

УДК 541.64:539.199

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ВИЛЬЯМСА-ЛАНДЕЛА-ФЕРРИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

© 1995 г. Ю. Ф. Шутилин

Воронежский технологический институт
394017 Воронеж, пр. Революции, 19

Поступила в редакцию 06.04.94 г.

Рассмотрено использование уравнения Вильямса-Ландела-Ферри для описания γ -, β -, α -, λ_1 -процессов релаксации, соответствующих переходам полимеров, содержащих боковые группы, в ходе нагревания из стеклообразного хрупкого в квазихрупкое состояние при $T_\gamma = T_{\text{кр}}$, а затем в вынужденно-эластическое состояние при $T_\beta = T_{\text{хр}}$ и далее в высокоэластическое и вязкотекучее состояния при $T_\alpha = T_c$ и $T_{\lambda_1} = T_r$. Анализируются возможности применения константы C_1^0 для описания свободных объемов, константы C_2^0 в сочетании с T_0 в форме нового критерия T_0/C_2^0 для обоснования степени кооперативности движения α -, β -, γ -, λ_1 -релаксаторов. Отмечено изменение величины T_0/C_2^0 от нескольких (десятков) единиц в α - λ_1 -процессах до единицы в β -переходе и до дробных значений в γ -релаксации.

Структуру и свойства различных полимеров в широких температурно-частотных диапазонах эффективно изучают [1 - 20] методами релаксационной спектрометрии. Для полимеров характерны три основных вида релаксационных процессов или температурных переходов: α - или стеклование при T_c ; β -соответствующий [8, 9, 14 - 20] переходу образца из хрупкого в вынужденно-эластическое состояние при температуре хрупкости $T_{\text{хр}}$; два λ - или Π -перехода, первый из которых совпадает [2, 3, 8, 9, 15 - 20] с температурой текучести T_r . Стеклование обусловлено [1 - 13, 16 - 20] началом кооперативного движения кинетических сегментов основной цепи, β -процесс связан с некооперативным (изолированным) перемещением участков макромолекулы, сопоставимых [14 - 20] по длине с сегментами Куна, два λ - или Π -перехода приписываются [2, 3, 16 - 20] движению участков цепи соответственно между зацеплениями и в самих зацеплениях. Связывают λ -процессы также с разрушением различных упорядоченных элементов структуры полимеров [5, 8], или относят [21] также к "переходу поведения". Кроме перечисленных в ВМС, содержащих боковые группы, наблюдают низкотемпературный γ -переход (при $T_\gamma < T_\beta$), приписываемый [3 - 12, 17] движению боковых групп совместно с короткими участками основной цепи, и δ -процесс (при $T_\delta < T_\gamma$), обусловленный [1 - 13, 17] размораживанием подвижности самих боковых групп.

Математическое описание температурных переходов базируется на концепциях свободного

объема и на различных решеточных (дырочных) теориях жидкостей. При этом, учитывая достаточно серьезные затруднения в создании теории для λ - [5 - 8, 20, 22] и (или) Π - [2, 3, 23, 24] переходов, отметим, что в релаксационной спектрометрии, как и во многих других методах исследования структуры и поведения различных материалов, широко используют уравнения Вильямса-Ландела-Ферри [1, 4, 6, 11, 16, 20, 25] и Аррениуса-Больцмана [1, 4 - 21, 25, 26]. Анализу имеющихся (содержащихся) в этих уравнениях возможностей описания релаксационно-кинетических и других параметров полимерных систем посвящена настоящая работа.

ТЕОРИЯ

Описание процесса стеклования аморфных материалов проводят [1, 6, 27] с помощью уравнения Вильямса-Ландела-Ферри, например, вида

$$\lg v_\alpha = \lg v_{0\alpha} + \frac{C_{1\alpha}^0(T - T_{0\alpha})}{C_{2\alpha}^0 + T - T_{0\alpha}}, \quad (1)$$

где T , $T_{0\alpha}$ – температуры проявления α -перехода на эффективных частотах соответственно v_α и $v_{0\alpha}$, причем $\lg(v_\alpha/v_{0\alpha}) = -\lg A_T$ – коэффициент приведения; $C_{1\alpha}^0$ и $C_{2\alpha}^0$ – константы, значения которых колеблются в довольно широких пределах [1 - 12, 28, 29] и определяются величиной свободного (термофлуктуационного) [6] объема f_{α} при

$T_{0\alpha}$ и темпами его изменения с изменением температуры $\Delta\alpha_v = \alpha_i - \alpha_g$. Принято [1, 27], что

$$f_{ca} = \frac{1}{2.303 C_{1\alpha}^0}, \quad (2)$$

$$\Delta\alpha_v = \frac{1}{2.303 C_{1\alpha}^0 C_{2\alpha}^0} \quad (3)$$

при условии $C_{1\alpha}^0 C_{2\alpha}^0 = \text{const}$. Известно [1, 27], что

$$\begin{aligned} f_{ca}(T) &= f_{ca} + \Delta\alpha_v(T - T_{0\alpha}) = \\ &= \Delta\alpha_v [T - (T_{0\alpha} - C_{2\alpha}^0)]. \end{aligned} \quad (4)$$

Уравнение Вильямса–Ландела–Ферри определяет переменную (кажущуюся) величину энергии активации у процесса стеклования $\Delta H_\alpha = f(T)$ следующим образом [1, 27]:

$$\Delta H_\alpha = \frac{2.303 R C_{1\alpha}^0 C_{2\alpha}^0 T^2}{(C_{2\alpha}^0 + T - T_{0\alpha})^2}. \quad (5)$$

При $T = T_{0\alpha}$ это выражение приобретает вид [1], определяющий максимальное для данной $T_{0\alpha}$ значение ΔH_{\max} :

$$\Delta H_\alpha = 2.303 R C_{1\alpha}^0 T_{0\alpha}^2 / C_{2\alpha}^0. \quad (5a)$$

Энергия активации β -процесса ΔH_β не зависит от температуры, т.е. β -релаксация характеризуется, в отличие от стеклования, прямой в координатах $\lg v - 1/T$. β -Переходы в полимерах описываются уравнением Аррениуса–Больцмана [1], которое можно преобразовать [19] в уравнение Вильямса–Ландела–Ферри, приняв условие $C_{2\beta}^0 = T_{0\beta}$:

$$\begin{aligned} \lg v_\beta &= \lg v_{0\beta} + \frac{\Delta H_\beta}{2.303 R T_{0\beta}} \frac{(T - T_{0\beta})}{T} = \\ &= \lg v_{0\beta} + \frac{C_{1\beta}^0 (T - T_{0\beta})}{C_{1\beta}^0 + T - T_{0\beta}}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $C_{1\beta}^0 = \Delta H_\beta / 2.303 R T_{0\beta}$, $C_{2\beta}^0 = T_{0\beta}$ [19].

Подобный подход позволяет осуществить математически формальный, но объяснимый с точки зрения физики полимеров подход к описанию β -процесса в терминах свободного объема с использованием следующих аналогов формул (2) – (4):

$$f_{c\beta} = \frac{1}{2.303 C_{1\beta}^0} = \frac{R T_{0\beta}}{\Delta H_\beta} = \Delta\alpha_{v\beta} T_{0\beta}, \quad (2a)$$

$$\Delta\alpha_{v\beta} = \frac{1}{2.303 C_{1\beta}^0 C_{2\beta}^0} = \frac{R}{\Delta H_\beta}, \quad (3a)$$

$$f_{c\beta}(T) = f_{c\beta} + \Delta\alpha_{v\beta}(T - T_{0\beta}) = \frac{R}{\Delta H_\beta} T. \quad (4a)$$

Согласно (4) и авторов [28] $f_{ca} = 0$ при

$$T_2 = T_{0\alpha} - C_{2\alpha}^0. \quad (7)$$

Выше $T_2 f_{ca}(T)$ является, согласно формуле (4), линейной функцией. Отметим целенаправленное применение в формуле (7) температуры термодинамического стеклования Адама–Гиббса [6, 7, 10, 11, 28] $T_2 = T_g - (55 \pm 10.9\%)$, поскольку из наших (таблица) и имеющихся в литературе [1, 19, 28] данных рассчитанное среднее значение $C_{2\alpha}^0 = 57$ К, с удивительной точностью совпадает с числом в правом члене уравнения Адама–Гиббса. В данном случае условие $f_{ca} = 0$ при $T \leq T_{0\alpha} - C_{2\alpha}^0$ согласуется с условием полного прекращения движения кинетических сегментов при температуре термодинамического стеклования T_2 полимеров. В то же время расчет разности $\Delta T = T_{0\alpha} - T_{0\beta}$ из данных [1, 9 – 11, 15, 20, 30] дает среднее значение $\Delta T = 95$ К, много больше средней величины $C_{2\alpha}^0$.

Изменения $f_{c\beta}$ подчиняются линейной функции (4a). Ранний подъем кривой $f_{c\beta}(T)$ в сочетании с более быстрыми темпами возрастания $f_{ca}(T)$ выше T_2 предполагает пересечение обеих функций при температуре $T_n^{\alpha, \beta}$. Она рассчитывается по уравнению

$$T_n^{\alpha, \beta} = \frac{\Delta H_\beta (T_{0\alpha} - C_{2\alpha}^0)}{\Delta H_\beta - 2.303 R C_{1\alpha}^0 C_{2\alpha}^0}, \quad (8)$$

полученному преобразованием выражений (4) и (4a) при условии $f_{ca} = f_{c\beta}$. Неожиданным и требующим дополнительного внимания является сходство уравнения (8) с формулой расчета характеристической температуры T_x [17, 19, 20]

$$T_x = \frac{\sqrt{\Delta H_\beta} (T_{0\alpha} - C_{2\alpha}^0)}{\sqrt{\Delta H_\beta} - \sqrt{2.303 R C_{1\alpha}^0 C_{2\alpha}^0}}. \quad (9)$$

Показано [17, 19, 20], что при T_x α -релаксация вырождается в β -переход, далее все процессы в полимерах описываются [19, 20, 31, 32] уравнением Аррениуса–Больцмана и, кроме того, в точке X с координатами $(T_x, \lg v_x)$ β -прямая является касательной [19, 20] к α -кривой.

На рис. 1 и 2 даны графические примеры взаиморасположения линий, описывающих релаксационные процессы и соответствующие им изменения свободных объемов, рассчитанные из данных таблицы. Различия в формах проявления α - и β -процессов связаны с различиями в размерах соответствующих релаксаторов (кинетические

Основные релаксационно-кинетические характеристики полимеров [17, 19, 20]

Полимер	Температурные переходы и их параметры при частоте 1 Гц										T_x , К			
	γ -процесс		β -процесс			α -процесс			λ -процесс					
	T_{gr} , К	$\frac{\Delta H_\gamma}{C_2^0}$, кДж/моль	$C_{1\gamma}^0$, К	$T_{\text{обр}}$, К	$\frac{\Delta H_\beta}{C_2^0}$, кДж/моль	C_β^0	$T_{0\alpha}$, К	$\frac{\Delta H_\alpha}{C_2^0}$, кДж/моль	$C_{1\alpha}^0$, К	$\frac{C_{1\lambda_1}^0}{C_2^0}$, К	$T_{0\lambda_2}$, К			
ПС	128	44.4	46.6/329	322	146.3	23.8	365	390	591	12.8/63	433	9.8/14.2	463	484
СКИ-3	114	11.5	19.5/421	180	46.1	13.4	219	218	121	11.4/83	333	7.6/2.4	374	362
СКД-СР	119	7.3	10.6/393	158	42.0	13.9	262	251	301	10.5/42	334	8.6/4.3	354	379
СКД	—	—	—	136	34.5	13.3	204	183.5	112	11.5/68.7	313	8.5/1.6	337	341
СКС-30АРК	95	14.4	14.4/173	134	33.9	13.2	270	232.5	238	11.4/50.5	315	10.2/14.6	390	423
СКН-18	120	11.4	14.8/269	160	39.7	13.0	255	240	195	10.2/58	318	8.6/11.3	345	391
СКН-26	129	16.0	14.6/291	174	41.0	12.4	265	254	212	9.7/56	329	16.0/4.7	359	399
СКН-40	145	21.0	14.0/268.7	184	42.3	12.0	274	263	228	9.6/56	339	7.9/10.6	376	408
Найрит КР-50	135	18.8	16.2/300	167	46.9	14.7	264	252	209	11.0/65	334	6.2/20.5	362	406
ПИБ	120	9.6	21.3/611.5	154	40.8	13.8	213	225	213	10.9/90.5	313	6.9/7.4	353	359

сегменты в 5 - 15 раз длиннее [20, 33] сегментов Куна) и в степени кооперативности их движения K [14, 15] (в α -процессе $K = 3 - 5$ [14, 15], а в β -переходе $K = 1$ [4, 8, 10, 12]). Эти различия в первую очередь можно связать с описанными ранее [5 - 8, 9, 17, 20, 34, 35] структурными (морфологическими) особенностями строения аморфных полимеров, а именно обосновывается, что кинетические сегменты кооперативно колеблются во флюктуационно существующих упорядоченных образованиях, названных [8, 9, 17, 20, 34, 35] надсегментальными структурами (НСС), а сегменты Куна (или проходные цепи), соединяющие НСС, изолированно движутся в пространстве между НСС. В зоне (области) резонансного взаимодействия внешних сил и собственных колебаний релаксаторов наблюдаются соответствующие α - β -температурные переходы.

Подобный подход предполагает существование в аморфных полимерах флюктуационной "квазидвухфазной" структуры, со своими присущими "квазифазам" релаксационными и термодинамическими параметрами – временами релаксации, степенью кооперативности движения, размерами, барьерами [18] свободной энергии колебания релаксаторов, свободными объемами и пр. Ранее рассматривали [16, 17, 20] вырождение α -процесса в β -релаксацию путем постепенного уменьшения степени кооперативности движения, размеров и времени релаксации α -релаксаторов вплоть до таковых в зоне $T_{\lambda_1} - T_x$, соответствующих β -элементам структуры полимеров. Последние два фактора – сближение и уравнивание времен и размеров разнородных релаксаторов – уже использовали [16 - 18, 20] для обоснования релаксационно-кинетических параметров совместимости полимеров. По аналогии с подходом [16 - 18, 20] и в сочетании с фактом [14, 15] сближения и уравнивания параметра K α - β -релаксаторов, можно считать, что в области $T_{\lambda_1} - T_x$ происходит гомогенизация и разрушение обеих квазифаз полимеров. Появление λ_1 -процесса здесь эквивалентно наблюдаемому в работе [36] релаксационному переходу при температуре гомогенизации (т.е. в зоне бинодали или спинодали) смеси полимеров.

Константы уравнения Вильямса–Ландела–Ферри можно использовать для количественной оценки и сравнения степени кооперативности движения различных релаксаторов. Так, расчеты по собственным и литературным [1, 6, 25, 29] данным показывают для α -перехода среднее значение $T_{0\alpha}/C_{2\alpha}^0 = 5.7$, что совпадает с величиной $K = 3 - 5$ [14, 15] степени кооперативности процесса стеклования. Для β -процесса безоговорочно $K = 1$. В связи с этим в качестве меры кооперативности движения релаксаторов предлагается кри-

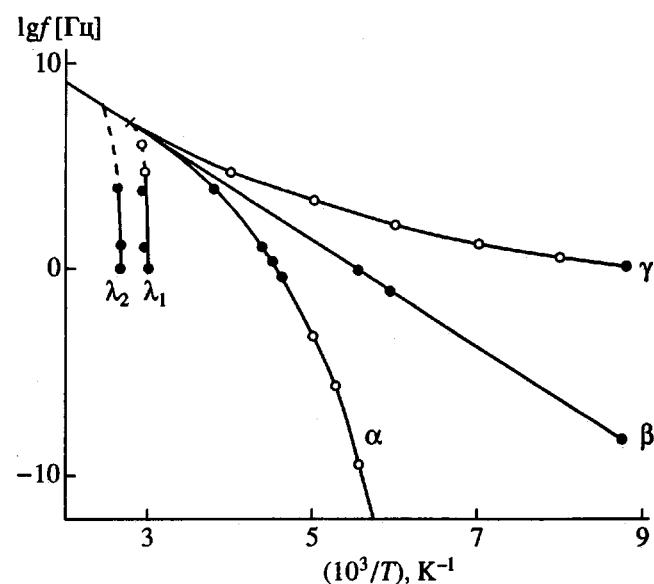


Рис. 1. Температурно-частотная зависимость положения релаксационных переходов в каучуке СКИ-3.

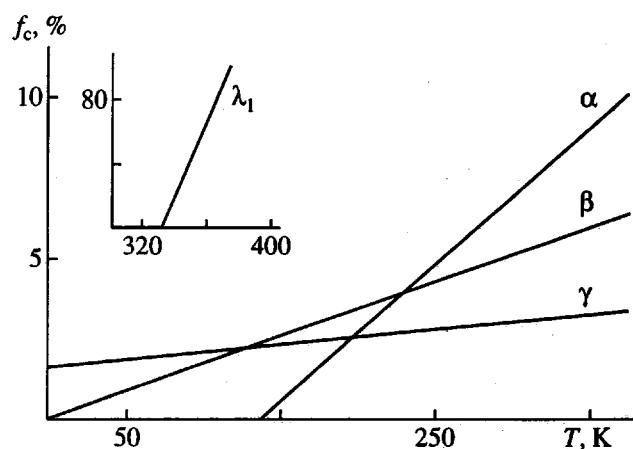


Рис. 2. Температурная зависимость свободных объемов различных переходов в каучуке СКИ-3.

терий $Sh = T_0/C_2^0$, значения которого для полимеров колеблется от 1 в β -переходах до 10 - 18 и более [1, 6, 28, 29] в процессах стеклования и λ_1 -переходах (таблица). Можно считать, что в уравнении Вильямса–Ландела–Ферри константа C_2^0 определяет величину свободного объема, а C_2^0 в сочетании с T_0 – степень кооперативности движения релаксаторов.

Рассматриваемый подход можно использовать в обосновании и анализе температурных переходов (или релаксационных процессов) со степенью кооперативности меньше единицы. Принимая в уравнении Вильямса–Ландела–Ферри $T_0/C_2^0 < 1$,

получаем новую функцию Sh со следующими параметрами описываемого ею релаксационного процесса.

1. Согласно выражению (4) $f_c = (C_2^0 - T_0)/2.303RC_1^0C_2^0 > 0$ при $T \rightarrow 0$ К, а выше 0 К свободный объем процесса является линейной функцией температуры (рис. 2).

2. При $T \rightarrow 0$, $\lg v \rightarrow -C_1^0T_0/(C_2^0 - T_0)$, т.е. некоторому свободному объему в этом процессе при 0 К соответствует некоторая возможность движения релаксаторов.

3. При $T = 0$ согласно выражению (5) $\Delta H = 0$, а $\Delta H_{\max} < \Delta H_{\beta}$.

Перечисленным параметрам новой функции в максимальной степени соответствует так называемый γ -переход [2 - 12, 17, 37, 38]. Он отмечен только в полимерах, содержащих боковые группы, наблюдается ниже T_{β} и приписывается [2 - 12, 17, 37, 38] перемещению коротких участков основной цепи совместно с боковыми группами, инициируемому колебаниями последних. Их движение происходит при еще более низких температурах в δ -релаксации [1, 13, 17, 37]. Подробный анализ γ -перехода для ряда полимеров, содержащих боковые группы различных размеров, приведен в работе [38].

Физический механизм γ -релаксации и соответствующие ему параметры 1 - 3 можно объяснить, принимая во внимание гипотезу [4] о том, что множественность температурных переходов в ВМС связана с различиями в упаковке, т.е. в величинах свободного объема, фрагментов макромолекул. Применительно к γ -переходу этот подход позволяет выделить в охлажденном полимере часть коротких участков основной цепи, которые после охлаждения образца остаются в неравновесном состоянии под влиянием колебаний боковых групп. Формирующаяся неравновесная структура фиксируется в области T_{γ} конечной скоростью охлаждения образцов и сохраняется ниже T_{γ} . Эта гипотеза подтверждается [9, 37] очень низкой интенсивностью и зачастую отсутствием регистрации γ -перехода вследствие малого количества участвующих в нем релаксаторов. Кроме того, рассмотренный Бартеневым [8] механизм квазихрупкого деформирования полимеров в области $T_{\gamma} = T_{\text{хр}}$ отмечен на практике [8, 9, 20, 39 - 41] только у образцов, имеющих боковые группы, инициирующих неравновесность структуры (и расположения в системе) элементов основных цепей и повышенную деформируемость ВМС в хрупком состоянии, т.е. при $T < T_{\text{хр}} = T_{\beta}$.

Подобный механизм γ -релаксации предполагает при увеличении температуры (частоты) его постепенное вырождение, как это экспериментально показано для полизопрена [42] и ПС [43], в β -процесс (рис. 1). В данном случае можно рас-

сматривать точку X с координатами ($T_x, \lg v_x$) как предел, к которому стремятся α - и γ -релаксации, поскольку выше T_x движение цепей осуществляется перемещением только сегментов Куна [16, 17, 19, 20], включающими, естественно, и γ -фрагменты макромолекул.

Проведенный анализ новой функции и γ -перехода позволяет определить и обосновать основные константы уравнения Вильямса-Ландела-Ферри, описывающего этот γ -процесс. Первое выражение получено из условия о том, что в точке X ($T_x, \lg v_x$) β -прямая является касательной к α - γ -кривым (рис. 1). Тогда относительно $T_0 = T_x$ уравнение (5а) для α - β - γ -процессов при $T = T_x$ выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\alpha}^x = \Delta H_{\beta}^x = \Delta H_{\gamma}^x &= \frac{2.303 RC_{1\alpha}^x T_x^2}{C_{2\alpha}^x} = \\ &= \frac{2.303 RC_{1\beta}^x T_x^2}{C_{2\beta}^x} = \frac{2.303 RC_{1\gamma}^x T_x^2}{C_{2\gamma}^x}, \end{aligned} \quad (10)$$

т.е. первым уравнением для определения γ -констант является

$$\frac{C_{1\alpha}^x}{C_{2\alpha}^x} = \frac{C_{1\beta}^x}{C_{2\beta}^x} = \frac{C_{1\gamma}^x}{C_{2\gamma}^x} = B. \quad (11)$$

Значения B для α - β -процессов у конкретного полимера примерно постоянны, например $B = 0.033 \text{ K}^{-1}$ для ПС и 0.015 K^{-1} для СКД.

Второе уравнение для определения основных констант получено исходя из того, что точка X является общей для α - γ -кривых, т.е. $\lg v_{xa} = \lg v_{xy}$ и из формулы (1) имеем (для простоты берем $v_{0\alpha} = v_{0y}$)

$$\lg v_x = \frac{C_{1\alpha}^0(T_x - T_{0\alpha})}{C_{2\alpha}^0 + T_x - T_{0\alpha}} = \frac{C_{1\gamma}^0(T_x - T_{0\gamma})}{C_{2\gamma}^0 + T_x - T_{0\gamma}}. \quad (12)$$

Используя известные выражения [1], пересчитываем константы C_1^0, C_2^0 в таковые при T_x : C_1^x, C_2^x и получаем

$$\frac{C_{1\alpha}^x(T_x - T_{0\alpha})}{C_{2\alpha}^x + T_{0\alpha} - T_x} = \frac{C_{1\gamma}^x(T_x - T_{0\gamma})}{C_{2\gamma}^x + T_{0\gamma} - T_x}. \quad (13)$$

Учитывая уравнение (11) и проведя простейшие преобразования, имеем

$$C_{2\gamma}^x = \frac{C_{2\alpha}^x(T_x - T_{0\alpha})(T_x - T_{0\gamma})}{C_{2\alpha}^x(T_x - T_{0\alpha}) - C_{2\alpha}^0(T_x - T_{0\gamma})}. \quad (14)$$

Здесь $T_{0\alpha}$ и $T_{0\gamma}$ определяются на одной эффективной частоте.

Уравнения (11) и (14) использованы для расчета γ -констант (таблица) и построения γ -кривых

для СКИ-3 (рис. 1) и других полимеров исходя из экспериментально определенных [5, 16 - 20, 28, 39] для них значений $T_{0\alpha}$, $T_{0\gamma}$ и других характеристик. Аналогичные графические зависимости переходов от температуры приведены в литературе для полизопрена [42] и ПС [43]. Наблюдаемое соединение (слияние) в точке Х α - γ -релаксационных кривых в β -прямую подтверждается экспериментально (рис. 1), а также расчетами по формуле (9) значений T_x с применением γ - β -констант рассмотренных нами (таблица) полимеров.

Учитывая комментарии к уравнению (9), согласно которым λ_1 -переход также вырождается [16 - 21] в зоне T_x в β -релаксацию, и принципы вывода уравнений (10) - (14), нами была предпринята попытка применения уравнения Вильямса-Ландела-Ферри для теоретического обоснования λ_1 -перехода. Анализ показал, что

$$C_{2\lambda_1}^x = \frac{C_{2\alpha}^x(T_x - T_{0\alpha})(T_x - T_{0\lambda_1})}{C_{2\alpha}^x(T_x - T_{0\alpha}) - C_{2\alpha}^0(T_x - T_{0\lambda_1})}. \quad (15)$$

Здесь $T_{0\alpha}$ и $T_{0\lambda_1}$ определяются на одной эффективной частоте, а $C_{1\lambda_1}^x = B_1 C_{2\lambda_1}^x$ и это обеспечивает перевод (таблица) констант к $T_{0\lambda_1}$ по известным [1] формулам. Проверка значений T_x по уравнению (9) с использованием λ_1 - β -констант выявила очень хорошее совпадение значений $T_x^{\alpha, \beta} = T_x^{\lambda_1, \beta}$. Графическое сравнение экспериментально определенных величин T_{λ_1} для разных полимеров также показывает достаточное согласование эксперимента (темные точки на рис. 1) с расчетами (светлые кружки на рис. 1) при построении λ_1 -релаксационных кривых для ряда полимеров. Это также свидетельствует о возможности применения уравнения Вильямса-Ландела-Ферри для описания λ_1 -перехода. Отметим, что в данном случае величина $Sh = T_{0\lambda_1}/C_{2\lambda_1}^0$ достигает среднего значения 67.4, что свидетельствует о высокой степени кооперативности движения (или размеров) λ_1 -релаксаторов.

На рис. 2 приведены примеры температурных зависимостей свободных объемов различных температурных переходов. Эти данные являются справочно-иллюстративным материалом, поскольку требуют дальнейшего изучения и анализа.

В координатах $\lg v - 1/T$ релаксационные кривые (рис. 1) ограничиваются на диаграмме физического состояния, например, СКИ-3 все пять физических состояний полимеров: хрупкое, выше γ -кривой; квазихрупкое, между γ - β -линиями; вынужденно-эластическое, между β - α -линиями; высокоэластическое, между α - λ_1 -кривыми; вязкотекущее, левее λ_1 -линии.

Таким образом, для описания α -, β -, γ -, λ_1 -переходов в полимерах можно применять различные формы уравнения Вильямса-Ландела-Ферри, отличающиеся величиной критерия $Sh = T_0/C_2$ и определяющие различные параметры процессов температурной релаксации, а также характеризующие температурно-частотные (временные) изменения механических деформационных свойств (или физических состояний) образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Мир, 1963.
2. Boyer R.F. // Rubber Chem. and Technol. 1963. V. 36. № 10. P. 1307.
3. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бойера Р.Ф. М.: Мир, 1968. С. 310.
4. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Мир, 1978. С. 310.
5. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. С. 288.
6. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. С. 259.
7. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Химия, 1983.
8. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
9. Шутилин Ю.Ф. Температурные переходы в эластомерах. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984.
10. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. М.: Химия, 1986.
11. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
12. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б.И. Л.: Химия, 1988. 224 с.
13. Зеленев Ю.Ф. Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972. С. 25.
14. Берштейн В.А., Егоров В.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
15. Берштейн В.А., Егоров В.М., Емельянов Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
16. Шутилин Ю.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1614.
17. Шутилин Ю.Ф. // Каучук и резина. 1988. № 7. С. 35.
18. Шутилин Ю.Ф. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 44.
19. Шутилин Ю.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 120.
20. Шутилин Ю.Ф. Дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1990.
21. Лобанов А.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1045.
22. Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 943.
23. Lacabanne C., Goyard P., Boyer R.F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 2. P. 277.

24. Boyer R.F., Enns J.B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1986. V. 32. № 3. P. 4075.
25. Bartenev G.M. // *Acta Polymerica*. 1984. V. 35. № 9. S. 607.
26. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
27. Вильямс М., Ландел Р., Ферри Дж. // Пробл. соврем. физики. 1956. Вып. 12. С. 20.
28. Havliček J., Vojta V., Kästner S., Schlosser E. // *Makromolec. Chem.* 1978. V. 179. № 12. S. 2467.
29. Привалко В.П. Справочник по физической химии полимеров. Свойства полимеров в блочном состоянии. Т. 2. Киев: Наукова думка, 1984.
30. Шутилин Ю.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 775.
31. Schneider H.-A., Brekner M.-J., Cantow H.J. // *Polym. 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. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
34. Служин А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 6. С. 403.
35. Шутилин Ю.Ф. Дис. ... канд. техн. наук. Воронеж: Воронежский технол. ин-т, 1974.
36. Ajji A., Choplin L., Prud'Homme R.E. // *J. Polym. Sci. B*. 1988. V. 26. № 11. P. 2279.
37. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
38. Takayanagi M. // *Pure and Appl. Chem.* 1970. V. 23. № 2/3. P. 151.
39. Morgan R.J., Nielsen L.E., Buchdahl R. // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. № 12. P. 4653.
40. Lee H.G.F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1979. V. 23. № 12. P. 3639.
41. Morgan R.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1973. V. 11. № 8. P. 1271.
42. Schilling H., Pekhold W. // *Acustica*. 1970. V. 22. № 1. P. 244.
43. Connor T.M. // *J. Polym. Sci. A-2*. 1970. V. 8. № 2. P. 191.

Some Aspects of the Use of Williams–Landel–Ferry Equation for Describing Relaxation in Polymers

Yu. F. Shutilin

Voronezh Institute of Technology, pr. Revolyutsii 19, Voronezh, 394017 Russia

Abstract – Williams–Landel–Ferry equation is used in the analysis of γ , β , α , and λ_1 -relaxation processes. These processes are associated with transitions exhibited by polymers with side groups in the course of heating. The transitions form the following sequence: at $T_\gamma = T_q$, the polymer performs transition from brittle glassy state to quasi-brittle state; at $T_\beta = T_e$, to the forced rubberlike elasticity state; at $T_\alpha = T_c$, to highly-elastic state; and at $T_{\lambda_1} = T_t$, to viscoplastic state. We consider the potential of using the constant C_1^0 to describe free volumes.

A new criterion, which is presented in the form of a combination of parameters C_2^0 and T_0 , namely T_0/C_2^0 , is introduced. It is proposed to use this criterion to describe the degree of cooperativity of the motion of species responsible for α -, β -, γ -, and λ_1 -relaxations. It is shown that the ratio T_0/C_2^0 amounts to several dozens for α -and λ_1 -relaxation processes, is of the order of unity for β -relaxation processes, and drops below unity for γ -relaxation.