

УДК 541.64:539.2

КИНЕТИКА ЭНТАЛЬПИЙНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРИ СТЕКЛОВАНИИ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Привалко В. П., Демченко С. С., Липатов Ю. С.

В интервале температур 308–523 К исследовали теплоемкость четырех узких фракций и нефракционированного ПС, а также статистических сополимеров стирола и ММА, стирола и акрилонитрила, ПК и полисульфона, предварительно охлажденных из расплава с различными скоростями. Определены параметры процесса энталпийной релаксации при стекловании исследованных полимеров в рамках модели Мойнихена. Найдены эмпирические корреляции между феноменологической мерой ширины спектра времен энталпийной релаксации и ММ полимера, а также безразмерным отношением $\Delta E/RT_g$.

В основу большинства равновесных (термодинамических) теорий стеклования [1–3] в неявном виде положено представление о том, что характерное изменение фундаментальных термодинамических переменных (теплоемкости C , коэффициента объемного термического расширения α , сжимаемости β_T и т. п.), сопровождающее переход жидкости в стеклообразное состояние, происходит скачкообразно (т. е. в температурном интервале нулевой ширины) при вполне определенной температуре стеклования T_g , которая может считаться «материальной константой» вещества. В реальных системах, однако, прямой или обратный переход стекло — жидкость протекает в конечном интервале температур $2\delta T$, полуширина которого δT связана с размерами «областей кооперативных структурных перегруппировок» V_g [4] соотношением [5]

$$V_g = k(T_g)^2 v_g / \Delta C(\delta T)^2, \quad (1)$$

где ΔC — приращение теплоемкости при T_g , v_g — удельный объем, k — константа Больцмана. Анализ характера эволюции ΔC , $\Delta\alpha$ или $\Delta\beta_T$ в интервале $2\delta T \neq 0$, в рамках кинетических теорий стеклования [5–9] в принципе позволяет выявить тонкие различия параметров структурной релаксации, описывающих стеклование полимеров различной химической природы [10–13].

Теоретической основой современных кинетических теорий стеклования [5–9] служит представление о том, что в ходе охлаждения равновесного расплава полимера от температуры $T_1 \gg T_g$ с постоянной скоростью $q = dT/dt$ наступает момент, когда скорость структурных перегруппировок в расплаве, определяемая тепловой подвижностью сегментов цепи, начинает отставать от q , и поэтому дальнейшее охлаждение полимера будет приводить к все возрастающему отклонению его «мгновенной» структуры от равновесной. Иначе говоря, при достаточно низкой температуре $T_2 < T_g$ в стеклообразном образце будет заморожена структура (или набор структур), которую имел бы равновесный расплав при некоторой условной температуре $T_2 < T_f \cong T_g$ [14]. Температурная зависимость структурного параметра T_f определяется уравнением [15, 16]

$$T_f(T) = T_1 + \int_{T_1}^T \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\int_{T'}^T dT''/q\tau \right)^b \right] \right\} dT', \quad (2)$$

в котором $\tau = \tau_0 \exp \{(X\Delta E/RT + [(1-X)\Delta E/RT_f]\}$ — время релаксации,

ΔE – соответствующая энергия активации, $0 < X < 1$ – параметр нелинейности процесса ($X=1$ в линейной области), $0 < \beta < 1$ – феноменологическая мера ширины спектра времен релаксации ($\beta=1$ при единственном времени релаксации), R – газовая постоянная, τ_0 – подгоночный коэффициент.

Параметры уравнения (2) могут быть определены путем обработки результатов экспериментального наблюдения за эволюцией того или иного структурно-чувствительного макроскопического свойства аморфного полимера в ходе его охлаждения или нагревания при переходе через интервал стеклования. Если в качестве феноменологической характеристики структурного состояния образца выбрать его относительную энталпию ΔH , то значение T_f при T_2 может быть найдено из выражения [15]

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_f) - \int_{T_2}^{T_f} (d\Delta H/dT)_g dT,$$

которое с учетом стандартного определения теплоемкости $C = (d\Delta H/dT)$ может быть переписано в следующем виде:

$$\int_{T_1}^{T_f} (C_l - C_g) dT' = \int_{T_1}^{T_2} (C_l - C_g) dT'$$

Дифференцирование последнего соотношения дает выражение для температурного коэффициента T_f [15, 16]

$$(dT_f/dT)_r = (C_l - C_g)_T / (C_l - C_g)_{T_f}, \quad (3)$$

где C – релаксационная часть теплоемкости в интервале стеклования. Таким образом, задача сводится к нахождению оптимальных значений параметров уравнения (2), при которых будет обеспечиваться минимальное расхождение между расчетными кривыми «приведенной» (безразмерной) теплоемкости, полученными дифференцированием соотношения (2), и соответствующими экспериментальными кривыми при идентичных скоростях охлаждения, построенными по уравнению (3).

В настоящей работе описанный подход был использован для анализа процесса релаксации энталпии при стекловании ряда гибкоцепных полимеров, различающихся по ММ, ММР и химической природе.

Объектами исследования служили узкие фракции ($M_w/M_n \leq 1,06$) атактического ПС со средневесовыми значениями $M \cdot 10^{-3} = 9,0; 17,5; 110$ и 233 (в дальнейшем обозначаются у-ПС-9; у-ПС-17 и т. д.); нефракционированный образец атактического ПС со средневязкостным значением $M \cdot 10^3$ (обозначается н-ПС-196); ПК марки «Дифлон» ($M_v = 58 \cdot 10^3$); полисульфон (ПСФ) марки «А» ($M_v = 72 \cdot 10^3$); статистические сополимеры стирола и ММА (СММА), а также стирола и акрилонитрила (САН) со значениями $M_v = 100 \cdot 10^3$.

Теплоемкость в интервале 308–523 К измеряли с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-2М. Каждый образец предварительно выдерживали в ячейке микрокалориметра при температуре $T_1 = T_g + 70$ К в течение 5 мин, охлаждали при одной из шести постоянных скоростей q (в диапазоне 0,5–16 град/мин) до $T_2 = T_g - 70$ К и после выдержки в течение 5 мин повторно нагревали со скоростью 16 град/мин. Экспериментальные значения теплоемкости, полученные по усредненным результатам четырех-пяти независимых измерений для каждого образца при каждой скорости предварительного охлаждения, представляли в виде двумерного массива от параметров T и q . Для расчета теплоемкости первичные экспериментальные данные обрабатывали на ЦВМ ЕС-1033 с помощью программы, в которой для выбора дискрета квантования по температуре (от 5 К в области линейного изменения теплоемкости до 1 К в области релаксации) предусмотрена интерполяция с использованием наблюдавшихся значений положения и высоты пиков на кривых теплоемкости, а также точек смыкания граней пика с линейно аппроксимированными прямыми C_l и C_g . Относительная погрешность определенных таким образом значений теплоемкости не превышала 2,5%, данные независимых контрольных экспериментов воспроизводились в пределах этой погрешности.

Дальнейшую обработку экспериментальных данных, как и в работах [12, 13], проводили следующим образом. Сначала по методу наименьших квадратов определяли параметры, описывающие линейные температурные зависимости C_l и C_g , находили «пределевые» (при T_2) значения T_f для каждого образца при каждой ско-

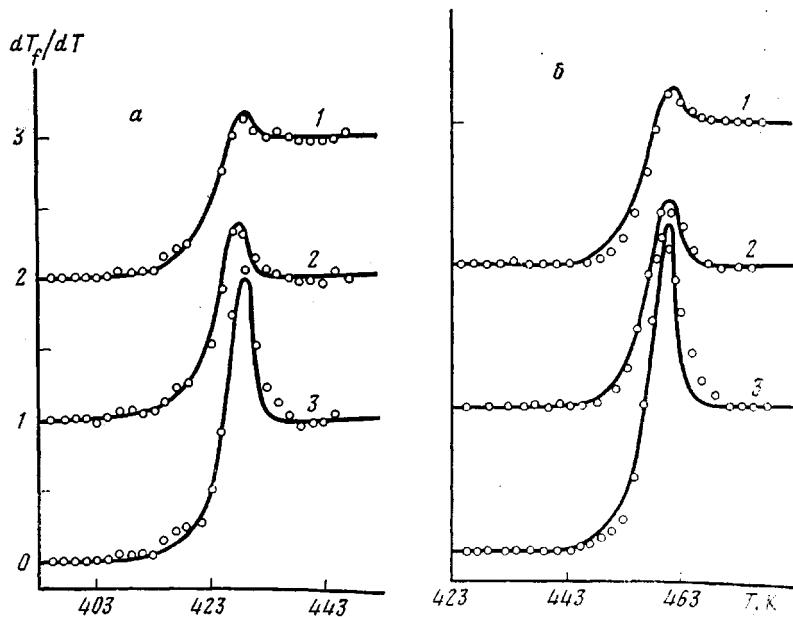


Рис. 1. Температурная зависимость приведенной теплоемкости предварительно охлажденных ПК (а) и ПСФ (б). Скорость охлаждения 16 (1), 4 (2) и 0,5 град/мин (3); $q=16$ град/мин. Кривые – теоретические данные, точки – экспериментальные

ности охлаждения q , а затем по методу наименьших квадратов с двойной точностью (до 15 значащих цифр) рассчитывали значение ΔE из соотношения [15]

$$d \ln |q| / d(1/T_f) \approx \Delta E / R$$

Для предварительной оценки порядка величины подгоночного параметра τ_0 использовали найденное эмпирическое соотношение

$$\ln \tau_0 \approx -\Delta E / RT_p,$$

где T_p – температура максимума релаксационного пика на кривой теплоемкости, которое вытекает из упрощенного выражения для времени релаксации при $T_g = T_f$, $\tau_g = \tau_0 \exp(\Delta E / RT_f)$ в сочетании с приближенным постоянством для всех полимеров значения $\tau_g = 40-60$ с.

Оптимальные значения параметров τ_0 , X и β для каждого режима предварительного охлаждения образца рассчитывали на ЦВМ ЕС-1033 и ЕС-1050 методом итераций по программе, предусматривающей минимизацию среднеквадратичной погрешности между теоретическими и экспериментальными кривыми dT_f/dT .

В таблице приведены искомые численные значения кинетических параметров процесса энталпийной релаксации при стекловании исследованных полимеров, полученные усреднением соответствующих индивидуальных значений для каждого из пяти-шести режимов охлаждения каждого образца (относительная погрешность полученных значений X и β определяется в основном их сравнительной слабой зависимостью от q). Как видно из рис. 1, на котором сопоставляются теоретические и экспериментальные кривые dT_f/dT , для некоторых образцов использованный аналитический подход позволяет количественно описать характер изменения релаксационной части теплоемкости всех исследованных систем в интервале стеклования в ходе их нагревания после предварительного охлаждения с постоянной скоростью.

Влияние ММ и ММР. Значения активационного барьера процесса энталпийной релаксации $\Delta E/R$ для исследованных образцов ПС близки по величине энергии активации вязкого течения $\Delta E/R = BZ_g^2 = 94 \cdot 10^3$ К, рассчитанной по данным измерения температурной зависимости наибольшей ньютоновской вязкости расплава высокомолекулярного ПС [17]. (Здесь $Z_g = 1 - T_0/T_g = 8$ – число мономерных звеньев сегмента цепи, участвующего в кооперативных перегруппировках при T_g , $B = 1570$ К и $T_0 = 323$ К – параметры уравнения Фогеля.) Совпадение значений $\Delta E/R$, найденных различными способами, позволяет сделать вывод о том, что как вязкое течение расплава, так и релаксация энталпии ПС при T_g протекают по механизму сегментального переноса. Этот вывод подтверждается также тем, что расчетные значения корреляционной длины областей кооперативных перегруппировок $\xi = (3V_g/4\pi)^{1/2}$ [5] имеют тот же порядок величины, что

Параметры процесса релаксации энталпии аморфных полимеров в области стеклования

Образец, №	Полимер	T_g , К	$\tau_g \cdot 10^3$	ΔC , Дж/кг	σT , К	$v_g \cdot 10^3$, м ³ /кг	V_g , нм ³	ξ , нм	$\Delta E/RT \cdot 10^3 \pm 10\%$	$-\ln A \pm 1$	x	β
1	у-ПС-233	377,5	0,5	290	3,5	0,970	53,5	2,3	110	287	$0,41 \pm 0,05$	$0,46 \pm 0,025$
2	у-ПС-110	378,5	0,6	285	3,5	0,970	54,5	2,3	101	265	$0,42 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,025$
3	у-ПС-17	371,0	0,4	350	3,6	0,978	40,5	2,1	88	234	$0,43 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,025$
4	у-ПС-9	371,0	0,4	330	3,7	0,980	50,8	—	76	198	$0,40 \pm 0,05$	$0,63 \pm 0,025$
5	н-ПС-196	368,0	0,5	300	3,9	0,975	44,5	2,2	80	211	$0,48 \pm 0,05$	$0,58 \pm 0,025$
6	ПК	418,5	0,5	290	4,2	0,853	40,0	2,1	115	270	$0,50 \pm 0,04$	$0,51 \pm 0,03$
7	ПСФ	451,0	0,4	305	3,3	0,837	71,0	2,6	102	222	$0,63 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,02$
8	СММА	379,8	0,6	325	4,5	0,965	29,0	1,9	84	218	$0,53 \pm 0,03$	$0,48 \pm 0,02$
9	САН	378,4	0,6	355	3,4	0,920	44,5	2,2	97	253	$0,54 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,0125$
10	ПВА [12]	—	—	—	—	—	—	—	88	275	$0,28 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,05$
11	ПВА [12]	—	—	—	—	—	—	—	71,3	223,6	$0,41 \pm 0,05$	$0,51 \pm 0,05$
12	ПВ [12]	—	—	—	—	—	—	—	225	619,0	$0,11 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,05$
13	ПС [12]	—	—	—	—	—	—	—	80	216,4	$0,43 \pm 0,05$	$0,68 \pm 0,05$
14	ПС [12]	—	—	—	—	—	—	—	175	457,0	$0,12 \pm 0,05$	$0,39 \pm 0,05$
15	ПС [12]	—	—	—	—	—	—	—	150	353,6	$0,22 \pm 0,05$	$0,54 \pm 0,05$
16	ПММА [12]	—	—	—	—	—	—	—	138 ± 20	355,7	$0,22 \pm 0,1$	$0,37 \pm 0,1$

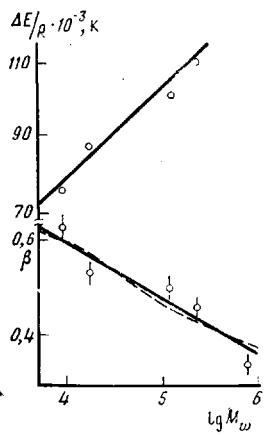


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость параметров $\Delta E/R$ и β узких фракций ПС от $\lg M_w$
Рис. 3. Зависимость между отношением $\Delta E/RT_g$ и параметром β . Цифры
у точек соответствуют номерам образцов в таблице

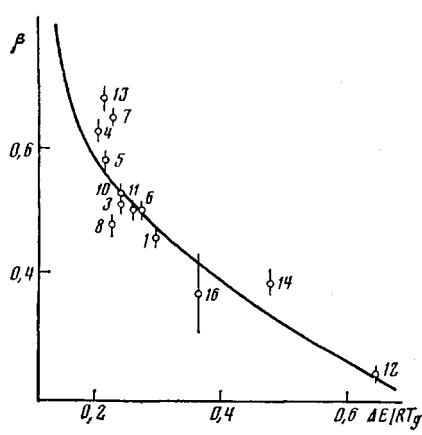


Рис. 3

и длина статистического сегмента цепи полистирола $A = \langle h^2 \rangle_0 / L = 1,5$ нм, где $\langle h^2 \rangle_0$ среднеквадратичное расстояние между концами невозмущенной цепи, L — контурная длина макромолекулы.

Как видно из таблицы, значения $\Delta E/R$ для узких фракций ПС monotonno растут симбатно ММ, что является естественным следствием корреляции между T_g и ММ, с одной стороны, и $\Delta E/R$ и T_g — с другой [8, 18]. Наблюдаемая зависимость $\Delta E/R$ от M_w приблизительно с одинаковой точностью может быть описана следующими эмпирическими соотношениями:

$$\Delta E/R \cdot 10^{-3} (\text{К}) = \begin{cases} 107 - 3,08 \cdot 10^8 / M_w, \\ 20,2 \lg M_w \end{cases} \quad (4a)$$

$$(4b)$$

Значения параметра нелинейности X для узких фракций ПС не проявляют закономерного изменения с ММ, тогда как параметр β закономерно понижается с ростом ММ согласно найденным зависимостям

$$\beta = \begin{cases} 0,48 + 1,2 \cdot 10^3 / M_w, \\ 1,7 - 0,118 \lg M_w \end{cases} \quad (5a)$$

$$(5b)$$

В отличие от выражения (5a) соотношение (5b) удовлетворительно согласуется со значением $\beta = 0,34 \pm 0,03$ для высокомолекулярного ПС ($M_w = 8 \cdot 10^5$), полученным по данным исследования релаксации флуктуаций плотности в расплаве методом корреляционной спектроскопии фотонов [19]. Можно показать (рис. 2), что в исследованном диапазоне ММ, в том числе и для $M_w = 8 \cdot 10^5$, значения параметра β могут быть описаны с относительной погрешностью $\Delta = \pm 0,04$ также с помощью другой эмпирической корреляции

$$\beta = 0,38 + 0,11 \cdot 10^5 / (M_w + M_0) \quad (5b)$$

при $M_0 = 0,4 \cdot 10^5$ (штриховая линия на рис. 2).

Обнаруженную тенденцию к расширению спектра времен энталпийной релаксации при стекловании высокомолекулярных образцов ПС, проявляющуюся в закономерном понижении параметра β , можно формально отнести к возрастанию вклада некоторого нового механизма релаксации, обусловленного возникновением новых структурных элементов в расплаве. По нашему мнению, постулированное усложнение структуры расплава может отражать образование сетки топологических зацеплений в области «критического» значения ММ, M_c . (Примечательно, что найденное значение параметра $M_0 = 0,4 \cdot 10^5$ из соотношения (5b) практически совпадает со значением $M_c = 0,35 \cdot 10^5$, определенным по результатам измерения наибольшей ньютоновской вязкости расплава ПС [20].) Согласно существую-

щим представлениям [20, 21], в области $M > M_c$ густота сетки зацеплений (т. е. средняя длина отрезка цепи между узлами сетки зацеплений M_c), несмотря на возрастание ММ, в расчете на единицу объема расплава остается постоянной благодаря увеличению числа узлов, приходящихся на один макромолекулярный клубок. С этой точки зрения наблюдаемое в эксперименте расширение спектра времен релаксации (понижение β) симбатно ММ, по-видимому, связано с расширением дисперсии индивидуальных значений $M_{e,i}$ относительно среднего (по объему образца) значения $M_e = \text{const}$. Сужение спектра (увеличение β) при переходе в область малых ММ можно также объяснить понижением степени кооперативности процесса релаксации благодаря «разбавлению» непрерывной фазы расплава концевыми группами макромолекул, которые играют роль дефектов молекулярной упаковки. В то же время приблизительное постоянство «структурного» параметра X независимо от ММ свидетельствует о неизменности локальной структуры расплава в масштабе, по крайней мере сравнимом с размерами областей кооперативных структурных перегруппировок (корреляционная длина ξ или размер статистического сегмента A).

Заметим, что значение β , судя по данным для гомологического ряда ПС, в принципе не может достичь максимального теоретического предела $\beta=1,0$ при сколь угодно низкой ММ. Так, подстановка $M_v=106$ для начального члена ряда (стиrola) в соотношениях (5б) и (5в) дает соответственно $\beta=0,84$ и $0,66$. Аналогично минимальное значение β по уравнению (5в) равно $0,38$, тогда как соотношение (5б) предсказывает достижение теоретического нижнего предела $\beta=0$ при $M \approx 10^9$. Очевидно, вопрос о пределах применимости эмпирических соотношений (5б) и (5в) требует дополнительных исследований.

Влияние ММР можно оценить, сопоставляя численные значения параметров процесса релаксации для высокомолекулярных узких фракций (у-ПС-110 и у-ПС-233) и для нефракционированного полимера н-ПС-196. Как видно из таблицы, расширение ММР приводит к понижению активационного барьера $\Delta E/R$ и повышению значений X и β . В сочетании с результатами проведенного анализа данных для узких фракций это означает, что разбавление непрерывной высокомолекулярной фазы н-ПС-196 низкомолекулярными фракциями облегчает сегментальную подвижность (понижение $\Delta E/R$) и уменьшает степень кооперативности процесса релаксации (возрастание β). Одновременное понижение степени нелинейности релаксации (повышение X) указывает на возможное нарушение локальной структуры расплава, например вследствие обогащения участков, находящихся в непосредственном окружении узлов сетки зацеплений, концевыми группами низкомолекулярных гомологов. Качественно аналогичный эффект, т. е. понижение $\Delta E/R$ и повышение X и β при переходе к образцам с более широким ММР, наблюдался при сопоставлении данных Ходжа [12] и Чоу [9] для различных образцов ПС.

Влияние химической природы полимера. Как видно из таблицы, при T_g значения среднего времени релаксации τ_g для всех исследованных полимеров близки по величине, однако численные значения остальных параметров процесса релаксации существенно различаются. Ввиду низкой точности определения параметров V_g (34–40%) и ξ (10–15%) зависимость приведенных в таблице значений этих параметров от природы полимера обсуждаться не будет, хотя можно отметить, что и в данном случае расчетные значения корреляционной длины ξ близки к длине статистического сегмента для соответствующих полимеров. В отличие от данных работы Ходжа [12], корреляция параметров $\Delta E/R$ и $\ln A$ со значениями T_g проявляется менее четко. Аналогичный вывод можно сделать и в отношении корреляций между β и X или между $\Delta E/R$ и X и β .

Тем не менее детальный анализ экспериментальных данных для ПС выявил наличие корреляции между отношением $\Delta E/RT_g$ и параметром β . Более того, оказалось, что для всех полимеров, для которых параметры энталпийной релаксации были определены по методике, описанной в настоящей работе, наблюдается корреляция между $\Delta E/RT_g$ и β (рис. 3),

которая удовлетворительно описывается уравнением параболы

$$10^{-3} \Delta E/RT_g = 0,14 + 1,6(\beta_0 - \beta)^2 \quad (6)$$

при $\beta_0=0,80$ (штриховая линия на рис. 3). Из соотношения (6) вытекает, что отношение $\Delta E/RT_g$ достигает минимального значения $\Delta E/RT_g=0,14$ для полимера, процесс релаксации которого описывается уравнением (2) при $\beta=0,80$. Любопытно, что близкое значение $\beta=0,84$ было получено по соотношению (5б) для стирола. Не исключено, что это совпадение является не случайным, если учесть, что с понижением ММ отношение $\Delta E/R$ уменьшается быстрее, чем T_g [20, 22]. Предельное значение $\Delta E/RT_g=1,16$ соответствует случаю $\beta=0$. С точки зрения сделанных приближенных оценок представляет интерес исследование как низкомолекулярных гибкоцепных полимеров типа ПДМС, полизэфиров и т. п., обладающих наименьшими значениями $\Delta E/R$ и (или) T_g [17], так и высокомолекулярных жесткоцепных полимеров с громоздкими боковыми группами (например, поливинилкарбазол), для которых можно ожидать повышенных значений отношения $\Delta E/RT_g$.

Таким образом, процесс энталпийной релаксации при стекловании полимеров, различающихся химической природой и равновесной гибкостью макромолекул, может быть количественно описан уравнением (2), учитывающим нелинейный и неэкспоненциальный характер явления релаксации. Судя по постоянству структурного параметра X , повышение ММ узких фракций ПС существенно не оказывается на локальной структуре полимера в масштабе, соизмеримом с размерами статистического сегмента макромолекулы, в то время как возникновение структурной сетки зацеплений при переходе через область критической ММ сопровождается понижением параметра β , которое отражает расширение спектра времен энталпийной релаксации. Согласно численным оценкам, представление о единственном времени релаксации неприменимо к описанию релаксационных явлений при стекловании полимеров независимо от их ММ и химической природы.

Авторы выражают признательность Т. Носэ (Технологический университет, Токио), В. Цветкову (Институт органической химии Болгарской академии наук, София) и Е. В. Лебедеву (ИХВС АН УССР) за предоставление образцов для исследований.

Литература

1. Gibbs J. H. In: Modern Aspects of the Vitreous State/Ed. by MacKenzie J. D. L.: Butterworths, 1960, v. 1, p. 152.
2. Hirai N., Eyring H. J. Polymer Sci., 1959, v. 37, № 1, p. 51.
3. Kanig G. Kolloid-Z. und Z. Polymere, 1969, B. 233, № 1, S. 54.
4. Adam G., Gibbs J. H. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 1, p. 139.
5. Schneider K., Schönhaus A., Donth E. Acta Polymerica, 1981, B. 32, № 8, S. 471.
6. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. Журн. техн. физики, 1956, т. 26, № 12, с. 2204.
7. Wolpert S. M., Weitz A., Wunderlich B. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 10, p. 1887.
8. Chen F. C., Choy C. L., Wong S. P., Young K. Polymer, 1980, v. 21, № 10, p. 1139.
9. Chow T. S., Prest W. M., Jr. J. Appl. Phys., 1982, v. 53, № 10, p. 6568.
10. Sasabe H., Moynihan C. T. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 7, p. 1447.
11. Hodge I. M., Huvard G. S. Macromolecules, 1983, v. 16, № 3, p. 371.
12. Hodge I. M. Macromolecules, 1983, v. 16, № 6, p. 898.
13. Липатов Ю. С., Демченко С. С., Привалко В. П. Докл. АН СССР, 1983, т. 273, № 1, с. 128.
14. Davies R. O., Jones G. O. Proc. Roy. Soc. A, 1953, v. 217, № 1, p. 26.
15. Moynihan C. T., Easteal A. J., DeBolt M. A., Tucker J. J. Amer. Ceram. Soc., 1976, v. 59, № 1/2, p. 12.
16. DeBolt M. A., Easteal A. J., Macedo P. B., Moynihan C. T. J. Amer. Ceram. Soc., 1976, v. 59, № 1/2, p. 16.
17. Miller A. A. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, № 3, p. 1393.
18. Boyer R. F. Rubber Chem. and Technol., 1963, v. 36, № 12, p. 1303.
19. Patterson G. D., Carroll P. J., Stevens J. R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1983, v. 21, № 3, p. 605.
20. Berry G. C., Fox T. G. Advances Polymer Sci., 1968, v. 5, № 2, p. 261.

**KINETICS OF ENTHALPY RELAXATION DURING GLASS TRANSITION
OF FLEXIBLE POLYMERS**

Privalko V. P., Demchenko S. S., Lipatov Yu. S.

S u m m a r y

Heat capacity of four narrow fractions and nonfractionated PS and random copolymers of styrene with MMA, styrene with acrylonitrile, polycarbonate with polysulfone preliminary cooled from the melt with various rates has been studied in the 308–523 K temperature range. The parameters of enthalpy relaxation during glass transition were determined in the framework of the Moinichen model. The empiric correlations between the phenomenological measure of the width of the relaxation times spectrum and MM of a polymer and dimensionless $\Delta E/RT_g$ ratio were found.