

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ  
ОБЪЕМА ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ

*Ростиашвили В. Г., Ерухимович И. Я., Иржак В. И.,  
Розенберг Б. А.*

Исходя из критики существующих теорий релаксационного поведения полимеров в области перехода стеклообразное состояние — высокотвердая эластик, высказано предположение, что кинетика изотермической структурной релаксации в этой области может быть описана на основе предложенной модели взаимодействующих структурных дырок, вызванных транс-гош-переходами звеньев. На основе анализа полученного кинетического уравнения для средней доли гош(транс)-изомеров в такой системе показано, что температурная зависимость времени релаксации обладает аномальным интервалом и качественно совпадает с экспериментально наблюдаемой в области перехода. Обсуждено влияние молекулярных параметров модели на положение и ширину интервала.

Согласно современным представлениям, стеклование — это релаксационный процесс, тесно связанный со структурными изменениями вещества. Сделана попытка с помощью концепции свободного объема объяснить с этих позиций не только поведение кинетических коэффициентов жидкостей и полимеров, но и понять природу перехода в стеклообразное состояние. Наиболее характерные черты этого направления отражены в работах Дулитла [1], Вильямса и др. [2], получивших эмпирические выражения для температурной зависимости времени релаксации, непосредственно связанной со свободным объемом. Коген и Тарифалл [3], рассматривая систему твердых шаров, теоретически получили уравнение Дулитла, исходя из представления о наличии дырок минимального объема  $v^*$ , необходимых для осуществления процессов переноса. В работе [3] явление стеклования связывалось с достижением свободного объема  $v=v^*$ , причем при  $v < v^*$  времена структурной релаксации резко возрастили. Сходные идеи о природе стеклования были высказаны ранее в [4] применительно к полимерам.

Хотя теория свободного объема и высказывается относительно природы стеклования, фактически она описывает релаксационное поведение вещества только в интервале температур  $T_c < T < T_c + 100^\circ$  [2]. Однако гораздо более существенно то, что теория свободного объема предсказывает независимость кинетических коэффициентов от температуры при постоянном объеме. Это противоречит многим экспериментальным наблюдениям как на простых, так и на ассоциирующих жидкостях [5—7]. Чтобы преодолеть это противоречие, в [8] было высказано предположение, что элементарный акт переноса определяется не только наличием свободного объема, но и энергией активации по Френкелю — Эйрингу, и получено «гибридное» уравнение для вязкости. Там же отмечалось, что для согласования уравнений Дулитла и Вильямса — Ландела — Ферри с экспериментом в области  $T_c < T < T_c + 100^\circ$  необходимо использовать значения доли свободного объема, сильно заниженной по сравнению с обычно измеряемой.

Отмеченные выше интуитивные представления Когена и Тарифалла о природе стеклования развивались далее в [9], где говорилось о конфи-

рационном замораживании системы твердых шаров по достижению ею некоторой критической плотности. Тот же тезис о конфигурационном замораживании системы твердых дисков радиуса  $a$  на плоскости пытались доказать авторы работы [10], анализируя характер фазового конфигурационного пространства системы при увеличении безразмерной плотности  $\rho = Na^2/V$  за счет роста  $a$ . Показано, что при  $\rho = \text{const}$  фазовое пространство распадается на множество областей, слабо связанных друг с другом, а при некоторой достаточно высокой критической плотности эта связь исчезает, и фазовое пространство становится многосвязным, причем объем каждой компоненты весьма мал и даже может выродиться в точку. Таким образом, признается, что хотя энтропия отлична от нуля (так как отлична от нуля площадь на гиперповерхности  $\rho = \text{const}$ ), однако фазовая траектория системы уже не может выйти за пределы одной компоненты, и конфигурации замораживаются.

Изложенное выше рассуждение справедливо только для конечных систем, что отмечалось также в [11], и оказывается несостоятельным для бесконечных. Действительно, рассмотрим плотноупакованную систему  $N$  жестких дисков, находящуюся под давлением  $P$ , необходимым для удержания ее в объеме  $V$  и выполнения условия  $\rho = \text{const}$ . Последовательный переход между конфигурациями такой системы при конечных  $N$  возможен только в результате немалых флуктуаций объема  $\Delta \bar{V}^2/\bar{V}^2 \sim 1/N$  [12], а следовательно, и плотности, что приведет к нарушению необходимого условия  $\rho = \text{const}$ . В случае же макроскопической плотноупакованной системы при  $N \rightarrow \infty$  переходы между конфигурациями также реализуются за счет флуктуаций  $\Delta V$ , однако теперь их относительная величина  $\Delta \bar{V}^2/\bar{V}^2 \rightarrow 0$  и условие  $\rho = \text{const}$  соблюдается (фазовая траектория остается на гиперповерхности  $\rho = \text{const}$ ). Таким образом, для макроскопической системы все конфигурации, отвечающие условию  $\rho = \text{const}$ , будут принципиально взаимно достижимы, и не существует критической плотности в указанном выше смысле, хотя времена перехода между конфигурациями сильно возрастают с ростом  $\rho$ .

Бывод о том, что конфигурационная энтропия аморфной полимерной системы может обратиться в нуль, полученный ранее Гиббсом и ДиМарцио [13] из анализа решеточной модели Флори, также нельзя считать обоснованным, так как выражение Флори для энтропии не может быть формально экстраполировано в область, где число конфигураций становится порядка единицы вследствие усредненного характера анализа, требующего в принципе большого числа конфигураций (приближение среднего поля), что отмечал сам Флори [14].

Указанные недостатки теории свободного объема и теории Гиббса — ДиМарцио оправдывают поиск новых возможностей структурных объяснений релаксационных аномалий, имеющих место в довольно узком температурном интервале перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

В работе [15] была рассмотрена термодинамика предложенной модели линейных полимеров с учетом взаимодействий между звеньями как ближнего порядка (жесткость цепи), так и объемных вандерваальсовых. Переход в стеклообразное состояние связывался с замораживанием состояний поворотных изомеров на цепи. Однако непосредственно кинетическая сторона явления не рассматривалась. Теперь мы хотим показать, что исследование кооперативной кинетики поворотных изомеров может явиться ключом к пониманию природы перехода в стеклообразное состояние.

Отметим прежде всего, что переход звена *транс*-го *гош* сопряжен с образованием структурной дырки (точнее, некоторой локальной неоднородности) [16], а обратный переход *гош*-*транс* приводит к исчезновению этой дырки. Будем также считать существенным объемное взаимодействие дырок (притяжение), близкое по характеру взаимодействию вакансий в кристаллах и определяемое энергией когезии среды [17]. Учет энергетическо-

го возбуждения, связанного с образованием дырок и их взаимодействием, приведет к дополнительному по сравнению с вандерваальсовым вкладу во внутреннюю энергию системы.

Рассматривая кинетику изменения объема, различают быстро релаксирующую составляющую, связанную с изменением среднего расстояния между сегментами (в кристаллах ангармонизм) и медленно релаксирующую [18], обусловленную переходами *транс*-*гош* и связанным с ними образованием дырок, как это отмечено выше. Первая составляющая ответственна за тепловое расширение в стеклообразном состоянии, вторая начинает проявляться в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое и вызывает скачок коэффициента термического расширения. Изотермическую релаксацию объема мы также будем связывать с этой второй составляющей, вызванной переходами звеньев.

Покажем теперь, что описанная система, обладающая достаточно общими свойствами, демонстрирует характерные для стеклования аномалии релаксационных свойств. Для получения кинетического уравнения, анализа которого и выявит указанные аномалии, рассмотрим полимерную цепь как подсистему, взаимодействующую со средой таких же цепей в блоке. Характеризуем состояние *i*-го звена этой цепи штрихованной переменной  $s'_i$ , принимающей два значения:  $s'_i = +1$  и  $s'_i = -1$  для *транс*- и *гош*-состояний соответственно. Состояние любого *k*-го звена среды аналогично описывается переменной  $s_k$ . Тогда выражение для «дырочной» части полного гамильтонiana цепочки имеет вид

$$H = -\frac{I}{2} \sum_i s'_i s'_{i+1} - \frac{h}{2} \sum_i s'_i - \frac{\kappa}{2} \sum_i \sum_k s'_i s_k, \quad (1)$$

где  $I$  — энергия стыка между *транс*- и *гош*-звеньями,  $h$  — работа против сил внутреннего и внешнего давления при образовании дырки,  $\kappa$  — энергия объемного взаимодействия дырок. Далее мы воспользуемся результатами работы Глаубера [19], получившего основные соотношения кинетики изолированной цепочки спинов в заданном внешнем поле, исходя из стохастического основного кинетического уравнения. Тогда для вероятностей перехода звеньев, находящихся в состояниях  $s'_i$  и  $-s'_i$ , зависящих не только от  $s'_i$ ,  $s'_{i+1}$  и  $s'_{i-1}$ , но и от состояния окружающих звеньев  $s_k$ , не принадлежащих данной цепи, получим

$$\begin{aligned} \frac{w(s'_i, s_k)}{w(-s'_i, s_k)} &= \frac{\exp \left\{ \beta s'_i \left[ -\frac{I}{2} (s'_{i-1} + s'_{i+1}) + E_i \right] \right\}}{\exp \left\{ -\beta s'_i \left[ -\frac{I}{2} (s'_{i-1} + s'_{i+1}) + E_i \right] \right\}} = \\ &= \frac{1 + s'_i \operatorname{th} \beta E_i - \frac{\gamma}{2} (\operatorname{th} \beta E_i + s'_i) (s'_{i-1} + s'_{i+1})}{1 - s'_i \operatorname{th} \beta E_i - \frac{\gamma}{2} (\operatorname{th} \beta E_i - s'_i) (s'_{i-1} + s'_{i+1})}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $E_i$  — локальное поле, имеющее вид  $E_i = -h/2 - (\kappa/2) \sum_k s_k$ ,  $\gamma = \operatorname{th} \beta I$ ,

$\beta = 1/T$ . Заметим также, что в блоке в отличие от случая изолированной цепи вероятность любого перехода звена должна определяться, кроме всего, и наличием свободной дырки. В приближении среднего поля этот фактор зависит только от суммарной «рыхлости» среды  $\sum_k s_k$ , играя роль эн-

тропийного множителя в выражении для вероятности перехода. Учитывая это, из уравнения (2) получим

$$w(s_i', s_k) = \frac{1}{2\tau'} \left( 1 - \frac{\omega}{N} \sum_k s_k \right) \left[ 1 + s_i' \operatorname{th} \beta E_i - \frac{\gamma}{2} (\operatorname{th} \beta E_i + s_i') (s_{i-1}' + s_{i+1}') \right], \quad (2a)$$

где  $\tau'$  — постоянная, играющая роль времени релаксации в отсутствие всяких взаимодействий,  $N$  — число звеньев в системе,  $\omega$  — модельная постоянная ( $0 \leq \omega \leq 1$ ). Воспользовавшись основным кинетическим уравнением для среднего значения переменной  $s_i'$  [19], получим с учетом (2a)

$$\begin{aligned} \frac{d\langle s_i' \rangle}{dt} = -2\langle s_i' w_i(s_i', s_k) \rangle &= \frac{1}{\tau'} \left( 1 - \frac{\omega}{N} \sum_k \langle s_k \rangle \right) \left\{ -\langle s_i' \rangle + \right. \\ &\left. + \frac{\gamma}{2} (\langle s_{i-1}' \rangle + \langle s_{i+1}' \rangle) - \langle \operatorname{th} \beta E_i \rangle + \frac{\gamma}{2} (\langle s_i' s_{i-1}' \operatorname{th} \beta E_i \rangle + \langle s_i' s_{i+1}' \operatorname{th} \beta E_i \rangle) \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

Пренебрегая при усреднении корреляциями между дырками, взаимодействующими через среднее поле [20], а для средних  $\langle s_i' s_{i+1}' \rangle$ , воспользовавшись известными квазиравновесными значениями (дифференцируя выражение для статсуммы цепочки в поле [21]), пренебрегая неоднородностью в распределении дырок в пространстве (независимость средних значений от индекса) и, наконец, учитывая условие самосогласованности  $\langle s' \rangle = \langle s \rangle = s$  (средние на цепи равны средним в среде), получим

$$-\frac{\tau'}{1-\gamma} \frac{ds}{dt} = (1-\omega s) \left[ s + \frac{\operatorname{sh} \beta \langle E \rangle}{(\operatorname{sh}^2 \beta \langle E \rangle + e^{-2\beta I})^{1/2}} \right], \quad (4)$$

где  $\langle E \rangle = h/2 - \lambda s$ ;  $\lambda = \frac{\omega}{2} N$ .

Разлагая правую часть выражения (4) в предположении выполнения неравенств  $h/2 \ll \beta \lambda s \ll 1$  и  $\beta I \ll 1$ , получим уравнение

$$-\frac{\tau'}{1-\gamma} \frac{ds}{dt} = (1-\omega s) (ks + \eta s^3 - \zeta), \quad (5)$$

где  $k = 1 - \beta \lambda (1 + \beta I)$ ,  $\eta = (1 + 4\beta I) \frac{(\beta \lambda)^3}{3}$ ,  $\zeta = (1 + \beta I) \frac{\beta h}{2}$  которое при  $\lambda = \omega = -h = 0$  переходит в уравнение, полученное в [19] для цепочки спинов. При  $I = \omega = h = 0$  выражение (5) переходит в уравнение для намагниченности изинговского ферромагнетика, полученное в приближении среднего поля Сузуки и Кубо [22], которые также показали существование спектра времен релаксации и их аномального роста в области точки Кюри. Поэтому именно объемное взаимодействие дырок (т. е.  $\lambda \neq 0$ ) может привести к возникновению области аномальной релаксации при отличных от абсолютного нуля температурах. Рассмотрим сначала случай отсутствия объемного взаимодействия.

1. Поскольку средняя доля гом-изомеров

$$\vartheta = \frac{1-s}{2}, \quad (6)$$

а дырочная часть объема

$$V = \delta \vartheta N, \quad (6a)$$

где  $\delta$  — объем дырки, то при  $\lambda=0$  из уравнения (4) получим

$$-\frac{\tau'}{(1-\gamma)(1-\omega\xi')}\frac{dV}{dt}=\left[1+\frac{\sigma}{\delta}(V-V_e)\right](V-V_e), \quad (7)$$

где  $V_e$  — равновесное значение  $V$ ;  $\xi'=\text{sh}(\beta h/2)/[\text{sh}^2(\beta h/2)+e^{-2\beta t}]^{1/2}$ ;  $\sigma=2\omega/(1-\omega\xi')$ . Решая уравнение (7), получим

$$v=\frac{\delta(\sigma+\delta/v_0)^{-1}e^{-t/\tau''}}{1-\sigma(\sigma+\delta/v_0)^{-1}e^{-t/\tau''}}=\frac{\delta}{\sigma+\delta/v_0}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{\sigma}{\sigma+\delta/v_0}\right)^ne^{-t(n+1)/\tau''}, \quad (8)$$

где  $v=V-V_e$ ,  $v_0=v(t=0)$ ,  $\tau''=\tau'(1-\gamma)^{-1}(1-\omega\xi')^{-1}$ .

Из уравнения (7) следует, что при учете только энтропийной кооперативности ( $\omega\neq 0$ ) мгновенное время релаксации зависит от  $V-V_e$ , подтверждая выводы работ [18, 23], а уравнение (8) демонстрирует существование спектра времен релаксации. Вместе с тем времена релаксации монотонно растут с понижением температуры, обращаясь в бесконечность при абсолютном нуле. Приближение этого пункта становится справедливым при достаточно высоких температурах, когда взаимодействием дырок можно пренебречь, и релаксация определяется свободным (дырочным) объемом.

Сосредоточивая теперь внимание на взаимодействии дырок ( $\lambda>0$ ), положим далее для простоты  $\omega\ll 1$ , тогда уравнение (5) можно приближенно переписать в виде \*

$$-\tau\frac{ds}{dt}=ks+\eta s^3-\zeta, \quad (9)$$

где  $\tau=\frac{\tau'}{(1-\gamma)(1-\omega s_0)}$ , а  $s_0=s(t=0)$ .

2. При  $h=0$  уравнение (9) переходит в

$$-\tau\frac{ds}{dt}=ks+\eta s^3, \quad (10)$$

обнаруживающее истинный фазовый переход при  $k=0$ , причем решение выше температуры перехода ( $k>0$ ) имеет вид [22]

$$s(t)=\frac{(k/\eta)^{1/2}pe^{-kt/\tau}}{\sqrt{1-p^2e^{-2kt/\tau}}}=(k/\eta)^{1/2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(2n)!}{(n!)^22^{2n}}p^{2n+1}e^{-k(2n+1)t/\tau}, \quad (11)$$

где  $p=s_0(s_0^2+k/\eta)^{-1/2}$ . Из уравнения (11) следует резкое замедление релаксации при температуре перехода и существование спектра времен релаксации. Переходя к переменным  $x=s-s_e$ , где  $s_e$  — равновесное значение  $s$ , из уравнения (10) получим при  $k>0$  для мгновенного значения времени релаксации в начальный момент (определение которого дается в (12)) выражение

$$\Gamma_1=\left(-\frac{d\ln|x|}{dt}\right)_{x=x_0}^{-1}=\tau(\eta x_0^2+k)^{-1}, \quad (12)$$

где  $x_0=x(t=0)$ . Аналогично из уравнения (10) получим выражение для мгновенного времени релаксации в начальный момент при  $k<0$

$$\Gamma_2=\left(-\frac{d\ln|x|}{dt}\right)_{x=x_0}^{-1}=\tau(\eta x_0^2+3\sqrt{\eta|k|}x_0+2|k|)^{-1} \quad (13)$$

\* Всюду ниже, исследуя поведение величины  $s$ , будем полагать, что к объему можно перейти с помощью формул (6 и 6а).

Учитывая, что  $|k| \ll 1$ , запишем соотношения (12) и (13) в более привычном виде

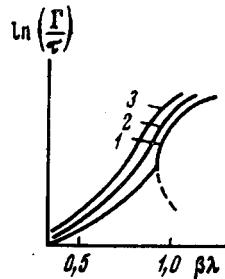
$$\ln \frac{\Gamma_1}{\tau} \simeq -\ln \eta x_0^2 - \frac{k}{\eta x_0^2}; \quad \ln \frac{\Gamma_2}{\tau} \simeq -\ln \eta x_0^2 - \frac{3}{x_0} \sqrt{\frac{|k|}{\eta}} \quad (14)$$

Температурная зависимость  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  (в окрестности перехода, происходящего при температуре  $\lambda/T_c \approx 1 - I/\lambda$ , где  $I/\lambda \ll 1$ ) представлена на рисунке. Заметим, что характер зависимости  $\Gamma_2$  от температуры определяется знаком  $x_0$  ( $x_0 < 0$  соответствует избыточному по сравнению с равновесным содержанию дырок).

3. При  $h > 0$   $s_e$  отлично от нуля во всем интервале температур, и фазовый переход не существует. Рассматривая случай столь малых  $h$ , что

Температурная зависимость мгновенного времени релаксации в области перехода:

1 — высокотемпературная ( $\ln(\Gamma_1/\tau)$ ) и низкотемпературная ( $\ln(\Gamma_2/\tau)$ ) ветви зависимости согласно уравнению (14) при  $x_0 < 0$  (пунктир соответствует случаю  $x_0 > 0$ ); 2, 3 — зависимости согласно уравнению (14) при  $\zeta = \zeta_1$  (2) и  $\zeta = \zeta_2$  и  $\zeta_2 > \zeta_1$  ( $x_0 < 0$ ) (3)



$2(\zeta/\eta)^{1/3} < |x_0|$ , в малой окрестности температуры, при которой  $k=0$  (точнее, при  $\left(\frac{|k|}{3\eta}\right)/\left(\frac{\zeta}{2\eta}\right)^{2/3} \ll 1$ ), получим выражение для мгновенного времени релаксации в начальный момент

$$\begin{aligned} \Gamma = \tau \left\{ \eta x_0^2 + 3x_0 \left( \frac{\zeta}{\eta} \right)^{1/3} \left[ \eta - \frac{k}{3} \left( \frac{\zeta}{\eta} \right)^{-2/3} \right] + \right. \\ \left. + 3 \left( \frac{\zeta}{\eta} \right)^{2/3} \left[ \eta - \frac{k}{3} \left( \frac{\zeta}{\eta} \right)^{-2/3} \right] \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (15)$$

которое представлено на рисунке для разных значений  $\zeta$ . Видно, что учет отличного от нуля  $\zeta$  смещает времена релаксации в сторону высоких температур и превращает точку перехода предыдущего пункта в интервал, размазанный тем больше, чем больше  $\zeta$ .

Необходимо также отметить приведенный характер выражений для мгновенных времен релаксации, которые в простейшем случае ( $h=0$  и  $I/\lambda \ll 1$ ) в непосредственной близости к точке перехода ( $T/T_c \approx 1$ ) со стороны высоких температур можно привести к виду (см. уравнение (12))

$$\ln \frac{\Gamma_1}{\Gamma_{1c}} \simeq \frac{3}{x_0^2} \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right), \quad (16)$$

где  $\Gamma_{1c}$  — мгновенное время релаксации при  $T=T_c$ .

Уравнение (16) качественно совпадает с зависимостью, полученной Тобольским [24] при исследовании релаксации напряжений.

Приведенные выше температурные зависимости времени структурной релаксации во многом качественно соглашаются с обычно наблюдаемыми экспериментально в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Об этом свидетельствует как сам вид кривых, имеющих характерный перегиб в области перехода [24], так и более подробный анализ смещения кривых при изменении молекулярных параметров. Например, как видно из выражения для коэффициентов уравнения (5), при увеличении  $\lambda$  и  $h$ , вызванном ростом энергии когезии, происходит смещение области перехода в сторону высоких температур и ее расширение. Качест-

венно так же сказывается рост жесткости цепи  $I$ . Все это позволяет отождествить приведенную выше температуру стеклования  $T_c$  с определяемой из эксперимента по изотермической структурной релаксации.

Заметим также, что предлагаемая трактовка явления стеклования как следствия взаимодействия дырок, определяющегося энергией когезии среды, согласуется с грушевым подходом, развитым в работах [25, 26]. В последних предполагается формальная схема расчета  $T_c$ , основанная на предположении, что функциональные группы в повторяющихся звеньях дают аддитивные вклады в  $T_c$ , определяемые их когезионными свойствами. Указанная аддитивность вполне естественна в приближении среднего поля, используемого в нашей модели.

Институт химической физики АН СССР  
Научно-исследовательский институт  
по биологическим испытаниям  
химических соединений

Поступила в редакцию  
5 IV 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1471, 1951; 23, 236, 1952.
2. M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3701, 1955.
3. M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164, 1959.
4. T. G. Fox, P. Flory, J. Appl. Phys., 21, 581, 1950.
5. П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, ОНТИ, 1935.
6. J. D. Mackenzie, J. Chem. Phys., 28, 1037, 1958.
7. J. Koppelman, J. Gielessem, Kolloid-Z., 175, 97, 1961.
8. T. Litovitz, P. Macedo, J. Chem. Phys., 42, 245, 1965.
9. M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 34, 120, 1961; Nature, 203, 964, 1964.
10. F. H. Stillinger, E. A. DiMarzio, R. L. Kornegay, J. Chem. Phys., 40, 1564, 1964.
11. Z. W. Salsburg, W. W. Wood, J. Chem. Phys., 37, 798, 1962.
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Либниц, Статистическая физика, «Наука», 1964.
13. J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, J. Chem. Phys., 28, 373, 807, 1958.
14. P. Flory, Proc. Roy. Soc. A234, 60, 1956.
15. В. Г. Ростиашвили, И. Я. Ерухимович, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A19, 541, 1977.
16. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, «Наука», 1975.
17. Lattice Defects and Their Interactions, ed. by R. R. Hasiguti, N. Y., 1967.
18. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Сб. Релаксационные явления в полимерах под ред. Г. М. Бартенева, Ю. В. Зеленева, «Химия», 1972.
19. R. Glauber, J. Math. Phys., 4, 294, 1963.
20. Р. Браут, Фазовые переходы, «Мир», 1967.
21. Э. Монгольд, Сб. Устойчивость и фазовые переходы, «Мир», 1973.
22. M. Suzuki, R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, 24, 51, 1968.
23. Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицин, Физика твердого тела, 3, 3383, 1961.
24. А. Тобольский, Структура и свойства полимеров, «Химия», 1964.
25. H. J. Weyland, Polymer, 11, 498, 1970.
26. R. Becker, J. Neumann, Plaste und Kautschuk, 20, 809, 1973; 22, 790, 1975.

---

#### MOLECULAR MODEL OF ISOTHERMAL VOLUME RELAXATION OF POLYMERIC GLASSES

Rostishvili V. G., Erushimovich I. Ya.,  
Irzhak V. I., Rozenberg B. A.

#### Summary

It is suggested that in the region of the glassy — high elastic state transition the kinetics of the isothermal structural relaxation can be described on the basis of the proposed model of interacting structural holes caused by the *trans-gauche*-transitions of units. By analysis of the obtained kinetic equation for the mean fraction of the *gauche*(*trans*)-isomers in this system, it is shown that the temperature dependence of the relaxation time has an anomalous section and coincides qualitatively with that observed experimentally in the transition region. The influence of the molecular parameters of the model on the position and width of this section is discussed.