

УДК 541.64:539.2

**ОПИСАНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ ( $\alpha$ -ПЕРЕХОДА) С ПОМОЩЬЮ  
НЕЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ ПОЛИМЕРНОГО ТЕЛА**

*Матвеев Ю. И., Аскадский А. А.*

Исходя из спектров времен релаксации нелинейной модели полимерного тела найдены соотношения между температурами стеклования, плавления и начала интенсивной деструкции, включающие параметры элементов модели. Определена связь между координационными числами в аморфном и кристаллическом состояниях и термическими характеристиками полимера. Получено соотношение, аналогичное уравнению Вильямса — Ландела — Ферри, коэффициенты которого выражены через параметры модели.

В работах [1, 2] была предложена нелинейная модель для описания вязко-упругого поведения полимерных тел в области больших [1] и малых [2] деформаций. Было показано, что даже в случае малых деформаций две модели Александрова — Лазуркина, соединенные под определенным углом, дают спектр времен релаксации из-за нелинейных эффектов. Опираясь на данные работ [1, 2], проанализируем ряд новых результатов, которые вытекают из рассмотренной модели и могут быть проверены экспериментально. Покажем, что рассматриваемая модель (рис. 1) позволяет описать основной переход в стеклообразное состояние.

В соответствии с проведенным анализом [2], упростим уравнения, описывающие релаксацию напряжения (силы  $f$ ) в модели. Согласно работе [2],

$$f = \frac{2f_1 + f_2}{\sqrt{3}}, \quad (1)$$

где

$$f_1 \approx \frac{2}{\sqrt{3}} \Delta x [K_1 a(t) e^{-t/\tau_1} + K_2],$$

$$f_2 \approx \frac{1}{\sqrt{3}} \Delta x [K_3 b(t) e^{-t/\tau_2} + K_4].$$

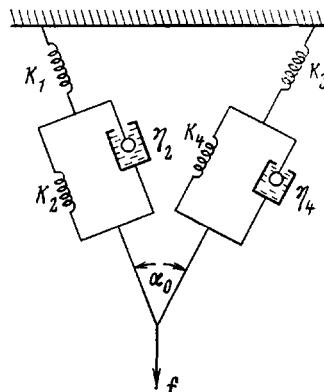


Рис. 1. Нелинейная модель полимерного тела

$\Delta x$  — величина смещения точки приложения силы (рис. 1). Функции  $a(t)$  и  $b(t)$  определяются из системы уравнений

$$\frac{da}{dt} = \frac{21}{64a} \frac{\frac{K_4}{K_1\tau_1} - 2\frac{K_3}{K_1\tau_2}b + \frac{21}{8}\frac{K_3K_4}{K_1^2\tau_1 a} \left( \frac{K_4\tau_1}{K_3\tau_2} + \frac{1}{2} \right)}{\left( 1 - \frac{21}{16}\frac{K_3}{K_1a} \right)^2 \frac{21K_4}{64K_1a^2} - 1} + \frac{1}{2} \left( \frac{21}{16} \right)^2 \frac{K_3K_4}{K_1^2 a^3}, \quad (2)$$

$$\frac{db}{dt} = \frac{21}{16a} \frac{\frac{K_3}{K_1\tau_2}b - \frac{K_4}{K_1\tau_1} + \frac{21}{64}\frac{K_3K_4}{K_1^2\tau_2 a^2}b + \left( \frac{21}{64}\frac{K_4}{K_1 a^2} - 1 \right) \frac{K_4}{K_1\tau_1} \frac{K_4\tau_1}{K_3\tau_2}}{\left( 1 - \frac{21}{16}\frac{K_3}{K_1a} \right) \left( \frac{21}{64}\frac{K_4}{K_1 a^2} - 1 \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{21}{16} \right)^2 \frac{K_3K_4}{K_1^2 a^3}}$$

Полагая, как и в работе [2],  $K_1 \sim K_3$ ,  $K_2 \sim K_4$ ,  $K_1 \gg K_2$ ,  $K_3 \gg K_4$ ,  $\tau_1 \ll \tau_2$ ,  $a = 1 + \alpha$ ,  $b = 1 + \beta$ , где  $\alpha \ll 1$  и  $\beta \ll 1$ , а также  $\delta_0 \alpha \ll 1$ , где

$$\delta_0 = \left( 1 - \frac{16}{21} \frac{K_1}{K_3} \right)^{-1}, \quad (3)$$

систему (2) можно записать следующим образом:

$$\begin{cases} 2\tau_2\delta_0^{-1} \frac{d\alpha}{dt} - (1-\delta_0)\alpha + \beta = -1 \\ \alpha + (1-\delta_0)^{-1} \left( \tau_2\delta_0^{-1} \frac{d\beta}{dt} - \beta \right) = (1-\delta_0)^{-1} \end{cases} \quad (4)$$

Дополнительные времена релаксации, возникающие из-за нелинейности модели, найдем из дисперсионного уравнения

$$\left| \begin{array}{cc} -\frac{2\tau_2\delta_0^{-1}}{\tau} - (1-\delta_0) & 1 \\ 1 & (1-\delta_0)^{-1} \left( -\frac{\tau_2\delta_0^{-1}}{\tau} - 1 \right) \end{array} \right| = 0,$$

которое имеет решение

$$\frac{1}{\tau_{1,II}} = \frac{\delta_0}{\tau_2} \left[ \frac{1 + \delta_0 - 4(1-\delta_0)^2 \pm \sqrt{(1+\delta_0)^2 + 8(1-\delta_0)^5}}{4(1-\delta_0)^2} \right] \quad (5)$$

Решение системы уравнений (2) с учетом сделанных приближений приводит к описанию релаксации напряжения с помощью спектра, который состоит из двух основных времен релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , и набора дополнительных времен  $\tau_3$ ,  $\tau_4$ ,  $\tau_5$  и  $\tau_6$ , возникающих из-за нелинейности модели. Эти дополнительные времена являются комбинацией основных времен и величин  $\tau_1$  и  $\tau_{II}$ , определяемых из выражения (5)

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_{II}}, \quad \frac{1}{\tau_4} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_{II}}, \quad \frac{1}{\tau_5} = \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_1}, \quad \frac{1}{\tau_6} = \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_{II}}$$

Обычно считают, что использование уравнения Аррениуса и определение энергии активации физически обосновано в том случае, если релаксационный процесс происходит по одному простому механизму, т. е. связан с движением простейших кинетических элементов одного типа (например, боковых групп  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$  и т. д.). Так, можно описать  $\gamma$ -переход. Чтобы описать  $\alpha$ -переход (стеклование), приходится вводить температурную зависимость энергии активации. Покажем, что описать процесс стеклования в полимерах можно и без этого предположения с помощью упомянутых выше дополнительных времен релаксации в спектре при условии, когда одно или несколько из этих времен стремятся к бесконечности. При этом температурные зависимости основных времен  $\tau_1$  и  $\tau_2$  подчиняются уравнению Аррениуса и сохраняют конечные значения в области  $\alpha$ -перехода.

Проанализируем, какие из рассмотренных времен стремятся к бесконечности при изменении температуры. Для этого оценим, в каких пределах может меняться величина  $\delta_0$ , определяемая согласно формуле (3). При  $K_1/K_3 \rightarrow 0$   $\delta_0 \rightarrow 1$ , при  $K_1/K_3 \rightarrow 21/16$   $\delta_0 \rightarrow \pm\infty$ , при  $K_1/K_3 \rightarrow \infty$   $\delta_0 \rightarrow 0$ . Область  $0 < \delta_0 < 1$  не имеет физического смысла, так как при этом условии  $K_1/K_3 < -0$ . Таким образом, необходимо рассмотреть зависимости найденных времен релаксации от  $\delta_0$  (а фактически от температуры) в областях  $\delta_0 < 0$  и  $\delta_0 > 1$ .

Преобразуем с помощью формулы (5) выражения для времен релаксации  $\tau_{3,4}^{-1}$  и  $\tau_{5,6}^{-1}$  к следующему виду:

$$\frac{\tau_2}{\tau_{3,4}} = \frac{\delta_0(1+\delta_0 \pm \sqrt{(1+\delta_0)^2 + 8(1-\delta_0)^5}) + 4(1-\delta_0)^2 \left( \frac{\tau_2}{\tau_1} - \delta_0 \right)}{4(1-\delta_0)^2}$$

$$\frac{\tau_2}{\tau_{5,6}} = \frac{\delta_0(1+\delta_0 \pm \sqrt{(1+\delta_0)^2 + 8(1-\delta_0)^5}) + 4(1-\delta_0)^3}{4(1-\delta_0)^2},$$

где  $\tau_3$  и  $\tau_5$  соответствует знак плюс, а  $\tau_4$  и  $\tau_6$  — знак минус.

Оценим, в каких пределах могут меняться величины  $\tau_2/\tau_{3,4}$  и  $\tau_2/\tau_{5,6}$ . Для этого построим  $\tau_2/\tau_{3,4}$  и  $\tau_2/\tau_{5,6}$  как функции от  $\delta_0$  (рис. 2). Как видно, в области  $1 < \delta_0 \leq 2$  два времени релаксации ( $\tau_4$  и  $\tau_6$ ) имеют отрицательные

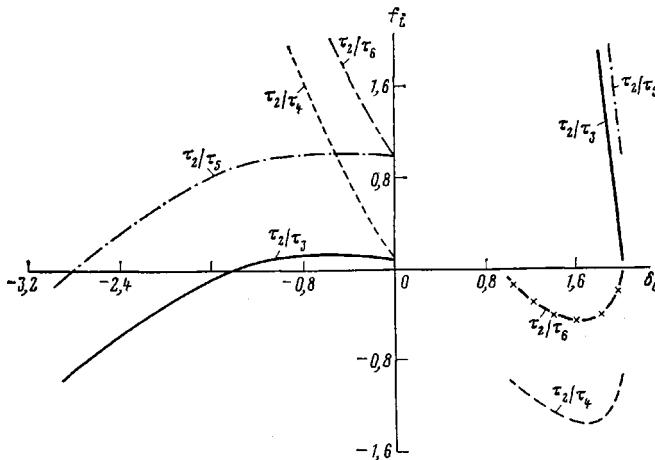


Рис. 2. Зависимость  $f_i$  от  $\delta_0$  при условии, что  $\tau_2/\tau_1=0,1$

значения, что означает неустойчивость системы. При  $\delta_0 > 2$  все четыре времени релаксации становятся комплексными. Последнее означает, что в системе возбуждается колебательный режим, причем амплитуды колебаний, соответствующие решениям  $\tau_3$  и  $\tau_5$ , будут расти со временем при увеличении  $\delta_0$ . Таким образом, полученные решения нелинейных уравнений в области  $\delta_0 > 1$  не имеют физического смысла.

Рассмотрим теперь, как ведут себя найденные времена релаксации в области  $\delta_0 < 0$ . При  $-1,4 < \delta_0 < 0$  все времена положительные. Времена  $\tau_4$  и  $\tau_6$  остаются положительными при  $-\infty < \delta_0 < 0$ . Время  $\tau_3 \rightarrow \infty$  при  $\delta_0 \rightarrow -1,4$ , а  $\tau_5 \rightarrow \infty$  при  $\delta_0 \rightarrow -2,8$ . В области  $-2,8 < \delta_0 < -1,4$  система становится неустойчивой по  $\tau_3$  ( $\tau_3 < 0$ ), а в области  $\delta_0 < -2,8$  по  $\tau_3$  и  $\tau_5$ . В дальнейшем будет показано, при каких условиях найденные решения справедливы в области  $-2,8 < \delta_0 < -1,4$  и как будет вести себя модель, когда исходные допущения при ее решении методом Ван-дер-Поля нарушаются. Сейчас остановимся на найденных характерных точках ( $\delta_0 = -1,4$  и  $\delta_0 = -2,8$ ), которые, согласно принятому выше определению ( $\tau_3 \rightarrow \infty$  и  $\tau_5 \rightarrow \infty$ ), будем рассматривать как температуры стеклования. Поскольку с ростом  $|\delta_0|$  температура уменьшается, значение ее, соответствующее  $\delta_0 = -1,4$ , будем называть температурой начала стеклования  $T_{c,n}$ , а температуру, соответствующую  $\delta_0 = -2,8$  — температурой конца стеклования  $T_{c,k}$ .

Из выражения (3) найдем  $K_1/K_3$ , соответствующие температурам  $T_{c,n}$  и  $T_{c,k}$

$$T_{c,n} \rightarrow K_1/K_3 = 9/4 \quad (6)$$

$$T_{c,k} \rightarrow K_1/K_3 = 57/32 \quad (7)$$

Учитывая, что  $K_1 > K_3$ , можно с большей уверенностью провести идентификацию элементов модели, сделанную в работе [2]. Из условий (6) и (7) следует вывод, что большие времена релаксации входят в модели Александрова – Лазуркина, упругий элемент которого соответствует химической связи.

Определим теперь на основании выражений (6) и (7) температуры  $T_{c,\text{a}}$  и  $T_{c,\text{k}}$ . Согласно работе [3], коэффициенты упругости химической и межмолекулярной связей в критической области можно записать как

$$K_1 = \alpha_1^2 f_1, \quad K_3 = \alpha_3^2 f_3, \quad (8)$$

где  $\alpha_{1,3}^2 = e^{-y_{1,3}}$ ,  $y_{1,3} = 1 - \sqrt{2(1 - T/T_{c_{1,3}})}$ ,  $T_{c_{1,3}}$  – критические температуры для связей 1,3 (рис. 1),  $f_{1,3}$  – коэффициент упругости связей 1,3 в гармоническом приближении.

Подставляя выражение (8) в формулу (6) или (7) и логарифмируя их, получим уравнения для определения  $T_{c,\text{a}}$  и  $T_{c,\text{k}}$

$$\sqrt{2(1 - T/T_{c_1})} - \sqrt{2(1 - T/T_{c_3})} = \ln \beta \frac{f_3}{f_1}, \quad (9)$$

где  $\beta_{\text{a}} = 9/4$  при  $T_{c,\text{a}}$  и  $\beta_{\text{k}} = 57/32$  при  $T_{c,\text{k}}$ .

Обозначим  $A = \frac{1}{\sqrt{2}} \ln \beta \frac{f_3}{f_1}$  и преобразуем уравнение (9) к следующему виду:

$$T^2 \left( \frac{1}{T_{c_3}} - \frac{1}{T_{c_1}} \right)^2 + 2A^2 T \left( \frac{1}{T_{c_3}} + \frac{1}{T_{c_1}} \right) + A^4 - 4A^2 = 0 \quad (10)$$

Пусть  $a_1 = \left( \frac{1}{T_{c_3}} - \frac{1}{T_{c_1}} \right)^2$ ,  $a_2 = 2A^2 \left( \frac{1}{T_{c_3}} + \frac{1}{T_{c_1}} \right)$ ,  $a_3 = A^4 - 4A^2$ . Поскольку  $a_1 > 0$  и  $a_2 > 0$ , смысл имеет только один корень уравнения (10)

$$T_c = \frac{-a_2 + \sqrt{a_2^2 - 4a_1 a_3}}{2a_1} \quad (11)$$

При этом  $a_2^2 - 4a_1 a_3 > a_2^2$ , т. е.  $a_3 < 0$  или  $A^2(A-2)(A+2) < 0$ . Это возможно при  $-2 < A < 2$ , т. е.  $|A| < 2$ .

Так как  $K_3$  соответствует межмолекулярному взаимодействию, а  $K_1$  – химическому,  $T_{c_3} = T_{\text{пп}}$ , а  $T_{c_1} = T_{\text{д}}$  ( $T_{\text{пп}}$  – температура плавления,  $T_{\text{д}}$  – температура начала интенсивной термодеструкции). Выражение (11) примет следующий вид:

$$T_c = T_{\text{пп}} \frac{-A^2(1 + T_{\text{пп}}/T_{\text{д}}) + \sqrt{A^4(1 + T_{\text{пп}}/T_{\text{д}})^2 - (1 - T_{\text{пп}}/T_{\text{д}})^2(A^4 - 4A^2)}}{(1 - T_{\text{пп}}/T_{\text{д}})^2} \quad (12)$$

Поскольку  $A^4(1 + T_{\text{пп}}/T_{\text{д}})^2 \gg (1 - T_{\text{пп}}/T_{\text{д}})^2(A^4 - 4A^2)$ , выражение (12) можно привести к виду

$$T_c/T_{\text{пп}} = \left( 2 - \frac{1}{2} A^2 \right) / (1 + T_{\text{пп}}/T_{\text{д}}) \quad (13)$$

Формула (13) по структуре аналогична выражению для  $T_c/T_{\text{пп}}$ , полученному в работе [4] через коэффициенты упаковки.

Покажем теперь, что из найденных выражений для  $\tau_3$  и  $\tau_5$  можно получить формулу, аналогичную уравнению Вильямса – Ландела – Ферри, и тем самым дать несколько иную трактовку параметров, входящих в это уравнение. Рассмотрим зависимость  $\tau_2/\tau_5$  от температуры. Как видно из рис. 2, на участке от  $T_{c,\text{a}}$  до  $T_{c,\text{k}}$  эту зависимость можно с хорошим приближением считать линейной. Тогда зависимость  $\tau_2/\tau_5$  от температуры при движении от точки  $T_{c,\text{k}}$  запишется как

$$\frac{\tau_2}{\tau_5} = \alpha_1(T - T_{c,\text{k}}), \quad (14)$$

а при движении от точки  $T_{c,n}$  в области  $T_{c,k} < T < T_{c,n}$  как

$$\frac{\tau_2}{\tau_5} = f_0 + \alpha_1 (T - T_{c,n}), \quad (15)$$

где  $f_0 = \tau_2/\tau_5$  при  $T_{c,n}$ ,  $\alpha_1$  — угол наклона прямой. Из системы уравнений (14), (15) найдем зависимость  $\tau_2/\tau_5$  от температуры

$$\frac{\tau_2}{\tau_5} = \frac{f_0}{T_{c,n} - T_{c,k}} (T - T_{c,k}) \quad (16)$$

Тогда, воспользовавшись выражением (16), параметр приведения  $a_T = \tau_5(T)/\tau_5(T_c)$  можно найти из уравнения

$$a_T \frac{\tau_2(T_c)}{\tau_2(T)} = \frac{T_c - T_{c,k}}{T - T_{c,k}}, \quad (17)$$

где  $T_c$  — экспериментально определяемая температура стеклования.

Прологарифмируем формулу (17). Тогда

$$\ln a_T \frac{\tau_2(T_c)}{\tau_2(T)} \simeq - \frac{T - T_c}{T - T_{c,k}} \quad \text{при} \quad \frac{T - T_c}{T - T_{c,k}} \ll 1 \quad (18)$$

Полагая, что в рассматриваемом интервале температур  $a_T \tau_2(T_c)/\tau_2(T)' = a_T \frac{\lg e}{C_1}$ , выражение (18) можно привести к виду

$$\lg a_T = -C_1 \frac{T - T_c}{T - T_{c,k}} \quad (19)$$

Обычно температуру стеклования  $T_c$  находят из дилатометрической кривой как координату точки пересечения касательных к соответствующим ветвям. Если перейти к найденным нами температурам  $T_{c,n}$  и  $T_{c,k}$ , то величина  $T_c$  есть

$$T_c = c T_{c,n} + (1 - c) T_{c,k}, \quad (20)$$

где  $T_{c,n}$  и  $T_{c,k}$  будут для дилатометрической кривой соответствующими точками касания,  $c$  — доля, с которой берется температура  $T_{c,n}$ .

Воспользовавшись формулой (20), выражение (19) можно привести к уравнению типа Вильямса — Ландела — Ферри

$$\lg a_T = -C_1 \frac{T - T_c}{C_2 + T - T_c}, \quad (21)$$

где  $C_2 = c(T_{c,n} - T_{c,k})$ .

Уравнение этого типа было значительно раньше получено Слонимским [6] с помощью формулы Фалчера — Таммана для определения вязкости. Найденные выше зависимости позволяют установить связь между параметрами формулы Фалчера и предлагаемой нелинейной моделью через температуры  $T_{c,n}$  и  $T_{c,k}$ . Напомним, что формула Фалчера может быть записана как  $\eta = \eta_0 \exp[\alpha_0/(T - T_0)]$ . Согласно работе [5], между  $\alpha_0$ ,  $T_0$  и параметрами уравнения Вильямса — Ландела — Ферри существует следующая связь:  $C_1 = \alpha_0/[2,3(T_c - T_0)]$ ,  $C_2 = T_c - T_0$ . С помощью полученных выше выражений несложно показать, что  $C_1 = \alpha_0/[2,3(T_c - T_{c,k})]$ ,  $T_0 = T_{c,k}$ . Оценка  $\alpha_0 R$  дает значение порядка энергии активации при  $\gamma$ -переходе. Таким образом, полученное выражение для  $\tau_5$  в области температур  $T_{c,k} < T < T_{c,n}$  эквивалентно формуле Фалчера — Таммана.

Выражение (13) и условия (20), (21) позволяют рассчитать для любой полимерной системы значения  $c$  и  $f_1/f_3$ . Запишем уравнения, на основании которых можно найти  $c$  и  $f_1/f_3$ . Согласно выражениям (20) и (13), можно записать

$$\frac{T_c}{T_{n,n}} = \frac{c \left( 2 - \frac{1}{4} \ln^2 \beta_n \frac{f_3}{f_1} \right) + (1 - c) \left( 2 - \frac{1}{4} \ln^2 \beta_k \frac{f_3}{f_1} \right)}{(1 + T_{n,n}/T_\alpha)} \quad (22)$$

Согласно формулам (21) и (13)

$$\frac{C_2}{cT_{\text{пл}}} = \frac{\ln \frac{\beta_{\text{к}}}{\beta_{\text{а}}} \left( \ln \beta_{\text{а}} \beta_{\text{к}} + 2 \ln \frac{f_3}{f_1} \right)}{4(1+T_{\text{пл}}/T_{\text{д}})} \quad (23)$$

Решая систему (22)–(23), найдем

$$\ln \frac{f_3}{f_1} = -2 \sqrt{2 - \frac{T_{\text{с}} - C_2}{T_{\text{пл}}} \left( 1 + \frac{T_{\text{пл}}}{T_{\text{д}}} \right)} - \ln \beta_{\text{к}} \quad (24)$$

$$c = \frac{208(1+T_{\text{пл}}/T_{\text{д}})}{T_{\text{пл}} \ln \frac{\beta_{\text{к}}}{\beta_{\text{а}}} \left( 4 \sqrt{2 - \frac{T_{\text{с}} - C_2}{T_{\text{пл}}} \left( 1 + \frac{T_{\text{пл}}}{T_{\text{д}}} \right)} - \ln \frac{\beta_{\text{к}}}{\beta_{\text{а}}} \right)} \quad (25)$$

Для многих полимеров величина  $C_2$  в уравнении (21) является постоянной. Поскольку  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{д}}$  рассчитываются на основании химического строения полимеров [7], а  $\beta_{\text{а}}$  и  $\beta_{\text{к}}$  известны (соотношение (9)), можно найти  $\ln \frac{f_3}{f_1}$  и  $c$ .

В заключение рассмотрим случай перехода полимера в кристаллическое состояние. При определении  $f_3/f_1$  в кристаллическом состоянии будем исходить из того факта, что с увеличением степени кристалличности системы температура стеклования аморфной части повышается. В пределе при 100%-ной степени кристалличности температура размягчения становится равной температуре плавления, т. е.  $T_{\text{с}}/T_{\text{пл}}=1$ . При этом в качестве температуры стеклования будем брать  $T_{\text{с},\text{к}}$ , когда весь полимер полностью закристаллизуется. Тогда из уравнения (10) можно определить  $\ln \beta_{\text{к}} f_3/f_1$

$$\ln \beta_{\text{к}} \frac{f_3}{f_1} = -\sqrt{2 \left( 1 - \frac{T_{\text{пл}}}{T_{\text{д}}} \right)} \quad (26)$$

Из выражений (24) и (26) можно найти соотношение между  $f_{3,\text{а}}$  и  $f_{3,\text{к}}$

$$\ln \frac{f_{3,\text{а}}}{f_{3,\text{к}}} = 2 \sqrt{\left( 1 - \frac{T_{\text{пл}}}{T_{\text{д}}} \right)^{-1} - \frac{T_{\text{с}} - C_2}{2T_{\text{пл}}}} \quad (27)$$

В случае потенциала 6–12  $f_3=72D/r_0^2$ , где  $D$  – энергия межмолекулярной связи,  $r_0$  – расстояние между атомами. Поскольку, согласно работе [7],  $D_{\text{а}} \sim T_{\text{с}}/z_{\text{а}}$ , а  $D_{\text{к}} \sim T_{\text{пл}}/z_{\text{к}}$ , где  $z_{\text{а}}$  и  $z_{\text{к}}$  – координационные числа в аморфном и кристаллическом состояниях, и  $\ln z_{\text{к}}/z_{\text{а}} \gg \ln T_{\text{с}}/T_{\text{пл}}$ ,  $\ln z_{\text{к}}/z_{\text{а}} \gg \ln (z_{0,\text{к}}/z_{0,\text{а}})^2$ ,  $\left( 1 - \frac{T_{\text{пл}}}{T_{\text{д}}} \right)^{-1} \gg (T_{\text{д}} - C_2)/(2T_{\text{пл}})$ , выражение (27) можно записать следующим образом:

$$\frac{z_{\text{к}}}{z_{\text{а}}} = \exp\{2\sqrt{(1-T_{\text{пл}}/T_{\text{д}})^{-1}}\} \quad (28)$$

Из выражения (28) следует, что чем более гибкоцепным является полимер (большое отличие  $T_{\text{д}}$  и  $T_{\text{пл}}$ ), тем меньше отличаются координационные числа в аморфном и кристаллическом состояниях. Для жесткоцепных полимеров, наоборот, характерно существенное изменение координационного числа при аморфизации. Этот вывод нуждается в экспериментальной проверке.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А., 1981, т. 23, № 6, с. 1347.
2. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А., 1982, т. 24, № 6, с. 1295.
3. Plakida N. M., Siklos T. Phys. Letters. A, 1968, v. 26, p. 342.
4. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Матвеев Ю. И., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 1, с. 112.
5. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
6. Кагин В. А., Слонимский Г. Л. Ж. физ. химии, 1949, т. 23, № 5, с. 563.
7. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981. 320 с.

Московский инженерно-строительный  
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию  
13.VI.1983

## DESCRIPTION OF GLASS TRANSITION ( $\alpha$ -TRANSITION) USING NONLINEAR MODEL OF POLYMER SOLID

*Matveev Yu. I., Askadskii A. A.*

### Summary

The relations between temperatures of glass transition, melting and beginning of intensive degradation including parameters of elements of the nonlinear model of a polymer solid have been found from spectra of relaxation times of this model. The relation between coordination numbers in amorphous and crystalline state and thermal characteristics of a polymer was determined. The expression analogous to Williams-Landel-Ferry equation was obtained with coefficients expressed with the aid of parameters of the model.