

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. Ю. Ф. Шутилин

**О ПРИМЕНЕНИИ УРАВНЕНИЙ  
ВИЛЬЯМСА — ЛАНДЕЛА — ФЕРРИ И АРРЕНИУСА  
ДЛЯ ОПИСАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ  
ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРГОМОЛОГОВ**

Рассмотрена возможность применения уравнений Вильямса — Ландела — Ферри и Аррениуса для описания релаксационных свойств полимеров, в том числе для расчетно-графического моделирования частотного (в интервале  $10^{-4}$ — $10^6$  Гц) изменения зависимости  $T_c$  от ММ полистирола. Предложена методика определения и рассчитаны константы уравнения Вильямса — Ландела — Ферри для полимергомологов ПС.

Использование методов релаксационной спектрометрии для изучения структуры и свойств полимеров в широких температурно-временных интервалах их применения рассмотрено в ряде книг [1—12] и статей [13—21]. К основным релаксационным (температурным) переходам в полимерах относят [1—15]  $\alpha$ -релаксацию или стеклование при  $T_c$ ,  $\beta$ -процесс, соответствующий [8, 9, 16—20] переходу образца из хрупкого в вынужденно-эластическое состояние при температуре хрупкости  $T_{xp}$ , и два  $\lambda$ - или  $\mu$ -процесса, первый из которых совпадает [3, 8, 9, 14, 18—20] по положению на шкале температур с температурой текучести  $T_t$  материалов. Стеклование связывают [1—15, 19, 20] с началом кооперативного движения кинетических (механических) сегментов основной цепи,  $\beta$ -переход — с некооперативным перемещением более коротких отрезков цепи [1—16], сопоставимых, согласно работам [17, 18], по длине с сегментами Куна. Два  $\lambda$ - или  $\mu$ -процесса приписываются [13, 14] движению участков макромолекул соответственно между и в самих зацеплениях, или же первый из них относят [21] к переходу поведения, в результате которого области  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации сливаются в один процесс, а перемещение цепей затем осуществляется короткими отрезками, сопоставимыми, согласно работам [19, 20], по размерам с сегментами Куна.

Стеклование описывается уравнением Вильямса — Ландела — Ферри [1, 22] вида

$$\lg f_\alpha = \lg f_{\alpha_0} + \frac{C_1^0(T - T_0)}{C_1^0 + T - T_0}, \quad (1)$$

где  $T$  и  $T_0$  — температуры проявления  $\alpha$ -релаксации на частотах соответственно  $f_\alpha$  и  $f_{\alpha_0}$  причем  $\lg(f_\alpha/f_{\alpha_0}) = -\lg a_T$  коэффициент приведения;  $C_1^0$  и  $C_2^0$  — константы, значения которых определяются величиной свободного объема  $f_g$  при  $T_0$  и темпами его изменения с изменением температуры  $\Delta\alpha_v = \alpha_L - \alpha_g$ . Здесь  $\alpha_L$  и  $\alpha_g$  — коэффициенты термического расширения полимеров соответственно в высокоэластическом и стеклообразном состояниях. Известно [1], что

$$f = \frac{1}{2,303 \cdot C_1^0} \quad (2)$$

$$\Delta\alpha_v = \frac{1}{2,303 \cdot C_1^0 C_2^0} \quad (3)$$

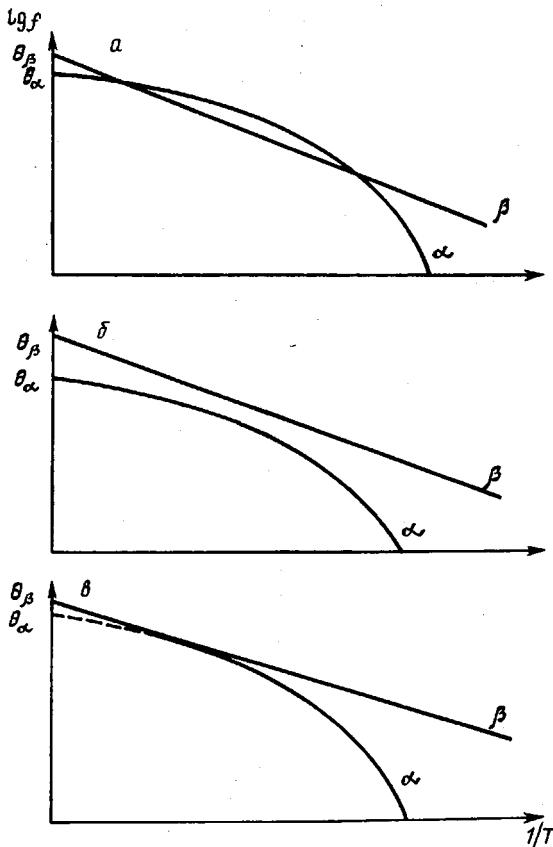


Рис. 1. Схемы взаиморасположения  $\alpha$ - $\beta$ -линий: а – с пересечением, б – без пересечения, в – с соприкосновением

$\beta$ -Процесс описывается [1] уравнением Аррениуса вида

$$\lg f_\beta = \lg f_{0\beta} + \frac{\Delta H_\beta}{2,303R} \frac{(T-T_0)}{TT_0}, \quad (4)$$

где  $\Delta H_\beta$  – энергия активации процесса, определяющая угол наклона  $\beta$ -прямой в координатах  $\lg f - 1/T_\beta$  (рис. 1). В тех же координатах  $\alpha$ -процесс описывается кривой, касательная к которой имеет переменный угол наклона, задаваемый каждой энтропией активации  $\Delta H_\alpha$  по уравнению, полученному дифференцированием по  $1/T$  функции  $\lg a_T$  [1]

$$\Delta H_\alpha = \frac{2,303RC_1^0C_2^0T^2}{(C_2^0+T-T_0)^2} \quad (5)$$

При  $T=T_0$  оно приобретает вид [1]

$$\Delta H_\alpha^c = 2,303RC_1^0T_0^2/C_2^0 \quad (5a)$$

Функции (1) и (4) в координатах  $\lg f - 1/T$  отсекают на оси  $\lg f$  отрезки (рис. 1)

$$\theta_\alpha = \lim_{1/T \rightarrow 0} \lg f_\alpha = \lg f_{0\alpha} + C_1^0 \quad (6)$$

$$\theta_\beta = \lim_{1/T \rightarrow 0} \lg f_\beta = \lg f_{0\beta} + \frac{\Delta H_\beta}{2,303RT_0} \quad (7)$$

В уравнениях (1) и (4) принято определять  $T_0$  на одних и тех же эффективных частотах, равных  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  Гц при статических и квазистатических измерениях [6–9, 13] и 1 Гц при динамических измерениях. В последнем случае выражения (6) и (7) существенно упрощаются, а из уравнений (2) и (6) следует, что свободный объем полимера при  $T_0$  опре-

Таблица 1

## Основные релаксационно-кинетические характеристики полимеров

Полимер	$\beta$ -Переход		$\alpha$ -Процесс							$T_x$ , К		Литература	$\Delta H_\alpha$ при $T_x$ , кДж/моль	$\theta_\beta$	$f_g$ при $M=M_K$ , %	
	$T_\beta$ , К (1 Гц)	$\Delta H_\beta$ , кДж/моль	$T_0$ , К (1 Гц)	$C_1^0$ $\frac{C_1^0}{C_2^0}$	$f_g$ , %	$\Delta H_\alpha^*$ , кДж/моль	$T_c$ , К	$\frac{C_1^g}{C_2^g}$	$f_g$ , %	$\Delta \alpha_V \cdot 10^4$ , К $^{-1}$	найдено	вычислено				
СКД	136	34,5	183,5	11,5/68,7	3,78	113/112	168	14,9/53	29	5,8	346	341	[2, 9, 19, 20]	34,6	13,25	2,52
СКИ-3	180	46,1	218,5	11,04/83,5	3,93	131/121	204	13,6/67,8	3,2	4,7	360	366	[2, 9, 18, 20]	44,5	13,4	2,50
CRC-30	134	33,9	232,5	11,4/50,5	3,81	210/238	217	16,4/35,1	2,65	7,55	420	424	[2, 9, 19, 20]	34	13,22	2,52
ПММА	116	31,4	298	12,16/67	3,57	135/—	276	18,1/45	9,45	5,3	791	797	[1, 21, 23]	31,1	14,14	2,39
ПММА	218	138,4	398	26,6/97	1,63	507/831	381	32,2/80	1,35	1,7	740	750	[1, 7, 23]	138,4	33,17	1,17
ПС	322	146,3	390	12,8/63	3,39	545/591	375	16,8/48	2,58	3,94	466	483	[1, 24]	146,6	23,8	1,56
ПВА	192	50 [20]	306	15,9/45,8	2,73	490/620	306	15,9/45,8	2,73	5,96	560	551	[23, 25; 26]	50,3	13,6	2,47
ПВХ	263	62,7	363	11,7/25	3,71	690/1180	357	15,4/19	2,82	4,2	439	482	[7, 12, 21, 23, 26–28]	63	12,46	2,64

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено по уравнению Вильямса — Ландела — Ферри.

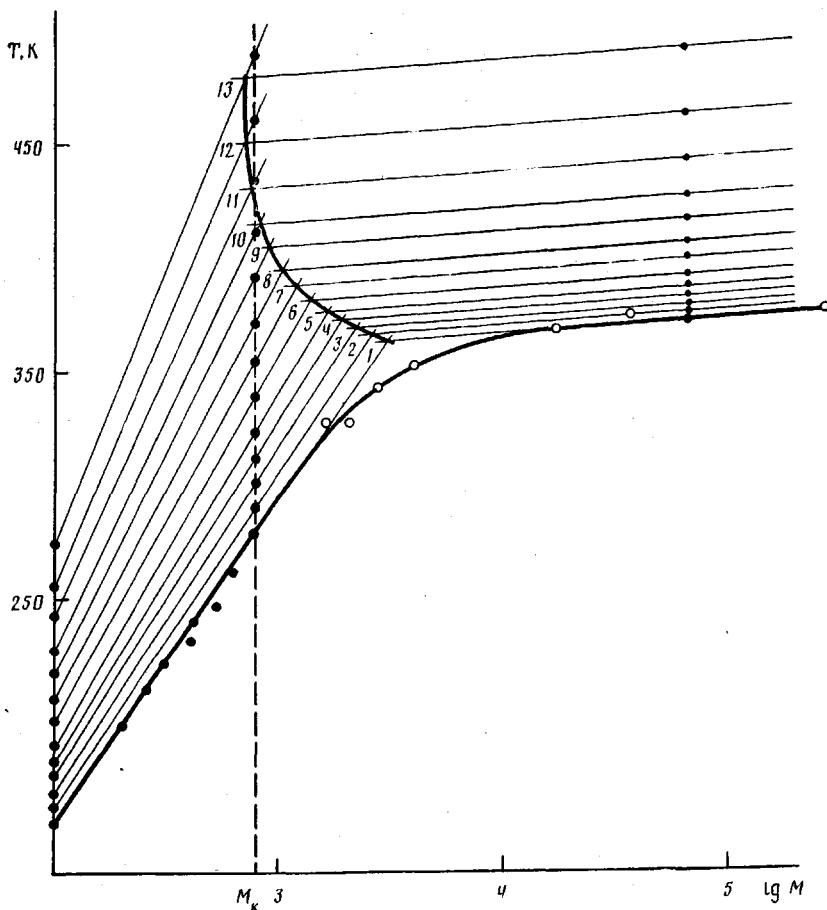


Рис. 2. Зависимости  $T_c$  от ММ полистирола и положения точек пересечения двух ветвей кривых при различных частотах: 1 –  $10^{-4}$ ; 2 –  $10^{-3}$ ; 3 –  $10^{-2}$ ; 4 –  $10^{-1}$ ; 5 – 1; 6 –  $10^2$ ; 8 –  $10^3$ ; 9 –  $10^4$ ; 10 –  $10^5$ ; 11 –  $10^6$ ; 12 –  $10^7$ ; 13 –  $10^8$  Гц

деляет величину  $\theta_\alpha$ . Исходные данные для построения  $\alpha$ - $\beta$ -линий и описания релаксационно-кинетических свойств некоторых полимеров приведены в табл. 1, где характеристики с индексом  $g$  относятся к определению  $T_c$  статическими и квазистатическими методами (дилатометрия, ДТА и пр.) при эффективных частотах [13]  $\sim 10^{-4}$  Гц.

Поскольку  $\theta_\beta > \theta_\alpha = C_1^\circ$  (табл. 1), то, согласно рис. 1,  $\alpha$ - $\beta$ -линии могут пересекаться (рис. 1, а), что не реально и на практике не наблюдалось; не пересекаться (рис. 1, б), что рассмотрено (анализируется) в работе [29]; касаться [6, 18–20] друг друга (рис. 1, в). Последнее экспериментально обосновано тем, что с ростом температуры (или частоты испытаний)  $\alpha$ -релаксация вырождается в  $\beta$ -процесс [4–6, 11–12, 18–21, 30] с соответствующим слиянием  $\alpha$ - $\beta$ -линий при так называемой характеристической температуре  $T_x$  [19, 20]. Выше  $T_x$  релаксационное поведение полимеров описывается уравнением Аррениуса (4), что подтверждено экспериментально: выражение (1) действительно в ограниченном интервале температур выше  $T_c$  [4, 6, 21, 31, 32], а далее свойства ВМС характеризуются уравнением (4) Аррениуса [1, 6, 20, 21, 31, 32]. Кроме того, основные свойства полимеров выше  $T_x$ , т. е. в вязкотекучем состоянии [17–20], описываются закономерностями (уравнениями), в которых энергия активации ряда физико-химических процессов совпадает [17, 18] с таковой  $\beta$ -перехода. Этот факт свидетельствует о важном значении параметра  $T_x$  в обосновании физико-химических свойств полимеров.

Учитывая, что  $\alpha$ - $\beta$ -линии сливаются и принимая  $T_0 = T_x$ , при  $T \rightarrow T_x$  из

уравнений (1) и (4) получена [33] следующая формула расчета  $T_x$ :

$$T = \frac{(T_0 - C_2^0) \sqrt{\Delta H_\beta}}{\sqrt{\Delta H_\beta} - \sqrt{2,303 R C_1^0 C_2^0}} \quad (8)$$

Представленные в табл. 1 рассчитанные по выражению (8) и экспериментальные [7, 20, 21, 24, 25] значения  $T_x$  для ряда полимеров хорошо совпадают, в том числе хорошо согласуются с величиной  $\Delta H_\beta$  рассчитанные по уравнению (5) значения  $\Delta H_\alpha^{T_x}$  при характеристической температуре (табл. 1). Это свидетельствует о том, что  $\beta$ -прямая является касательной к  $\alpha$ -кривой в точке с координатами  $(T_x, \lg f_x)$ . Кроме того, эта точка соответствует изменению характера сегментального движения в полимерах, что следует из проведенного ниже анализа.

На рис. 2 представлены результаты расчетно-графического моделирования процесса частотного изменения размеров кинетического сегмента, определяемого в качестве «...отрезка цепи, соответствующего ММ полимергомолога, при котором  $T_c$  становится независимой от длины молекулы» [3, с. 89]. За основу расчетов взята известная [34] зависимость  $T_c$  анионного ПС от ММ (рис. 2, кривая 1). Характер изменения размеров кинетического сегмента оценивали по величине  $M_{\text{ак}}=M$  в точке пересечения касательных к низко- и высокотемпературным ветвям кривых рис. 2. Положение касательных при различных частотах определяли для высокомолекулярных полимергомологов — параллельным смещением прямых, проводимых через расчетные по уравнению (1) значения  $T_c$  ПС с  $M=60\,000$ ; для низкомолекулярных гомологов каждую прямую проводили через две точки: одну, соответствующую специально подобранныму образцу, имеющему  $T_c=T_\beta$  у ПС с  $M=776$ , что близко к ММ сегмента Куна (далее  $M_k$ ) полистирола, и вторую — для  $T_c=150$  К стирола. Частотное положение последних двух точек рассчитывали по уравнению (4) с  $\Delta H_\beta=-146,3$  кДж/моль для первой и 79 кДж/моль для второй точки. Последняя величина получена переводом аномально высокого значения (179 кДж/моль)  $\Delta H_{\text{ст}}$  (стирола) из данных автора [35] к величине  $\Delta H_\beta$  [24] (табл. 1) применением коэффициента  $0,53=179/340$  [35]= $\Delta H_{\text{ст}} : 146,3$  [24] кДж/моль.

Обобщенные графические результаты, представленные на рис. 2, показывают, что точки пересечения касательных или «экстраполяционные» ММ кинетического сегмента ( $M_{\text{ак}}$ ) ПС смещаются к более низким  $M_{\text{ак}}$  с ростом частоты до  $10^8$ — $10^9$  Гц. Завершению смещения  $M_{\text{ак}}$  хорошо соответствуют координаты точки ( $T_x=483$  К,  $\lg f_x=7,63$ ) вырождения  $\alpha$ -перехода в релаксацию у ПС согласно опытным данным работы [24] и расчетам по уравнениям (8) и (1). Этот процесс характеризуется стабилизацией  $M_{\text{ак}}$  и «запределиванием» ее за величину  $M_k$ . С учетом превышения ММ кинетического сегмента  $M_{\text{ак}}$  (рис. 2, кривая 1), это означает переход в зоне  $T_x$  и выше ее кооперативного движения кинетических сегментов в изолированное перемещение отрезков цепи, сопоставимых по длине с сегментом Куна, с  $\Delta H_\alpha=\Delta H_\beta$  (рис. 2) (это обосновано нами ранее [19, 20]). Уменьшение размеров кинетического сегмента с ростом частоты измерения зависимости  $T_c$  от ММ полистирола и ПВА наблюдали в работе [35]. При математической обработке данных установлено, что определение авторами [34]  $T_c$  методом ДСК при скорости нагревания 3,5 град/мин соответствовало эффективной частоте  $f_{0\alpha}=10^{-4}$  Гц и для ПС с  $M=60\,000$  в расчетах по формуле (1) и для стирола и его гомолога в расчетах по уравнению (4). Этот факт является дополнительным свидетельством правильности предложенного выше подхода к описанию  $\alpha$ -релаксации ПС с  $M=60\,000$  уравнением Вильямса — Ландела — Ферри, а стирола и его полимергомолога с  $M=M_k=776$  — уравнением Аррениуса.

Подтверждает эти предположения попытка определения констант уравнения Вильямса — Ландела — Ферри для полимергомологов ПС с известными значениями  $T_c$  [34] с учетом следующих допущений.

1.  $\alpha$ -Кривые полимергомологов с  $M \geq M_k$  проходят через  $T_x$ , т. е. касаются  $\beta$ -прямой в точке с координатами  $(T_x, \lg f_x)$ . Подставляя значения

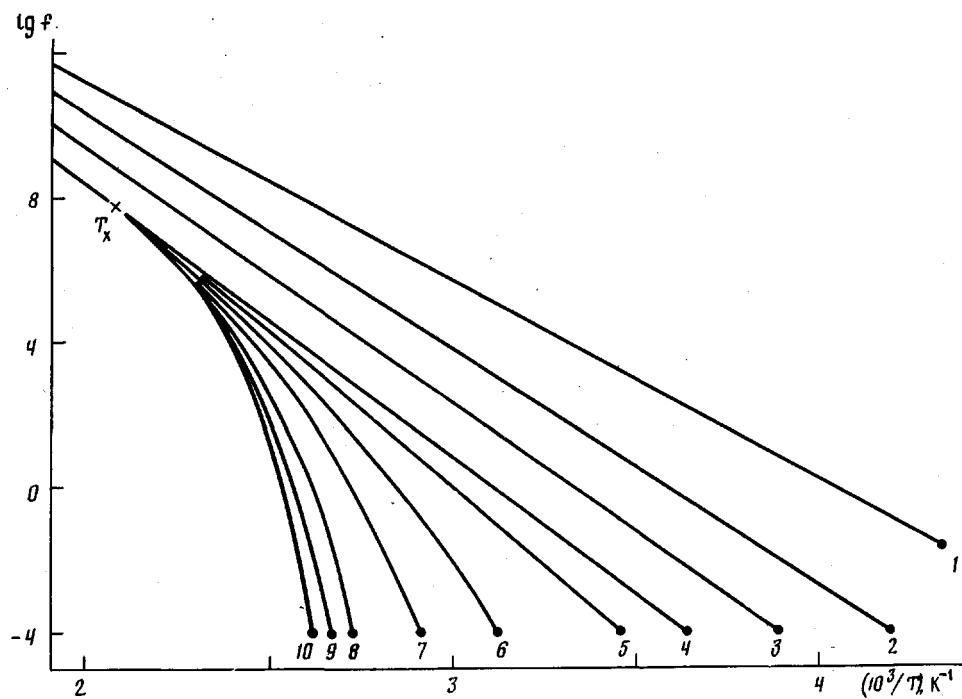


Рис. 3. Кривые  $\alpha$ -релаксации ПС с ММ, равной 270 (1), 420 (2), 562 (3), 776 (4), 950 (5), 1620 (6),  $2,85 \cdot 10^3$  (7),  $10^4$  (8),  $6 \cdot 10^4$  (9) и  $5 \cdot 10^5$  (10)

$T_c$ ,  $T_x$  и  $\lg f_\alpha$  в выражение (1), получаем первое уравнение для определения  $C_1^s$  и  $C_2^s$ .

2. Выше доказано, что при  $T_x \Delta H_\alpha = \Delta H_\beta$  и после подстановки известных ( $T_c$ ,  $T_x$ ,  $\Delta H_\beta$ ) значений в формулу (5) получаем второе уравнение для определения неизвестных  $C_1^s$  и  $C_2^s$ . Результаты расчета констант уравнения Вильямса – Ландела – Ферри и производных из них характеристик для гомологов 6–16 с  $M \geq M_k = 776$  обобщены в табл. 2.

3.  $\alpha$ -Кривые, проходя через  $T_x$  и все уменьшающиеся  $T_c$  (рис. 3) с уменьшением ММ полимергомологов приближаются к  $\beta$ -прямой и затем сливаются с ней с соответствующим сведением уравнения (1) Вильямса – Ландела – Ферри к уравнению (4) Аррениуса. Это преобразование становится возможным при условии  $C_2^s = T_c$  соответствующего полимергомолога (имеющего  $M \leq M_k$ ). Тогда уравнение (1) приобретет вид

$$\lg f_\alpha = \lg f_{0\alpha} + \frac{C_1^s(T - T_c)}{T} \quad (9)$$

Из сравнения выражений (4) и (9) получаем следующее уравнение для расчета  $C_1^s$  (при  $f_{0\alpha} = f_{0\beta}$ ) низкомолекулярных ( $M \leq M_k$ ) полимергомологов

$$C_1^s = \frac{\Delta H_\beta}{2,303RT_c} \quad (10)$$

С его помощью и с использованием экспериментально полученных зависимостей  $T_c$  и  $\Delta H_\beta$  от ММ можно рассчитать коэффициенты  $C_1^s$  для низкомолекулярных полимергомологов. Для образцов 1–5 ПС (табл. 2) подобные расчеты проводили исходя из известных [34, 35] зависимостей  $T_c$  [34] и скорректированных (уменьшены при  $K=0,53$ ) значений  $\Delta H_\beta$  [35] от ММ полистирола. С помощью констант табл. 2 получено представленное на рис. 3 для некоторых гомологов ПС семейство  $\alpha$ -линий релаксации, которое является в данном случае хорошей иллюстрацией правильности допущений 1–3. Это же заключение следует из близости значений констант  $C_1^s$  и  $C_2^s$ , рассчитанных для ПС с  $M=776$  (табл. 2) двумя различными способами: согласно допущениям 1–2 (образец 6) и 3 (гомолог 5).

Таблица 2

**Константы уравнения Вильямса – Ландела – Ферри и производные из них  
характеристики ПС с различной ММ\***

$\lg M$	Поли- мер, №	$M$	$T_c, K$	$C_1^g$	$C_2^g, K$	$C_1^g C_2^g, K$	$f_g, \%$	$\Delta\alpha_v \cdot 10^4, K^{-1}$	$\Delta H_g, kJ/mol$
2,02	1	104	150	27,16	150	4074	1,61	1,066	78
2,43	2	270	209	26	209	5434	1,67	0,799	104
2,62	3	420	238	27,2	238	6474	1,596	0,671	124
2,75	4	562	257	27,4	257	7042	1,585	0,617	135
2,89	5	776	275	27,8	275	7645	1,56	0,568	146,3
2,89	6	776	275	28	280	7840	1,55	0,554	142,8
2,90	7	800	279	27,35	275,7	7540	1,59	0,576	147,8
2,97	8	950	290	25,5	230	5865	1,7	0,740	178,5
3,21	9	1 620	320	21,5	138,4	2976	2,02	1,46	304,5
3,45	10	2 850	343	19,2	91	1747	2,26	2,48	475
3,60	11	4 000	353	18,3	74,8	1369	2,37	3,17	583
4,00	12	10 000	366	17,4	57,5	1000	2,5	4,34	776
4,24	13	17 500	369	17,1	54	923	2,54	4,7	825
4,78	14	60 000	374	16,8	48	806	2,58	5,38	937
5,44	15	275 000	379	16,5	43	710	2,63	6,12	1055
5,70	16	500 000	380	16,48	41,6	686	2,635	6,33	1095

\* Для полимеров 1–5 расчет  $C_1^g$  вели по уравнению (10).

Наблюдаемое здесь с уменьшением ММ полистирола увеличение значений константы  $C_1^g$  и произведения  $C_1^g C_2^g$  согласуется с известным ростом величины  $C_1^g$  при переходе от полимеров к низкомолекулярным соединениям [36], или при пластификации ВМС [1], а также с повышением произведения  $C_1^g C_2^g$  у уменьшающихся по длине цепей гомологов полиоксиметиленгликолов [28, с. 279]. Экстремальные точки при  $M=776=M_k$  ПС на графических представлениях данных табл. 2 нуждаются в дополнительном уточнении и проверке. Возможно, они обусловлены неточностями определения и графической обработки материалов [35] при оценке зависимости  $\Delta H_b$  от ММ с последующими неточностями расчета значений  $C_1^g$ ,  $f_g$  и  $\Delta\alpha_v$ . Следовало бы ожидать постоянства константы  $C_1^g$  (и  $f_g$ ) у гомологов ПС с  $M \leq 776$ , поскольку известно [37], что  $\Delta H_b = k_b T_b$  и уравнение (10) приобретает вид

$$C_1^g = k_b / 2,303 R = \text{const}, \quad (11)$$

где  $k_b = 265$  Дж/К – постоянная.

Значения  $k_b$  все же колеблются [37] для отдельных полимеров в довольно широких пределах, однако гипотеза о близости значений свободных объемов у низкомолекулярных полимергомологов представляется весьма убедительной и подтверждается данными табл. 2. Отметим, что при  $M \leq M_k$  и  $C_2^g = T_c$  уравнение (10) превращается в описанную Ферри [1] формулу  $\Delta H_a = 2,303 R C_1^g C_2^g$ , применимую для расчета  $\Delta H_a = \Delta H_b$  гомологов 1–5 ПС (см. последнюю колонку табл. 2).

Таким образом, зная константы уравнения Вильямса – Ландела – Ферри,  $\Delta H_b$  полимера любой ММ, размеры его сегмента Куна, а также зависимости от ММ  $T_c$  и  $\Delta H_b$ , можно рассчитать значения  $C_1^g$ ,  $C_2^g$  и производные из них характеристики всех полимергомологов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров.* М., 1963. 536 с. 1970. 671 с.
2. Boyer R. F. // Rubber Chem. and Technol. 1963. V. 36. № 10. P. 1307.
3. Каргин В. А., Слонимский Г. М. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., 1967. 231 с.
4. Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. Ф. М., 1968. 384 с.

5. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 310 с.
6. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
7. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. 391 с.
8. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
9. Шутилин Ю. Ф. Температурные переходы в эластомерах. М., 1984. 69 с.
10. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. М., 1986. 240 с.
11. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Стеклование полимеров. Л., 1987. 192 с.
12. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. Л., 1988. 224 с.
13. Зеленев Ю. В. // Релаксационные явления в полимерах. Л., 1972. С. 25.
14. Boyer R. F. // Polymer. 1976. V. 17. № 10. P. 996.
15. Boyer R. F. // J. Macromolec. Sci. B. 1980. V. 18. № 3. P. 461.
16. Служин А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 6. С. 403.
17. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
18. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 1451.
19. Шутилин Ю. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1614.
20. Шутилин Ю. Ф. // Каучук и резина. 1988. № 7. С. 35.
21. Лобанов А. М., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1045.
22. Dalal E. N., Phillips P. J. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 6. P. 890.
23. Lewis A. F. // Polymer Preprints. 1967. V. 2. № 1. P. 81.
24. Connor T. M. // J. Polymer Sci. A-2. 1970. V. 8. № 2. P. 191.
25. Стецовский А. П., Тарасова Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1116.
26. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.
27. Despande D. D., Tiwari V. K. // Polymer J. 1983. V. 15. № 5. P. 377.
28. Привалко В. П. Справочник по физической химии полимеров. Свойства полимеров в блочном состоянии. Т. 2. Киев, 1984. 331 с.
29. Bartenev G. M. // Acta Polymerica. 1984. V. 35. № 9. P. 607.
30. Готлиб Ю. Я. // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. № 10. С. 2938.
31. Schneider H.-A., Brekner M.-J., Cantow H. J. // Polymer Bull. 1985. V. 14. № 6. P. 479.
32. Staker R. J., Meerwall E. D., Kelley F. N. // Rubber Chem. and Technol. 1985. V. 58. № 5. P. 913.
33. Шутилин Ю. Ф. М., 1985. 12 с.—Деп. в ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ. 30.10.85, № 111нх-85.
34. Claudy P., Letoffe J. M., Camberlain Y., Pascault J. P. // Polymer Bull. 1983. V. 9. № 4/5. P. 208.
35. Колесов С. Н. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 9. С. 1860.
36. Havliček J., Vojta V., Kästner S., Schlosser E. // Makromolek. Chem. 1978. В. 179. № 12. S. 2467.
37. Шутилин Ю. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 775.

Воронежский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
23.02.90

### Yu. F. Shutilin

#### ON APPLICATION OF WILLIAMS-LANDEL-FERRY AND ARRHENIUS EQUATIONS TO DESCRIPTION OF RELAXATIONAL PROPERTIES OF POLYMERS AND POLYMER HOMOLOGUES

#### S u m m a r y

The possibility of application of WLF and Arrhenius equations to description of relaxational properties of polymers in particular for the calculation-graphical simulation of the frequency (in the  $10^{-4}$ - $10^8$  Hz range) change of the dependence of  $T_g$  on MM of polystyrene is discussed. The technique of determination is proposed and constants of the WLF equation are calculated for polymer homologues of polystyrene.