю в выражении (13)

будем иметь $\sigma = \text{const}$.

Подставляя (13) в (5), получаем выражение зависимости температуры стеклования T_g от скорости охлаждения расплава:

$$T_g = \bar{T}_g + \frac{\sigma \ln(\zeta w / (T_0 - \bar{T}_g))}{1 - \ln(\zeta w / (T_0 - \bar{T}_g))}, \quad (14)$$

где $\zeta = \bar{\tau}/\xi$, а \bar{T}_g определяется равенством (7). Параметры уравнения (14) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры уравнения (14) для важнейших стеклообразователей

Вещество	\bar{T}_g , К	T_m , К	σ , К	ζ	Литературный источник
Se	364.5	494.3	63.46	29.21	[11]
As ₂ S ₃	549.0	583.2	96.73	11.56	[12]
As ₂ Se ₃	540.2	641	103.1	109.07	[13]
B ₂ O ₃	574.4	722	36.04	230.26	[14]
BeF ₂	674.9	825	68.11	126.98	[15]
GeO ₂	1083	1388.2	354.0	16.48	[16]
ZnCl ₂	415.7	556	45.98	104.52	[17]
Na ₂ B ₄ O ₇	786.9	1015.7	57.40	152.84	[18]
TlAsSe ₂	420.8	578.2	63.80	440.25	[12]
Этанол	106.2	159	10.66	1.27	[19]
Этиленгликоль	171.5	260.3	21.03	43.87	[20]
Глицерин	267.4	291.3	92.56	2.70	[21]
Сорбитол	317.1	368.2	56.48	5.16	[22]
<i>o</i> -Терфенил	295.7	329.4	55.42	0.78	[23]
Фенил салицилат	276.3	316.2	66.11	1.36	[24]

Типичный вид термокинетической кривой $T_g(w)$ показан на рис. 1. Зависимость $T_g(w)$ для расплава 2Ca(NO₃)₂–3KNO₃ рассчитана по уравнению (14) при $\bar{T}_g = 384.1$ К, $T_m = 438.2$ К, $\sigma = 55.80$ К, $\zeta = 5.57$ и сопоставлена с экспериментальными данными [25].

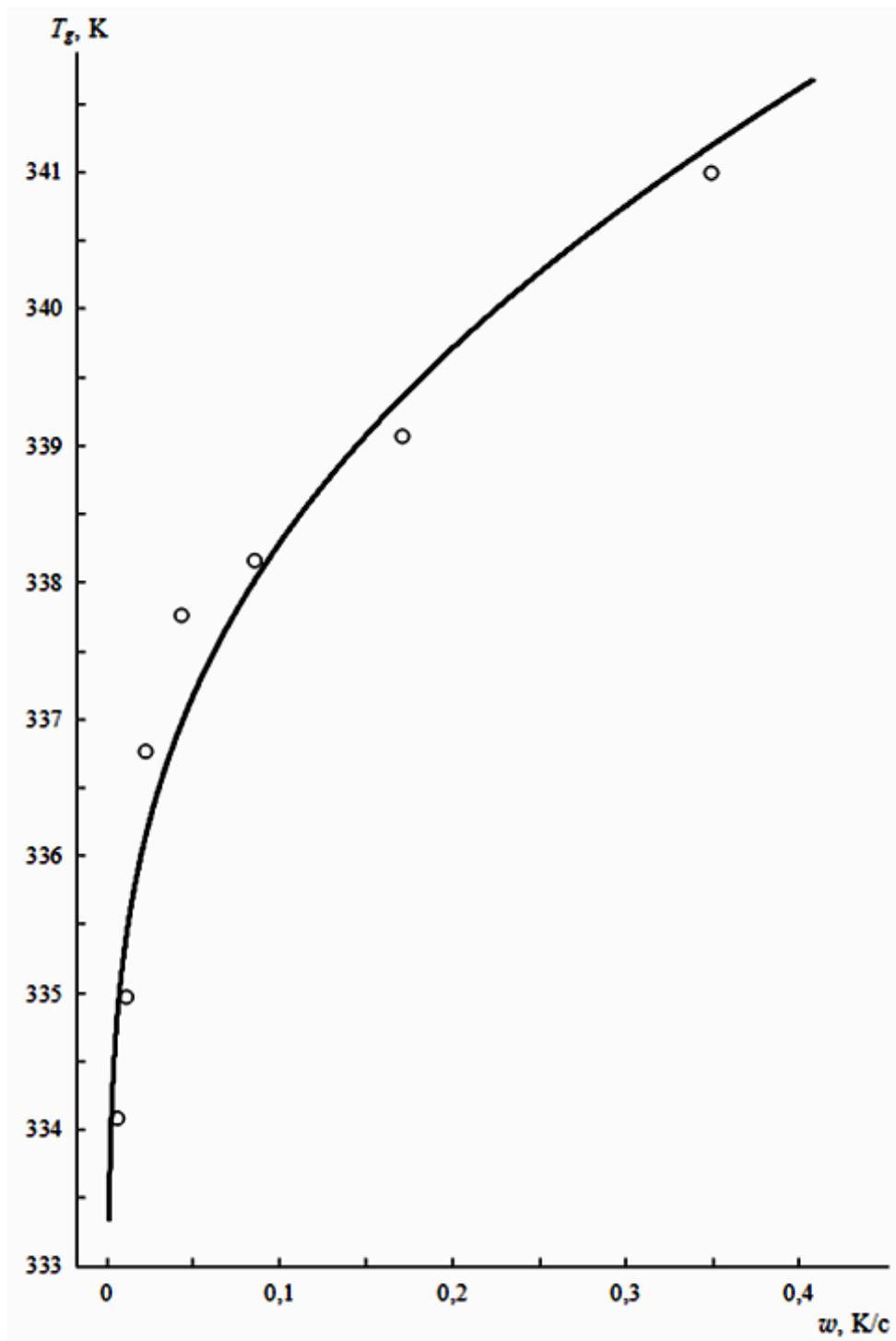


Рис. 1. Кинетика стеклования расплава $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-3\text{KNO}_3$:
сплошная линия – расчёт по формуле (14), точки – экспериментальные данные [25]

В завершение вернёмся к равенствам (2), (3). Этими равенствами предопределяется существование на линиях плавления точек их прекращения, отделяющих область двухфазного равновесия «кристалл – жидкость» от области аморфных состояний. Термодинамическая возможность аморфизации вещества

означает возможность его перехода в стеклообразную фазу, поэтому закономерно, что области аморфизации были обнаружены экспериментально [26], [27] на фазовых диаграммах типичных стеклообразователей как области твёрдого состояния, термодинамически альтернативного по отношению к кристаллической фазе.

Фазообразующее стеклование естественно противопоставить макромолекулярному стеклованию – затвердеванию жидкости, кристаллизация которой невозможна. Макромолекулярное стеклование происходит в результате протекания процессов, стабилизирующих конформации макромолекул. Практика экспериментальных исследований свидетельствует, что такие стеклообразующие процессы имеют размытый непороговый характер [28], т.е. в контексте применяемой здесь формализации [см. обсуждение равенств (1), (11), (12)] соответствуют ФП высшего чётного рода. Это позволяет описать температурную зависимость времени релаксации макромолекулярных стеклообразователей равенством (13). Вместе с тем, вопрос о кинетическом уравнении макромолекулярного стеклования пока остаётся открытым.

В отличие от фазообразующего стеклования, макромолекулярное стеклование не детерминируется универсальными закономерностями, вследствие чего термодинамически строгое определение температуры стеклования полимера не представляется возможным. На современном этапе принята точка зрения [29], согласно которой полимеры переходят в стеклообразное состояние не в точке стеклования, а в интервале стеклования, границами которого служат температуры замораживания больших и малых флуктуаций плотности. Отмеченная особенность проиллюстрирована на рисунке 2. Кривая 1 построена для аморфного α -селена Se_8 по указанным в таблице 2 параметрам уравнения (14) в сравнении с экспериментальными данными [11]. Кривая 2 усредняет кинетическую зависимость интервалов стеклования, измеренных в работе [11] для полимеризованного селена.

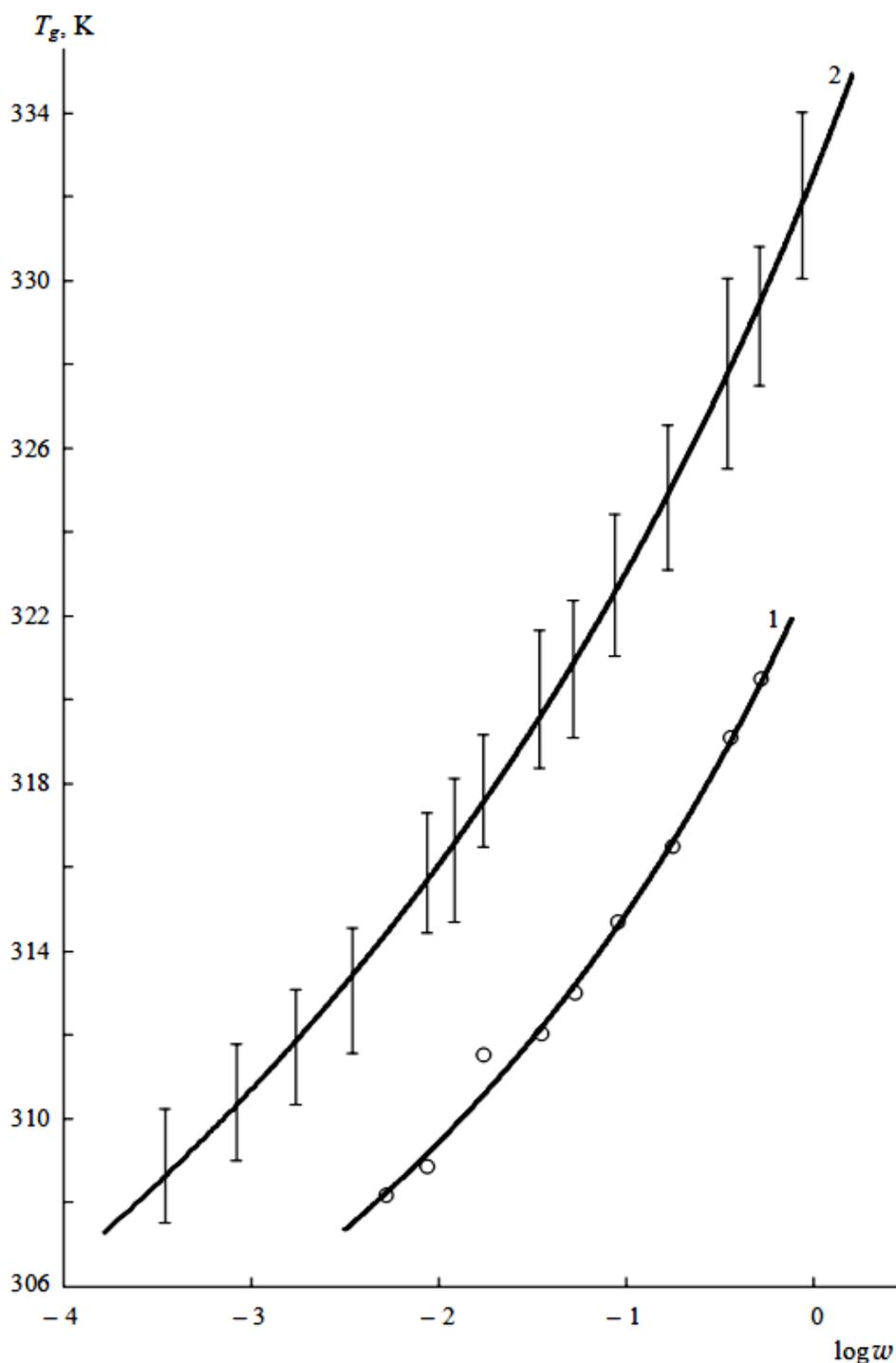


Рис. 2. Кинетика стеклования аллотропных модификаций селена по данным [11]:
1 – Se₈, 2 – полимерный селен

Заключение. Равенствами (2), (3) предопределяется существование на линии плавления точки её прекращения, отделяющей область двухфазного равновесия «кристалл – жидкость» от области аморфных состояний. Термодинамическая возможность аморфизации вещества означает возможность его перехода в стеклообразную фазу. Такое фазообразующее стеклование представляет

собой затвердевание расплава, термодинамически альтернативное по отношению к кристаллизации того же расплава.

Фазообразующее стеклование есть монотропный ФП IV рода [см. равенства (1), (12)]. В точке такого ФП выполняется соотношение (9).

Зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения расплава выражается уравнением (14). Параметры этого уравнения (14) для важнейших однокомпонентных стеклообразователей даны в таблице 2.

Список литературы

1. Семериков И.С., Герасимова Е.С. Физическая химия строительных материалов. М.: Юрайт, 2019. 204 с.

2. Сандитов Д.С., Машанов А.А. О некоторых закономерностях процесса стеклования аморфных веществ // Доклады Академии наук. 2017. Т. 477. № 6. С. 681–683.

3. Глазков С.С., Рудаков О.Б. Хемосорбционные процессы при создании целлюлозосодержащих композитов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, № 1. С. 67–73.

4. Косилов А.Т., Вахмин С.Ю. Атермические и термоактивационные процессы при стекловании металлических стёкол // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. 2015. Т. 2. № 1 (6). С. 321–322.

5. Митрофанов Ю.П., Кобелев Н.П., Хоник В.А. О связи свойств металлических стёкол и материнских кристаллов // Физика твёрдого тела. 2019, Том 61, № 6, С. 1040–1046.

6. Шабловский Я.О. Геометрическая интерпретация фазовых равновесий кристалл – пар и равновесий в гелиевых системах // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, № 6. С. 1039–1045.

7. Tang, M. B., Wang W. H., Xia L., Zhao J. Constant-volume heat capacity at glass transition // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 577. P. 299–302.

8. Айбиндер С.Б., Алксне К.И., Тюнина Э.Л., Лака М.Г. Свойства полимеров при высоких давлениях. М.: Химия, 1973. 190 с.

9. Adam G., Gibbs J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass forming liquids // *Journal of Chemical Physics*. 1965. Vol. 43, № 1. P. 139–146.

10. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids // *Journ. Amer. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77, № 14. P. 3701–3707.

11. Yannacopoulos S., Kasap S.O. Glass transformation phenomena in bulk and film amorphous selenium via DSC heating and cooling scans // *Journal of Materials Research*. 1990. Vol. 5, № 4. P. 789–794.

12. Коломиец Б.Т., Листошин Б.В. Зависимость температуры стеклования халькогенидных стёкол от скорости нагревания // *Физика и химия стекла*. 1984. Т. 10, № 6. С. 667–675.

13. Коломиец Б.Т., Любин В.М., Шило В.П. О температуре размягчения стекла As_2Se_3 // *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1971. Т. 7, № 5. С. 858–859.

14. Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate / C. T. Moynihan [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. 1974. Vol. 78, № 26. P. 2673–2677.

15. Доброхотова Ж.В., Захарова Б.С. Исследование стёкол систем $LiF-BeF_2$ и $KF-BeF_2$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии // *Неорганические материалы*. 2000. Т. 36, № 2. С. 247–253.

16. Brüning R., Crowell T. A method to determine the kinetics of a supercooled liquid by temperature scanning measurements applied to (Li,Na)acetate and GeO_2 // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999. Vol. 248, № 2/3. P. 183–193.

17. Structure of $ZnCl_2$ melt. Part II: fragile-to-strong transition in a tetrahedral liquid / P. Lucas [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2017. Vol. 121, № 49. P. 11210–11218.

18. Maeda M., Ikeda T. The glass transition and crystallization of amorphous $[xLi_2O \cdot (1-x)Na_2O]-2B_2O_3$ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1988. Vol. 49, № 1. P. 35–39.

19. Kabtoul B., Ramos M.A. Structural and enthalpy relaxation processes in pure ethanol // *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*. 2011. Vol. 208, № 10. P. 2249–2253.

20. Rasmussen D.H., Mac Kenzie A.P. Glass transition in amorphous water. Application of the measurements to problems arising in cryobiology // *The Journal of Physical Chemistry*. 1971. Vol. 75, № 7. P. 967–973.

21. McMillan J.A. Kinetics of glass transformation by thermal analysis. I. Glycerol // *The Journal of Chemical Physics*. 1965. Vol. 42, № 10. P. 3497–3501.

22. 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 [et al.] // *Journal of Thermal Analysis*. 1996. Vol. 47, № 5. P. 1419–1436.

23. Crowley K.J., Zografi G. The use of thermal methods for predicting glass-former fragility // *Thermochimica Acta*. 2001. Vol. 380, № 2. P. 79–93.

24. Moura-Ramos J.J., Correia N.T., Diogo H.P. Vitrification, nucleation and crystallization in phenyl-2-hydroxybenzoate (salol) studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermally Stimulated Depolarisation Currents (TSDC) // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2004. Vol. 6, № 4. P. 793–798.

25. Dependence of the fictive temperature of glass on cooling rate / C. T. Moynihan [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. 1976. Vol. 59, № 1/2. P. 12–16.

26. Sharma S.M., Sikka S.K. Pressure induced amorphization of materials // *Progress in Materials Science*. 1996. Vol. 40, № 1. P. 1–77.

27. McMillan P.F. Materials from extreme conditions // *Comprehensive Inorganic Chemistry II*. Volume 4. Elsevier, 2013. P. 17–46.

28. Вшивков С.А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. Санкт-Петербург: Лань, 2013. 368 с.

29. Бартнев Г.М., Ломовской В.А. Особые температурные точки в области стеклования линейных полимеров // *Высокомолекулярные соединения*. Серия Б. 1992. Т. 34, № 11. С. 36–46.

References

1. Semerikov I.S., Gerasimova E.S. Fizicheskaja himija stroitel'nyh materialov. M.: Yurajt, 2019. 204 p. (in Russian)
2. Sanditov D.S., Mashanov A.A. On some features of glass transition in amorphous substances. Doklady Physical Chemistry, 2017, vol. 477, no. 2. P. 231–234.
3. Glazkov S.S., Rudakov O.B. Hemosorbcionnye processy pri sozdanii celljulozosoderzhashhih kompozitov. Sorbcionnye i hromatograficheskie processy, 2009, vol. 9, no. 1. P. 67–73. (in Russian)
4. Kosilov A.T., Vahmin S.Ju. Atermicheskie i termoaktivacionnye processy pri steklovanii metallicheskih stjokol. Pozharnaja bezopasnost': problemy i perspektivy, 2015, vol. 2, no. 1 (6). P. 321–322. (in Russian)
5. Mitrofanov Yu.P., Kobelev N.P., Honik V.A. O svjazi svojstv metallicheskih stjokol i materinskih kristallov. Physics of the Solid State, 2019, vol. 61, no. 6. P. 962–968. (in Russian)
6. Shablovsky Ya.O. Geometrical interpretation of crystal-vapor phase equilibria and equilibria in helium systems Russian Journal of Physical Chemistry A, 2009, vol. 83, no. 6. P. 907–912.
7. Tang, M. B., Wang W. H., Xia L., Zhao J. Constant-volume heat capacity at glass transition. Journal of Alloys and Compounds, 2013, vol. 577. P. 299–302.
8. Ajbinder S.B., Alksne K.I., Tjunina E.L., Laka M.G. Svojstva polimerov pri vysokih davlenijah. M.: Himija, 1973. 190 p. (in Russian)
9. Adam G., Gibbs J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass forming liquids. Journal of Chemical Physics, 1965, vol. 43, no. 1. P. 139–146.
10. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass - forming liquids. Journ. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, no. 14. P. 3701–3707.

11. Yannacopoulos S., Kasap S. O. Glass transformation phenomena in bulk and film amorphous selenium via DSC heating and cooling scans. *Journal of Materials Research*, 1990, vol. 5, no. 4. P. 789–794.

12. Kolomeiec B.T., Listoshin B.V. Zavisimost' temperatury steklovanija hal'kogenidnyh stjokol ot skorosti nagrevanija. *Fizika i himija stekla*, 1984, vol. 10, no. 6. P. 667–675. (in Russian)

13. Kolomeiec B.T., Ljubin V.M., Shilo V.P. O temperature razmjagchenija stekla As_2Se_3 . *Izvestija Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1971, vol. 7, no. 5. P. 858–859. (in Russian)

14. Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate / C. T. Moynihan [et al.]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1974, vol. 78, no. 26. P. 2673–2677.

15. Dobrohotova Zh.V., Zaharova B.S. Issledovanie stjokol sistem $LiF-BeF_2$ и $KF-BeF_2$ metodom differencial'noj skanirujushhej kalorimetrii. *Neorganicheskie materialy*, 2000, vol. 36, no. 2. P. 247–253. (in Russian)

16. Brüning R., Crowell T. A method to determine the kinetics of a supercooled liquid by temperature scanning measurements applied to (Li,Na)acetate and GeO_2 . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, vol. 248, no. 2/3. P. 183–193.

17. Structure of $ZnCl_2$ melt. Part II: fragile-to-strong transition in a tetrahedral liquid / P. Lucas [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2017. Vol. 121, no. 49. P. 11210–11218.

18. Maeda M., Ikeda T. The glass transition and crystallization of amorphous $[xLi_2O \cdot (1-x)Na_2O]-2B_2O_3$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1988, vol. 49, no. 1. P. 35–39.

19. Kabtoul B., Ramos M.A. Structural and enthalpy relaxation processes in pure ethanol. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, 2011, vol. 208, no. 10. P. 2249–2253.

20. Rasmussen D.H., MacKenzie A.P. Glass transition in amorphous water. Application of the measurements to problems arising in cryobiology. *The Journal of Physical Chemistry*, 1971, vol. 75, no. 7. P. 967–973.

21. McMillan J.A. Kinetics of glass transformation by thermal analysis. I. Glycerol. *The Journal of Chemical Physics*, 1965, vol. 42, no. 10. P. 3497–3501.
22. 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 [et al.]. *Journal of Thermal Analysis*, 1996, vol. 47, no. 5. P. 1419–1436.
23. Crowley K.J., Zografi G. The use of thermal methods for predicting glass-former fragility. *Thermochimica Acta*, 2001, vol. 380, no. 2. P. 79–93.
24. Moura-Ramos J.J., Correia N.T., Diogo H.P. Vitrification, nucleation and crystallization in phenyl-2-hydroxybenzoate (salol) studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermally Stimulated Depolarisation Currents (TSDC). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, vol. 6, no. 4. P. 793–798.
25. Dependence of the fictive temperature of glass on cooling rate / C. T. Moynihan [et al.]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1976, vol. 59, no. 1/2. P. 12–16.
26. Sharma S.M., Sikka S.K. Pressure induced amorphization of materials. *Progress in Materials Science*, 1996, vol. 40, no. 1. P. 1–77.
27. McMillan P.F. Materials from extreme conditions. *In Comprehensive Inorganic Chemistry II. Volume 4*. Elsevier, 2013. P. 17–46.
28. Vshivkov S.A. Fazovye perehody polimernykh sistem vo vneshnih poljah. Sankt-Peterburg: Lan', 2013. 368 p. (in Russian)
29. Bartenev G.M., Lomovskoy V.A. Particular temperature points near the glass transition of linear polymers. *PolymerScience, Series B*, 1992, vol. 34, no. 11. P. 36–46.