

3. В. Б. Стрюков, А. В. Дубовицкий, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколов-  
пяя, Докл. АН СССР, 190, 642, 1970.  
 4. А. Н. Любимов, А. Ф. Вареник, И. Я. Слоним, Заводск. лаб., 28, 991, 1962.  
 5. С. F. Намшер, Т. А. Koch, J. Whitney, J. Appl. Polymer Sci., 1, 169, 1959.  
 6. В. В. Кочервинский, В. П. Рошупкин, Г. Е. Голубков, В. А. Талыков,  
     Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А10, 2340, 1968.

УДК 541.64:54-142

## ОБ УТОЧНЕНИИ УРАВНЕНИЯ ВИЛЬЯМСА — ЛАНДЕЛА — ФЕРРИ

*Д. С. Сандитов, Г. М. Бартенев*

Эквивалентность влияния температуры и времени на релаксационные свойства полимеров впервые была раскрыта Кобеко, Александровым и Лазуркиным [1, 2] и впоследствии подтверждена большим экспериментальным материалом в работах Лидермана, Тобольского, Ферри и др. [3, 4].

В полимерах физическая релаксация связана с двумя основными процессами: 1) ориентацией и перемещением свободных сегментов цепных молекул, происходящей очень быстро, с временами релаксации  $10^{-6}$ — $10^{-4}$  сек. при  $20^\circ$ ; 2) перегруппировкой элементов надмолекулярной

Значения постоянных уравнений (1) и (5), характеризующих температурную зависимость  $\alpha_T(T)$  для различных полимерных систем

Аморфное вещество	$T_c, ^\circ\text{K}$	$a_1$	$\frac{a_2}{\text{град}}$	$a_0 = \left(1 - \frac{a_1}{T_c}\right)$
-------------------	-----------------------	-------	---------------------------	--

### Органические полимеры [4]

Полиизобутилен	202	38,1	104,4	0,50
Натуральный каучук	204	38,5	53,6	0,82
Полигексан-1	218	51,1	20,2	0,90
Полиуретан	238	35,6	32,6	0,86
Полиметилакрилат	276	41,6	45,0	0,84
Поливинилхлорацетат	296	40,1	40,4	0,86
Поливинилацетат	305	35,9	46,8	0,85

### Неорганические полимеры и стекла [8]

Стеклообразный борный ангидрид	533	42,6	246	0,54
Свинцовосиликатное стекло	713	32,2	280	0,61
Щелочносиликатное стекло	783	36,1	284	0,64
Щелочносиликатное стекло № 1	788	30,0	260	0,67
Щелочносиликатное стекло № 10	828	36,8	320	0,61

структурой, происходящей медленно, с временами релаксации, находящимися в пределах  $10$ — $10^4$  сек. В частности, с этим вторым процессом связано вязкое течение линейных полимеров [5, 6].

Эти два процесса относятся соответственно к быстрой и медленной стадиям физической релаксации. Процесс медленной стадии релаксации обнаруживается в высокоэластическом состоянии и может быть приближенно описан дискретным спектром времен релаксации [5]. Процесс быстрой стадии физической релаксации, играющий основную роль в процессе стеклования полимеров, может быть достаточно точно описан одним усредненным временем релаксации [2, 4].

Ферри с сотр. [4] показали, что температурная зависимость механических и электрических свойств аморфных полимеров (а также низкомолекулярных аморфных веществ) выше температуры стеклования  $T_c$  примерно в интервале  $T_c + 100^\circ$ , может быть описана одной эмпирической функцией  $a_t(T)$ , которая представляет собой отношение времен быстрой стадии физической релаксации при температуре  $T$  и некоторой температуре приведения  $T_0$ :  $a_t = \tau(T) / \tau(T_0)$ . В качестве температуры приведения обычно выбирают  $T_c$ , которая является характеристической температурой аморфных веществ.

Поскольку температурная зависимость вязкоупругих свойств может быть представлена единственной функцией  $a_t(T)$ , естественно, очень важно тщательно исследовать вид этой функции и ее смысл. В настоящее время для вычисления  $a_t$  широко используется так называемое уравнение Вильямса — Ландела — Ферри [4]

$$\ln a_t = -a_1 \frac{T - T_c}{T - T_c + a_2}, \quad (1)$$

где безразмерный коэффициент  $a_1 \approx 40$  является практически универсальной постоянной для всех аморфных веществ (рис. 1). Постоянная  $a_2$  имеет размерность температуры и первоначально она также считалась универсальной и равной  $50^\circ$ . Однако это значение справедливо в основном для класса веществ, у которых  $T_c \approx 250\text{--}300^\circ\text{K}$  (таблица). Для неорганических стекол ( $T_c \approx 600\text{--}800^\circ\text{K}$ ), которые в последнее время рассматриваются как полимерные системы [7], значения  $a_2 \approx 300^\circ$  [8].

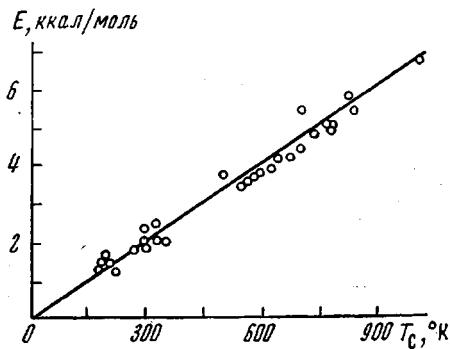


Рис. 2. Зависимость энергии микроразрывления от  $T_c$  для различных аморфных веществ [11, 12]

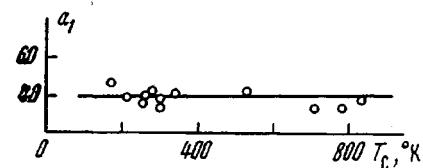


Рис. 1. Корреляция между постоянной  $a_1$  уравнения (1) и  $T_c$  для органических и неорганических полимеров (график построен по данным Ферри [4] и Бестула [8])

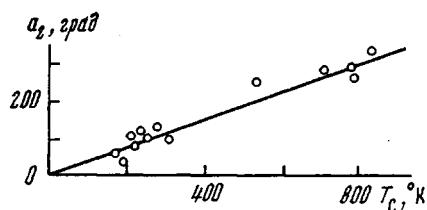


Рис. 3. Зависимость постоянной  $a_2$  уравнения (1) от  $T_c$  для различных полимерных систем

Таким образом, значение  $a_2$  зависит от природы вещества. Кроме того, в уравнении (1) не учитывается зависимость  $T_c$  от скорости охлаждения или нагревания  $q = dT/dt$  [4, 7]. В связи с этим уравнение (1) не является универсальным, хотя его часто так называют.

Физический смысл уравнения (1) обсуждался во многих работах [4]. В частности, недавно нами было показано [9—11], что постоянные

$$a_1 = U_c / kT_c \quad (2)$$

$$a_2 = (kT_c/E) T_c, \quad (3)$$

где  $U_c$  — энергия активации перехода кинетической единицы (атома, сегмента) из одного равновесного положения в другое при  $T_c$ ,  $E$  — энергия локального разрыхления или, еще иначе, энергия образования микропустот порядка атомных и сегментных размеров при  $T_c$ . Предполагалось, что флуктуационное образование и исчезновение микропустот в аморфных полимерах выше  $T_c$  может быть связано с изменением конформации (свертыванием и развертыванием) полимерных цепей за счет внутреннего вращения, а также вращения боковых привесков вокруг углеродной цепи.  $E$  примерно совпадает с потенциальным барьером заторможенного внутреннего вращения в полимерах (1–4 ккал/моль) и оказалась пропорциональной температуре стеклования [11, 12]

$$E \simeq 3kT_c \quad (4)$$

Это приближенное равенство справедливо для всех исследованных некристаллических твердых тел (рис. 2).

Поскольку  $kT_c/E \simeq \text{const}$  согласно соотношению (4), зависимость (3) коэффициента  $a_2$  от  $T_c$  должна быть линейной. Действительно, график в пределах ошибок эксперимента представляет собой прямую с углом наклона, как и следовало ожидать, равным примерно (рис. 3)

$$a_2/T_c \simeq 0,32$$

В связи с этим легко видеть, что уравнение (1) можно переписать в виде [11]

$$\ln a_T = -a_1 \frac{T - T_c}{T - T_c a_0}, \quad (5)$$

где коэффициент

$$a_0 = \left( 1 - \frac{a_2}{T} \right) = \left( 1 - \frac{kT_c}{F} \right) \simeq 0,68 \quad (6)$$

в отличие от  $a_2$  является безразмерным и практически не зависит от типа полимера (таблица).

Таким образом, мы получили более универсальный вид уравнения (1). Однако в уравнении (5), так же как и в (1),  $T_c$  не может считаться константой, так как она зависит от скорости изменения температуры по известному уравнению Бартенева–Лукьянова [13, 14]

$$\frac{1}{T_c} = C_1 (1 - C_1 \lg q), \quad (7)$$

где  $C \simeq 0,03$  является универсальной постоянной, а  $C_1$  для различных аморфных веществ меняется от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $10^{-3} \text{ град}^{-1}$ . Это уравнение, предложенное одним из авторов [13], справедливо для широкого круга органических и неорганических полимеров [7]. Взаимосвязь уравнений (1) и (7) исследовалась в предыдущих работах [9–11]; в частности, было показано [9], что  $C \simeq kT_c/U_c \simeq 1/a_1$ .

Следовательно, надо указывать, при какой скорости охлаждения определена  $T_c$ , или приводить все значения  $T_c$  к некоторому единому стандартному значению. По Бартеневу и Лукьяннову [14] за «стандартную» температуру стеклования  $T_c^{\text{ст}}$  можно условно принять ту температуру, при которой время релаксации  $\tau = 10^2$  сек. и вязкость  $10^{13} \text{ пуз}$ . Температура стеклования, определенная дилатометрически при скорости охлаждения 3 град/мин (0,05 град/сек), примерно совпадает со стандартной. Учитывая, что при  $q = q^{\text{ст}} = 3 \text{ град/мин}$  в уравнении (7) постоянная  $C_1$  равна  $\sim 1/1,04 \cdot T_c^{\text{ст}}$ , легко получить формулу перехода от  $T_c$ , измеренной при произвольной скорости охлаждения, к  $T_c^{\text{ст}}$ , измеренной при стандартной скорости  $q^{\text{ст}} = 0,05 \text{ град/мин}$

$$T_c = T_c^{\text{ст}} \left( \frac{1,04}{1 - 0,03 \lg q} \right) \quad (8)$$

Отсюда видно, что изменение скорости охлаждения на порядок величины приводит к изменению температуры стеклования  $\Delta T_c = 0,03 T_c$ . Например, при  $T_c = 500^\circ\text{K}$  величина  $\Delta T_c$  составляет  $23^\circ$ , т. е. ошибка будет значительно превышать обычную погрешность эксперимента.

С учетом зависимости (8) уравнение (5) можно переписать в более строгой форме

$$\ln a_T = -a_1 \frac{T - T_c^{\text{ст}} \left( \frac{1,04}{1 - 0,03 \lg q} \right)}{T - T_c^{\text{ст}} a_0 \left( \frac{1,04}{1 - 0,03 \lg q} \right)} \quad (9)$$

Отметим, что в дилатометрии полимеров и стекла во многих странах применяется скорость охлаждения или нагревания, близкая к стандартной — 3 град/мин, поэтому литературные данные для температур стеклования фактически относятся к стандартным. Следовательно, на практике можно пользоваться уравнением (5) вместо (9), считая в нем  $T_c = T_c^{\text{ст}}$ .

Как показали недавно Слонимский, Аскадский и Китайгородский [15], коэффициент упаковки молекул аморфных полимеров, имеющих самое разнообразное строение, оказывается равным  $\sim 0,68$ , т. е. совпадает с значением постоянной  $a_0 = (1 - kT_c/E)$  в уравнении (5). Коэффициент упаковки представляет собой отношение собственного объема атомов, входящих в молекулу, к объему вещества, определяемому по его плотности.

### Выводы

Предложено уточнение уравнения Вильямса — Ландела — Ферри для температурной зависимости времени релаксации на быстрой стадии физической релаксации полимеров выше температуры стеклования  $T_c$ . В этом уравнении учтена зависимость  $T_c$  от скорости охлаждения; вместо коэффициента  $a_2$ , имеющего размерность температуры и зависящего от типа полимера, введена безразмерная, практически универсальная постоянная  $a_0 = (1 - a_2/T_c) \simeq 0,68$ .

Московский государственный педагогический  
инstitut им. В. И. Ленина  
Бурятский государственный педагогический  
инstitut им. Д. Бандарова

Поступила в редакцию  
26 III 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич, Изв. АН СССР, серия физич., 6, 329, 1937; П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
2. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 9, 1250, 1964.
3. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964.
4. Дж. Ферри, Вязко-упругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., А12, 368, 1970.
6. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., А12, 922, 1970.
7. Г. М. Бартенев, Строение и механические свойства неорганических стекол, Стройиздат, 1966.
8. В. А. Bestul, Glastechn. Ber., 32К, 59, 1959.
9. Д. С. Сандитов, И. В. Разумовская, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., Б10, 745, 1968.
10. Д. С. Сандитов, И. В. Разумовская, Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, Изв. высш. учебн. заведений, Физика, 1968, № 11, 93.
11. Д. С. Сандитов, Диссертация, 1970.
12. Г. М. Бартенев, Д. С. Сандитов, И. В. Разумовская, И. А. Лукьянов, Укр. физич. ж., 14, 1529, 1969.
13. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 76, 227, 1951.
14. Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, Ж. физ. химии, 29, 1486, 1955.
15. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.